

비스마스基オキシ弗化物
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74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	2
1.3 研究会	2
1.4 執筆分担	2
2. Bi-O-F 系化合物の相関係と熱的安定性	3
2.1 はじめに	3
2.2 実験	3
2.3 結果と考察	3
2.4 まとめ	8
3. 弗素を添加したビスマス系高温超電導体の合成条件および特性	9
3.1 研究の背景	9
3.2 Bi-Sr-Ca-Cu-O-F 系	10
3.3 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-F 系	13
3.4 まとめ	18
4. 酸化物の添加による δ -Bi ₂ O ₃ の安定化の可能性	20
4.1 序論	20
4.2 実験方法	20
4.3 結果と考察	20
5. Bi ₂ CuO ₄ の構造解析	23
5.1 はじめに	23
5.2 実験	23
5.3 結晶構造の精密化	23
5.4 考察	24
6. ビスマス系高温超電導体の微細構造	26
6.1 相変化	26
6.2 変調構造	28
7. 炭酸イオンを含む超伝導体 (Ba _{1-x} Sr _x) ₂ Cu _{1+y} O _{2+2y+z} (CO ₃) _{1-y} の構造解析	35
7.1 構造モデルの構築	35
7.2 構造パラメーターの精密化	35
8. Te 薄膜の表面物性	39
8.1 はじめに	39
8.2 関連事項	39
8.3 実験方法	40
8.4 結果および考察	40

9. 阻止電位型エネルギー分析器	46
9.1 はじめに	46
9.2 設計条件	46
9.3 分析器内の電位分布と電子軌道	47
9.4 メッシュによる誤差	47
9.5 実験結果と考察	48
9.6 まとめ	49
10. 高密度磁気ポーラロンの理論	50
10.1 はじめに.....	50
10.2 計算方法.....	50
10.3 計算結果.....	52
10.4 考察.....	57
11. 残された問題と将来への展望	60
12. 研究成果	61
12.1 発表論文.....	61
12.2 特許出願.....	68
12.3 受賞.....	69
12.4 謝辞.....	69

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

本報告書は、無機材質研究所第4研究グループが「ビスマス基オキシ弗化物 Bi-M-O-F」を研究課題として、昭和63年4月から平成5年3月までの5年間にわたって行った研究をまとめたものである。本節では、以下に各章の研究概要を述べる。

Bi-O-F系化合物は固体電解質、イオン交換材などとしての利用が期待されている。この系の相関係および熱的安定性を解明することは、基礎研究として興味深いのみならず、応用研究としても意義がある。第2章では、混合粉末を白金管内で加熱することにより作製したBiOF-Bi₂O₃系におけるいくつかの相について、粉末X線分析法、高圧密閉式熱分析法などを用いて調べた。その結果、Bi₃O₄F相、Bi₇O₉F₃相、 δ 相およびBiOF相の転移温度、熱的安定性などを明らかにした。

Bi系高温超電導酸化物の研究は現在でも世界的規模で急速に進展している。本超電導体におけるキャリアは正孔(ホール)である(p型伝導)。したがって、O²⁻の一部をF⁻で置換するならば、キャリア濃度は低下し、それに伴い、T_cは変化することが予想される。第3章では、Bi-Sr-Ca-Cu-O-F系およびBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-F系試料を作製し、超電導特性におよぼすF添加の影響を調べた。閉鎖系で試料を合成した場合には、F無添加の場合に較べて、超電導転移温度T_cはやや劣化した。一方、開放系で試料を合成した場合には、F無添加の場合と比べて、電気抵抗測定からは約10度、帯磁率測定からは約3度T_cの値が向上した(T_c=113K)。同様なT_cの向上は、外国の研究グループでもその後確認された。また、本研究では、2段焼結法により2223相の生成率が大きく向上することを見だし、また、そのような条件下では中間相の溶融点が著しく低下することをつきとめた。弗素は結晶粒界に小さな析出相(SrF₂)として存在し、粒内には殆ど検知されなかった。

Bi₂O₃の δ 相は酸素欠損を含む蛍石型構造を持ち、高温(~800°C)で良好な酸化物イオン導伝体である。低温で作動するイオン導伝体の開発のために、第3元素を添加することにより δ 相を室温で安定化したことが報告されている。第4章では、Bi₂O₃にLn₂O₃(Ln=ランタノイド)、Pr₆O₁₁、Tb₄O₇、Nb₂O₅、Ta₂O₅およびV₂O₅を添加した試料を作製して、 δ 相が本当に安定化

されるのかを調べた。X線回折による相同定の結果によれば、テストしたいずれの系においても、 δ 相を低温領域で安定化することは困難であった。

Bi₂CuO₄は、Cu²⁺イオンが4個の酸化物イオンによって平面四辺形的に配位されているCu酸化物である。一連の高温超電導体と異なり二次元CuO₂シートは含まない。第5章ではTOF粉末中性子回折データのリートベルト解析によりBi₂CuO₄の構造を精密化し、超電導体の構造と比較することにより、高温超伝導においてCuO₂シートの果たす役割について考察した。

Bi系高温超電導体には変調構造、intergrowth、双晶などの興味ある微細構造が存在する。第6章では、まず、Bi-Sr-Ca-Cu-O系について、種々の条件下で物質を合成し、2212相、Ca₂CuO₃相および2223相について高分解能電子顕微鏡により微細構造を観察した。これにより、第3章で問題になった2223相の生成および分解の機構を原子レベルで解明することができた。また、Bi系高温超電導体に特徴的な変調構造を、藤原法を適用して解析した。計算結果として得られた回折点の位置は観察結果と良く一致した。さらに、Bi系超電導体において、CuをFeで置換した系の酸化物を広範な組成範囲で合成して、変調構造の周期と合成条件との関係を調べた。結果として、組成に依存して、置換以前の2201相、2212相および2223相と等価な3種の相が生成すること、および、変調構造は多くの場合、整合型であることを明らかにした。なお、本試料はいずれも導電性を有しない。

NTT基礎研究所で発見されたBa-Sr-Cu-C-O系超電導体は、炭酸基を含む最初の超電導体であった。第7章ではTOF粉末中性子回折とHRTEMを併用することにより、その構造を解析し、ホール・ドープの機構を明らかにした。この超電導体は一般式(Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu_{1+y}O_{2+2y+z}(CO₃)_{1-y}で表わされる固溶体の一メンバー(x=4/9, y=1/9, z=0.10)であり、化学量論組成の化合物Sr₂CuO₂CO₃(x=1, y=0, z=0)と密接に関係した構造をもつ。Sr₂CuO₂CO₃におけるSrの5/9をBaで置換し、1/9のCO₃基をCu_yO_{2y+z}に相当する原子グループで置換すれば、(Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu_{1+y}O_{2+2y+z}(CO₃)_{1-y}の構造を導くことができる。

第8章ではTeO₂表面酸化物層をもつTe真性半導体薄膜を気相法により合成し、表面に吸着したH₂O分子

が膜の電気伝導度に与える影響を調べた。 H_2O 吸着後、速やかに電気伝導度は減少し、その後、徐々に増加(緩和)していく結果が得られた。この電気伝導度の変化は、吸着した H_2O の形成する電場が TeO_2/Te 界面のポテンシャルを変化させることによって起ることがわかった。また緩和現象は、表面酸化物層内に存在する準位に電子がホッピングで移動することによって、 H_2O の形成する電場を遮蔽するために起こる現象であることがわかった。

第9章では、プラズマを用いた製膜中に、薄膜表面に入射する荷電粒子のエネルギー分布を調べるために、阻止電位型のエネルギー分析器を設計・製作し、その特性について検討した。

第10章では、磁性半導体中の少数 carrier の典型的な存在形態である高密度磁気ポーラロンの結晶化の問題に、Kohn-Sham 密度汎関数法を適用し、結晶化の機構、存在形態及び温度変化等を理論的に明らかにした。さらに、磁気ポーラロンの結晶化の機構の一つにウィグナー結晶としての機構が存在することを示した。不純物あるいは欠陥磁性半導体中の少数 carrier に関する実験結果とこの概念との関連性も考察した。

1.2 研究グループ構成員

総合研究官

堀内 繁雄 (昭和63年4月～平成5年3月)

主任研究官

小玉 博志 (昭和63年4月～平成2年6月)

梅原 雅捷 (昭和63年4月～平成2年6月)

畑野 東一 (昭和63年4月～平成4年3月)

渡辺 昭輝 (昭和63年2月～平成2年6月)

泉 富士夫 (昭和63年4月～平成5年3月)

村松 国孝 (平成3年4月～平成5年3月)

研究員

末原 茂 (平成2年4月～平成5年3月)

客員研究官

小藤 吉郎 (昭和63年4月～平成2年3月)

内田 健治 (昭和63年4月～平成4年3月)

菊地 武 (昭和63年4月～平成3年3月)

朝倉健太郎 (平成2年4月～平成5年3月)

菅野 了次 (平成3年4月～平成5年3月)

竹田 精治 (平成4年4月～平成5年3月)

1.3 研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	63.10.13	超電導体および準結晶の電子顕微鏡による研究	H. U. Nissen (ETH Turich)
2	1. 3.27	SiC/Al 系複合材料の作製ならびにその機械的特質について	M. K. Surappa (India, Indian Inst. Science)
3	2. 9. 6	高温超電導体における欠陥構造	大谷槻男(岡山理科大学)
4	3.11.28	半導体材料内の格子欠陥と電子顕微鏡	竹田精治(大阪大学教養)
5	4.11.13	超電導酸化物の高分解能電子顕微鏡による解析	広井善二(京都大学化研)

1.4 執筆分担

§ 1 堀内 繁雄

§ 2 小玉 博志

§ 3 堀内 繁雄, 末原 茂, 村松 国孝

§ 4 渡辺 昭輝

§ 5 泉 富士夫

§ 6 堀内 繁雄, 村松 国孝

§ 7 泉 富士夫

§ 8 末原 茂

§ 9 畑野 東一

§ 10 梅原 雅捷

§ 11 堀内 繁雄

§ 12 堀内 繁雄

2. Bi-O-F 系化合物の相関係と熱的安定性

2.1 はじめに

Bi-O-F 系化合物の相図については不明な点が多い。1955年に Auribillius が BiOF と Bi_2O_3 の間の組成領域において 670°C で存在する安定相は二種類あると報告しているが¹⁾、その組成や構造については不明である。その後、Morell らが1971年にそれと同じ組成領域、温度ではただ1種類の安定相しか存在せず、その組成は $\text{BiO}_x\text{F}_{3-2x}$ ($1.11 < x < 1.20$) であり、その結晶系は六方晶系 ($a = 4.14 \text{ \AA}$, $c = 20.7 \text{ \AA}$) であると報告している²⁾。その後、1983年に、ソ連の Kalinchenko らは Bi_2O_3 - BiF_3 系について図2.1に示すような相図を公表した³⁾⁴⁾。彼らの相図によると BiOF と Bi_2O_3 の組成領域の間には四種類の安定相が存在している。このほかに、小玉らによって準安定相、 $\text{Bi}_{26}\text{O}_{38}\text{F}_2$ の存在も報告されている⁵⁾。このように、Bi-O-F 系について報告されている記述には、安定相や準安定相の数や組成、安定領域などについて不明な点が少なくない。

Bi-O-F 系化合物は固体電解質やイオン交換材などとしての利用が期待できる。従って、その基礎的研究として、この系の相関係と熱的安定性を明らかにする事は、大変興味深く、かつ、重要な事である。本研究では、粉末X線回折法、熱分析法などを用いて、BiOF- Bi_2O_3 において存在する安定相の種類、転移、安定領域、熱的安定性などについて調べた。

2.2 実験

相平衡実験を行った。その方法は Bi_2O_3 と BiF_3 の粉末試料を、図2.1に示されたそれぞれの化合物組成になるように混合し、これを白金管に封入する。そして、これを一定温度で一定時間加熱した後、水中へ落下して急冷した。取り出した試料を粉末X線回折法で同定した。

本研究における転移や熱的安定性について観察する手段としては主に示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG)、それに示差走査熱量計 (DSC) を用いた。得られた DTA, DSC 曲線を解析して転移温度を求めるときには、全て加熱方向の補外開始温度の平均値を取って表わした。また、アルゴンガスや酸素ガス気流中で TG-DTA 測定を行うときには、気体の流速をすべて 100 cc/min に設定した。

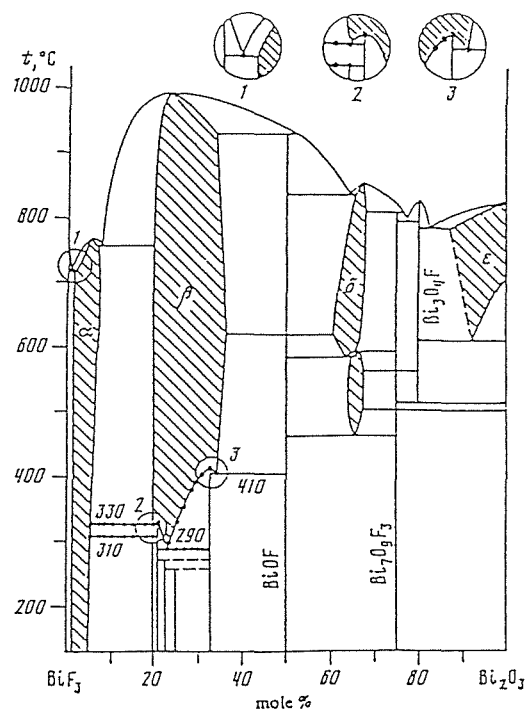


図2.1 BiF_3 - Bi_2O_3 系の相平衡図

2.3 結果と考察

[$\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相]

ハロゲン化物の反応開始温度は酸化物よりも一般的に言って低い事は知られているが、平衡に到達する時間についてのデータはあまり多くない。この相は 400°C の加熱で平衡に到達する時間は12日間であった。しかし、 460°C の加熱ではわずか一日で平衡に達した。この相の相平衡実験の結果を図2.2に、●, ▲, ×印で示す。●印は反応生成物が $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相だけであることを、▲印は反応生成物が $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相だけではないことを、×印は反応生成物が $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相以外の相の混合物であることを表わす。

Kalinchenko らの報告によると、この相は 515°C で生成し、転移はせず 830°C で一致熔融する。この相のX線回折パターンについての報告は無い。

我々の研究によると、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相は 445°C 以上で安定である。この温度は彼らの報告した値よりも低い。

次に、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相の熱分析により、得られた TG, DTA 及び温度曲線を図2.3に示してある。この実験では、試料の加熱・冷却を Ar ガス気流中にて、 $400 \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲で連続四回繰り返した。図から明らかのように、毎回吸熱及び発熱のピークが再現性良く観察された。実

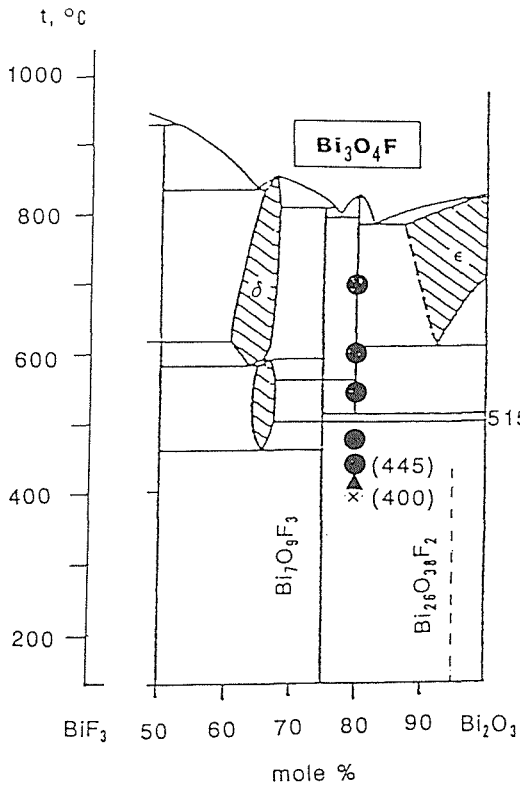


図2.2 Bi₃O₄Fの相平衡実験の結果
(出発物質は4Bi₂O₃+BiF₃)
●: 純粋な Bi₃O₄F
▲: Bi₃O₄F+他の相
×: Bi₇O₉F₃+Bi₂₆O₃₈F₂+α-Bi₂O₃

実験後の試料のX線回折パターンには少量の α-Bi₂O₃のパターンも観察されるものの、大部分は実験前の試料のパターンと変らなかった。これらの結果は Bi₃O₄F相が可逆転移することを示している。転移温度は526°Cであった。

試料の熱分解の様子はTG 曲線によって得られるが、一回の加熱・冷却サイクルで約0.1%ぐらいづつ重量が減少しており、試料は少しずつ分解しているものと思われる。

図2.3に示されたのと同様の実験を酸素ガス気流中でも行った。実験条件は図2.3の場合と同一にして行ったが、得られた結果はほとんど同じであった。この事は Bi₃O₄F相がこの測定条件下ではアルゴン気流中のみならず酸素気流中でも安定である事を示している。

さて、以上の実験結果から Bi₃O₄F は550°C以下での加熱に対して比較的安定であることが明らかとなったので、高温X線構造解析装置を用いて、Bi₃O₄Fの高温相のX線回折パターンの観察を試みた。実験は空气中、538°Cで行った。得られた結果を低温相のパターンとともに図2.4に示す。これらのパターンは2つともまだ構造解析がされておらず、今後の課題である。

さて、Bi₃O₄Fを550°Cより高い温度まで加熱して、転移や熱的安定性について調べてみた。Ar 気流中にて、400°Cから675°Cまで、加熱・冷却を繰り返してTG-DTA

試料名 : F:4(BOX234) サンプ・リンク : 0.5 sec
 コメント : Ar (100cc/min) 試料重量 : 44.790 mg
 測定日時 : 89-01-27 09:58 昇温速度 : 10.0 deg/min
 測定者 : Kodama 熱電対 : PR
 ファイル名 : B10F-044.SH3 #02

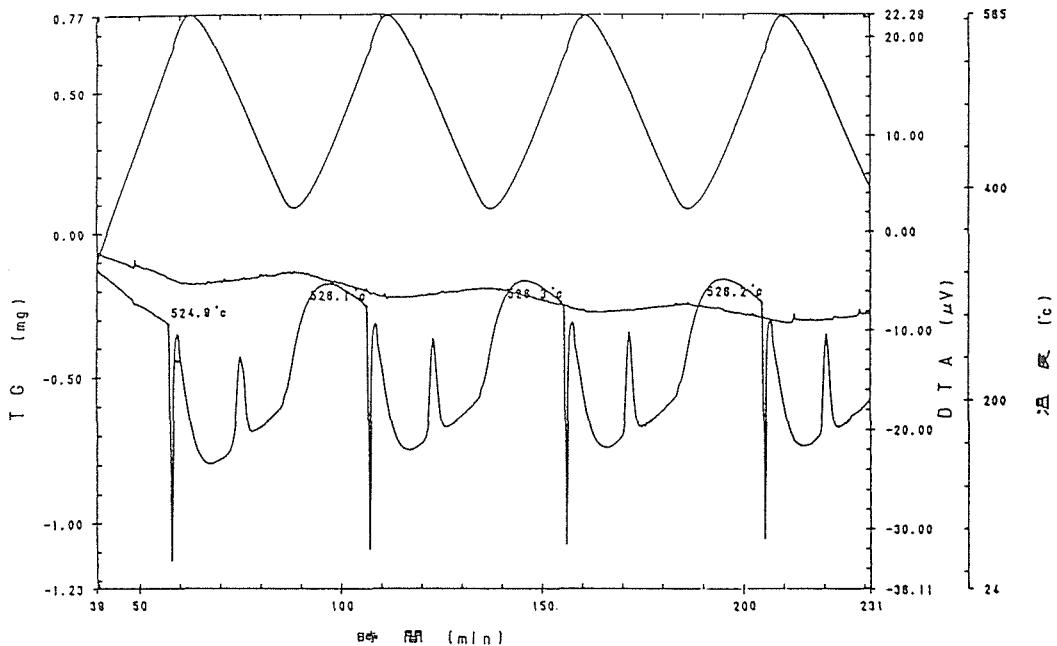


図2.3 TG, DTA 及び温度曲線

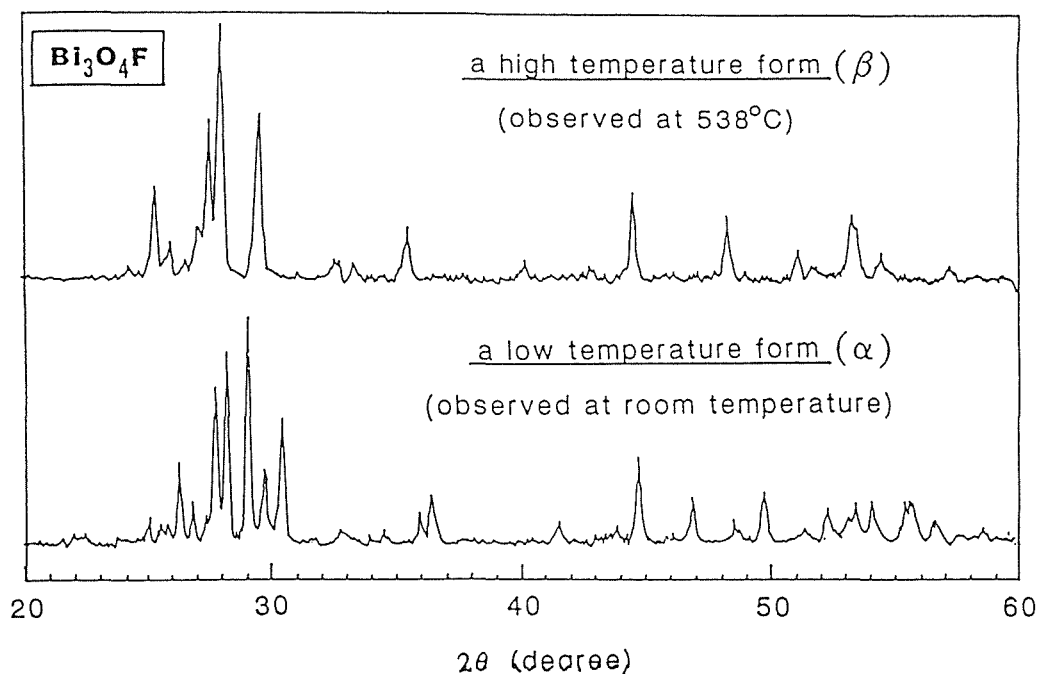


図2.4 室温と538°Cにおける $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ のX線粉末回折パターン

曲線を観察した。その結果、測定後の試料は $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ と $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ の混合物に変化した。又、複数の吸・発熱ピークが観察されるが、温度に再現性が無く、出発物質の

転移に伴うピークなのか、分解生成物の転移に伴うピークなのかの判断がむずかしかった。つまり、この温度範囲では、試料の分解が激しくなり、開放型の容器

試料名 : BOX261 (Bi ₃ O ₄ F)	サンプリング : 1.0 sec
コメント : コアコア	試料重量 : 79.230 mg
測定日時 : 90-07-26 12:51	昇温速度 : 5.0 deg/min
測定者 : KODAMA	熱電対 : PR
ファイル名 : BFO-008.SHI #01	

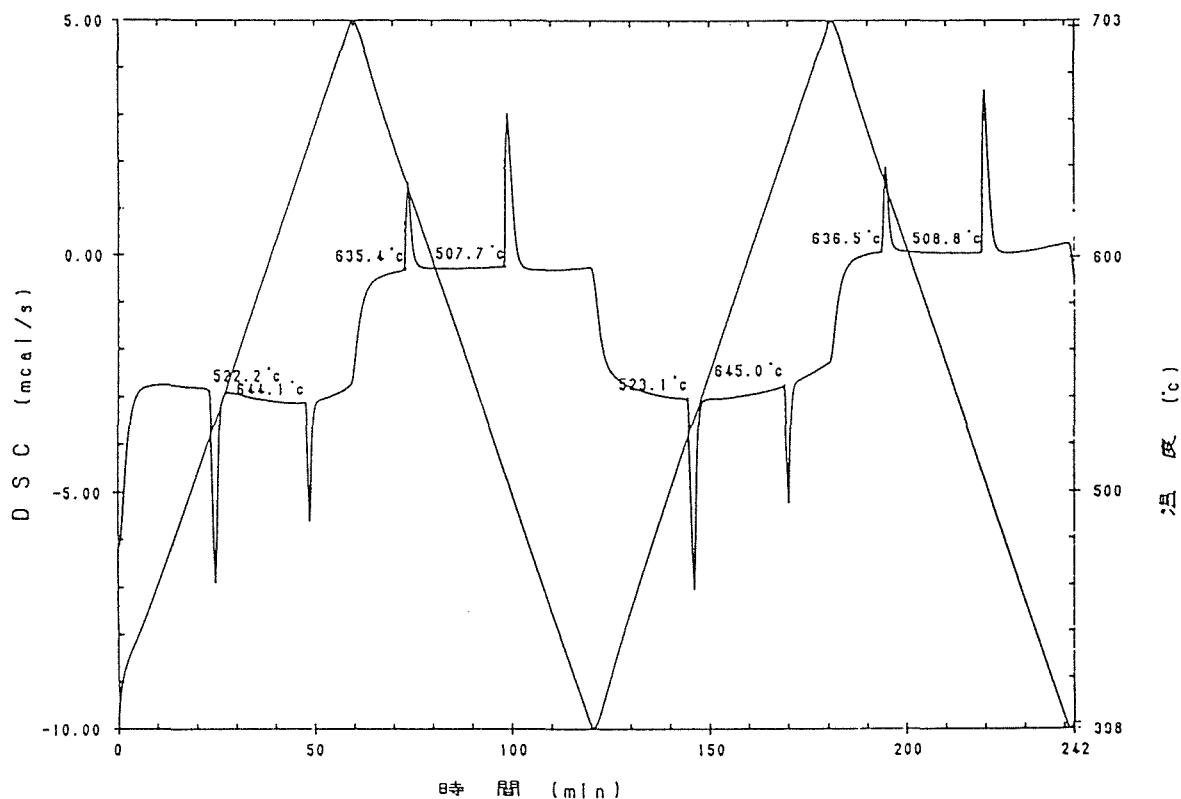


図2.5 DSC を用いて測定した $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ の DTA 曲線

を用いたDTA測定では正確なデータを取れなかった。

そこで、高圧密閉容器に試料を入れて、試料の分解を防いで、DSCを用いて転移について調べた。400°C～700°Cで連続2回、加熱・冷却を繰り返した結果を図2.5に示す。実験終了後、試料を取り出して、粉末X線回折パターンを比較したところ、測定前と全く同一で分解していない事を確認した。図2.5に示された吸・発熱のピークは極めて再現性が良く、この曲線から、 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{F}$ 相は523°Cと645°Cとで二度可逆転移することが分かる。その転移熱は、最初の転移が4.62cal/g、二番目の転移が2.12cal/gである。

[$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ 相]

Kalinchenko らの論文⁴⁾には、この相は変形した六方晶系の単位格子をもち、DTA測定によると505°Cと565°Cで多形転移を示し、805°Cで分解すると記載されているが、それ以外のことは何も書かれていない。従って、二つの転移についての詳細は不明である。

さて、この $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ 相の転移は実は kalinchenko が報告しているような単純なものではない。今、この相の三つの多形を低温側から α, β, γ 型と命名しよう。805°Cで分解すると記載されているが、それはあくまでも密閉容器中で加熱されたときの場合であって、開放

容器中ではこれよりはるかに低い温度でも、分解はどんどん進む。

そこで、高圧密閉容器を用いたDSCにより、 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ の転移について調べてみた。実験は450°C～650°Cの温度範囲で、昇降温速度、5 deg/minで加熱・冷却を連続三回繰り返した。結果を図2.6に示す。この実験では、試料に α 型 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ を用いた。実験後、試料に分解は観察されなかった。さて、図2.6によると、最初の加熱過程で約513°Cと579°Cに吸熱ピークが現われるが、二回目以降の加熱過程では513°Cのピークが現われない。一方、冷却過程では約567°Cにだけ、たった一つの発熱ピークが再現性良く現われる。このピークは579°Cの吸熱ピークに対応したものであると思われ、513°Cの吸熱ピークに対応するものが観察されない。487°Cに小さな発熱ピークが観察されているが、熱量のバランスがとれていない。

これらの実験結果は次のように説明できる。最初の加熱過程で観察された二つのピークは、低温側から $\alpha \rightarrow \beta, \beta \rightarrow \gamma$ 転移に対応したものである。そして、冷却過程では $\gamma \rightarrow \beta$ 転移に対応したピークが観察される事から、 $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 転移は可逆である。この転移は580°Cであり、転移熱を測定したところ、吸発熱量とも balan

試料名 : 80X-327 (Bi709F3)
 コメント : 37773074
 測定日時 : 90-07-27 09:54
 測定者 : KODAMA
 ファイル名 : BFO-009.SM1 #01

サンプリング : 1.0 sec
 試料重量 : 81.690 mg
 昇温速度 : 5.0 deg/min
 熱電対 : PR

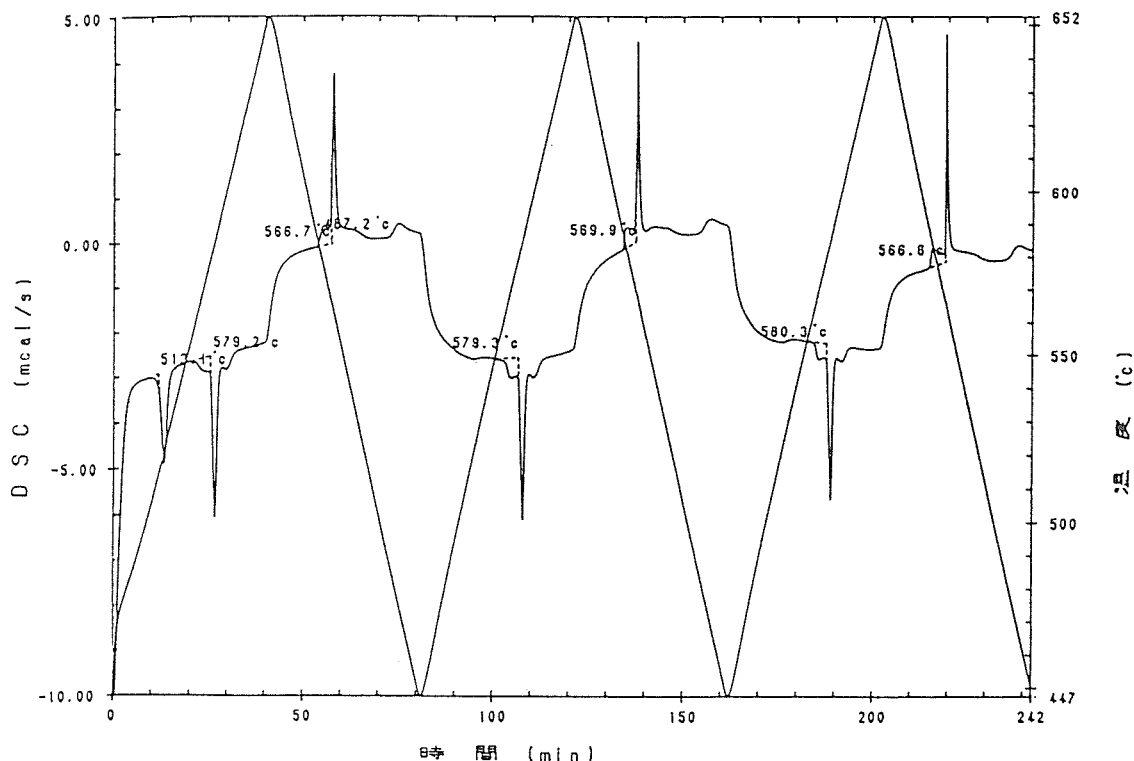


図2.6 DSCを用いて測定した $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ のDTA曲線

表2.1 混合物 ($3\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BF}_3$), α -及び β - $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ の三種類の原料を等温加熱した結果
(u.p.=unknown phases)

温度 (°C)	加熱時間 (日)	出発物質	生成物
200	3	α	α
		β	u.p
		混合物	$\alpha + \text{u.p}$
300	3	α	α
		β	$\alpha + \beta + \text{u.p}$
		混合物	$\alpha + \text{u.p}$
400	3	α	α
		β	α
		混合物	α
400	30分	β	$\alpha > \beta$
500	30分	β	$\alpha + \beta$
505	1	α	α
		β	$\alpha + \beta$
510	1	α	β
		β	β
		混合物	β
600	1	α	β
		β	β
700	1	α	β
		β	β

スしており、5.16cal/gであった。そして、冷却過程で $\beta \rightarrow \alpha$ 転移に対応するピークが見られないのは、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の速度が非常に遅いからである。つまり、この実験条件下では不可逆反応であり、最初の加熱で β 相に変わった α 相は二度と α 相に戻らないものと考えられる。

高温相、 β から低温相 α への転移が非常に遅いならば、高温相を急冷によって室温まで保存する事が可能

となる。そこで、等温加熱による平衡実験を行い、安定相の存在する条件を明らかにした。実験結果を表2.1に示す。 β 型 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ は510°C以上で安定であり、急冷により室温まで保存することが可能であった。 α 型 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ は505°Cから400°Cの温度領域で安定である。これより低い温度では第四の相が現われたが、300°C以下の温度では反応が進まなくなり、どれが安定かを論ずることはできない。平衡実験の結果、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ の転移は可逆で、転移温度は507.6°Cである。但し、 $\beta \rightarrow \alpha$ の転移は大変遅い。DSC 測定による転移熱は2.72cal/gである。 α 型、 β 型両者の粉末X線回折パターンを図2.7に示す。指数づけなどの結晶化学的研究はこれからの課題である。

〔 δ -相〕

Kalinchenko らの研究⁴⁾によると、 δ 相には二種類の多形があり、その転移温度は590°Cである。高温安定相は急冷により室温まで保つことができ、その結晶構造は六方晶系で格子定数は $a = 8.33 \text{ \AA}$, $c = 19.03 \text{ \AA}$ である。低温安定相は高温相の格子がわずかに歪んだものであると報告されている。一方、フランスの Morell ら²⁾が報告した化合物は高温型の δ 相と思われるが、彼らの報告した格子定数は $a = 4.14 \text{ \AA}$, $c = 20.7 \text{ \AA}$ である。転移についての記載はない。

本研究では、この相の転移についてのみ調べた。 δ 相を高圧密閉容器に入れて、DSC による測定を行った。測定温度範囲は460°C~650°Cで、10°C/min で加熱・冷却を3回繰り返した。その結果、605°C付近で吸熱ピークが、そして575°C付近で発熱ピークが再現性良く観察された。実験後の試料のX線回折パターンを調べても分解は見られなかった。これらのことから、観察され

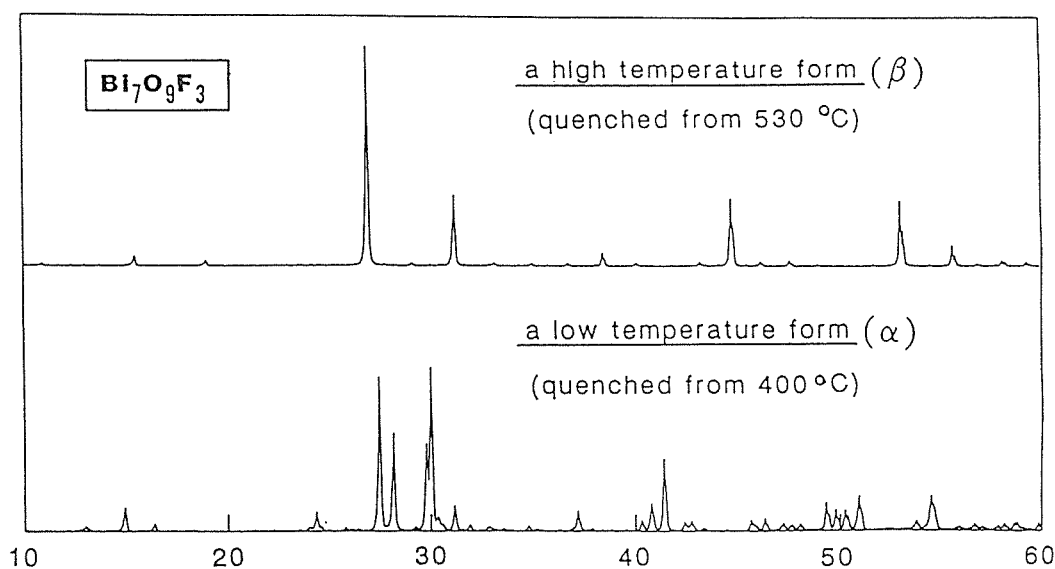


図2.7 α 型及び β 型 $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{F}_3$ のX線粉末回折パターン

たピークは δ 相の転移に対応したものである。その転移温度は594°C, 転移熱は5.44cal/gであった。

〔BiOF相〕

この化合物は最も早くから研究され、Aurivilliusによって結晶構造も明らかにされている⁶⁾。それによると、正方晶系単位格子を持ち、格子定数は $a = 3.75 \text{ \AA}$, $c = 6.23 \text{ \AA}$ である。この化合物には多形があり、その転移温度は、Kalinchenkoらの研究では⁴⁾620°Cで、Hagemüllerらの研究⁷⁾では630°Cであると報告されている。

この相は加熱によって容易に分解するので、高压密閉容器を用いてDSC測定を行った。500°C~700°Cの温度範囲で加熱・冷却を繰り返した。結果はよい再現性を示し、654°C付近で吸熱ピークが、そして613°C付近で発熱ピークが観察された。また、測定前後で試料のX線回折のパターンは変らなかった。これらのことから観察されたピークはBiOFの転移に対応したものであると考えられる。転移温度は約649°Cであり、転移熱は10.3cal/gである。

2.4 ま と め

以上、BiOF-Bi₂O₃組成領域に存在する化合物について本研究で明らかになったことをまとめると、

〔Bi₃O₄F相〕 445°C以上に安定領域をもつ。加熱により約523°Cと645°Cで二度転移する。転移はいずれも可逆である。三つの多形を低温側から α -, β -, γ -Bi₃O₄Fと名付けると、 β と γ を急冷によって室温まで保つことはできなかった。 β -Bi₃O₄Fの粉末X線回折パターンを530°Cで測定した。二つの転移の転移熱を測定した。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移で4.62cal/g, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 転移で2.12cal/gである。

〔Bi₇O₉F₃相〕 加熱により約513°Cと580°Cで二度転移する。三つの多形を低温側から α -, β -, γ -Bi₇O₉F₃と名付けると、いずれの転移も熱力学的には可逆である。しかし、 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移で、 $\beta \rightarrow \alpha$ の反応はかなり遅く進み、DTAやDSCによる測定では観察できず、一見不可逆反応のように見える。 α -Bi₇O₉F₃は400°Cまでは安定相であるといえるが、室温まで安定かどうか不明である。 β は急冷によって室温まで保存する事ができる。 α は徐冷しても室温まで保つことができる。しかし γ は急冷しても室温まで保存する事ができなかった。 α と β の粉末X線回折パターンを測定した。それぞれの転移熱を測定した。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 転移で2.72cal/g, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 転移で5.16cal/gである。

〔 δ -相〕 加熱により約594°Cで可逆転移する。転移熱は5.44cal/gである。

〔BiOF相〕 加熱により約649°Cで可逆転移する。転移熱は10.3cal/gである。

参 考 文 献

- 1) B. Aurivillius, Acta Chem. Scand., **9**, 1206 (1955)
- 2) A. Morell, B. Tanguy and J. Portier, Bull. Soc. Chem. France, **8**, 2502 (1971)
- 3) F. Kalinchenko, M. Borzenkova and A. Novoselova, Russ. J. Inorg. Chem., **26**, 118 (1981)
- 4) F. Kalinchenko, M. Borzenkova and A. Novoselova, Russ. J. Inorg. Chem., **28**, 1334 (1983)
- 5) H. Kodama, A. Watanabe and Y. Yajima, J. Solid State Chem., **67**, 170 (1987)
- 6) B. Aurivillius, Acta Chem. Scand., **18**, 1823 (1964)
- 7) S. Mater, J. M. Reau, L. Rabardel, G. Demazeau and P. Hagemüller, Solid State Ionics, **11**, 77 (1983)

3. 弗素を添加したビスマス系高温超電導体の合成条件および特性

3.1 研究の背景

Bednorz と Müller¹⁾による高温超電導酸化物の発見以来、約7年が経過した。この間 Ba 系、Y 系、Bi 系、Tl 系、Pb 系、Nd 系など数多くの超電導酸化物が新たに発見された。それらの内で、Bi 系のもは超電導転移温度 T_c がはじめて100K を越えたので²⁾、多くの研究者の注目を集めた。我々の研究グループでは主としてこの系の物質を研究対象とした。

この物質と非常に良く似たものは実は既に40年以上前に作られており、Aurivillius 相として知られていた³⁾。図3.1(a)は Aurivillius 相の結晶構造のモデル図である。本構造は次のような特徴を有する。1) Bi は酸素(O)がつくる平面に対してジグザグ状に配位する。Bi と O がつくる2次元的な配列を Bi-O シートと略称する。このような Bi の特異な配位は Bi^{3+} イオンが孤立電子対として安定化できることと関係している。2) Bi-O シートの2次元的な広がりのために結晶構造は層状である。一枚の Bi-O シートと隣りの Bi-O シートとの間にはペロブスカイト型構造の層が挿入される。ペロブスカイト層内には6ケの酸素がつくる八面体ができている。3) 酸素の一部を弗素によって置換することができる。例えば、 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ と同じ結晶構造をもつものとして $\text{Bi}_3\text{Ti}_2\text{O}_8\text{F}$ を合成することができる⁴⁾。この例から分かるように、 O^{2-} の一部を F^- で置換する際には、中性電荷の要請により、金属元素の一部にも置換が必要である。

以上のような Aurivillius 相の研究において、銅原子の置換が試された例は無かった。また、期待された特性は専ら誘電特性であった。

一方、高温超電導酸化物は Cu の複酸化物である。Bi 系超電導体中で代表的な1つの結晶構造 (subcell) のモデルは図3.1(b)のようである。ペロブスカイト層内の金属原子は c 軸方向に -Sr-Cu-Ca-Cu-Sr- の順で面をつくっている ($c = 30.8 \text{ \AA}$)。図3.1(a)の Aurivillius 相の場合と比較すると、(b)では構造要素として Bi-O シートおよびペロブスカイト層を有するという点で本質的によく似ていることが判る。一方、相違点はこれら2つの構造要素は水平方向の位置関係がずれていること、および、ペロブスカイト層内では酸素は八面体ではなく四面体をつくっていることである。(c)では Bi と O とは同じレベルに存在する。すなわち、1枚の Bi-O シー

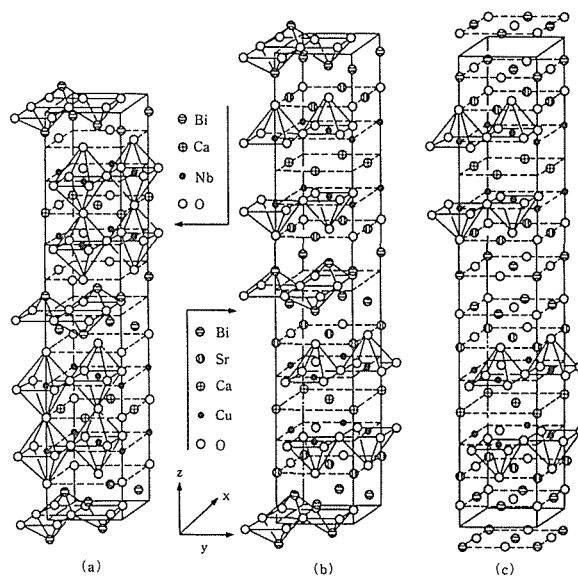


図3.1 Bi 含有層状酸化物の結晶構造。(a) Aurivillius 型構造を有する $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$, (c)超電導相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212相)。(b)(a)から(c)を導く際の中間的な構造

トは2枚の Bi-O 面となっている。これまでに X線あるいは中性子回折実験によって得られた、いわゆる“平均構造”としては、多くの場合(c)のモデルが採用されている。

図3.2はこれまでに発見された3種の Bi 系超電導体の構造モデル (subcell) の投影図である。(b)は図3.1(c)と同じ構造であり、 $T_c = 85\text{K}$ である。化学式は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ であり、通常2212相と呼ばれる。(a)は最初に秋光ら⁵⁾および Raveau ら⁶⁾によって独立に発見された

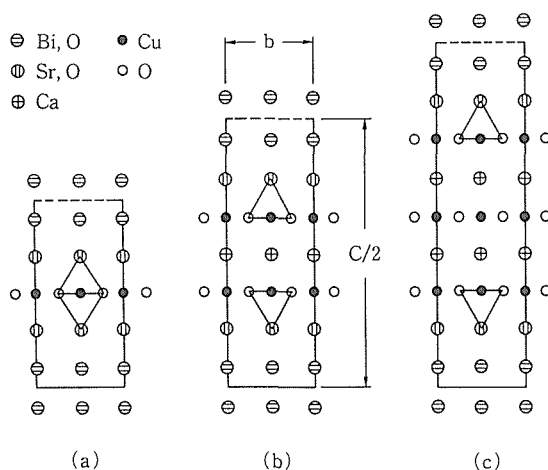


図3.2 ビスマス系超電導体の結晶構造(subcell)。(a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (2201相), (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (2212相), (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (2223相)

2201相 ($T_c=20\text{K}$) の構造モデル図である。(b)に較べてペロブスカイト層内において一対の Ca 面および Cu-O 面が欠けており、層は薄い ($c=24.0\text{\AA}$)。図3.2(c)は、(b)と同様に、前田ら²⁾によって Ca の添加によって発見されたものである (2223相, $T_c=110\text{K}$)。(b)に比べて、ペロブスカイト層内に一対の Ca 面および Cu-O 面がさらに追加挿入されている ($c=36.0\text{\AA}$)。

Bi 系超電導体におけるキャリアは正孔 (ホール) である (P 型伝導)⁷⁾。前述の O^{2-} の一部を F^- で置換する場合には、キャリア濃度は低下し、したがって、 T_c は変化することが予想される。実際に、弗素イオン打込み実験の結果として、 T_c は僅かながら上昇している⁸⁾。このような、 T_c の弗素濃度への依存性が一般的な現象であるか否かを、イオン打込みではなく、通常のセラミックス焼結法により試料を作製して検討した。試料作製は Bi-Sr-Ca-Cu-O 系および Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系の 2 つの系について行った。

3.2 Bi-Sr-Ca-Cu-O-F 系

3.2.1 閉鎖系で試料を合成した場合^{9,10)}

1) 試料作製

Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaO , CaF_2 および CuO の出発原料粉末を Bi : Sr : Ca : Cu = 1 : 1 : 1 : 2 になるように秤量した。弗素の添加量は混合比 $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2$ が 19/1, 9/1, 4/1 および 1/1 になるよう調節した。最初に、 CaF_2 を除く他の原料粉末を混合したものを $720\sim 850^\circ\text{C}$ 内の温度で 12hr 空气中で仮焼した。生成物を粉碎した後、予め秤量済みの CaF_2 を加えて混合した。混合粉末を円板状のペレットに圧縮成型し、さらに、これより $3 \times 1 \times 15\text{mm}$ の短冊状ペレットを切り出した。ペレットを白金管に挿入し、さらにこれをシリカ管に封じた。シリカ管は最終的に $750\sim 880^\circ\text{C}$ の温度で加熱 (焼結) された。

試料の融点は CaF_2 を添加しない場合に較べて明らかに低下した。例えば、 $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2$ の混合比が 9/1 の場合には 840°C での加熱に際して、試料表面に溶融の根跡が見られた。一方、弗素無添加の場合には 878°C で溶け始める。

2) 電気抵抗

最も高い T_c が観察された、混合比が 9/1 の場合について、直流四端子法による電気抵抗の測定結果を図3.3に示す 850°C で加熱された試料は溶解したが、その外形はまだ保存されていた(a)。この場合の T_c は約 93K である。 840°C 焼結の場合(b)では、電気抵抗は 120K で急激に低下し始めるが、そのまま零値に達するのではなく、抵抗曲線は台状に折れ曲り、 77K (液体窒素沸点)

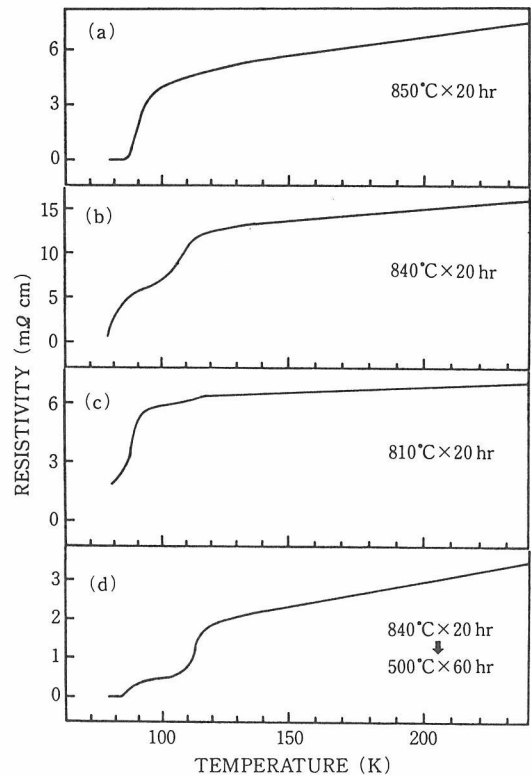


図3.3 閉鎖系で合成された F 添加 Bi 系超電導体の電気抵抗の温度依存性

でも完全には零にならない。 810°C 焼結の場合(c)には、約 90K で抵抗の低下が始まる。ただし、約 120K に小さい屈曲点が生じている。(d)は 840°C 加熱した試料をさらに大気中で 500°C で 60hr 加熱した試料についての結果である。抵抗値は全般的に低下し、一度台状に折れ曲るが、 83K で零に落ちている。これより、 500°C 近傍の比較的低温での大気中焼鈍は抵抗特性の改良に役立つといえよう。結論として、閉鎖系で合成された試料では、弗素無添加の場合に較べて、 T_c 特性はやや劣化する。

3) SEM

$840^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$ 焼結された試料 (図3.3(b)の試料) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図3.4に示す。2212相が緻密に形成されているが、粒径は $15\mu\text{m}$ より小さい。

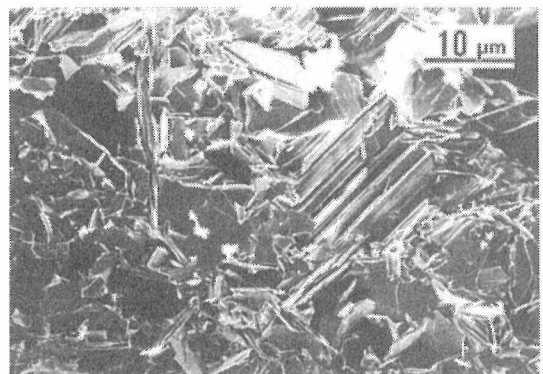


図3.4 閉鎖系で合成 ($\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2=9/1$, $840^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$) された F 添加 Bi 系超電導体の SEM 像

表3.1 弗素を添加したビスマス系超電導体の焼成条件(加熱時間は50hr), Tc および生成物

CaCO ₃ / CaF ₂ :	19/1	9/1	4/1	1/1
temperature (°C) :	870	860	850	840
Tc (K) :	120	120	120	90
Tc ... (K) :	81*	106	<77**	<77
phases. major :	(243)	(243)	(232)	(232)
minor :	(232)	(232)	(243)	
impurity :	(221)	(221).CuO CaO.Bi ₂ O ₃	CaO.Bi ₂ O ₃ (221).CuO	CaO.Bi ₂ O ₃ (221).CuO

* The resistivity drops almost in a step with a small tail.
 ** The resistivity curve shows a small drop at 113K.

3.2.2 開放系で試料を合成した場合^{11,12)}

1) 試料作製

この場合には、原料粉末は最初から CaF₂込みで混合され、大気中で仮焼された。生成物を粉碎し、再混合し、ペレットに成型し、さらに大気中で加熱焼結した。試料の融点の低下量は閉鎖系の場合に較べて小さかった。例えば、混合比が4/1の場合、熔融は840°Cで開始した。

2) 電気抵抗

CaCO₃/CaF₂の各混合比について作製した一連の試料の中で、最良の電気抵抗特性が得られた場合を図3.5に示す。各試料の焼成条件は図中に示した通りである。最も高い Tc 値が得られたのは混合比が9/1で860°C加熱の場合であり、Tc=113K, Tc_{onset}=120K, Tc_{end}=106 Kであった。(図3.5(b))。この値は弗素無添加の場合と較べて明らかに数度高い。図3.5の各試料の加熱温度、Tcなどを表3.1に示す。

3) X線回折

図3.5の各試料についての粉末X線回折(XRD)の結果を図3.6に示す。試料の相は CaCO₃/CaF₂の値に依存

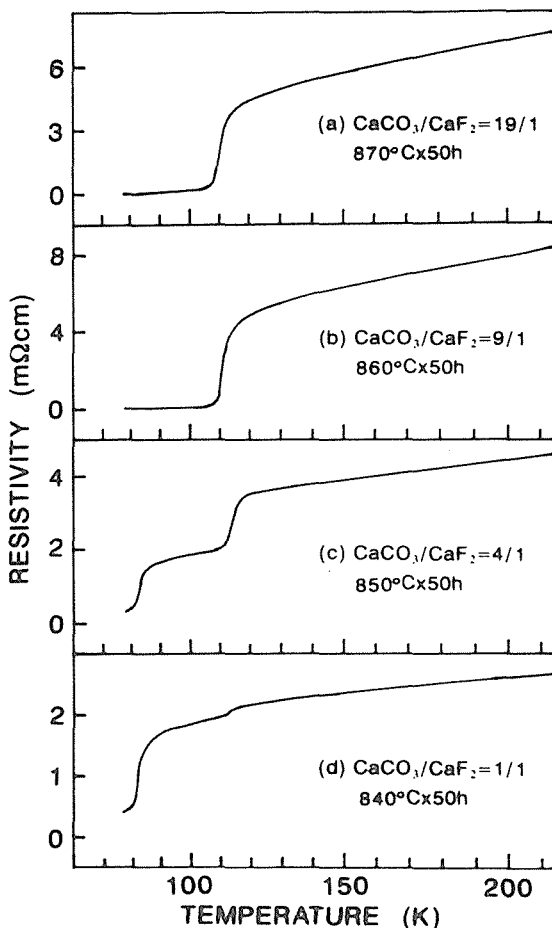


図3.5 開放系で合成されたF添加Bi系超電導体の電気抵抗の温度依存性

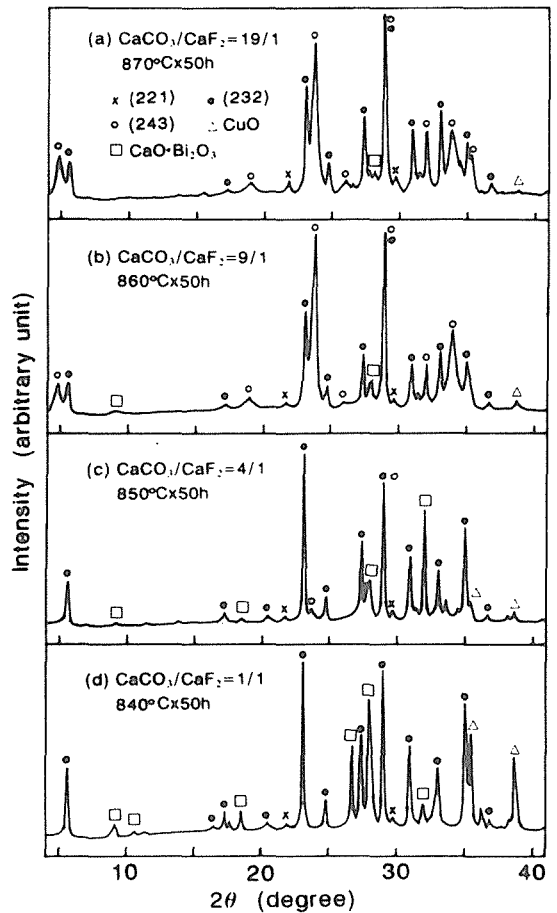


図3.6 開放系で合成されたF添加Bi系超電導体のX線粉末回折図形

する。CaCO₃/CaF₂=9/1の場合、生成した相の主成分は2223相であり、副成分は2212相である。その他に不純物相として CaO・Bi₂O₃および CuO が含まれている。その他の試料の XRD の結果は表3.1にまとめられている。

4) SEM

図3.7(a)は混合比 CaCO₃/CaF₂=9/1の試料を開放系で860°C×50hr 加熱した試料の破断面のSEM像である。比較のために、弗素を添加しない場合の試料(加

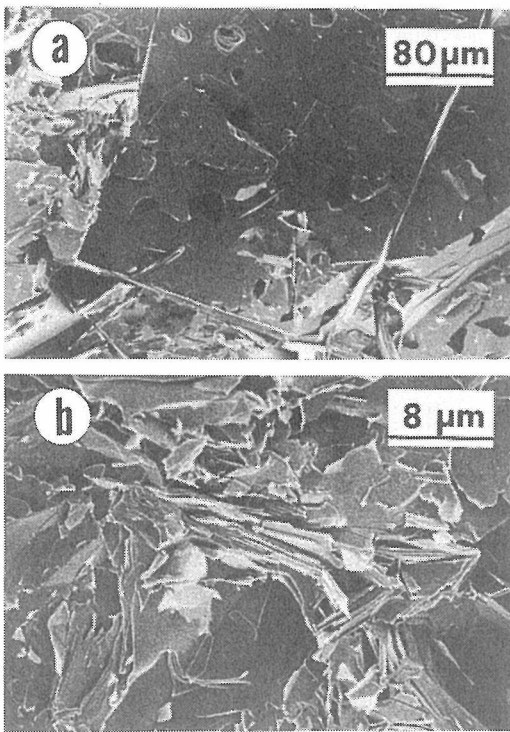


図3.7 SEM像。(a) Fを添加した試料, (b) F無添加の試料

熱温度, 878°C)のSEM像(図3.7(b))も示す。前者における結晶成長の速度は後者のその約10倍である。また, 前者には小さな孔($<40\mu\text{m}\phi$)が多数存在する。

5) NMR

NMR分析によれば, 本試料に含まれる弗素は非常に微量であった($<0.01\text{at}\%$)。大部分の弗素は加熱中に図3.7(a)の孔を通して外界に放出されたと考えられる。

6) TEM

透過型電子顕微鏡(TEM)により微細組織を観察した。電子顕微鏡用薄膜試料は粉砕法により作成し, 得られた試料片をマイクログリッドに載せて観察した。一例として, 混合比 $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2=9/1$ で $860^\circ\text{C}\times 50\text{hr}$ 焼結した試料からは図3.8(a)のような高分解能像が観察された。ここでの特徴はBi-Oシートが中央部でくい違っていることである。これは, 左右の領域で層の厚みが異っているためである。Lは2212相を, Hは2223相を表わす。Bi-Oシートのくいちがいは局所的な界面をつくっている。この状態を鮮明にするために, (b)では格子面の配列をモデル的に描いてある。小さな楕円はBi濃縮帯を表わす。興味深いのは, 界面の両方でsubcellの対称性が異なることである。つまり, 左側上方の領域では本来の斜方晶系であるが, 一方, 右側下方では単斜晶系になっている。このような異常な微細構造の生因は, 成長が非常に速いことと関連して, 平衡状態からかけ離れた状態で粒成長が進行したためであろう。

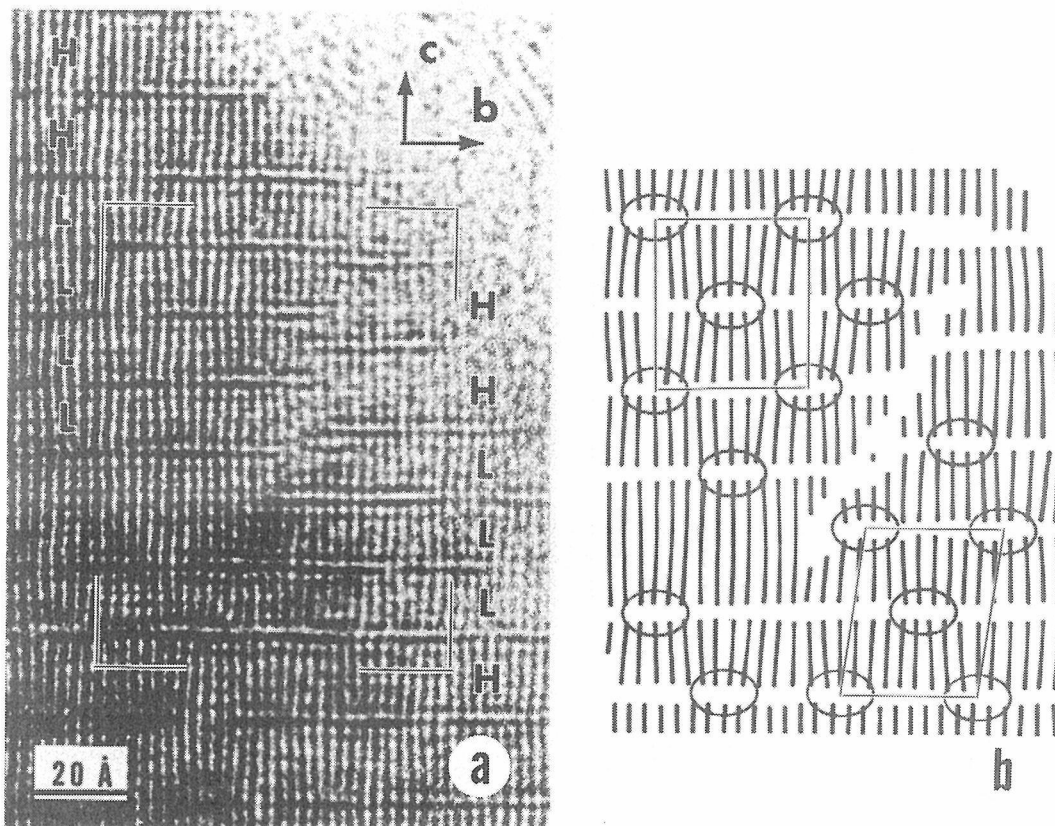


図3.8 Fを添加して合成したBi系超電導体のTEM像(a)および像中央部から得られた微細構造の模型図(b)

図3.9は図3.8の界面における Bi-O シートのレベルの不一致を示す。ここで、界面の両側の Cu-O 面の一部は界面で接続する。このために、ウィークリンクの問題はある程度避けられる。したがって、粒成長は臨界電流密度 J_c を向上させる点からも有利であると考えられる。

図3.10は図3.8(a)に対応する回折像である。回折点は少し傾いて配列している ($\theta \approx 10^\circ$)。このことは図3.8(b)に描いたような局所的な歪みが試料内で頻繁に生じていることを示唆する。

7) DTA

出発粉末の組成比を変えて混合した試料について、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温させながら、熱分析 (DTA) 測定を行った。混合比 $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2=19/1$ および $9/1$ の場合には、溶融点と思われる吸熱ピークまでいかなる明瞭なピークも生じない。一方、混合比が $4/1$ あるいは $1/1$ の場合には、小さなピークが生じる。これらについては、3.3 7) の結果と比較することにより解釈することができる。

8) 弗素の添加剤の検討

以上においては、弗素の添加剤として CaF_2 を用いた場合を述べた。弗素の添加剤としてはこの他に NaF ,

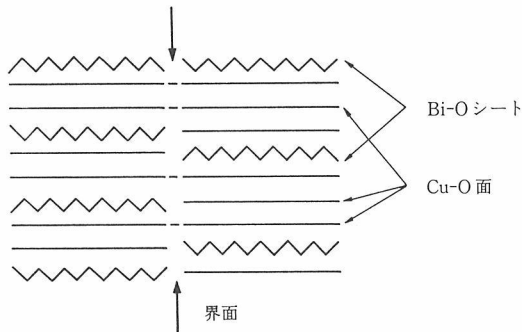


図3.9 図3.8の界面の構造モデル。本構造はウィークリンクを避けることができる。

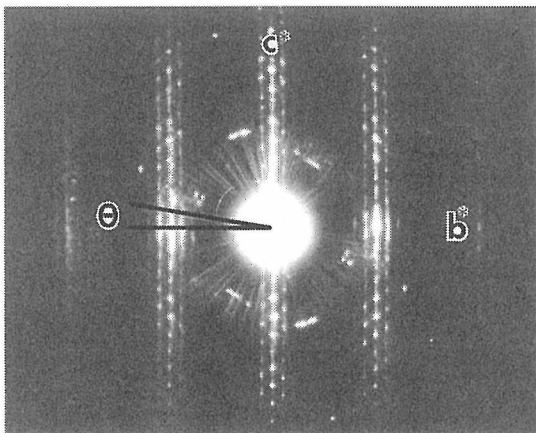


図3.10 図3.8を含む領域からの電子回折像

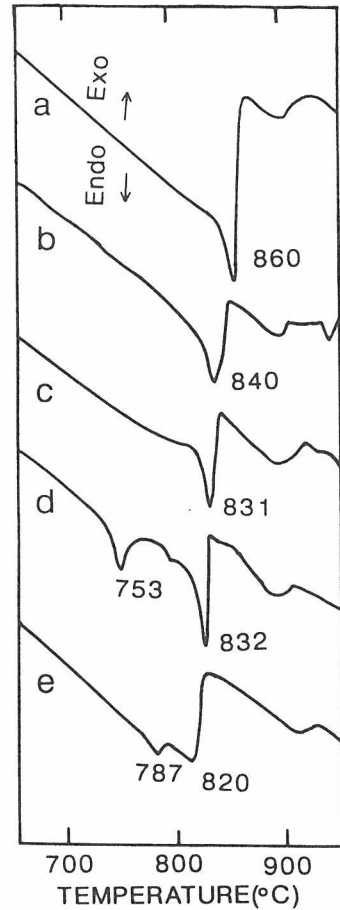


図3.11 混合粉末からの DTA 曲線。 $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2=19/1$ (a), $9/1$ (b), $4/1$ (c), $1/1$ (d), (e)では F は添加されていない

KF および PbF についても有効性を検討した。例えば、混合比 $\text{Sr}_2\text{CO}_3/\text{NaF}_2=19/1, 9/1$ および $4/1$ の場合について実際に試料を合成し、電気抵抗を測定した。結果として、上記の CaF_2 使用の場合を上回る特性は得られなかった。

3.3 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-F 系^{13,14)}

1) 試料作製

$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{CaF}_2, \text{PbO}$ および CuO の出発粉末を $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.8:0.2:1.0:1.0:1.6$ の割合でエタノール内で混合した。 CuCO_3 の一部は CaF_2 で置換したが、その比率は前報¹²⁾にしたがって、 $\text{CaCO}_3/\text{CaF}_2=9/1$ とした。混合粉末は、乾燥後、白金ルツボ内で 740°C で 15hr 仮焼した。これを再び粉末化し、ペレット ($16\text{mm}\phi \times 1.5\text{mm}$) に成型したものを、2 段階で焼結した。第一次焼結は $820\sim 838^\circ\text{C}$ で 60hr、第二次焼結は 838°C で 150hr 行った。試料焼成の流れを図3.12に示す。これらの熱処理はすべて開放系で行った。

2) 電気抵抗

電気抵抗 vs 温度の測定結果の一部を図3.13¹³⁾に示

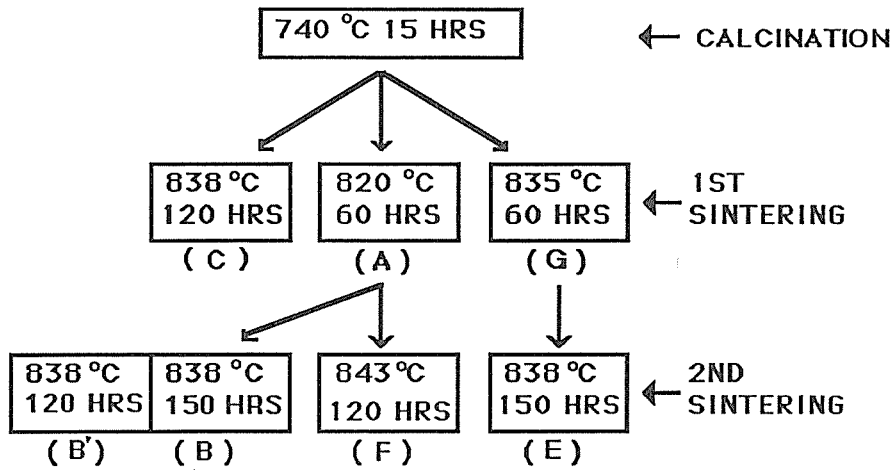


図3.12 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-F 系高温超電導体の焼成条件

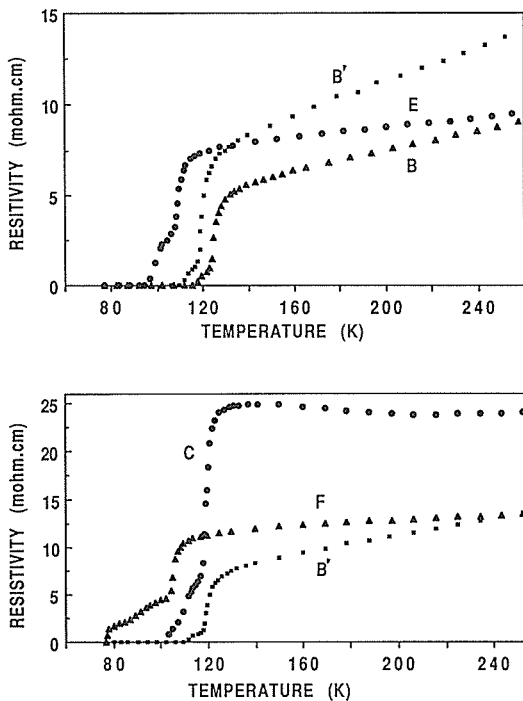


図3.13 電気抵抗の温度依存性。各試料の焼成条件は図3.12に記載されている

す。(a)において試料Bは第一次焼結を820°Cで、第二次焼結を838°Cで行った場合である。T_c=122Kであり、Bi系超電導体としては極めて高い値である。試料B'では、試料B'に比べて、第二次焼結の時間が少し短い。一方、試料Eにおける第一次焼結温度は835°Cであり、T_cの値は低下している。(b)において、試料Cは838°Cでの一段焼結により合成したものであり、一方、試料Fでは第二次焼結温度が843°Cと高い。しかし、これらにおけるT_cの値はいずれも試料Bのそれにおよばない。

3) 帯磁率

交流帯磁率 vs 温度の測定結果の一部を図3.14¹⁴⁾に示す。試料BおよびCは図3.12の焼成条件で合成したものである。試料Dはフッ素を含まないで合成したものである（仕込み組成：Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.7:0.3:1.0:1.0:1.5, 仮焼; 800°C×12hr, 本焼; 855°C×12hr)。試料Bにおいて反磁性応答は113K以下で認められる (T_c=113K)。この値は上の電気抵抗測定より求めたものに比べるとかなり低いが、フッ素を含まない場合（試料DではT_c=110K）に比べると明らかに大きい。試料CにおけるT_cの値は試料BおよびDにおける場合の中間である。なお、試料Cでは焼結中に溶融した痕跡が明瞭に見られた。

4) X線回折

粉末X線回折の測定結果を図3.15に示す。(a)は試料

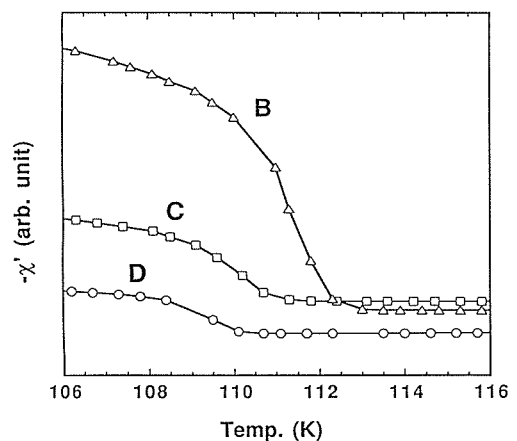


図3.14 交流帯磁率の温度依存性。試料BおよびCの合成条件は図3.12に記載されている。試料Dはフッ素無添加で合成された

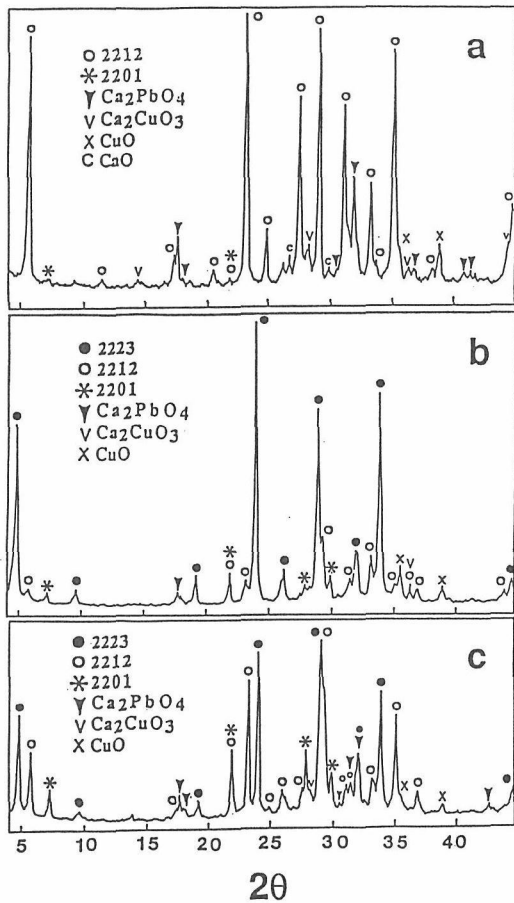


図3.15 粉末X線回折図形。(a) 試料A, (b) 試料Bおよび, (c) 試料C。各試料の合成条件は図3.12に記載されている

A (一段焼結, 820°C×60hr) についての測定結果である。主相は2212相であり, Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 および CuO などの不純物が含まれている。(b)は試料Bについての結果であり, 主相は2223相である。(c)は試料Cの結果であり, 主相としての2223相の他に2212相および2201相もかなりの分率で存在する。

試料Dについては, 仮焼後のものについては図3.16(a)に, 焼結後のものについては図3.16(b)に示す。(a)における主相は2212相であるが, 背景強度が非常に高い。これは種々の中間相が多量に存在することを意味する。

5) SEM

試料AのSEM像を図3.17(a)に示す。これは破断面についての観察結果であり, 非常に porous であることが判る。SEM-EDX 測定によれば鱗片状の結晶粒は2212相であり, 針状結晶は(図3.17(a)におけるM)は Ca_2CuO_3 である(図3.17(b))。また, 等軸粒(N)は Ca_2PbO_4 である(図3.17(c))。

試料Bでは2223相が密に詰まって成長している(図3.18)。薄板状の結晶粒は径が $50\mu\text{m}$ 以下, 厚みは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。

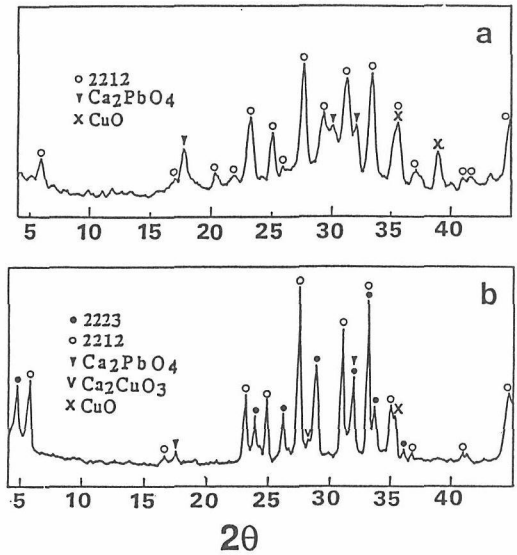
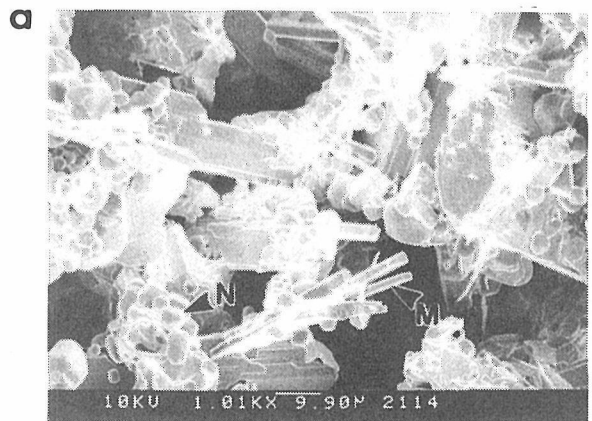
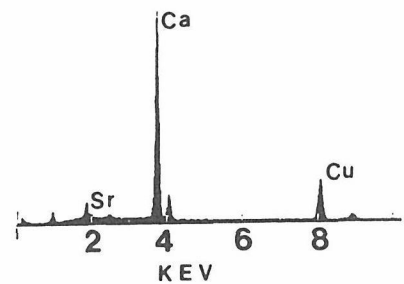


図3.16 試料Dの粉末X線回折図形。(a)は仮焼後, (b)は焼結後の試料について測定した



b



c

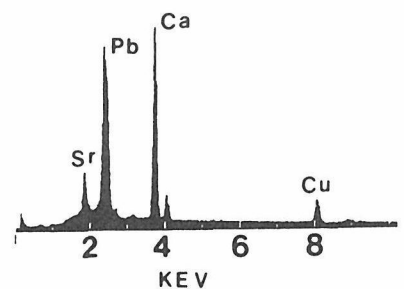


図3.17 (a): 試料AのSEM像。(b)および(c): (a)における結晶MおよびNのEDX測定結果

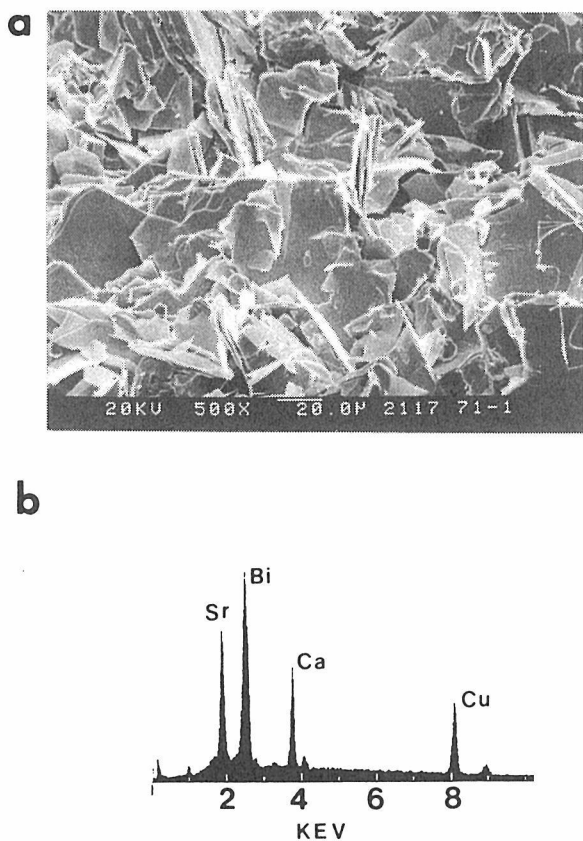


図3.18 (a)：試料BのSEM像。(b)：(a)における板状結晶のEDX測定結果

6) EPMA

試料BのEPMAによる後方散乱電子像を図3.19(a)に示す。同一視野についてのFおよびSrのX線像(図3.19(b)および(c))から、弗化物はSr-F化合物、おそらく SrF_2 、として超電導相の粒界に存在することが分かる(例えば、図3.19(a)中にRの印をつけてある)。これらは微小であり、かつ、微量であるからXRDでは検出できなかった、と考えられる。粒内でのフッ素の含有はX線像で検知できない。一方、Ca-Pb化合物(Ca_2PbO_4 、図3.19(a)中S)およびCa-Cu化合物(Ca_2CuO_3 、T)も共存することが認められる。これらは比較的多量であり、XRDにおいても確認された。

試料AのEPMA観察の結果は図3.20のようである。図3.19との明瞭な差として、試料AではPbはCa-Pb化合物内に收容され、2212相には含まれないことが分かる。一方、試料Bでは、Pbは2223相内に均一に分布している(図3.19(d))。

7) DTA

図3.21(a)は740°Cで15hr 仮焼した試料のDTA測定(昇温速度は5°C/min)の結果である。本試料のXRD図形は多くの幅広のピークから成っており、その内のいくつかは Ca_2PbO_4 に対応させることができた。763°Cおよび778°Cにおける2つの吸熱ピークはおそらくこれ

らの中間相同志が反応して部分的に溶けたことによるものであろう。事実、仮焼温度が800°C以上の時は、多量の熔融凝固相(一度溶けたが冷却中に凝固した相)が発生するために、試料の粉碎が困難となった。844°Cにおける吸熱ピークは昇温中に生じた2223相が2212相および中間相へ分解することによる、と考えられる。890°Cにおける吸熱ピークは2212相が2201相および中間相へ分解するためであろう。

試料AのDTA曲線(図3.21(b))において、840°Cにおける吸熱ピークは曲線(a)における844°Cのそれに対応する。一般に、焼結温度が840°C以上の時、得られる2223相の分率は小さく、超電導特性は常に劣化する。この事実は本DTA結果と関連して説明することができる。

フッ素なしで仮焼しただけの試料(Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.7:0.3:1.0:1.0:1.5, 800°C×15hr)についてのDTAの結果は図3.21(c)のようである。824°Cおよび861°Cに2つの吸熱ピークが見られる。このようにピークが2つ現れるのはBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系における一般的傾向である(図3.11参照)。824°Cにおけるピークは中間相の溶融に、861°Cにおけるピークは2223相が2212相および中間相への分解に対応させることができる¹⁵⁾。一般に、2223相の合成に適するのは、中間相が溶け始める温度と2223相が分解を始める温度との間の温度領域(いわゆる半溶融の温度領域)である。結論として、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系への CaF_2 の添加は、2223相の合成に適した温度を低下させること、および、そこで2223相が形成される半溶融の温度領域を広げることにおいて大きな利点をもたらす。

8) 2223相の形成機構

本節では CaF_2 の添加により2223相の分率が著しく増大することを明らかにした。その機構は次のようであるとされる。

出発粉末への CaF_2 の添加により第一次焼結中に多量の中間相が形成される。DTA測定の結果から明らかのように、この中間相は第二次焼結中に溶融状態になる。このために、半溶融の温度範囲は広がり、かつ、低下し、最適合成温度は840°C以下となる。温度低下のためにPbの蒸発は抑制され、2223相への取り込み量が増える。一方、多量の中間相の存在は、一段焼結の場合には、超電導特性を劣化させる。この欠点を避けるためには、2段階での焼結が必要である。

Ca_2PbO_4 は2223相の成長速度を向上させるのに重要である、ことが報告されている¹⁶⁾。本実験では、 Ca_2PbO_4 の生成は CaF_2 の添加により促進された。 CaF_2 は焼結の初期に、PbOと反応して Ca_2PbO_4 を生成させる。740°C×15hrの仮焼後に、かなりの量の CaPbO_4 が既に

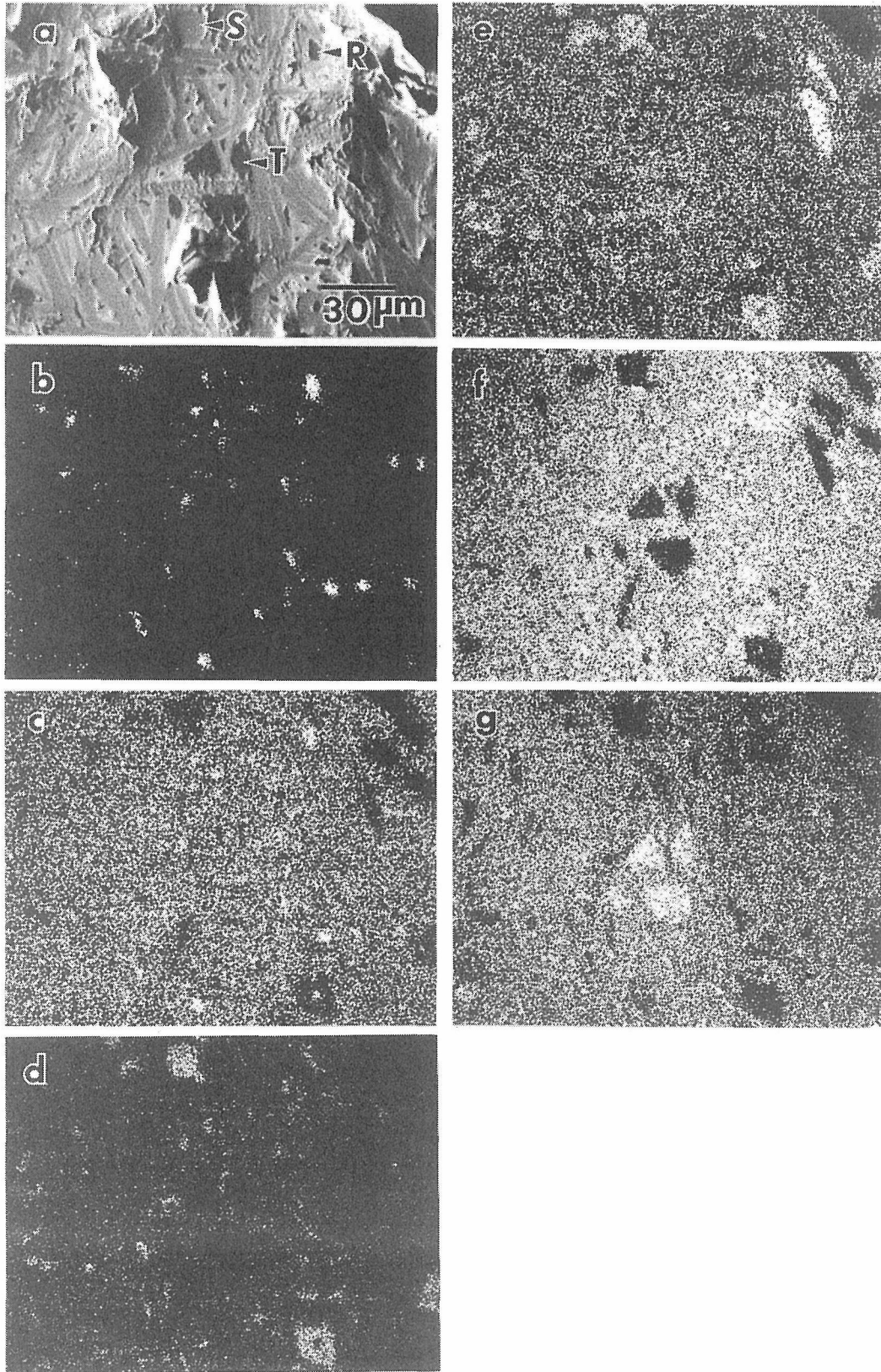


図3.19 試料BのEPMA観察。後方散乱電子像(a)およびX線像-F(b), Sr(c), Pb(d), Ca(e), Bi(f)およびCu(g)。

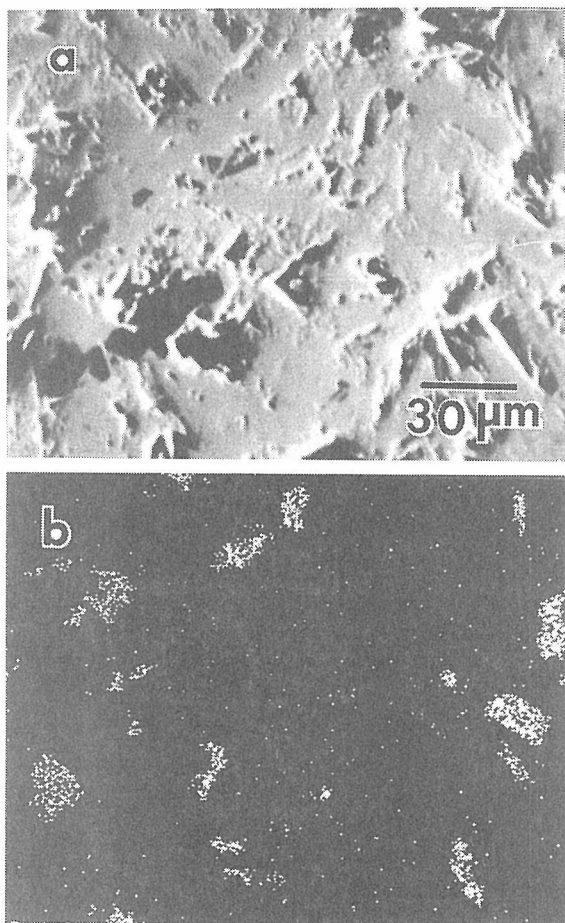


図3.20 試料AのEPMA観察。後方散乱電子像(a)およびX線像-Pb(b)

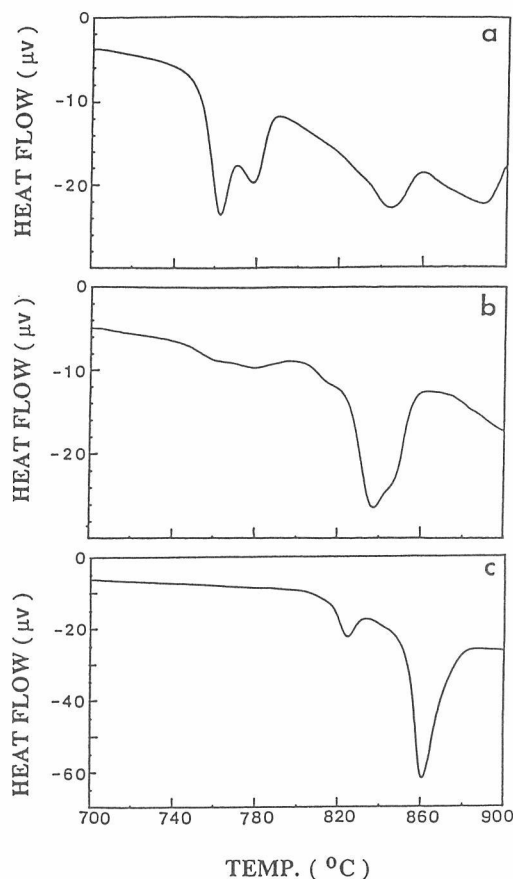


図3.21 DTA測定結果。(a) 仮焼試料, (b) 試料Aおよび(c) 弗素を含まない仮焼されただけの試料

生成している。DTA 測定結果によれば、本相の大部分は750°Cと780°Cの間の温度で分解すると考えられる。その結果として生じるCaOは、引き続いての焼結中に、残留するCuOと反応してCa₂CuO₃を生成させる。一方、Ca₂PbO₄の分解により生じたPbOはCa₂CuO₃と反応して、半熔融状態を生ぜしめる。このPbリッチの液相は2212相と反応して、2223相が生成する。本反応が可能な温度範囲はこれまでの他の方法（多くは一段焼結）に比べて広いので、2223相の生成率が增大する。

3.4 まとめ

本節では、ビスマス系高温超電導体において弗素の添加がT_cの向上に効果的であることを述べた。例えば、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-F系では、弗素無添加の場合と比べて、電気抵抗測定からは約10度、帯磁率測定からは約3度T_cの値が向上する。T_cの向上は、他の研究グループでもその後確認された¹⁷⁾。また、本研究では、2223相の生成率が向上することおよびその原因も明らかにされた。さらに、結晶粒の成長はJ_cの向上に対しても効果的であろうと考えられる。

弗素は結晶粒界に小さな析出相（弗化物）として存

在することは確認されたが、粒内には殆ど検知されなかった。したがって、弗素の添加が何故T_cの向上を招くかについては未だ不明である。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z Phys. B64 (1986) 189.
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- 3) B. Aurivillius: Ark. Kem. 1 (1949) 463.
- 4) 小玉 博志: 無機材質研究所報告書第23号, 1980, p.24.
- 5) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L2080.
- 6) C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Grandin, F. Deslands, J. Provost and B. Raveau: Z. Phys. B 68 (1987) 421.
- 7) A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe and H. Katayama-Yoshida: Phys. Rev. B 39 (1985) 2255.
- 8) R. P. Gupta, W. S. Khokle, J. P. Pachauri, C. C. Tripathi, B. C. Pathak and G. S. Virdi: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 570.
- 9) S. Y. Lee, S. Suehara and S. Horiuchi: Physica C 185-189 (1991) 477.
- 10) 堀内 繁雄, 正田 薫: 金属 1989年11月号 p.61.

- 11) S. Horiuchi, K. Shoda, H. Nozaki, Y. Onoda and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L621.
- 12) S. Horiuchi, K. Shoda and Y. Matsui: J. Cer. Soc. Jpn. Int. Ed. 97 (1988) 977.
- 13) S. Y. Lee, S. Suehara and S. Horiuchi; physica C 185-189 (1991) 477.
- 14) S. Y. Lee, K. Kosuda, M. Tsutsumi, T. Mitsuhashi, H. Nozaki, S. Horiuchi, H. Kitaguchi and K. Togano; J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992) 882.
- 15) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa; Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2055.
- 16) F. H. Chen, H. S. Koo and T. Y. Tseng: Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 637.
- 17) D. Shi, M. S. Boley, J. G. Chen, M. Xu, K. Vandervoorf, Y. X. Lioa, A. Zangvil, J. Akujieze and C. Serge: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 699.

4. 酸化物の添加による δ - Bi_2O_3 の安定化の可能性

4.1 序 論

酸化ビスマス (Bi_2O_3) には四種の多形が存在し、 δ 相と呼ばれる高温安定相は酸素欠陥の螢石型結晶構造 (面心立方, $Fm\bar{3}m$) をもっている¹⁾。この δ 相が良好な酸化物イオン伝導体であることは知られているが²⁾、この相の安定な温度領域は $730\sim 825^\circ\text{C}$ ^{3,4)} であることから、より低温で動作可能な酸化物イオン伝導体の開発を目指して、他の酸化物を添加することにより、 δ 相を安定化する試みが多く研究者によってなされてきた。その結果、 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{ランタノイド}, \text{Y}$)⁵⁻¹⁴⁾、 V_2O_5 ¹⁵⁾、 Nb_2O_5 ¹⁵⁾、 Ta_2O_5 ¹⁵⁾、 WO_3 ¹⁶⁾ のような酸化物を添加することにより安定化された δ 相を得ることが可能であると報告されてきた。しかしながら、著者らは Y_2O_3 によって安定化された δ 相は、実のところ高温安定相が急冷凍結されたものであり、低温では準安定であることを明らかにした^{17,18)}。すなわち、約 720°C 以上では螢石型の立方晶であり、それ以下の温度では六方晶系に属する層状構造の相が安定なのである。それにもかかわらず、 Y_2O_3 によって安定化されたと称する δ 相に関する論文が最近も散見される^{19,20)}。したがって、本研究では添加酸化物によって安定化が報告された δ 相について、その熱的安定性を検討した。

4.2 実験方法

用いた試薬は純度99.9%の Bi_2O_3 の粉末と、 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)、 Pr_6O_{11} 、 Tb_4O_7 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 V_2O_5 の粉末であり、試薬特級の V_2O_5 以外はすべて99.9%の純度である。 Bi_2O_3 と他の酸化物のいずれかの所定量 (添加酸化物0~35mol%の組成) を秤量したのち、メノウ乳鉢中でエチルアルコールと共に混合し、乾燥後、白金ルツボに充填して電気炉で20時間固相反応させた。温度は V_2O_5 の系では 800°C であり、他の系では 850°C であった。反応後、室温に急冷されたすべての試料は粉末X線回折によって同定された。熱的安定性を検討するためにすべての試料は $500\sim 650^\circ\text{C}$ で100時間保持され、室温に急冷後、X線回折法で同定された。

4.3 結果と考察

4.3.1 Bi_2O_3 - Ln_2O_3 系

Datta と Meehan⁸⁾ によって報告された Bi_2O_3 - Y_2O_3

系の平衡状態図で Bi_3YO_6 (25mol% Y_2O_3) が面心立方晶の広範囲の組成領域をもつ固溶体として表現されている。この状態図に基づいて研究が行われたために、多くの研究者が Ln_2O_3 が25mol%の組成について安定化 δ 相を記述している。しかしながら、Datta と Meehan による状態図は平衡状態を表してはいない。なぜなら、面心立方晶の相は純粋な Bi_2O_3 の場合と同様に高温安定相であり、低温安定相は図4.1に示すような六方晶系に属する層状構造で、 650°C で21.5~23.5mol% Y_2O_3 の組成領域をもつ固溶体である。この低温安定相は約 720°C で可逆的に高温安定相に転移する¹⁷⁾。同様な六方晶系の相は La_2O_3 、 Pr_2O_3 、 \dots 、 Ho_2O_3 、あるいは Er_2O_3 と Bi_2O_3 の二成分系でも出現し、例えば Ho_2O_3 との系では 650°C で20.5~24.5mol% Ho_2O_3 の組成領域をもつ固溶体を形成している²¹⁾。 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 または Lu_2O_3 との系では図4.1に示された六方晶系とは異なる低温安定相の存在することが確認されたが、それらの粉末X線回折図は複雑なために結晶系、格子定数は不明である。したがって、 Ln_2O_3 の添加によって安定化された δ 相としてこれまでに報告された相は、いずれも高温安定相が急冷凍結されたものであり、転移温度以下では準安定な相である。

図4.1に示した六方晶系の層状構造をもつ相 (固溶体) は Bi_2O_3 とアルカリ土類酸化物 (CaO 、 SrO または BaO) との二成分系でも出現し²²⁾、それらは良い酸化物イオン伝導体であることもまた知られている^{2,22,23)}。しかしながら、これらの相は室温で空气中に放置すると、湿度のために徐々に分解してしまう²⁴⁾。これらのビスマス・アルカリ土類複酸化物と同形の構造を有する上記のビスマス・希土類複酸化物でも、酸化物イオン伝導性と同時に湿度による劣化が観察される。

4.3.2 Bi_2O_3 - V_2O_5 、 Bi_2O_3 - Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 - Ta_2O_5 系

V_2O_5 との二成分系では、6.5mol% V_2O_5 の付近にシレナイト型構造²⁵⁾をもつ体心立方晶の相が出現し、既往の報告¹⁵⁾に見られるような δ 相に相当する面心立方晶の相は観察されなかった。

Nb_2O_5 との系では、 δ 相に相当する高温安定相が容易に急冷凍結された。 650°C で徐冷すると、 Bi_2O_3 の多形のひとつである低温安定相の α - Bi_2O_3 と Nb_2O_5 の組成に富む隣接の相²⁶⁾に分解してしまう。したがって、 δ 相

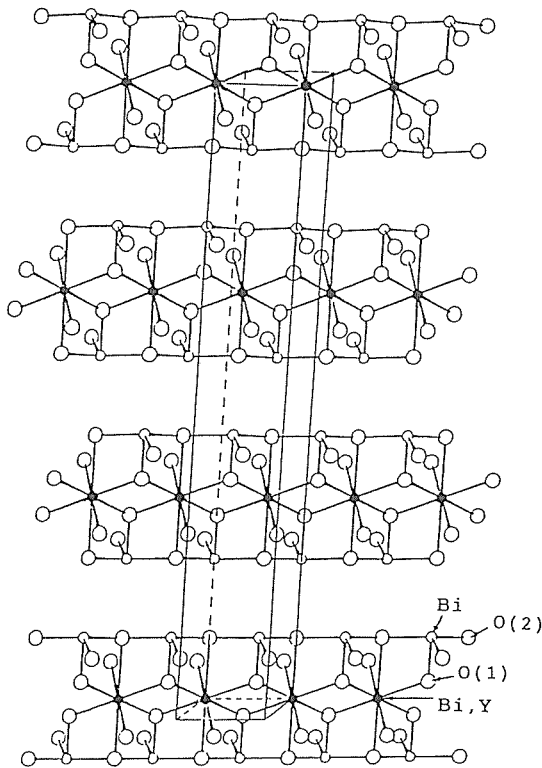


図4.1 $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.215-0.235$)の結晶構造。六方晶系の(101)面に投影されている。格子定数は $x=0.225$ の場合、 $a=3.95\text{\AA}$ 、 $c=27.26\text{\AA}$ である

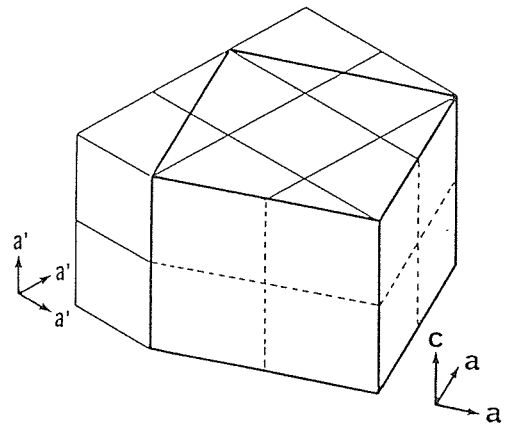


図4.2 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系に見出される $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ 型の構造をもつ固体の単位胞と擬面心立方副格子の軸関係。太い線は正方晶系の格子(a , c)を表し、細い線は擬面心立方格子(a')を表す。軸関係は $a' \approx 5.6\text{\AA}$ 、 $a \approx \sqrt{5} a'$ 、 $c \approx 2 a'$ である。

4.3.4 その他の系

Bi_2O_3 に遷移金属酸化物を添加すると、多くの場合、出現する相はシレナイト型²⁵⁾の体心立方晶である。 δ 相が出現する添加酸化物として TeO_2 が知られているが、この場合でも 700°C で徐冷すると $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ と $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_2$ に分解してしまうことが報告されている²⁹⁾。アルカリ金属酸化物との二成分系では δ 相は出現せず未知の相が認められた。

上述のように、他の酸化物を添加することによって酸化ビスマスの高温安定相である δ 相を低温領域まで安定化することは困難であると結論できる。

参考文献

- 1) H. A. Harwig, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 151 (1978).
- 2) T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, J. Appl. Electrochem. 2, 97 (1972).
- 3) E. M. Levin and R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. 68A, 189 (1964).
- 4) H. A. Harwig and A. G. Gerards, Thermochem. Acta 28, 121 (1979).
- 5) T. Esaka, H. Iwahara and H. Kunieda, J. Appl. Electrochem. 12, 235 (1982).
- 6) H. Iwahara, T. Esaka and T. Sato, J. Solid State Chem. 39, 173 (1981).
- 7) E. M. Levin and R. S. Roth, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. 68A, 197 (1964).
- 8) R. K. Datta and J. P. Meehan, Z. Anorg. Allg. Chem. 383, 328 (1971).
- 9) T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. 5, 197 (1975).
- 10) T. Esaka and H. Iwahara, J. Appl. Electrochem. 15, 447 (1985).
- 11) H. T. Cahen, T. G. M. van den Belt, J. H. W. de Wit and

は Nb_2O_5 の添加によって安定化されない。

Ta_2O_5 を含む系では、 Bi_2O_3 に富む側での相関係はいくぶん複雑であり、 850°C での加熱により $2\text{mol}\%$ Ta_2O_5 付近では Bi_2O_3 の多形のひとつである準安定相の $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 型の相が出現し、 $8\text{mol}\%$ Ta_2O_5 付近では δ 型の相が出現した。しかしながら、これらの両相とも 650°C の徐冷によって分解してしまう。したがって、この系でも δ 相の安定化は見かけの状態である。

4.3.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系

Hoda と Chang²⁷⁾によって報告されたこの系の平衡状態図によれば、 δ 相は $22.22\text{mol}\%$ WO_3 を中心にした狭い固溶体として安定化されることになっている。しかしながら、著者らの検討結果²⁸⁾によれば、この相は約 900°C で相転移が起こり、低温域では図4.2に示すような正方晶系に属する構造をもつ固溶体で、その固溶領域は 700°C で $21.3\sim 26.3\text{mol}\%$ WO_3 である。図4.2に示した結晶格子軸関係から明らかなように、正方晶系の相は δ 相に相当する面心立方晶の超格子となっているために、これまで誤って立方晶と見なされてきた。それゆえに、本系でも δ 相は安定化されない。

- G. H. J. Broers, *Solid State Ionics* 1, 411 (1980).
- 12) M. J. Verkerk and A. J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc.* 128, 75 (1981).
- 13) M. J. Verkerk, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *J. Appl. Electrochem.* 10, 81 (1980).
- 14) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, *J. Appl. Electrochem.* 5, 187 (1975).
- 15) T. Takahashi, H. Iwahara and T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.* 124, 1563 (1977).
- 16) T. Takahashi and H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.* 3, 65 (1973).
- 17) A. Watanabe and T. Kikuchi, *Solid State Ionics* 21, 287 (1986).
- 18) C. E. Infante, C. Gronemeyer and F. Li, *Solid State Ionics* 25, 63 (1987).
- 19) J. M. A. Hernandez, L. C. Castillo and A. P. Ibarra, *Solid State Ionics* 31, 231 (1988).
- 20) P. J. Dordor, J. Tanaka and A. Watanabe, *Solid State Ionics* 25, 177 (1987).
- 21) A. Watanabe, *Solid State Ionics* 34, 35 (1989).
- 22) P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas, *J. Solid State Chem.* 35, 192 (1980).
- 23) J. C. Boivin and D. J. Thomas, *Solid State Ionics* 3/4, 457 (1981).
- 24) A. Watanabe, *Solid State Ionics* 35, 281 (1989).
- 25) L. G. Sillen, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* 12A (18), 1 (1937).
- 26) R. S. Roth and J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. 66A*, 451 (1962).
- 27) S. N. Hoda and L. L. Y. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 323 (1974).
- 28) A. Watanabe, N. Ishizawa and M. Kato, *J. Solid State Chem.* 60, 252 (1985).
- 29) T. Kikuchi, H. Sakai, Y. Kitami and M. Yokoyama, *J. Mat. Sci.* 24, 4275 (1989).

5. Bi₂CuO₄の構造解析

5.1 はじめに

K₂NiF₄型の高温超伝導体が発見されて以来、2 : 1 : 4 という物質質量比をもつ超伝導 Cu 酸化物が幅広く研究されてきた。これらの酸化物における異常に強い二次元的反強磁性相関は高温超伝導の機構を解明するための重要な鍵を握っている。

Bi₂CuO₄は、Cu²⁺イオンが4個の酸化物イオンによって平面四辺形的に配位されている、もう一つの型の Cu 酸化物である。ただし Bi₂CuO₄は、図5.1に示すように、一連の高温超伝導体と異なり二次元 CuO₂シートは含まない。したがってこの酸化物を詳しく研究することにより、高温超伝導において CuO₂シートの果たす役割について貴重な知見が得られることが期待できる。

Bi₂CuO₄においては、[001] 方向に沿った最近傍の Cu²⁺イオン間の距離が第2最近傍 Cu²⁺イオン間の距離よりはるかに短くなっている。このため、Cu²⁺イオンは一種の鎖を形成しているとみなすことができる。事

実、多結晶試料を用いて磁化率を測定したところ、一次元 (1D) 反強磁性体に特有な幅広いピークが約50 K で観察された¹⁾。しかし最近、粉末中性子回折により40.5 K 以下で二つの磁気散乱ブラッグピークが観察され、三次元 (3D) 的な反強磁性秩序が存在することが明らかになった^{2,3)}。さらに [001] に沿ったスピンの方向を仮定することにより、モーメントが約0.5 μ_Bと決定された。

山田ら⁴⁾は単結晶を使って Bi₂CuO₄における3D 反強磁性秩序の存在を確認するとともに、粉末中性子回折によりその構造パラメータを精密化した。Bi₂CuO₄の物性や磁気構造については原報⁴⁾を参照していただくこととして、ここでは粉末中性子回折による精密構造解析の結果について述べるにとどめる。

5.2 実験

Bi₂CuO₄の粉末試料は固相反応により合成した。Bi₂O₃の蒸発を防ぐために、800°Cまで72 h かけて温度を徐々に上昇させながら Bi₂O₃と CuO の混合物を加熱した。生成物を粉碎した後、830°Cで72 h かけて再加熱した。粉末中性子回折には、これをさらに粉碎した微粉末を用いた。

粉末中性子回折データは高エネルギー物理学研究所 (KEK) のプースター利用施設に設置されている飛行時間 (time-of-flight: TOF) 型粉末中性子回折装置 HRP により測定した。Bi₂CuO₄の粉末を円筒状のパナジウム容器 (直径40 mm, 高さ42 mm, 厚み25 μm) に充填し、室温でデータを収集した。

5.3 結晶構造の精密化

本研究の開始以前には、Bi₂CuO₄に対し二つの異なる正方晶系の空間群、P4/ncc (文献5)とI4 (文献6)が提案されていた。4軸回折装置を用いた単結晶X線回折実験により消滅則を検討したところ、0k1 という型の反射ではk, l=奇数のものが出現しないことが判明し、正しい空間群はP4/nccであることが確定した。

つぎに格子面間隔が0.5~3.2 Åの範囲の強度データを用いて、リートベルト解析プログラム RIETAN⁷⁾により格子定数と構造パラメータを精密化した。空間群としてはP4/nccを採用し、初期構造パラメータとしては Boivin ら⁵⁾が報告した値を使った。選択配向は

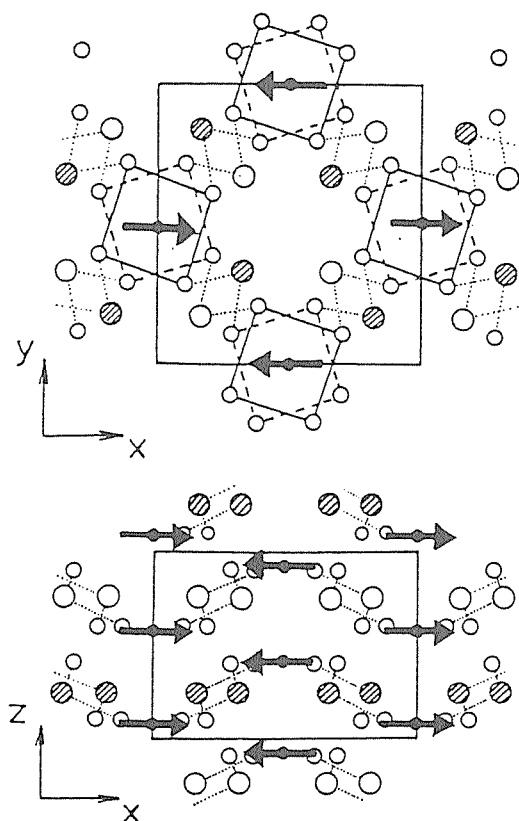


図5.1 Bi₂CuO₄の結晶構造。黒丸と小さい白丸はそれぞれ Cu と O 原子を示す。斜線を付けた丸と大きい白丸は Bi 原子である。矢印は秩序化した状態における Cu²⁺のモーメントの向き、点線は最も短い Bi-O 結合を表している。

無視できることを確認した。解析の初期段階では等方性熱振動を仮定したが、途中から各原子の異方性熱振動パラメーターを精密化するよう切り換えた。Oサイトの占有率 g を精密化してみたところ、0.995(4)という値が得られた。リートベルト解析における標準偏差の過小評価を念頭に置くと、 $g(O)$ は事実上 1 に等しい。したがって最終的な解析では、このサイトの占有率は 1 に固定した。得られた構造パラメータと標準偏差を表5.1に示す。

ここで、 U_{ij} が異方性熱振動パラメーター U_{ij} の精密化において軽率な誤りを犯したことを指摘しておきたい。たとえば彼らは一般等価位置である O サイトについて、 U_{11} 、 U_{22} および U_{33} しか精密化していない。対称中心をもつ P4/ncc の設定の場合、 U_{ij} は表5.1に示したように精密化しなければならない。

R 因子は $R_{WP}=4.54\%$ 、 $R_p=3.43\%$ 、 $R_B=3.12\%$ 、 $R_F=1.75\%$ 、測定強度と計算強度のフィットの良さを示す指標 S は $S=R_{WP}/R_e=1.51$ であった。格子定数は $a=8.5019(1)\text{Å}$ 、 $c=5.8196(1)\text{Å}$ と求まった。代表的な原子間距離を表5.2にまとめた。図5.2には観測強

度、計算強度、観測強度—計算強度をプロットした。短い縦棒はブラッグピークの位置を示す。

5.4 考 察

Cu—O 結合の距離 (1.9376 Å) は高温超伝導体における値とほぼ同程度である。したがって $[\text{CuO}_4]$ 四辺形は緊密に結びついたユニットを形成している。この化合物における注目すべき構造的特徴は、高温超伝導体のように $[\text{CuO}_4]$ 四辺形同士が酸素原子を共有して連結してはいないことである。各 $[\text{CuO}_4]$ 四辺形は Bi^{3+} イオンを介して結びついている。図5.1には 2 番目に短いこれはの Bi—O 結合が点線で示してある。この図から $[\text{CuO}_4]$ 四辺形は $[110]$ 方向に沿ってやや傾きながら連なっていることがわかる。

$[001]$ 方向に沿った原子間距離が他の結合距離よりはるかに長いことから、この方向の結合はより弱いことは明らかである。これは Bi_2CuO_4 の単結晶が (001) 面でへき開しやすいという事実と一致する。表1に示した異方性熱振動パラメーターもまた、この見方を裏付けている。すなわち、本構造中の各原子は $[001]$ 方向

表5.1 Bi_2CuO_4 の粉末中性子回折データのリートベルト解析により精密化した原子座標と熱振動パラメーター。空間群は P4/ncc (No. 130, 対称中心：原点)。 B_{eq} は異方性熱振動パラメーター U_{ij} から計算した等価等方性熱振動パラメーター。かっこの内の数値は最後の桁の倍数で表現した標準偏差。

原子	サイト	x	y	z	$U_{11}(\text{Å}^2)$	$U_{22}(\text{Å}^2)$	$U_{33}(\text{Å}^2)$	$U_{12}(\text{Å}^2)$	$U_{13}(\text{Å}^2)$	$U_{23}(\text{Å}^2)$	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Bi	8f	0.58138(9)	$=1-x$	1/4	0.0043(3)	0.0054(12)	0.0105(5)	0.0007(5)	0	0	0.53
Cu	4c	1/4	1/4	0.9210(3)	0.0038(5)	$=U_{11}$	0.0128(10)	0	0	0	0.54
O	16g	0.45052(13)	0.35800(14)	0.9091(2)	0.0063(6)	0.0051(5)	0.0142(6)	-0.0009(5)	-0.0019(5)	0.0010(5)	0.67

表5.2 Bi_2CuO_4 における原子間距離 1

結 合	l (Å)	等 価 な 結 合 の 数
Cu — O	1.9376 (12)	4
Cu — Bi ⁱ	3.3141 (7)	4
Bi — O ^{i i}	2.1302 (14)	2
Bi — O ^{i i i}	2.7616 (13)	2
Bi — O ^{i v}	2.3321 (14)	2
Cu — Cu ⁱ	2.9098 (0)	2
Bi — Bi ^{i i i}	3.506 (1)	2

等 価 位 置 の コ ー ド : i) $1/2 - x, y, 1/2 + z$;

i i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; i i i) $1/2 + y, 1 - x, 1 - z$;

i v) $x, y, -1 + z$.

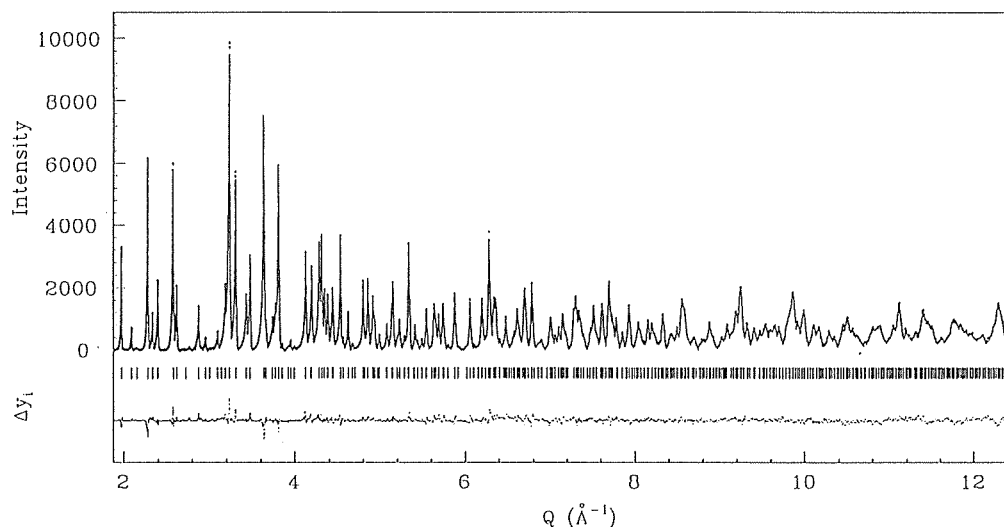


図5.2 Bi_2CuO_4 のリートベルト解析結果。横軸 $Q (=2\pi/d)$ は散乱ベクトルの絶対値。バックグラウンドは差し引いてある。

に沿って最大の熱振動成分をもっているのである。したがって、 Cu^{2+} イオンと関係した磁性の一次元的性質は、構造的観点からも否定されたことになる。

参考文献

- 1) K. Sreedhar, P. Ganguly and S. Ramasesha, J. Phys. C 21, 1129 (1988).
- 2) J. P. Attfield, J. Phys. Condens. Matter 1, 7045 (1989).
- 3) E. W. Ong, G. H. Kwei, R. A. Robinson, B. L. Ramakrish-

- na and R. B. Von Dreele, Phys. Rev. B 42, 4255 (1990).
- 4) K. Yamada, K. Takada, S. Hosoya, Y. Watanabe, Y. Endoh, N. Tomonaga, T. Suzuki, T. Ishigaki, T. Kamiyama, H. Asano and F. Izumi, J. Phys. Soc. Jpn. 60, 2406 (1991).
- 5) J. C. Boivin, J. Trehoux and D. Thomas, Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. 99, 193 (1976).
- 6) R. Arpe and Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 1 (1976).
- 7) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr. 20, 411 (1987).

6. ビスマス系高温超電導体の微細構造

6.1 相変化¹⁻⁴⁾

6.1.1 研究目的

Bi系超電導体の化学式は一般に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ で表わされ、 $n=1$ のものは2201相 ($T_c < 20\text{K}$)、 $n=2$ のものは2212相 ($T_c = 85\text{K}$)、 $n=3$ のものは2223相 ($T_c = 110\text{K}$) とよばれる。各相の subcell の構造は図3.2に示されている。

2212相と2223相は通常混在する。当然のことながら、より高い T_c 値を有する2223相を单相あるいは高い分率で生成させることが多くの研究者によって試みられた⁵⁻⁷⁾。我々は、第3章で述べたように、弗素を添加して分率を高めることに成功した⁸⁻⁹⁾。中間相 (Ca_2CuO_3) と2212相が反応して2223相が生成するのであるが、弗素の添加は Ca_2CuO_3 を比較的低温で形成させるので、2223相が生成し易くなると考えられた。

本章では、Bi-Sr-Ca-Cu-O系について、種々の条件下で物質を合成し、電子顕微鏡による微細構造の観察を通して、特に、2212相と Ca_2CuO_3 との反応および2223相の分解に関する知見を得ることにより、各相の相関係および生成機構を解明することを試みた。

6.1.2 実験方法

高純度(99%以上)の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 および CuO 粉末を 1 : 1 : 1 : 2 (モル比) で混合し、 810°C で12hr 空気中で仮焼した。生成物を粉砕し、再混合した。円板状(16mmφ×1mm)に加圧成型したものから、長方形ブロック(～15×1×3mm)をナイフで切り出した。このブロックを870～880°Cで12hr 焼成し、炉内徐冷した。一方、別のブロックについては、890°Cで加熱後大気中で急冷した。

上で得られた各試料について、直流四端子法により電気抵抗を測定した。次にブロックの一部を粉砕し、粉末X線回折計 (Rigaku D-9C) により、生成相を同定した。微細組織の観察はまず走査型電子顕微鏡 (SEM, Akashi DS 130) を用いて行った。試料を機械的に破断して露呈させた面およびそれを研磨した面を観察した。未知相の組成の同定は微小部X線回折計 (EPMA, Shimazu SM7) を用いて行った。さらに、微細組織の構造を原子レベルで解析するために、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEM2000EX, JEM4000EX, H-9000) により格子像を観察した。検鏡用試料は粉砕法により作成した。すなわち、焼結体の一片を乳鉢上で

軽く粉砕し、得られた結晶片をマイクログリッドに載せて観察した。

6.1.3 実験結果および考察

1) 電気抵抗

図6.1は種々の条件下で合成した試料の電気抵抗の測定結果を示す。曲線(a)、(b)および(c)はそれぞれ870°C、875°Cおよび880°Cで12hr 加熱した試料、(d)は890°Cにて半熔融となった状態を大気中急冷した試料、(e)はそれをさらに500°Cで50hr 加熱した試料についての測定結果である。 T_c の観点から最も良いのは曲線(c)である。この時、電気抵抗は120K 付近よりさがり始め、110K で急激に低下する。しかし、小さい裾野が存在するために、完全に零とはならない。裾野は約95K まで伸びている。

2) X線回折

各種条件下で合成した試料の粉末X線回折図形を図6.2に示す。(a)、(b)および(c)はそれぞれ870°C、875°Cおよび880°Cで加熱した試料についての結果である。(a)では2212相が主成分であり、少量の不純物相 (Ca_2CuO_3 、 $(\text{Ca}_{1-z}, \text{Sr}_z)_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ および CuO) が含まれる。(b)では主成分は相変わらず2212相であるが、副成分として2223相が生じている。(c)では2212相と2223相の量比が逆転している。不純物相は(b)および(c)においても認められる。

ここに示さないが、890°Cにて半熔融の状態から急冷した試料では主成分が2201相であり、その他に少量の

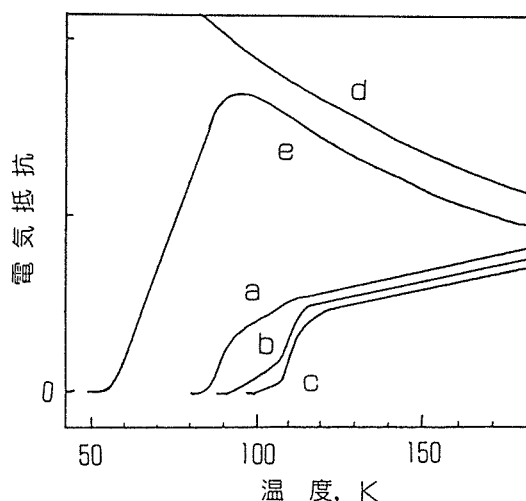


図6.1 Bi系超電導体の電気抵抗の温度依存性 (a) 870°C, (b) 875°C, (c) 880°C×12hr 加熱, (d) 890°Cでの半熔融状態から急冷, (e) 550°C×50hr 再加熱。

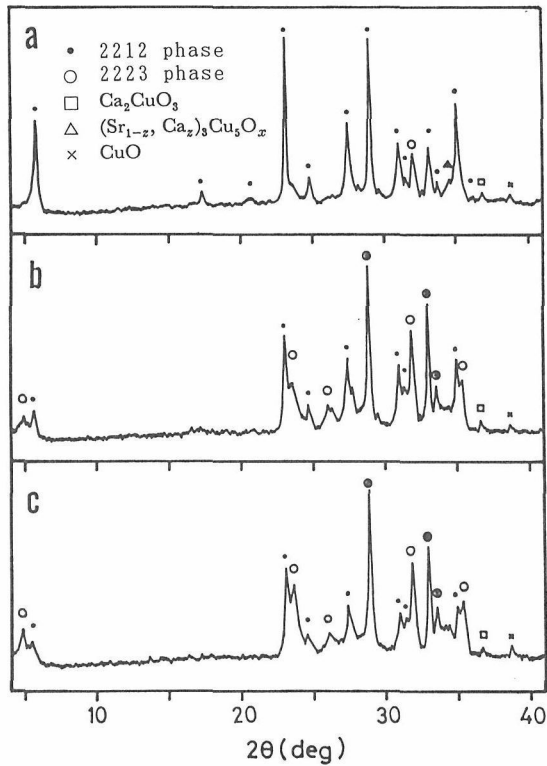


図6.2 Bi系超電導体の粉末X線回折図形。(a) 870°C, (b) 875°C, (c) 878°C×12hr 加熱。

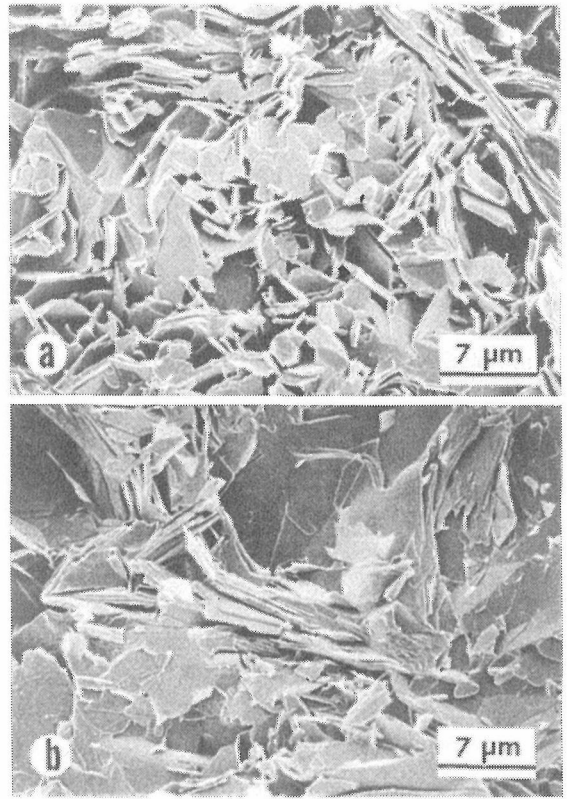


図6.3 Bi系超電導体のSEM像(機械的破断面)(a) 870°C, (b) 875°C×12hr 加熱。

非晶質相および不純物相が存在した。これを500°Cでさらに加熱した試料ではX線回折像には変化がほとんど生じなかったが、電子回折によれば極く少量の2212相の出現が認められた。

3) SEMおよびEPMA

図6.3(a)および(b)は870°Cおよび875°Cにて加熱した試料の機械的破断面のSEM像である。(a)では薄い円盤状の結晶粒(直径は10μm以下)であるが、(b)では一部に薄い板状(10~20μm)の粒が生成している。880°Cで加熱した試料では板状の粒の分率が増し、円盤状の粒よりも多くなった。これより、円盤状の結晶粒は2212相であり、板状のそれは2223相であるといえる。

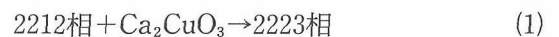
図6.4は研磨面のSEM像である。(a)および(b)はそれぞれ870°Cおよび875°C加熱の試料についての観察結果である。(a)では図6.3(a)に見られた円盤状結晶の断面が観察される。また、局部的に存在する、やや黒いコントラストを示す領域は不純物相によるものである。黒いコントラスト部は空隙部である。(b)ではやや小さい円盤状結晶粒の他に、大きな板状結晶粒の断面も見られる。不純物相は(a)と同じように存在する。

図6.4(c)および(d)は878°C加熱による試料のSEM像である。大きい板状の結晶粒は少なくとも(c)の像内では連続しているように見える。しかし、局部的に(d)のような場所もある。ここでは、不純物相が集中しており、2223相の板状結晶は連続していない。

不純物相は超電導相に較べて暗いコントラストを呈する。(d)において、最も暗い粒(R)はEPMA分析によればCa₂CuO₃である。ただし、Caの約8%がSrで置換されている。粒Sは(Ca_{1-z}, Sr_z)₃Cu₅O_x(z=0.6)で表わされる。ただし、少量のBi(<2%)が含まれている。粒TはCuOであり、粒の周辺が白いコントラストを呈するのが特徴である。

4) TEM

図6.5は850°Cで焼成した試料のTEM像である。領域Aの板状の2212相と領域BのCa₂CuO₃(orthorhombic, a=12.2, b=3.78&c=3.26 Å)相との間の界面には矢印で示した小さなステップが存在する。もし、このステップが矢印の方向に移動するならば、2212相はCa₂CuO₃相を食って成長するであろう。3.3 8)では、2223相は2212相とCa₂CuO₃相との反応、すなわち、



により生成することを提唱したが、本観察の領域のように、該当する2つの相が直接接触している領域では、加熱温度が上昇し(図3.11(a)に従えば860°C以上)、Ca₂CuO₃が溶融しはじめる際にこの反応が生じる可能性は大きいと考えられる。

図6.6は反応が実際に生じた試料(880°C加熱)の観察結果である。図において、左部(A)は2212相であり、一方、右部は2223相(B)である。中央部では格子面の間

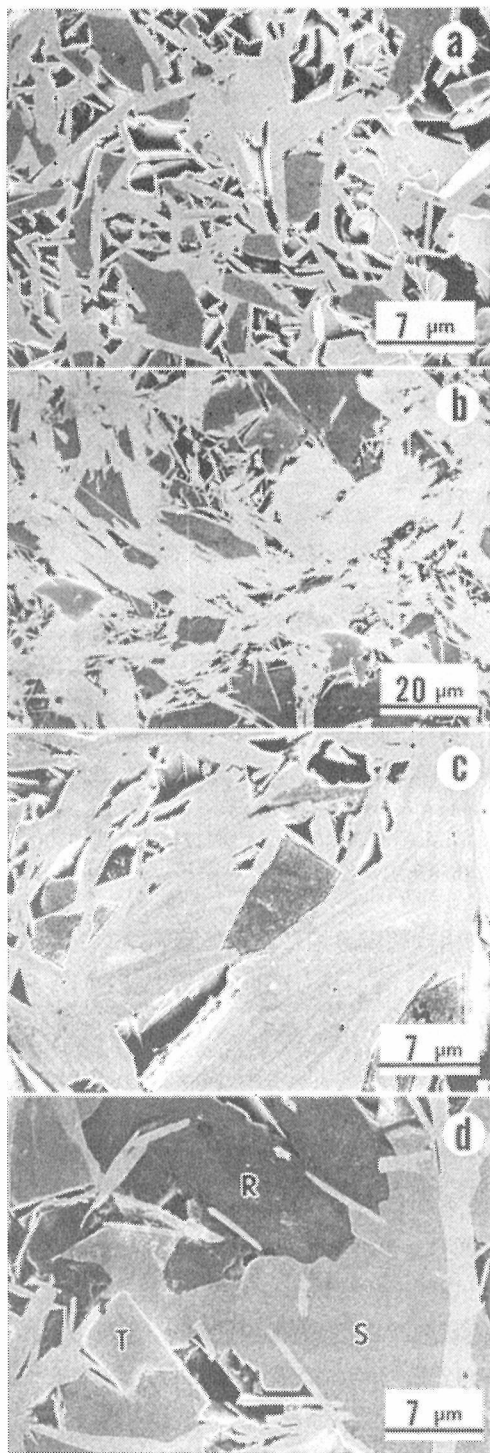


図6.4 Bi系超電導体のSEM像(研磨面)。(a) 870°C, 2212相, (b) 875°C, (c)および(d) 878°C×12hr加熱, 2223相が主体。R: Ca_2CuO_3 , S: $(\text{Ca}_{0.6}, \text{Sr}_{0.4})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$, T: CuO

隔はばらついている。下向き矢印部では格子面は大きく(2223相), 上向き矢印部では小さい(2201相)。この写真により考えられる反応として,



で表わされる不均化反応が挙げられる。すなわち, この場合には不均化反応による2223相の生成が示唆される。しかし, 生じた2201相の格子面の数は2223相のそ

れに較べてかなり小さい。したがって, 反応(2)が起こったとは考えにくい。したがって, 画面には見えないが, おそらく近傍に存在する Ca_2CuO_3 が参画して, 反応(1)により2223相が生じたものと考えるのが妥当であろう。

3.38)において, 2223相はある温度以上では不安定となり, 2212相と中間相に分解することも提唱した。図6.7はこの分解の初期段階にある試料の観察結果である¹⁰⁾。写真中隣り合う2223相の間の粒界に沿って, 薄い非晶質相が生じている。分析電子顕微鏡によればこの非晶質相には多量のCaが含有されている。定量分析はできなかったが, 組成は Ca_2CuO_3 に近い。非晶質相と2223相の界面に存在する小さい粒状の物質は2212相であるかもしれない。その場合には, 反応(1)と逆の過程が生じていることになる。

6.1.4 まとめ

Bi-Sr-Ca-Cu-O系について, 種々の条件下で物質を合成し, 条相の生成温度領域を明らかにした。特に, 2212相, Ca_2CuO_3 相および2223相に関するTEMによる微細構造の観察を通して, 2223相の生成および分解の機構を解明した。

6.2 変調構造

Bi系高温超電導体には変調構造, intergrowth, 双晶などの興味ある微細構造が存在する。この内で最も特徴的なものが変調構造である。本節ではこの変調構造に関する実験および解析結果を述べる。

6.2.1 藤原法による解析¹¹⁾

Bi-Sr-Ca-Cu-O系高温超電導体に対して, 1) 結晶系は多くの場合擬正方晶系である, 2) いわゆる非整数位置に回折点をもたらす不整合型変調構造が生成する。3) 変調波は1方向(b軸)に生じる, ことで知られている^{12,13)}。DeWolfら¹⁴⁾によれば, 回折点は4次元空間ベクトル $h\mathbf{a}^* + (k+m/s)\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ で与えられる。ここで, h, k, l および m は整数であり, s/b^* は周期Sの変調波の波長に相当する。

図6.8は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 結晶の高分解能電子顕微鏡像である。電子ビームの入射方向はa軸に平行である。(020)面は著しく弯曲している。弯曲の程度は格子面毎に異なっているが, b方向に格子面9枚あるいは10枚に相当する周期を持っている。格子面10枚より成る supercell が図中に枠どりされている。c軸に沿って真っ直ぐに見える格子面が矢印を付けられており, 隣り合う矢印の間に弯曲した格子面の数が数字で示されている。

図6.9はc軸に平行な入射ビームにより得られた高分

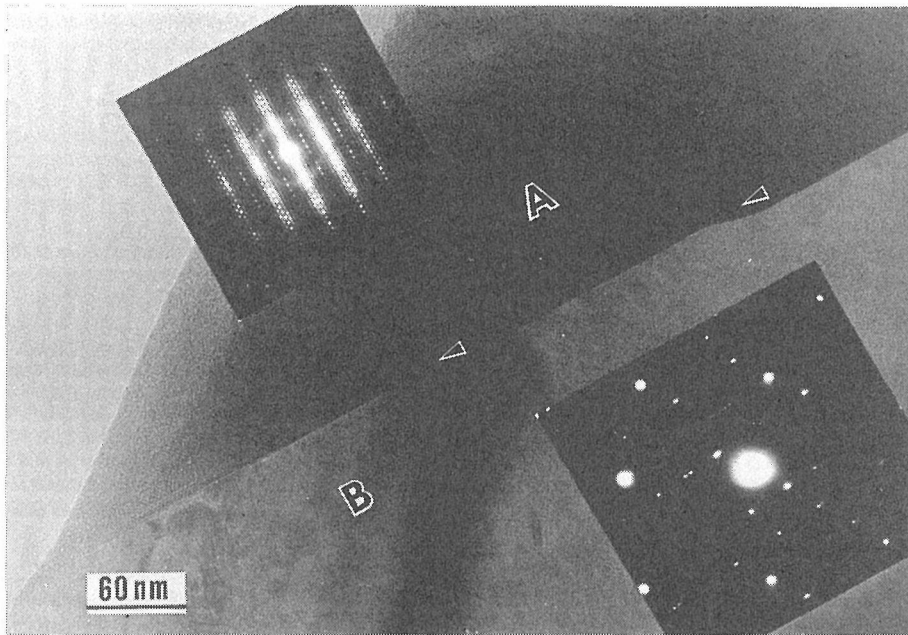


図6.5 Bi系超電導体（850°Cで焼成）のTEM像。

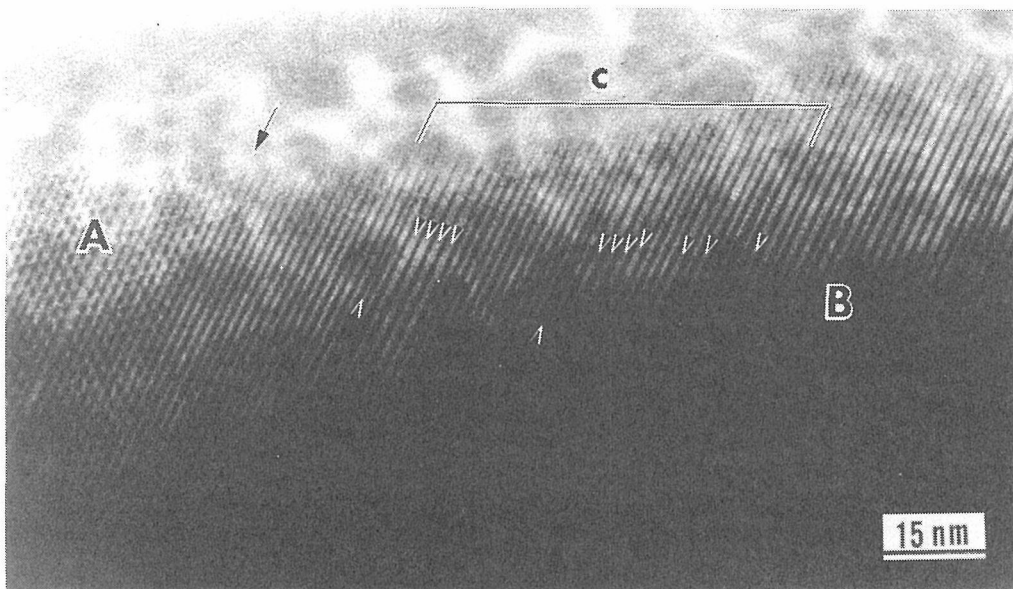


図6.6 Bi系超電導体（880°Cで焼成）のTEM像。A部：2212相，B部：2223相。下向き矢印のところ（2223相）では格子面間隔は広い。一方，上向き矢印のところ（2201相）では狭い。

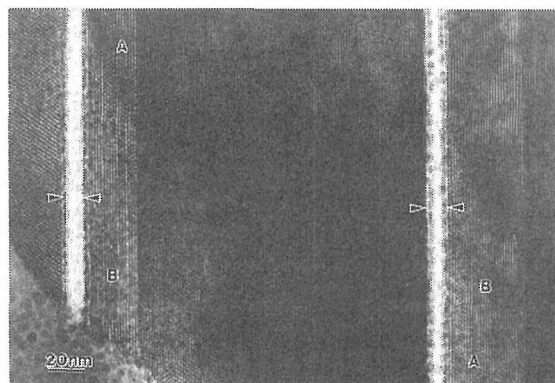


図6.7 隣り合う2223相およびその粒間に生じたCaリッチな非晶質層。

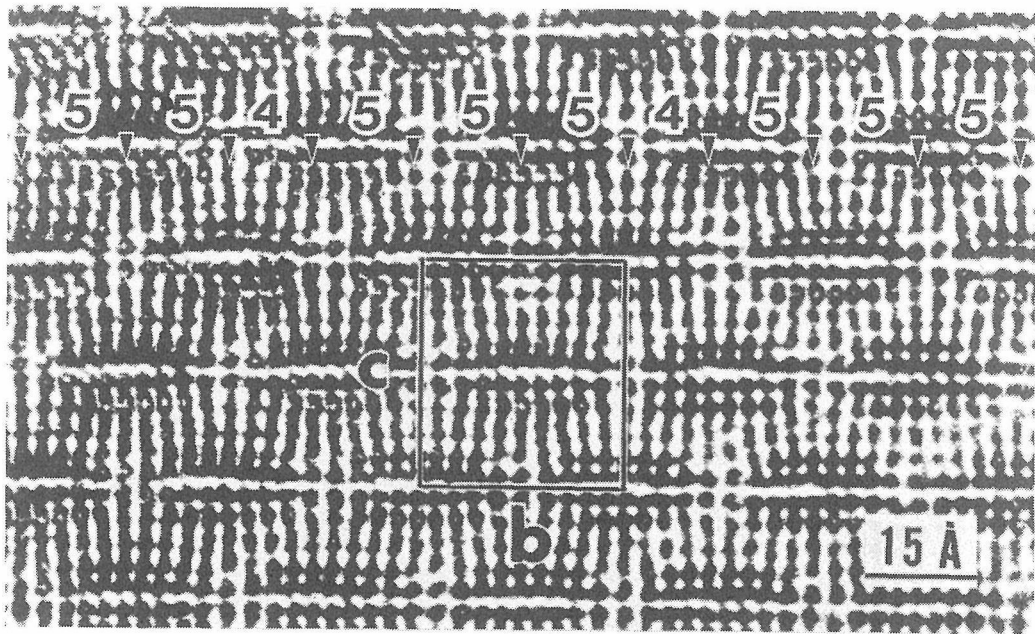


図6.8 2212相の高分解能電子顕微鏡像。電子ビームはa軸に沿って入射している。

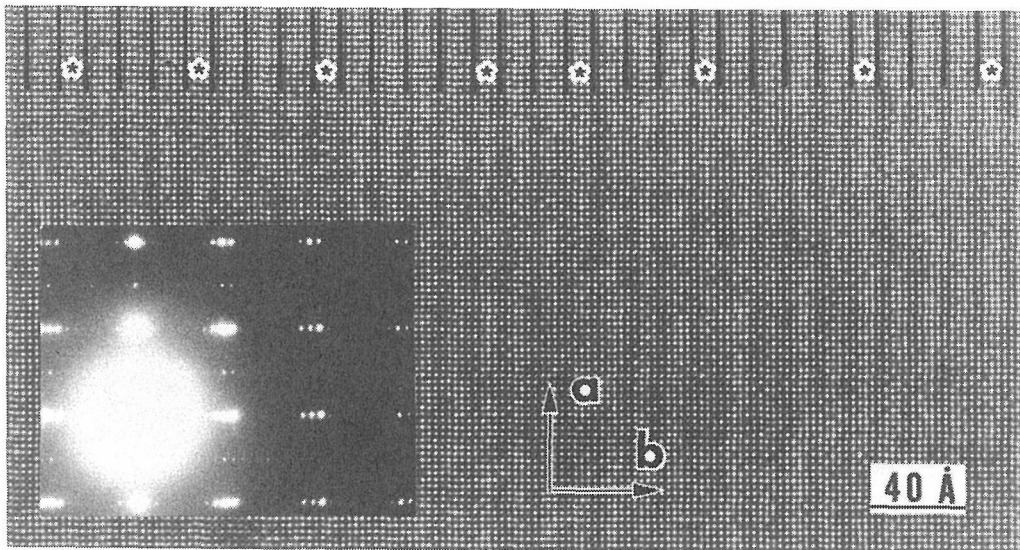


図6.9 2212相の高分解能電子顕微鏡像。電子ビームはc軸に沿って入射している。対応する電子回折像が挿入されている。

解電子顕微鏡像である。この場合、すべての(020)格子縞は真っ直ぐであり、(020)格子縞と直交する。前者の間隔はb方向に僅かに変化し、それに対応して像コントラストも僅かに変わる。この変化の間隔は多くの場合格子面5枚分である（以後この単位を大きいブロックと呼ぶことにする）が、図中線を引いた部分では4枚分（小さいブロック）である。この線の位置は図6.8における矢印の位置に対応すると考えられる。星印は小さいブロックの存在を表し、格子面約20枚毎に生じている。このことはmainな大きなブロックとminorな小さいブロックが約3：1の割合で生じていることを意味する。

図6.9に挿入された回折像から、sの値は4.75と読み

取ることができる。この値に対しては次の連分数表示が与えられる。

$$s = 4.75 = 5 - (1/4)$$

したがって、この表示式は $\langle 5^3 4 \rangle$ となり、上に述べた高分解能電子顕微鏡像の観察結果と一致する。

一般に、回折点の位置関係は位相と大きさが異なるブロックの混合を考えることによって説明することができる¹⁵⁾。この方法により得られる結果は定性的であるが、次に示すように、変調構造の本質を直感的に理解するには有効である。

まず、藤原法により回折像の強度を計算するための構造モデルを考えよう。図6.10(a)は本結晶のsubcell（格子定数： $a_{\text{sub}} = b_{\text{sub}} = 5.4 \text{ \AA}$ & $c = 30.8 \text{ \AA}$ ）のa-b面に

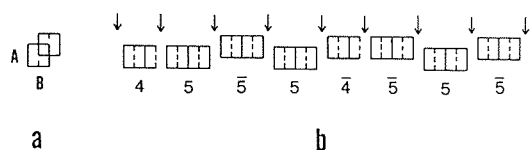


図6.10 変調構造解析のための構造モデル。(a) 2212相の subcell の c 軸方向への投影図。(b) ブロックの配列。

垂直な方向への投影図である。本結晶のもつ対称性から、ベクトル $[(1/2)a_{sub}, (1/2)b_{sub}, 0]$ 分だけ原点からずらすことにより、もう一つの等価な subcell をとることができる。図ではそれらはそれぞれ上と下のレベルに存在することになる。このような観点から、図 6.8 および 6.9 の構造変調に対して、図 6.10(b) のようなモデルを描くことができる。多くの領域でブロックは b 軸方向に 5 枚の (020) 格子面に相当する大きさをもつ。つまり、大きいブロックは 2.5 この subcell を含む。しかし、局所的にブロックは少し小さく、(020) 面 4 枚分に相当する、つまり、2 この subcell を含む。隣り合うブロック間の界面は矢印で示されている。これらの位置は図 6.8 の矢印あるいは図 6.9 の線的位置に対応する。隣り合うブロックの大きさが異なる時、それらは整合性良く結合される。一方、大きさが同じ時は整合性が悪い。この状況はいくつかの合金¹⁵⁾における“anti-phase domain boundary”の場合に似ている。合金の場合の取り扱いに倣って、図 6.9 における下のレベルのブロックを + で、一方、上のレベルのブロックを - で表示するならば、本変調構造の一つの可能な記述法は $\dots 55\bar{4}55\bar{5}54555\bar{4}555\bar{4}5555\bar{4}55\dots$ である。これは “an irregular arrangement with almost uniform mixing” の場合に相当する。

もし下のレベルの subcell の構造因子を F で表すならば、上のレベルのそれは $F \exp \{i\pi(h+k)\}$ である。ここで、格子面の弯曲は無視する。というのは、弯曲は c 軸に沿って両側に生じているからである。h+k が奇数の場合だけ考えればよいのであるから、上のレベルの構造因子は -F である。さらに、簡単のために、背景強度を無視するならば、回折強度 $I(K)$ は次のように与えられる¹⁵⁾。

$$I(k) \propto \left| \sum_{m=0}^{30} \int_0^{M/2} \text{erf}(\eta/\sqrt{2}\sigma M) \sin \frac{(2M+1)\pi\eta}{M} d\eta \right\} \left[\exp \left\{ i\pi \left(k + \frac{2m+1}{2M} \right) (N-1) \right\} \times \frac{\sin N\pi \left(k + \frac{2m+1}{2M} \right)}{\sin \pi \left(k + \frac{2m+1}{2M} \right)} - \exp \left\{ i\pi \left(k - \frac{2m+1}{2M} \right) (N-1) \right\} \times \frac{\sin N\pi \left(k - \frac{2m+1}{2M} \right)}{\sin \pi \left(k - \frac{2m+1}{2M} \right)} \right]^2$$

図 6.11 は $0k0$ 線に沿っての数値計算の結果である。変

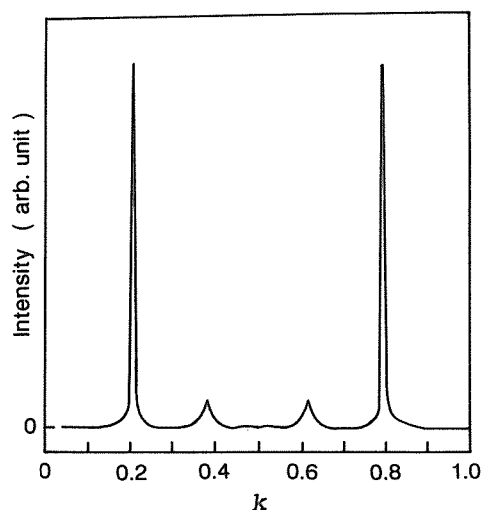


図6.11 変調構造からの電子回折強度の数値計算の結果。

数としては、 $2M=s=4.75$, $N=190$ および $\sigma=0.1$ をとっている。計算結果として回折点の位置は図 6.9 に観察されるものと良く一致する。しかしながら、強度は実際の結果と必ずしも一致しない。その理由として、1) 電子回折において実際には動力的回折効果が著しいが、ここではそれを考慮していない。2) 本結晶にしばしば intergrowth が見られたが、計算では考慮していない。このために、図 6.11 の計算結果は回折強度を定性的に表すものとして受けとられるべきである。

6.2.2 Fe による Cu の置換の影響^{11,16)}

1) 研究目的

3.3 で述べたように、Bi 系超電導体においても CuO_2 面が超電導の発現に重要な役割を果たしている。したがって、Cu を他の元素で置換することは興味ある研究テーマである。Tarascon らによれば¹⁷⁾、Fe による Cu の置換は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_x$ において $y < 0.5$ の範囲で可能であるが、超電導は発現しない。不整合型変調構造の周期は y の値に依存して変化する¹⁸⁾。LePage ら¹⁹⁾ は $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ の合成を、また、Takahashi ら²⁰⁾ は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaFe}_2\text{O}_x$ の合成を報告している。これらはいずれも $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ と同型である。前者は周期 5.0 の整合型変調構造を示した^{19,20)}。Retoux ら²¹⁾ は $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_x$ を合成したが、これは単相で合成することが困難な $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ と同型である。本研究では、Bi-Sr-Ca-Fe-O 系、Bi-Sr-Fe-O 系および Bi-Ca-Fe-O 系の酸化物を広範な組成範囲で合成して、変調構造の周期と合成条件との関係を明らかにすることを試みた。

2) 試料作製

Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 および Fe_2O_3 の高純度 (>99%) 粉末を表 6.1 の仕込み組成で混合し、 950°C で仮焼した。生成物を再び粉末化し、さらに、ペレット (15 mmφ × 2mm) に成型したものを、表 6.1 の温度で焼結

表6.1 Fe を含む Bi 基層状化合物の仕込み組成, 焼結温度 および生成相

nominal composition				sintering temp. (°C)	phase obtained	XRD (Fig. 1)
Bi ₂ O ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃			
4	3	3	4	980	A	
2	2	2	3	1000	A	
2	1	1	1	980	A*	
2	3	-	2	1000	A	
2	4	-	3	1000	A	a
2	2	-	1	1000	A*	
3	3	-	2	950	A*	
3	3	-	4	950	A	
3	3	-	4	1050	B	b
2	-	3	2	1000	C*	c
2	-	4	3	980	C*	
2	-	2	1	980	C*	

*Impurity phases are included in large amount.
 †The heating period is 10 h.

した。最終生成物は黒色を呈したが、いずれも導電性を有しなかった。

XRD によれば、各試料における主相は3種類(A-C相)に分類された。A相はBi-Sr-Ca-Fe-O系およびBi-Sr-Fe-O系において合成される。XRD 図形の1例を図6.12(a)に示す。これより計測される subcell の格子定数はBi-Sr-Fe-O系については $a \approx b = 5.46 \text{ \AA}$ & $c = 31.7 \text{ \AA}$ 、Bi-Sr-Ca-Fe系については $a \approx b = 5.46 \text{ \AA}$ & $c = 31.4 \text{ \AA}$ (いずれも擬正方晶系)である。

表6.1中にa, bおよびcと記した試料についてはSEM-EDXにより化学組成を測定した。その結果は表6.2に示されている。組成の規格化はBiによっており、各元素の測定精度は約5%である。この結果から、A相のsubcellの構造はBi-Sr-Ca-Cu-O系における2212相のそれと本質的に同じであることが分かる。化学式は近似的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ あるいは $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Fe}_2\text{O}_x$ と書くことができる。

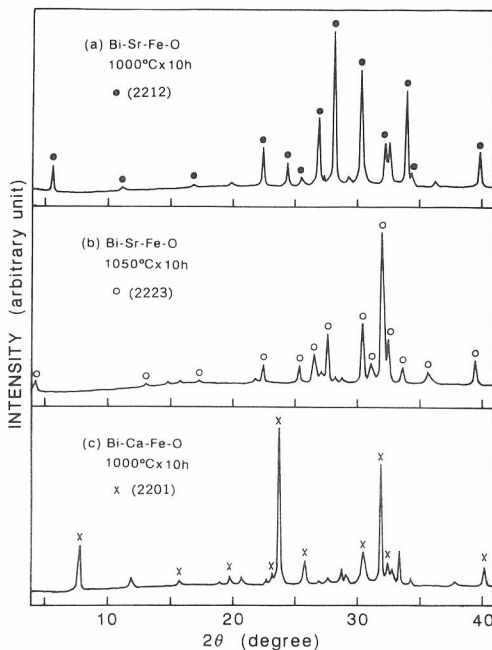


図6.12 3種の相の代表的なXRD図形。

表6.2 SEM-EDXにより分析された各相の化学組成

system	phase	composition
Bi-Sr-Ca-Fe-O	A	$\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5})_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_x$
Bi-Sr-Fe-O	A	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_x$
	B	$\text{Bi}_2\text{BiSr}_{2.4}\text{Fe}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_x$
Bi-Ca-Fe-O	C	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.3}\text{Fe}_{1.3}\text{O}_x$

Bi-Sr-Fe-O系に対しては、上のA相の他にB相(図6.11(b), $a \approx b = 5.58 \text{ \AA}$ & $c = 40.2 \text{ \AA}$)が生じる。化学式は $\text{Bi}_2(\text{Bi}, \text{Sr})_4\text{Fe}_3\text{O}_x$ で近似させることができ、Bi-Sr-Ca-Cu-O系における2223相と本質的に同じ構造を持つと考えられる。Bi-Ca-Fe-O系については、C相($a \approx b = 5.47 \text{ \AA}$ & $c = 22.4 \text{ \AA}$)が $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{FeO}_x$ に近い組成を持って生じる。これはBi-Sr-Ca-Cu-O系における2201相と本質的に同じ構造を持つと考えられる。

3) 実験結果および考察

試料a(表6.1参照)の主相であるA相のb-c面の電子回折像を図6.13(a)に示す。長周期反射点についての計測から、 $s = 4.5$ であることが分かる。すなわち、この場合は整合的な変調構造が生成している、といえる。図6.13(b)は対応するTEM像である。格子面の湾曲から、supercellを図に記入したようにとることができる。

同6.14は同じ試料(A相)のa-b面についての観察結果である。回折像から $s = 4.5$ であることが分かる。

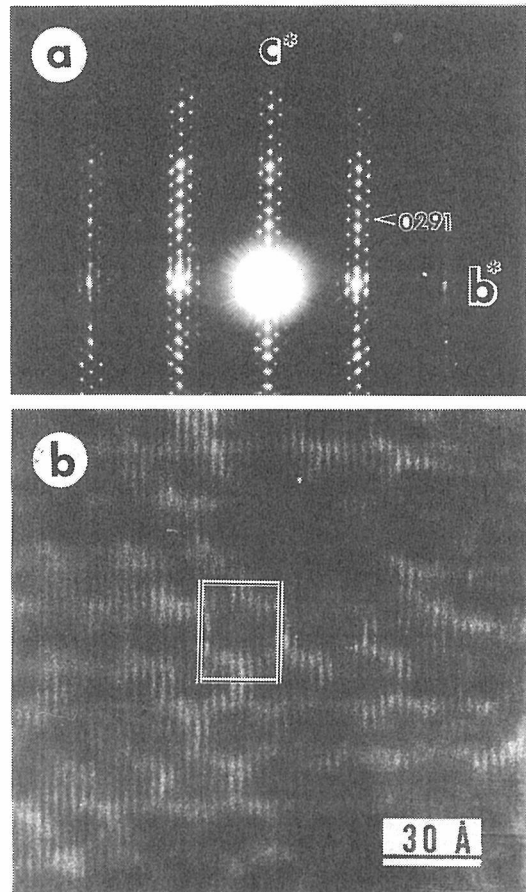


図6.13 (a) A相の電子回折像(b-c面)。(b)対応するTEM像。

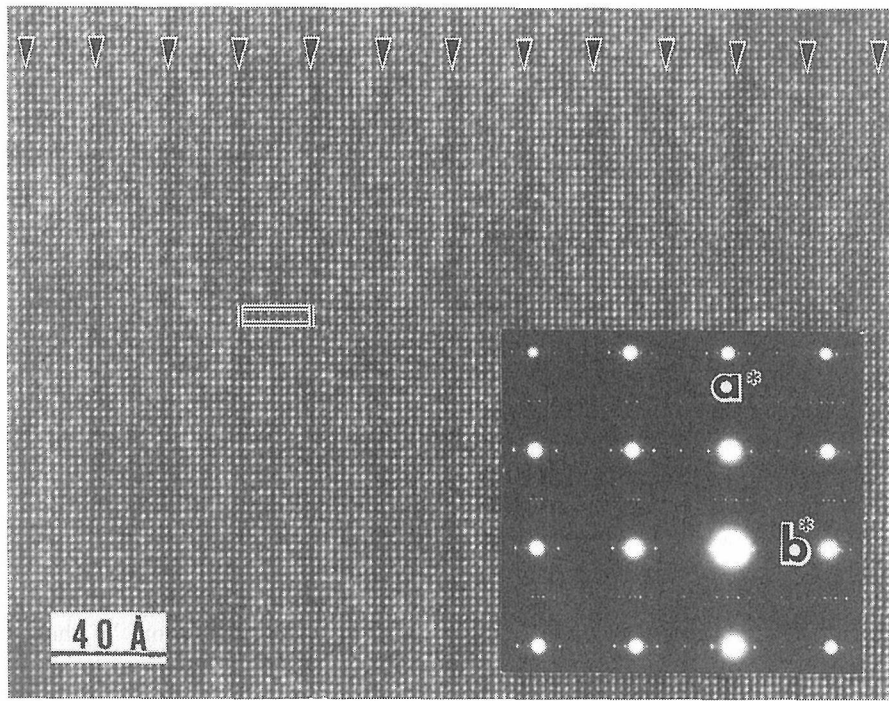


図6.14 A相のTEM像(a-b面)および対応する電子回折像。

TEM像には弱いながらコントラストの変化が見られる。その周期は、矢印で示したように、規則的であり、(020)格子面9こ分に相当する。

図6.15(a)および(b)は、それぞれ、B相(試料b)のa-b面およびb-c面からの回折像である。(b)からは $s=4.5$ と測定される。この値はこの系では必ずしも一定ではない。例えば、(a)から測定される値は $s=4.7$ である。

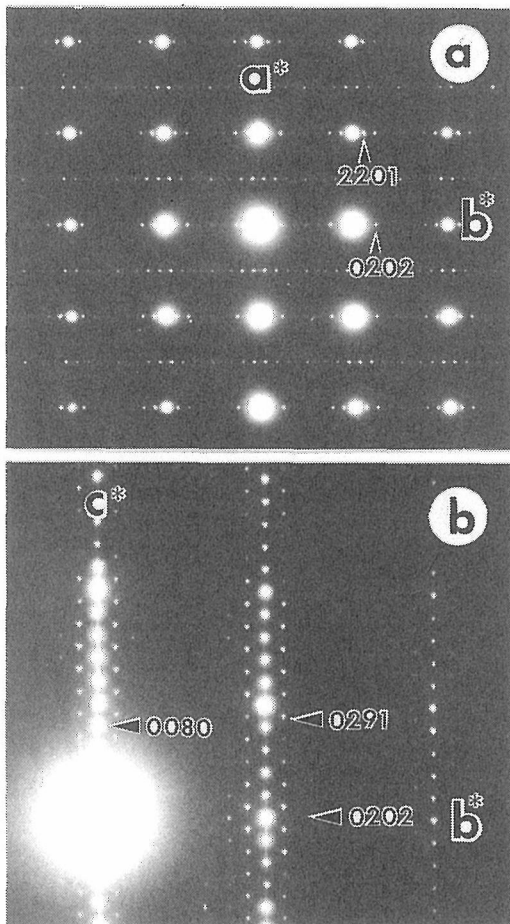


図6.15 (a) B相の電子回折像(a-b面)および(b)同(b-c面)。

図6.16はC相(試料c)のa-b面のTEM像および回折像である。像コントラストの濃淡はb軸に沿って周期的に変わっている。supercellの大きさは(020)格子面7こ分に相当する。これは電子回折像から計測させる $s=3.5$ と一致する。

4) まとめ

Bi-Sr-Ca-Cu-O系におけるCuをFeで置換して合成した試料においては、組成に依存して2201相、2212相および2223相と等価な3種の相が生成した。変調構造は生じたが、多くの場合、整合型である。なお、本

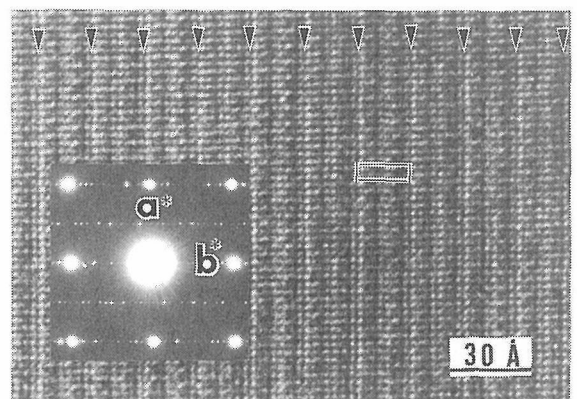


図6.16 C相のTEM像(a-b面)および対応する電子回折像。

試料はいずれも導電性を有しない。

参考文献

- 1) S. Horiuchi, K. Shoda, X. J. Wu, H. Nozaki and M. Tsutsumi: *Physica C* 68(1990) 205.
- 2) S. Horiuchi, K. Shoda, M. Tsutsumi, K. Kosuda and H. Nozaki: *ISIJ Internat.* 29 (1989) 209.
- 3) S. Horiuchi, K. Shoda, X. J. Wu and Y. Matsui: *Advances in Superconductivity II, Proc. ISS '89*, p. 153.
- 4) 堀内繁雄, 正田 薫, 野崎浩司, 松井良夫, 呉 暁京: 素形材 1990年, 3月号, p.25.
- 5) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) L1041.
- 6) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27(1988) L1476.
- 7) L. Ben-dor, H. Dias and I. Felner: *J. Solid State Chem.* 88(1990)183.
- 8) S. Horiuchi, K. Shoda and Y. Matsui: *J. Cer. Soc. Jpn. Internat. Ed.* 97(1989)977.
- 9) S. Y. Lee, K. Kosuda, M. Tsutsumi, T. Mitsuhashi, H. Nozaki, S. Horiuchi, H. Kitaguti, and K. Togano: *J. Cer. Soc. Jpn.* 100(1992)882.
- 10) X. J. Wu, S. Horiuchi, L. Ben-dor and H. Diab: *J. Solid State Chem.* 97(1992)82.
- 11) S. Horiuchi, K. Shoda, X. H. Zhang, M. Ohta and Y. Matsui: *JJAP Series, Lattice Deffects in Ceramics* (1989) p. 137.
- 12) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27(1988)L361 and L372.
- 13) S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka and Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.* 27(1988)L1172.
- 14) P. M. deWolff, T. Junssen and A. Janner: *Acta Crystallogr.* A37(1981)625.
- 15) K. Fujiwara: *J. Phys. Soc. Jpn.* 12(1957)7.
- 16) K. Shoda, M. Tsutsumi, Y. Matsui and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29(1990)L289.
- 17) J. -M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, L. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hegde, W. R. McKinnon: *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4316.
- 18) J. -M. Tarascon, P. F. Miceli, P. Barboux, D. M. Hwang, G. W. Hull, M. Giroud, L. H. Greene, Y. LePage, W. R. McKinnon, E. Tselepis, G. Pleizier, M. Eibschitz, D. A. Neumann and J. J. Rhyne: *Phys. Rev. B* 39(1989) 11587.
- 19) LePage, W. R. McKinnon, J. -M. Tarascon and P. Barboux: *Phys. Rev. B* 40(1989) 6810.
- 20) Y. Takahashi, M. Mori, Y. Ishida and Y. Bando: *J. Cer. Soc. Jpn.* 97(1989)1288.
- 21) J. Ren, D. Jung, M. -H. Whangbo, J. -M. Tarascon, Y. LePage, W. R. McKinnon and C. C. Torardi: *Physica C* 158(1989)501.
- 22) R. Retoux, C. Michel, M. Hervieu, N. Nguyen and B. Raveau: *Solid State Commun.* 69(1989)599.

7. 炭酸イオンを含む超伝導体

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ の構造解析

最近, NTT 基礎研究所の木下と山田¹⁾が発見した Ba-Sr-Cu-C-O 系超伝導体は, 炭素を主成分として含む最初の超伝導体である。以前から木下と共同で $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_6$ の構造と超伝導特性との関係について研究していた筆者は, その新超伝導体の構造を中性子回折により解析するよう彼から依頼され, 第13研究グループの松井良夫主任研究官の助けを借りてこの物質の構造とホールドープの機構を明らかにした。

7.1 構造モデルの構築

当初, 彼らはこの化合物の粉末 X 線回折ピークを $a \approx 2a_p$ の立方格子で指数づけしていた。しかし電子回折パターン (図7.1) から, この化合物は正方晶系, 空間

群 P4bm, P4b2あるいは P4/mbm に属し, 格子定数は $a \approx 0.556 \text{ nm}$, $c \approx 0.786 \text{ nm}$ であることが明らかになった²⁾。つまり, 回折ピークの重なりがあまりにも顕著なため, あたかも立方晶でうまく指数づけできたかのように見えていたのである。

高分解能透過型電顕 (HRTEM) により結晶構造像を撮影したところ, ペロブスカイト型化合物 ABO_3 (A: 12配位金属, B: 6配位金属) の A サイトにアルカリ土類金属 M を置き, c 軸に沿って Cu と C を交互に B サイトに並べたような原子配置が観察された (図7.2)。すなわち, c の値がほぼ $2a_p$ に等しいのは, Cu と C の規則配列に起因していることになる。

7.2 構造パラメータの精密化

次に, 電顕で得られた情報に基づき TOF 中性子回折データのリートベルト解析により構造パラメータを精密化した結果, この超伝導体は一般式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ で表わされる固溶体の一メンバー ($x=4/9$, $y=1/9$, $z=0.10$) であることが判明した²⁾。以後, アルカリ土類金属を M, 本超伝導体を MCCO と略すものと約束する。図7.3に観測強度 (+マーク), 計算強度 (実線), 観測強度-計算強度 (下の曲線) をプロットした。短い縦棒はブラッグピーク的位置を示す。格子定数は $a=0.556385(18) \text{ nm}$, $c=0.78563(4) \text{ nm}$ であった。

上記の化学式に暗示しているように, この超伝導体の構造は非常に乱れている。そこで格子定数と空間群は異なるが, ほぼ同様の構造をもつ化学量論組成の化合物 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ ($x=1$, $y=0$, $z=0$)¹³⁾ の構造模型を図7.4に示した。この化合物は, 無限層構造 (図7.5) を有する酸化物 MCuO_2 ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)¹⁴⁾ から CuO_2 シートを一つおきに抜き取り, 以前 Cu 原子がいた位置に C 原子が来るように CO_3^{2-} イオンを並べ, M サイトに Sr^{2+} イオンだけを置いたものにほかならない。 CuO_2 シートの最小構成要素 CuO_2 は -2 の陰電荷を帯びているから, 0.786 nm おきに残された CuO_2 シート上の Cu の酸化状態を変えることなく, CO_3^{2-} イオンと 1:1 の比で置換できる。さらに $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ における Sr の 5/9 を Ba で置換し, 1/9 の CO_3 基を $\text{Cu}_y\text{O}_{2y+z}$ に相当する原子グループで置換すれば, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ の構造ができあがる (図7.6)。

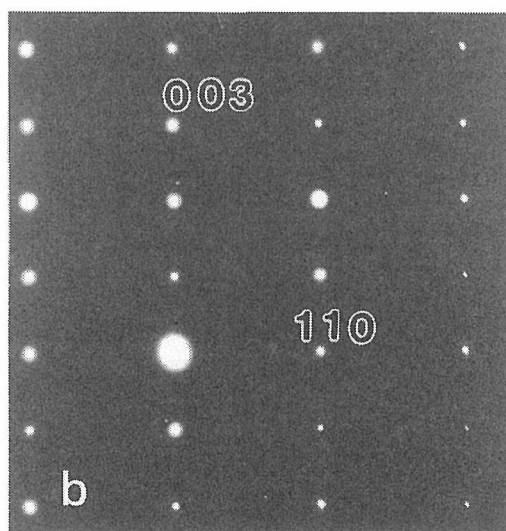
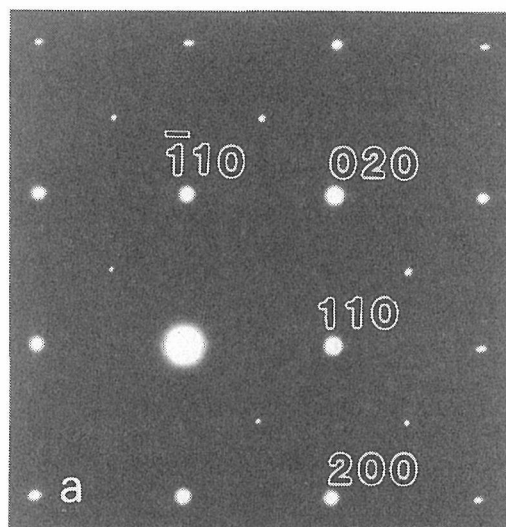


図7.1 (a) hk0および(b) hhl の電子回折パターン。

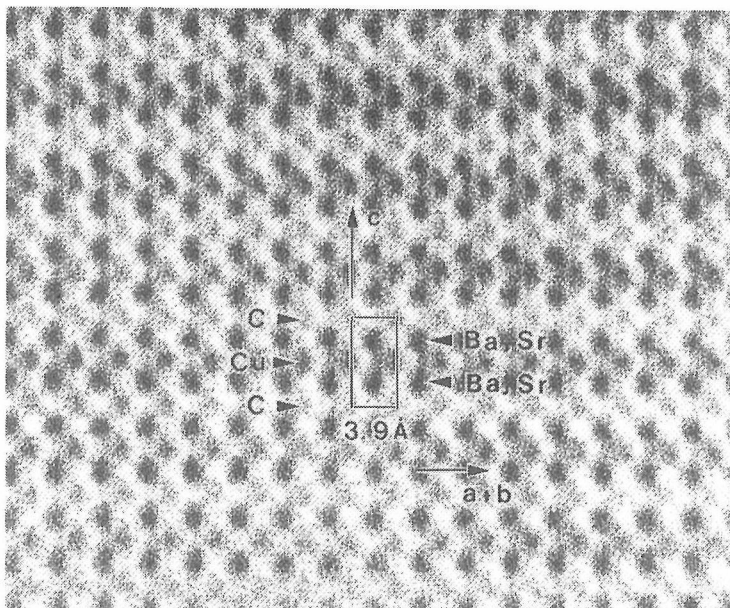


図7.2 [110] 方向に沿って投影した HRTEM イメージ。

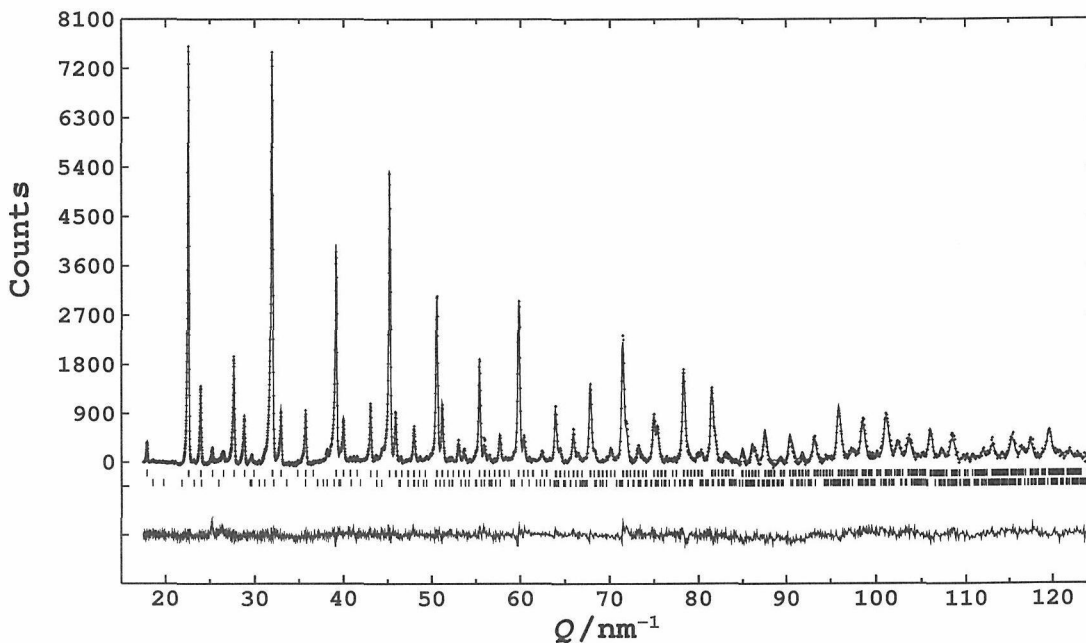


図7.3 MCCO のリートベルト解析結果。横軸 $Q (=2\pi/d)$ は散乱ベクトルの絶対値。バックグラウンドは差し引いてある。

$M_2Cu_{1+y}O_{2+2y+z}(CO_3)_{1-y}$ 中の CO_3 基に属する三つの O 原子のうち、二つは CuO_2 シート ($z=1/2$ 面) 上の Cu (1) 原子に対する頂点位置を占め、一つは M^{2+} イオンにだけ配位する。Cu (1) と CO_3 基の O 原子との距離は 0.260 と 0.306 nm であって、片方の O 原子が Cu (1) から遠く離れている。したがって、この O 原子は Cu (1) の第一配位圏外に位置しているとみなすほうが妥当であろう。いずれにしても、 $M_2Cu_{1+y}O_{2+2y+z}(CO_3)_{1-y}$ 中の頂点酸素は実質的に CO_3^{2-} イオンに所属しており (C-O 結合距離: 約 0.13 nm), Cu (1) イオンと頂点酸素とは主として静電引力により結びついているにす

ぎない。

$M_2Cu_{1+y}O_{2+2y+z}(CO_3)_{1-y}$ の構造は、 CuO_2 二次元シートと電荷槽 $M_2Cu_yO_{2y+z}(CO_3)_{1-y}$ からなっている。 $Sr_2CuO_2CO_3$ における Cu の酸化状態は +2 である。サイズの大きい Ba^{2+} イオンによる Sr^{2+} イオンの置換は、電荷槽における異常な格子欠陥——過剰 Cu (2) とそれに配位した O (5) と O (6)——の発生、ひいては CuO_2 シートへのホールのドーピングをもたらす。O (5) は Cu (2) : O (5) = 1 : 2 の物質質量比で、 $Ba_2YCu_3O_{7-z}$ (BYCO) 中の頂点酸素に相当する位置⁴⁾に入りこむ。一方、O (6) は正方晶 BYCO における $z=0$ 面上の部分的に占有さ

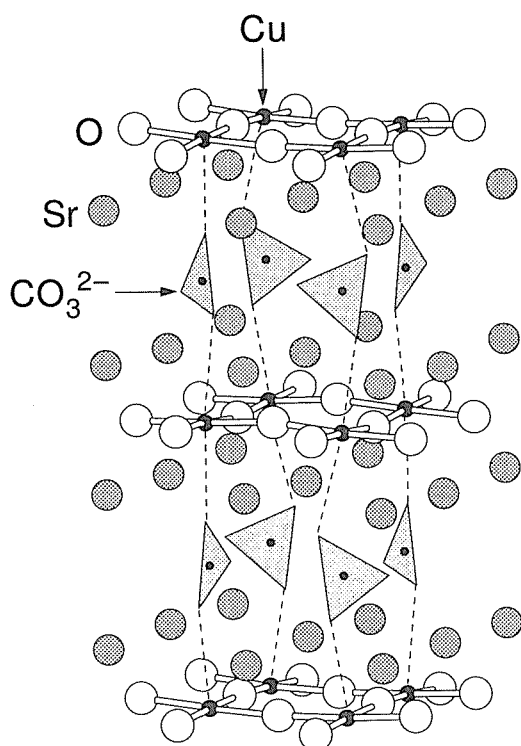


図7.4 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ の結晶構造。点線は Cu^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンに属するO原子（頂点酸素に相当）との間の弱いCu-O結合を示す。

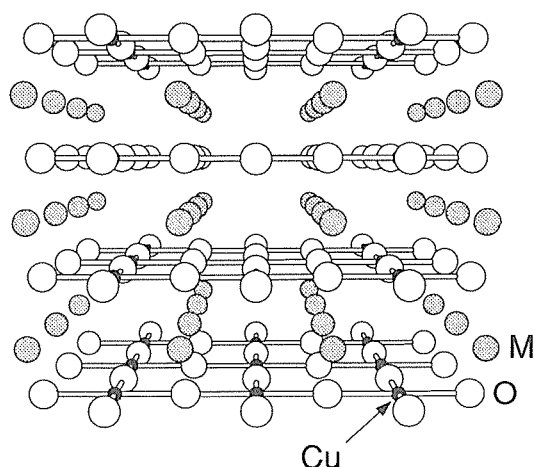


図7.5 無限層化合物 M_2CuO_2 (M: アルカリ土類金属)の結晶構造。一つのM原子に対してだけ、8本のM-O結合を示した。

れたOサイトに相当する位置を占める。 T_c をできるだけ高くするには、BYCOの場合と同様に、O(6)サイトに酸素を十分詰め込んでやらなければならない。このような格子欠陥の導入は、従来の超伝導体でよく観察されていた金属イオンの同形置換や格子間位置へのO原子の侵入⁴⁾⁵⁾に比べ、はるかに複雑なホール注入方法である。ペロブスカイト関連化合物 $\text{Ba}_4\text{YCu}_{2.27}\text{O}_{7.08}(\text{CO}_3)_{0.53}$ でも、 CO_3 基中のC原子とCu原子が同一Bサイトを同様に共有することが知られている⁶⁾。

表7.1に固溶体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ に

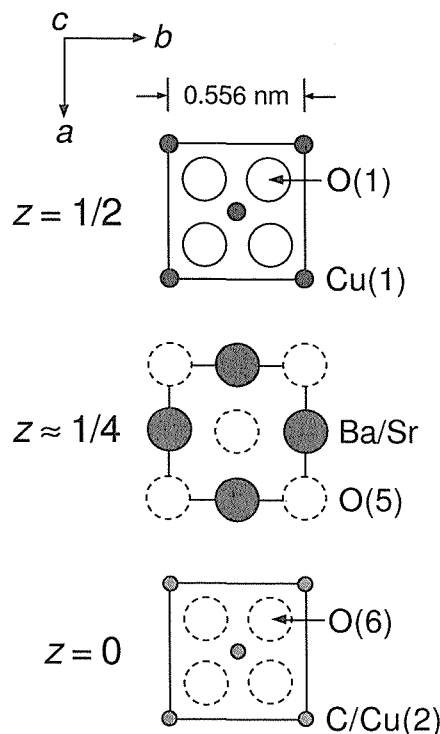


図7.6 $\text{M}_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ (M=Ba, Sr)の正方単位胞をc軸に垂直に切った三つの断面。破線の円は部分的に占有されたOサイトを表わす。 CO_3^{2-} イオンを部分的に置換しているのはCu(2), O(5)およびO(6)である。便宜上、 CO_3^{2-} 基に属するO原子は省いた。

所属する三つの化合物^{2,6,7)}の空間群、格子定数aとc、ペロブスカイト型化合物に対応したサブセルの格子定数 a_r と c_r (r : reduced cell)をまとめた。これらの化合物が厳密には同形でなく、互いに異なる空間群に属し、まったく違う大きさの単位胞からなっていることは興味深い。上記の格子欠陥の発生は、 $x=1$ の組成ではきわめて困難となる。 Ba^{2+} イオンによる Sr^{2+} イオンの部分的置換はとくに格子定数cの増加をもたらし、過剰Cu(2)原子と頂点酸素O(5)の導入、ひいては CuO_2 シートへのホールの注入を可能にすることが表7.1から読みとれる。

木下と山田¹⁾によるBa-Sr-Cu-C-O系超伝導体の発見は、炭酸イオンを含む超伝導体の探索を大幅に加速させた。その後、一連の炭酸塩超伝導体が次々に発見され⁸⁾、さらにホウ酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンを含有する超伝導体まで出現するに至った。これらの新超伝導体の発見により、超伝導Cu酸化物の結晶化学はそのテリトリーを大幅に拡大したといつてよい。本研究はその契機をつくった構造解析として高く評価できる。

CuO_2 シートのキャリアー濃度は、2枚の CuO_2 シートにはさまれた電荷槽中のイオンの酸化数と配置により定まる。 T_c を最も大きく左右するのはキャリアー濃

表7.1 固溶体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ に属する三つの化合物の空間群と格子定数

	化学組成 (x, y, z)		
	1, 0, 0	0.5, 0, 0.22	4/9, 1/9, 0.10
空間群	I4	P4/mbm	P4bm, P4b2 or P4/mbm
a	0.7805nm $\approx 2a_p$	0.5590nm $\approx \sqrt{2}a_p$	0.5564nm $\approx \sqrt{2}a_p$
b	1.4993nm $\approx 4a_p$	0.7715nm $\approx 2a_p$	0.7856nm $\approx 2a_p$
a_r	0.3902nm	0.3953nm	0.3934nm
c_r	0.3748nm	0.3858nm	0.3928nm
文献	3	7	2

度であり、そのほかの諸要素(Cu-O結合距離, CuO_2 シートの変形, 金属サイトの同形置換など)は T_c を微調整する役割を受けもつ。電荷槽中に存在するオキソ酸イオンは、その電荷を通じて CuO_2 シートのキャリア濃度に影響を与えるという点において、酸化物イオンと本質的に同じであり、とくに超伝導を抑制する作用をもつわけではない。一連のオキソ酸イオンを含む超伝導体は物理の立場からみて重要であるとはとうてい言えないが、このような認識を具体的に証拠立てた意義は大きい。

参考文献

- 1) K. Kinoshita and T. Yamada: Nature 357, 313 (1992).
- 2) F. Izumi, K. Kinoshita, Y. Matsui, K. Yanagisawa, T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Yamada and H. Asano, Physica C 196, 227 (1992).
- 3) Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi and T. Hirai, Physica C 191, 434 (1992).
- 4) J. D. Jorgensen: Phys. Today 44(6), 34 (1991).
- 5) 泉 富士夫, 現代化学 1991年5月号, 12.
- 6) C. Greaves and P. R. Slater: Physica C 175, 172 (1991).
- 7) C. Chailout, Q. Huang, R. J. Cava, J. Chenavas, A. Santoro, P. Bordet, J. L. Hodeau, J. J. Krajewski, J. P. Levy, M. Marezio and W. F. Peck, Jr., Physica C 195, 335 (1992).
- 8) 泉 富士夫, 化学工業 44, 15 (1993).

8. Te 薄膜の表面物性

8.1 はじめに

半導体表面酸化物層に吸着した原子・分子は、その表面や表面酸化物層と半導体の界面の電子状態に影響し、表面電気伝導度の変化を引き起こす。この現象はガスセンサ等に利用され、すでに実用段階にきているが、その機構については、いまだに解明されていない問題が多く残されている。Te は真性半導体であり酸化物層 (TeO₂) と急峻な界面を形成するため、この現象の調査に適していると考えられる。ここでは吸着分子を H₂O とした場合の TeO₂/Te 膜の電気伝導度測定から得られた結果について議論する。

8.2 関連事項

8.2.1 バンドの湾曲と表面伝導度

一般に、半導体の表面・界面では、そこから内部に向かって 1~100nm の領域でバンドが湾曲している。湾曲の向きやその大きさは表面や界面の状態によって変化する。図8.1(a)のようにバンドが表面に向かって上側に湾曲するとき ($V_s > 0$) には、表面領域 (バンドが湾曲している領域であり、表面ポテンシャル V_s とデバイ長 L_D で特徴づけられる) の伝導帯に存在する電子の濃度はバルクの伝導帯の電子の濃度よりも低くなる。逆に価電子帯に存在するホール濃度は表面領域の方がバルク中よりも高くなっている。図8.1(b)にはバンドが下側に湾曲している ($V_s < 0$) 様子を示した。この場合には上側に湾曲しているときとは逆に、バルク中に

比べて、表面領域の電子の濃度が高く、ホールの濃度は低くなる。このように表面領域では電子・ホールの増減が起きているためにバルクとは違った伝導度—表面伝導度—を示す。Te のような真性半導体の場合、バルク中の電子・ホールの濃度 n_i 、比誘電率 k を用いると、バンドの湾曲によって増加した電子・ホールの量 $\Delta N, \Delta P$ は

$$\Delta N = \int (N - n_i) dz = 2n_i L_D [\exp(-qV_s/2kT) - 1] \quad (8.1)$$

$$\Delta P = \int (P - n_i) dz = 2n_i L_D [\exp(qV_s/2kT) - 1] \quad (8.2)$$

$$(L_D \equiv \sqrt{\kappa \epsilon_0 kT / 2n_i q})$$

となる。また、それぞれの移動度を μ_n, μ_p とすれば、表面伝導度 G は

$$G = q(\mu_n \Delta N + \mu_p \Delta P) \quad (8.3)$$

で表すことができるので、式(8.1)、式(8.2)を式(8.3)に代入して次式を得る。

$$G = 2qn_i L_D [\mu_n \{ \exp(-qV_s/2kT) - 1 \} + \mu_p \{ \exp(qV_s/2kT) - 1 \}] \quad (8.4)$$

上式を用いて、表面伝導度 G の変化を表面ポテンシャル V_s の変化で表すことができる。

8.2.2 緩和効果と2種類の表面準位¹⁻⁴⁾

deMars らは n 型ゲルマニウムの表面をいろいろな雰囲気にとらしながら、表面伝導 G の電圧依存性を調べ、時間効果があることを見いだした。それは、雰囲気

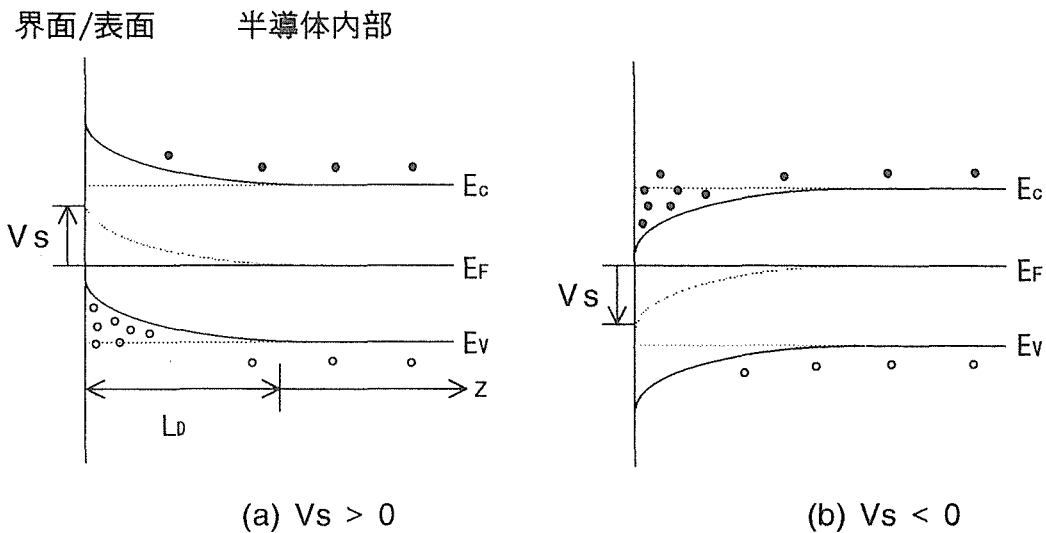


図8.1 表面ポテンシャルとデバイ長

条件にもよるが一般に電圧を変えたときにGの変化はゆっくりと変化を示し、数秒から数分間かかって定常状態に達する、というものであった。

また、Statz らも同様のことを観測した。n型ゲルマニウムの表面伝導Gを測定しながら、バイアス電圧を V_1 から V_2 に上げると、図8.2(a)に示すようにGは一度下がるが、それから少しずつ増加してある値に戻って落ち着く。電圧を下げた時にも同様なことが起こる(図8.2(b))。

deMars はこのことを説明するために、2種類の表面準位をもつモデルを提案した。半導体の表面は一般に酸化層で被われており、この酸化層の表面には外部の雰囲気の影響によって生ずる表面準位が存在し、その酸化層と半導体との境の表面には、これとは別の種類の表面準位が存在するというモデルである。この考えを導入することによって、比較的簡単に緩和効果を説明できる。この詳細は8.4.5で述べる。

8.3 実験方法

あらかじめ電極として金を蒸着したガラス基板上に、Teを抵抗加熱によって真空蒸着し半導体層を作製し

た。蒸着速度は約6nm/min, 蒸着時の真空度は 1.0×10^{-6} Torr 以下であった。さらに TeO_2 を同様の条件でTe膜の上に30nm蒸着し測定用試料とした。図8.3に試料の形状を示す。 H_2O の吸着・脱離による試料の電気抵抗変化測定は、試料をAr雰囲気の実験槽に入れ、水蒸気(約23Torr)を一定時間混入して行った。図8.4にその様子を示す。

8.4 結果および考察

8.4.1 実験結果

図8.5に各温度で得られた表面電気伝導度変化の測定結果を示す。Ar 雰囲気から $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ の雰囲気に変化させる直前を原点とした。このように原点をとることによって膜全体の伝導度の変化を表面伝導度の変化に置き換えることが出来る。また以降の説明のために、 $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気に変化させる直前までを時間帯I, $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気になっている150分間を時間帯II, 再びAr 雰囲気に戻した後を時間帯IIIとした。

表面伝導度の変化は、いずれの温度においても同様な傾向を示している。水蒸気混入後は速やかに伝導度が減少し、その後伝導度の回復が比較的ゆっくりと起

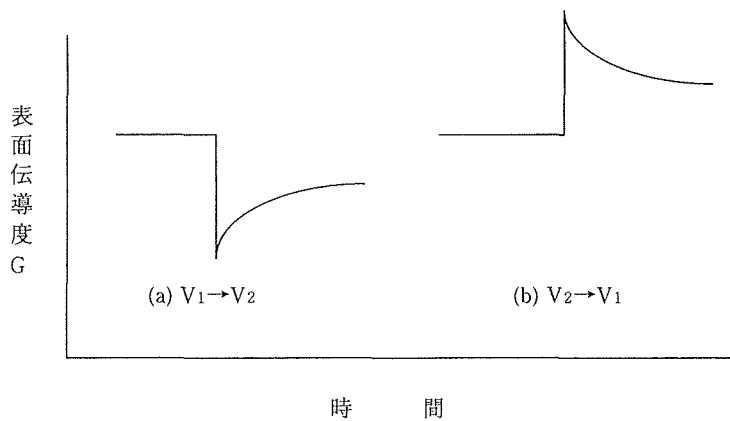


図8.2 Statz らの実験結果 ($V_1 > V_2$)

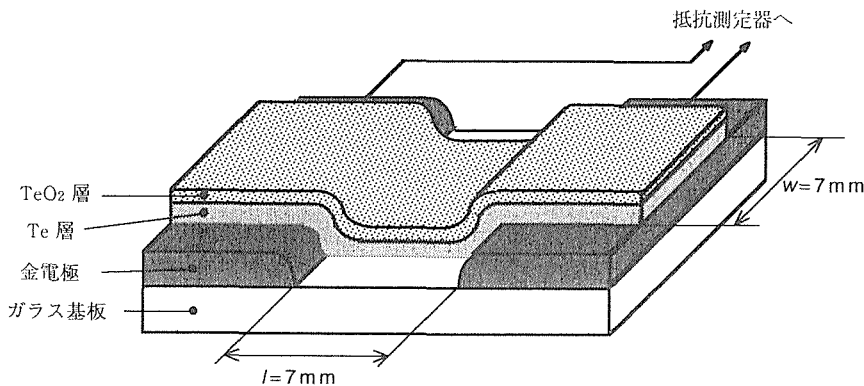


図8.3 TeO_2/Te 試料の形状

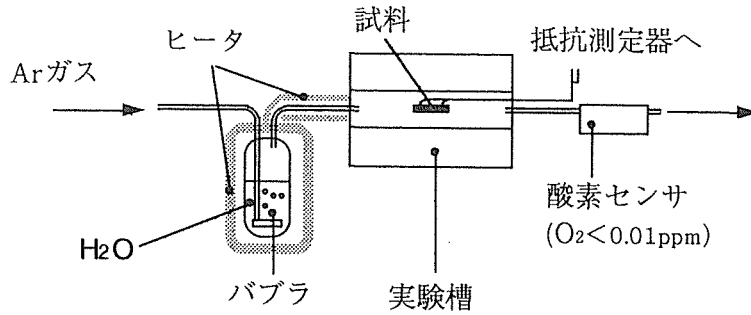


図8.4 実験装置概略図

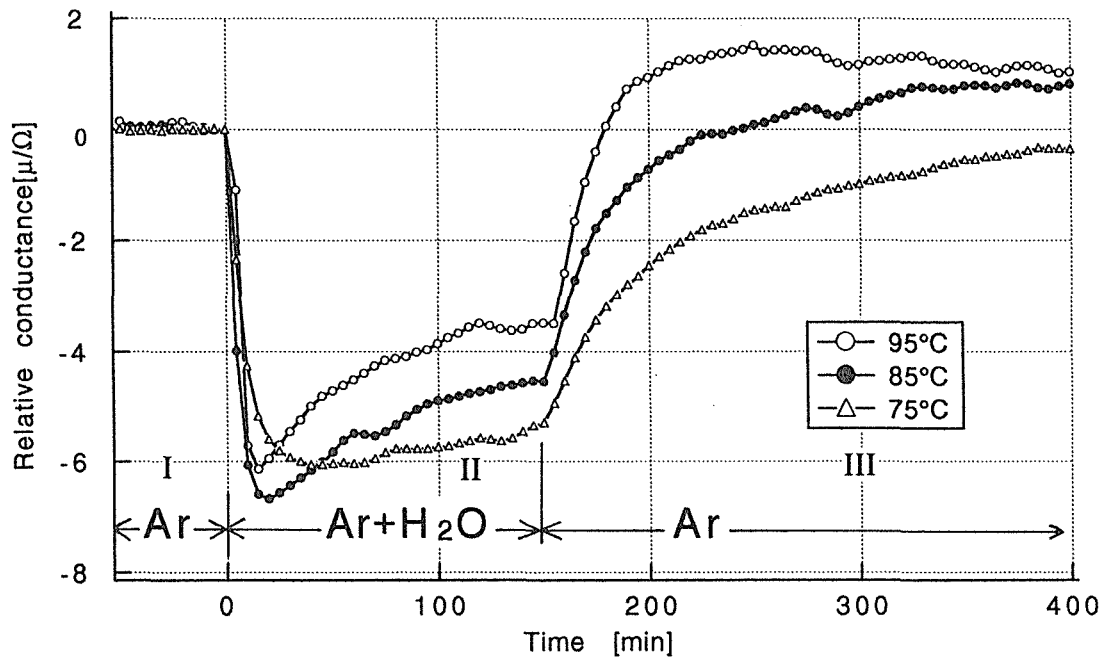


図8.5 H₂O 吸着・脱離による電気伝導度の変化

こっている。再び Ar 雰囲気に戻すと伝導度が増加し、最初（時間帯 I）の伝導度よりも大きくなってから、次第に減少していく。この一連の変化は8.2.2で挙げた deMars や Statz の実験結果と同じ傾向を持っている。また時間帯IIIにおける表面伝導度の変化は、緩和効果の成分を除けば H₂O の脱離による変化であり、H₂O の吸着状態に関する情報を含んでいる。

8.4.2 H₂O の吸着状態

さて、水分子の吸着量が単位面積当り A であるとき、その脱離の速度は、

$$-dA/dt = kA \quad (8.5)$$

と考えられる。ここで k は脱離速度定数である。式(8.5)を t=0 において A=A₀ の条件で解くと

$$A = A_0 \exp(-kt) \quad (8.6)$$

となる。吸着した水分子が影響して表面伝導度を減少させているとすれば、その減少量と水分子の吸着量は

比例することになるので、式(8.6)中の吸着量 A, A₀ をコンダクタンス G, G₀ と置き換えて、

$$G = G_0 \exp(-kt) \quad (8.7)$$

としても差し支えない。式(8.7)を各温度の測定結果にあわせ脱離速度定数 k を求めると図8.6のようになる。図中の実線の傾きから求めた脱離の活性化エネルギーは約32kJ/mol (7.7kcal/mol) である。一方、一般的な水素結合のエネルギーは15~40kJ/mol, H₂O の液化熱は約41kJ/mol である。このことは、H₂O 分子が水素結合で吸着しており、表面原子と電子の授受を行うような強い化学結合を形成してはいないことを意味していると考えられる。

8.4.3 表面ポテンシャルと表面伝導度の変化

式(8.4)の移動度に Te のバルク値 ($\mu_n = 1100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_p = 560 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を用いることが出来る」とすると、表面ポテンシャル V_s と表面伝導度 G の関係は図8.7に示

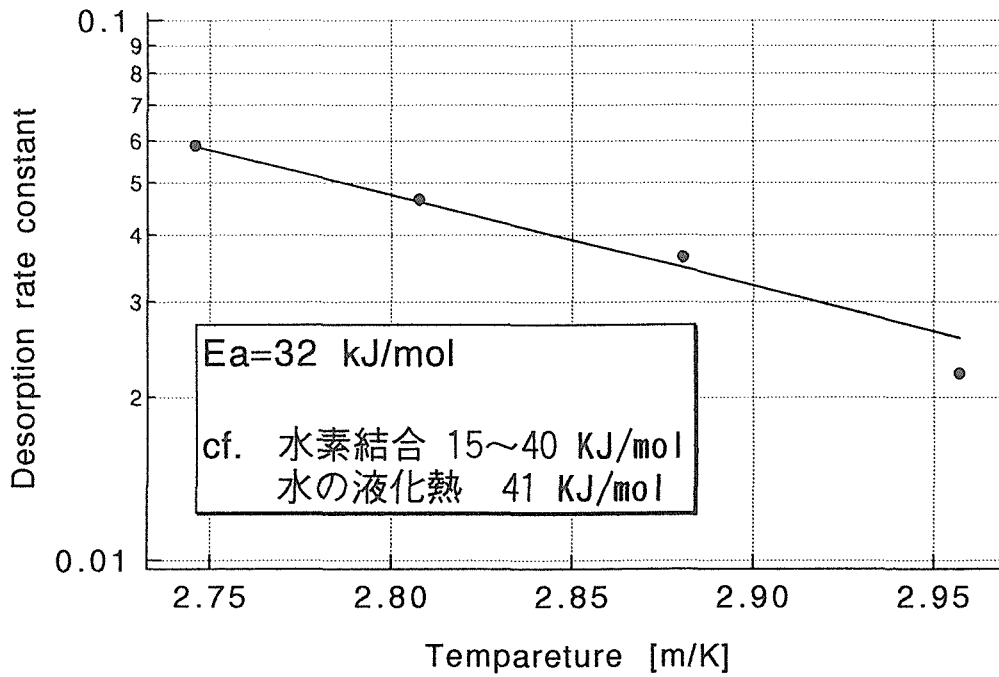


図8.6 H₂O 脱離速度定数の Arrhenius プロット

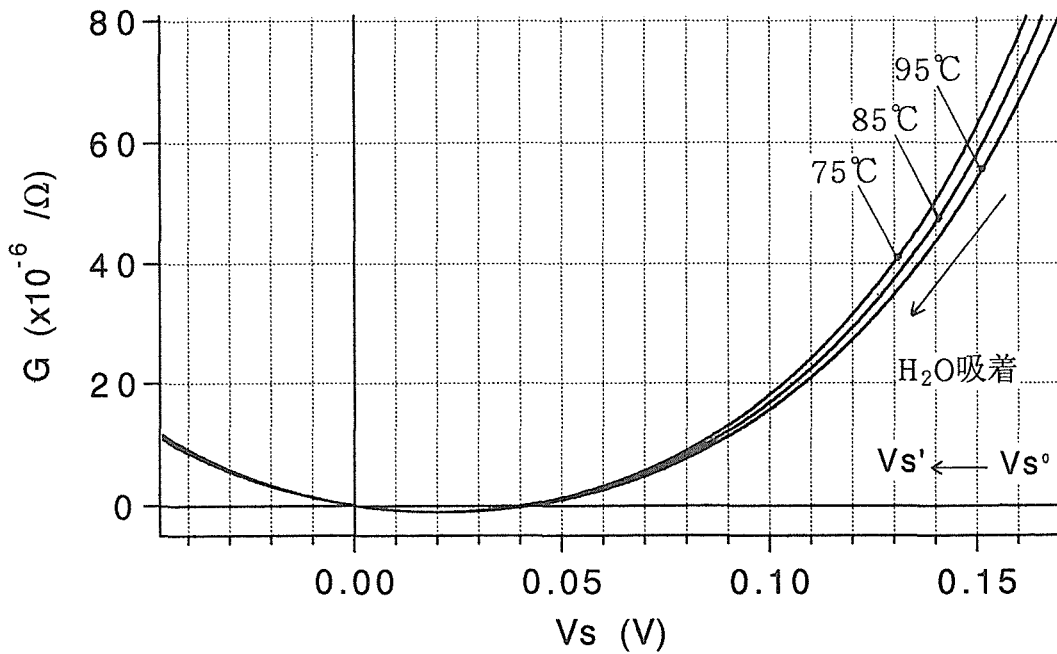


図8.7 G と V_s の関係

すようになる。ここで注意しなければならないことは、表面ポテンシャルの増減と表面伝導度の増減は必ずしも一致していないことである。Te は欠陥や不純物の導入により、p 型の半導体になることが知られている。界面に形成される電子準位 E_a はアクセプタ型で価電子帯上 0.001eV 付近にあり、フェルミ準位がここに一致すると考えれば、時間帯 I における表面ポテンシャルの値 V_s⁰ は、Te のバンドギャップ E_g = 0.33eV を用いて、V_s⁰ ≃ E_g/2 - 0.001 = 0.164eV となる。⁹⁾ また一般に H₂

O 分子は吸着して V_s を下げる事が知られている。²⁾ 従って H₂O 吸着直後には表面ポテンシャルは図 8.7 に示すように V_s⁰ から V_s['] へ下がり、同時に表面伝導度 G も減少すると考えられる。

8.4.4 従来の解釈との相違

H₂O 分子が表面ポテンシャルを減少させる原因として、従来は次のような解釈がなされていた。H₂O は Donor 型で吸着し酸化物層の水蒸気雰囲気側（表面）は正に

帯電する。電荷中性の要求から酸化物層の半導体側(界面)に負電荷が速やかに集積し V_s は下がる。この様子を図8.8に示す。しかし、このような H_2O 分子のイオン化による解釈は、今回のこの系で成り立つとは考えにくい。8.3.2で述べたとおり、表面伝導度に影響を与える H_2O 分子は水素結合で表面に吸着しており、表面原子と電子の授受を行ってイオン化するとは考えにくいからである。そこで表面ポテンシャルを減少させる

原因として H_2O 分子のもつ電気双極子を考える。吸着の方向によって双極子がつくりだすポテンシャルは変化するが、吸着により表面ポテンシャルが減少することから、 H_2O 分子は図8.9(b)に示すような吸着をしていると考えられる。このようなモデルで、単分子の H_2O が表面垂直内部方向につくりだすポテンシャル V_{dipole} を計算し、その様子を図8.10に示した。実験に用いた膜の TeO_2/Te 界面は表面から30nm 付近であるので、

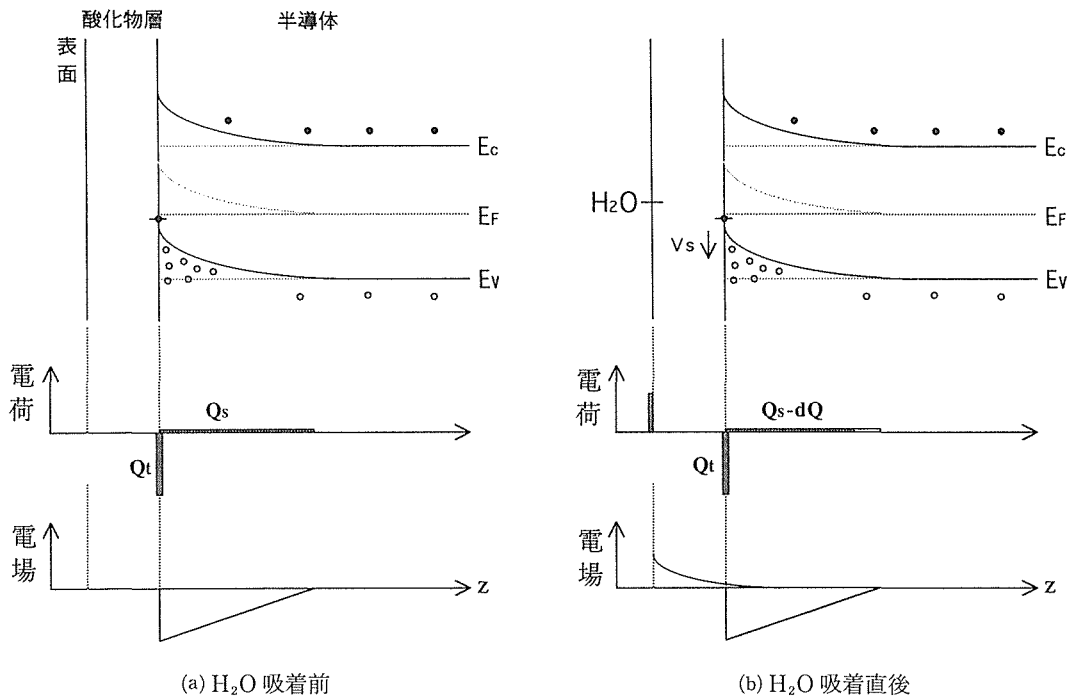


図8.8 H_2O のイオン化による V_s の変化

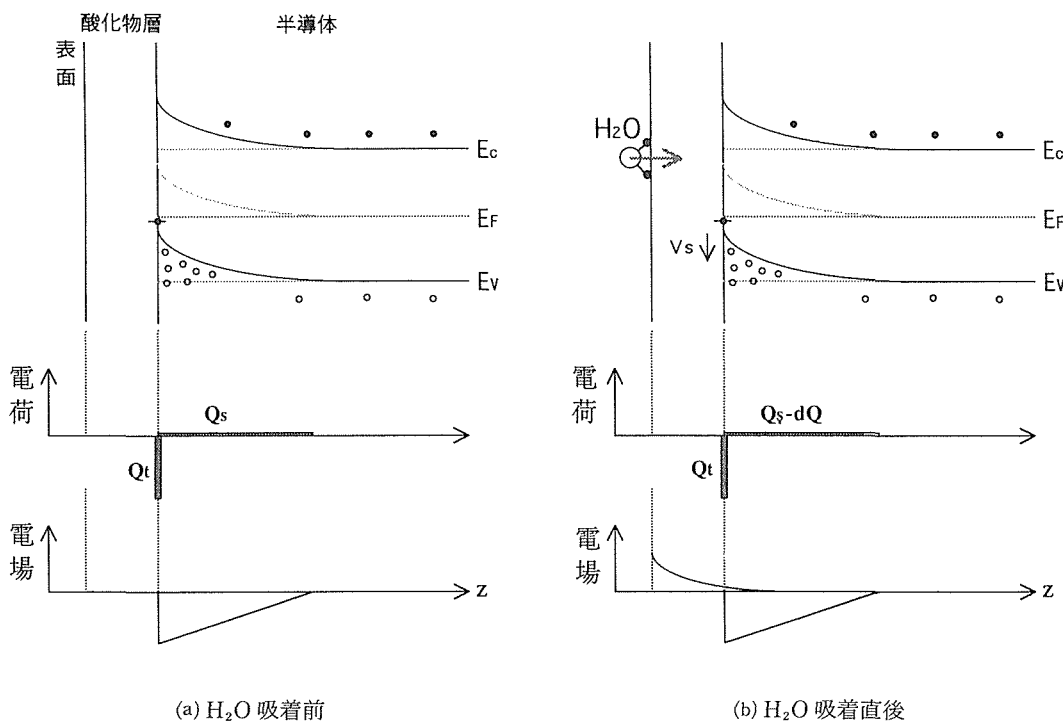


図8.9 H_2O の双極子モーメントによる V_s の変化

そこに双極子がつくりだすポテンシャルは $V_{\text{dipole}} \sim 3\mu\text{V}$ 程度である。吸着直後の表面伝導度変化は図8.5に見られるように実験では約 $6\mu/\Omega$ であるが、図8.7から表面ポテンシャルが V_s^0 から $\sim 3\mu\text{V}$ 変化しても表面伝導度の変化はほとんどないと予想される。従って、現在のところ、この系で H_2O 分子がポテンシャルを減少させる機構の決定的な説明はなく、実際にはパーコレーションを取り入れたモデル等も検討しなければならないとおもわれる。

8.4.5 緩和機構

時間帯IIにおける表面伝導度の緩和現象は、8.2.2で述べたような2種類の表面準位を仮定し、さらに酸化物層内部にも欠陥や不純物のつくる準位が存在するというモデルで考えていく²⁾。時間帯Iでは、図8.9(a)に示すように、界面の準位に電子がトラップされることにより、バンドが湾曲した状態になっている。 H_2O 吸着直後には H_2O がイオン化することによるのか、その

双極子によるのかにかかわらず、つくりだされた電場によって V_s は減少し G も減少する。このとき、図8.8(b)または図8.9(b)に示すように酸化物層内部に電場が存在しているので、電子は酸化物層内へ向かって移動し始める。この電子の移動は H_2O のつくりだす電場を遮蔽する働きがある。従って V_s は電子の移動に伴って回復し、同時に表面伝導度も回復する。酸化物層内部への電子の移動には時間がかかると考えると、この緩和モデルは実験結果を良く説明している。

8.4.6 酸化物層内への電子移動の活性化エネルギー

図8.5中の時間帯IIにおける表面伝導度の回復は上述の議論では電子の酸化物層内への移動によるものと考えた。そこで電子移動の活性化エネルギーを簡単にではあるが見積もってみると。電子が酸化物層内へ拡散する速度は単位時間当りの ΔN の減少量であり、その値が ΔN に比例するとすれば、比例定数を k として次式で表すことが出来る。

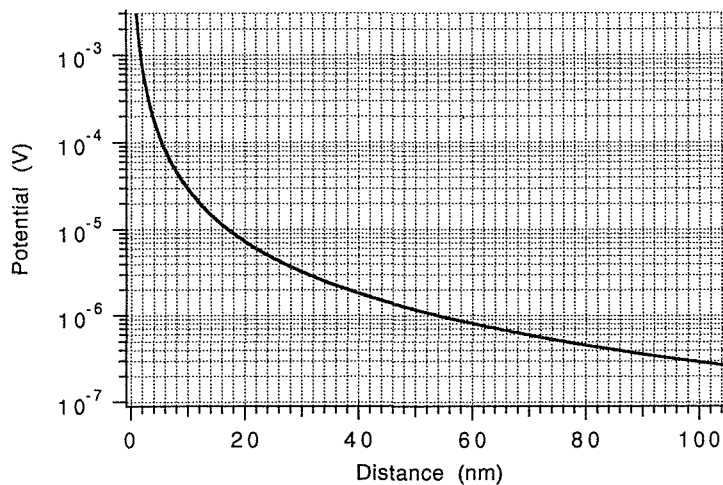


図8.10 V_{dipole} がつくりだす電位

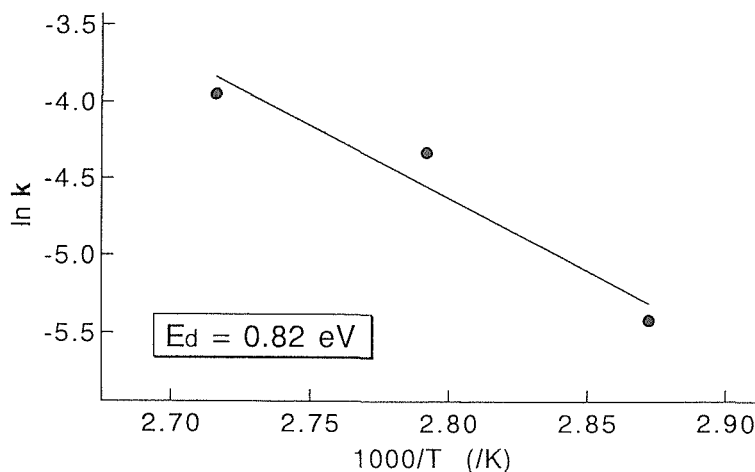


図8.11 緩和の速度定数と温度の関係

$$-d\Delta N/dt = k\Delta N \quad (8.8)$$

式(8.8)の解は

$$\Delta N = \Delta N_0 \exp(-kt) \quad (8.9)$$

である。そこで表面伝導度 G の回復曲線を $G = G_0 \exp(-kt)$ の形で求め、 k の値を Arrhenius プロットで図 8.11 に示した。図 8.11 中の実験の傾きから求めた移動の活性化エネルギーは約 0.8eV であった。この値は室温での熱エネルギー (約 0.026eV) に比べると約 30 倍であり、電子の酸化物層内への移動が困難であることを示している。一方、この電子の移動をトンネル効果で説明出来るとした報告も多く存在する。²⁾ もしトンネル効果が主たる電子移動の機構であるとすれば、温度依存性はほとんどないはずであるが、今回の実験結果からは温度依存性が得られているのでトンネル効果が効

いているとは考えにくく、電子の移動はホッピングで起きていると思われる。

参考文献

- 1) A. Many, Y. Goldstein, and N.B. Grover : SEMICONDUCTOR SURFACES (NORTH-HOLLAND PUB., 1971).
- 2) 菊地 誠 : 半導体の理論と応用 (中), 裳華房, 1964.
- 3) G. A. deMars, H. Stats, and L. Davis, JR. : Phys. Rev. **98**, 539 (1955).
- 4) H. Stats, L. Davis, JR. and G. A. deMars : Phys. Rev. **98**, 540 (1955).
- 5) LANDORT・BÖRNSTEIN III/17e SEMICONDUCTORS : Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Element and Binary compounds I, Springer-Verlag.

9. 阻止電位型エネルギー分析器

9.1 はじめに

プラズマを用いた製膜過程では製膜中に種々の粒子が膜表面に入射しており、これから粒子の種類、入射頻度、運動エネルギー及び励起状態が合成した薄膜の組成、構造、結晶性、不純物および製膜速度等に重要な影響を及ぼす事は自明である。従って製膜過程に関する研究や目的とする薄膜を再現性良く合成するためには、プラズマの状態や膜表面に入射する粒子に関する多種類の知見を得なければならない¹⁻⁵⁾。

プラズマの状態を測定する方法には主としてプローブ法⁶⁻⁹⁾と光学的方法¹⁰⁻¹¹⁾があり、プラズマ内のイオン密度や電子密度、電子の平均エネルギー、イオンの平均エネルギー、励起粒子の励起順位等が測定されている。

膜表面に入射する粒子は質量分析法¹²⁾やサンプリング・プローブ法¹³⁾と呼ばれる方法によって測定されており、その原形は既にラングミュア等によって1926年に報告されている¹⁴⁾。これらの方法では測定を行う入射部分に設けた小孔から高真空領域に流出する荷電粒子についてその質量やエネルギー分布を調べている。

プラズマの状態は外的条件の僅かな変化によっても大きく変わる事があり、それに伴って膜表面に入射する粒子の特性も変化する。従って製膜中にこれらの粒子をモニターする事は薄膜合成にとって重要である。そこで膜表面に入射する荷電粒子のエネルギー分布を測定するためのエネルギー分析器を設計しその分析精度について検討を行った。

9.2 設計条件

低圧弱電離プラズマにおいて、容器壁や電極、製膜面への入射頻度が最も高い粒子は基底状態の放電気体分子であり、その運動エネルギーの平均値は室温の熱エネルギー程度である。従って比較的不活性な気体を放電気体とした場合、これらの粒子は製膜反応にほとんど寄与しないと考えられ、測定の対象にならない。しかし測定のため設けた小孔から高真空域に流出したこれらの粒子が検出器に達するまでに入射粒子に含まれる電子またはイオンと衝突すれば種々の2次粒子を発生する事になり、膜面に入射している真の粒子種の分布とは異なった分布を観測してしまう。このような測定誤差をなくするためには小孔から流出した後の放電

気体が高真空領域内に速やかに分散し、相互の衝突頻度が少なくなる様な構造の分析器を設計しなければならない。

実際には孔の長さをなくす事はできないが、短いほど誤差が少なくなる。また粒子の入射する膜面は平面であるから、高真空側の開口角は 2π を超す事はできないが大きいほど良い。さらに粒子の流出がプラズマに与える影響を少なくするために、孔径はでき得る限り小さくする必要がある。このような観点から製膜が行われる基板面に直径 20μ 、長さ 50μ 、高真空側の平均開口角 0.58π の小孔を設ける事とした。

この小孔から高真空域に流出する放電気体の室温における密度分布を、小孔の中心線に沿って計算した結果の一例を図9.1に示した。算出の際、距離の原点は小孔の高真空側とし、プラズマ側の圧力 P_1 を 0.2Torr 、高真空側の圧力 P_2 を 10^{-6}Torr 、流出粒子の分布は cosine 則に従うとした。

小孔から検出器までの距離を 5cm とすれば、その間に存在する単位面積あたりの粒子数は $7.6 \times 10^{12}\text{コ/cm}^2$ となる。放電気体に対する電子の全散乱断面積を 10^{-15}cm^2 とすれば、電子が小孔から検出器に到る間に散乱される率は約 0.8% となる。つまり小孔から流出した放電気体によって電子が散乱される確率は電子の流出量の 1% 以下であり電子のエネルギー分布測定に支障とならない。

上記の考察からエネルギー分析器に要求される項目は①小孔から流出する放電気体の高真空域への分散を

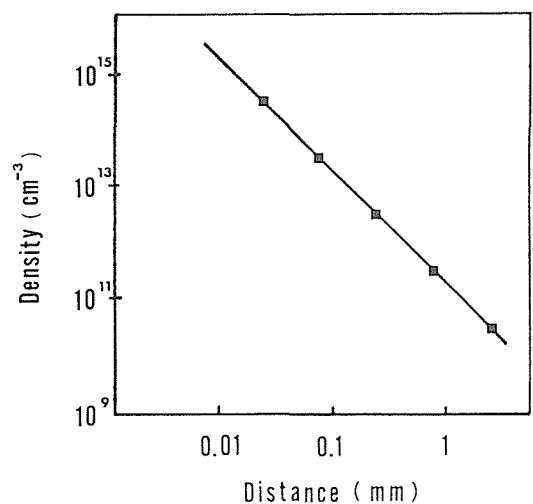


図9.1 小孔から流出した粒子の密度分布

できるだけ妨げず、②全長の短い構造となる。そこで高真空側に開いたコーン状の引き出し電極Eと平板メッシュ状の阻止グリッドGからなる、阻止電位型のエネルギー分析器を取り上げる事とした。その概要を図9.2に示す。コーン開口角は約 0.12π であり、分析器の全長は約3cmである。また阻止グリッドの2cm後方に検出器を設置し、グリッドを通過した電子を全て検出するために検出器の入り口にはGに対して+300Vを印加する。

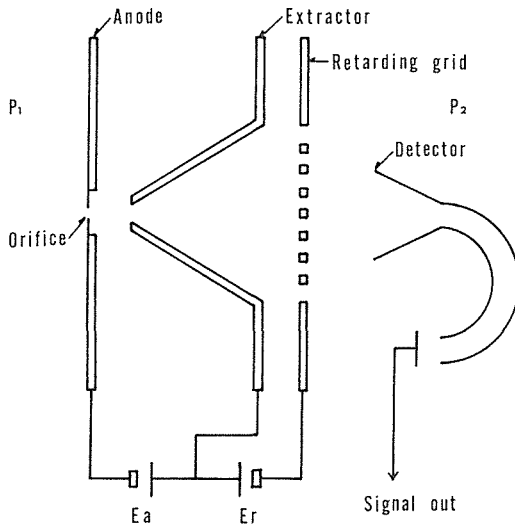


図9.2 分析器の概略

9.3 分析器内の電位分布と電子軌道

阻止グリッドGの電位を基準とし、引き出し電極EにErV印加した場合、コーンの入り口においてEreV以上の運動エネルギーを有する電子は全て分析器を通過し得れば理想的である。しかし現実の透過率は電子の軌道を計算しなければ求められない。そしてこの計算を行うためには分析器内の電位分布を知る必要がある。分析器は中心線に対して回転対称であるから、中心線を含む縦断面の半分の面について1275個の点の電位を算出した。その結果を基にして電子の軌道を計算した。図9.3にその一例としてEr=1V、電子エネルギーEe=2eV、中心線に対する入射角 $\theta=1\sim 19^\circ$ についてその軌道を示した。縦方向の曲線は等電位線である。

図から明らかな様に θ が 17° 以上の電子は阻止グリッドに達する事ができないが、Eeの増加と共に透過率は1に近づく。ErとEeを変えて計算を行ったところ、 $E_e - E_r > \sim eV$ では透過率をほぼ1としても差し支えない事が判った。

9.4 メッシュによる誤差

阻止グリッドは粒子を透過させるため金網になっているが、金網を構成している針金と針金の間の空間の電位Emは針金と同じではない。電子はこの空間の電位によって阻止されるのであるから、厳密な阻止電位は $E_r - E_m$ である。Emを得るために金網に垂直な面

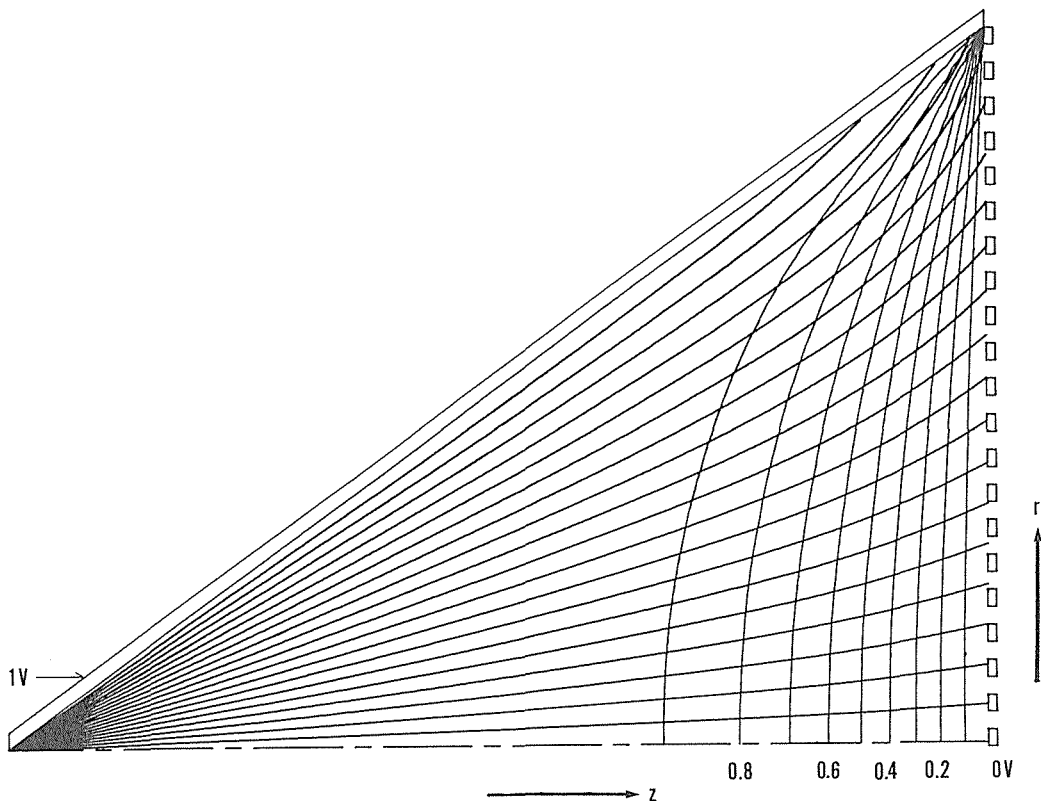


図9.3 分析器内の電位分布

の針金近傍の5000点についてその電位を計算した。直径0.254mmの針金からなる20メッシュの金網についての計算例を図9.4に示した。縦軸は電子に対するポテンシャルを現しており針金の部分が最も高くなっているが、針金と針金の間部分ではかなり低くなっている。Er=100Vとした場合Emの最大値は9Vとなりかなりの誤差となる。この誤差は、より細かい金網を用いる事によって減少し得る。図9.5は針金の直径が0.01mmで100メッシュの場合であり、同一条件でのEmの最大値は5Vとなり誤差は少なくなっている。

9.5 実験結果と考察

圧力0.2Torrの高純度窒素ガスを放電気体とし、直

流放電を行った場合に製膜面に入射する電子について分析器の特性を確かめて見た。検出器の位置にチャンネルプレートを置き、阻止グリッドを通過した後の電子の分布を観察し、その結果を図9.6a~dに示した。a~cは阻止グリッドに20メッシュを用いた場合であり、dは100メッシュを用いた場合の分布像である。引き出し電極Eの電位を小孔に対して+50Vとしたため、正イオンは分析器に入射せず、電子は本来の運動エネルギーに50eVが加算される事になる。図9.6aはEr=0Vの像であり20メッシュの金網の陰がはっきり示されている。bはEr=30Vの像であるが、aでは金網の陰であった部分に明るい矩形が認められる。Er=50Vのcでは金網の像の上に点状の明るい部分が重なっている

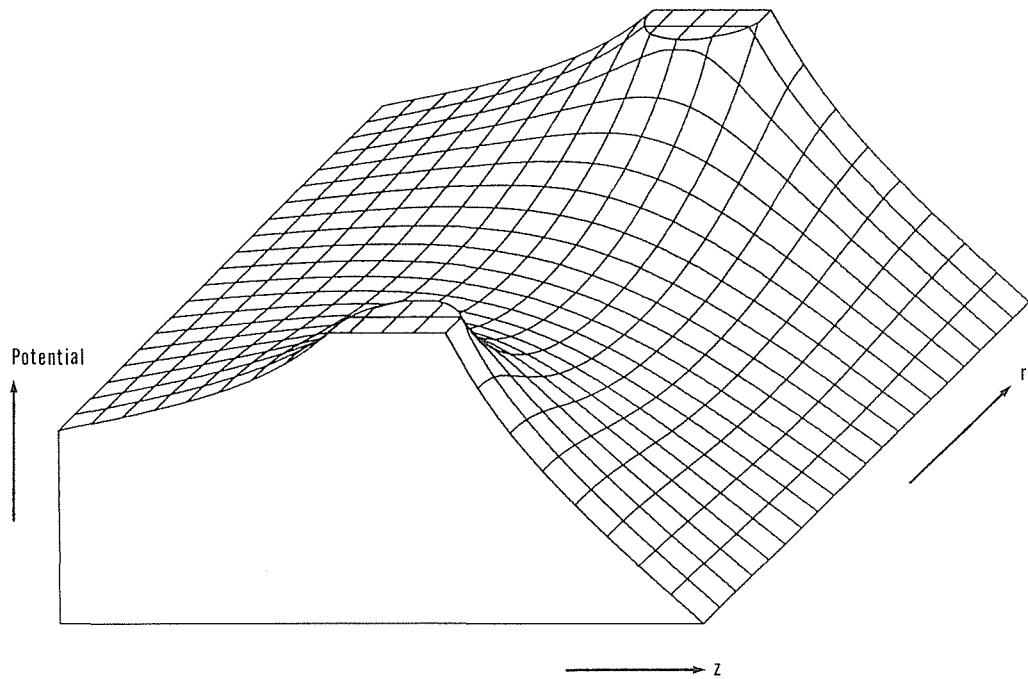


図9.4 針金近傍のポテンシャル (20メッシュ)

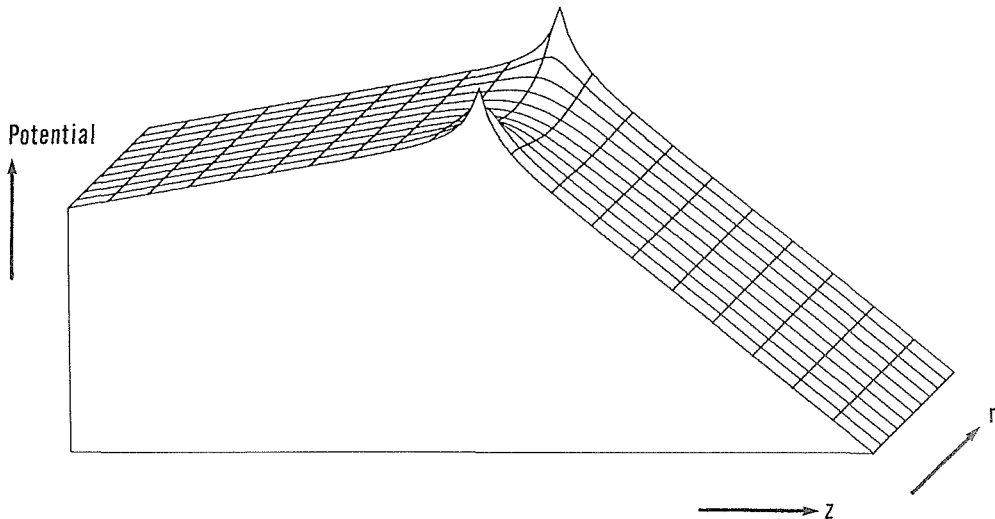
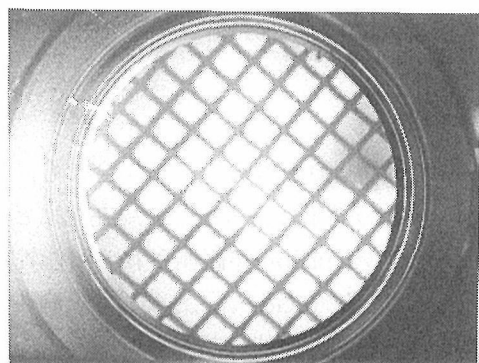
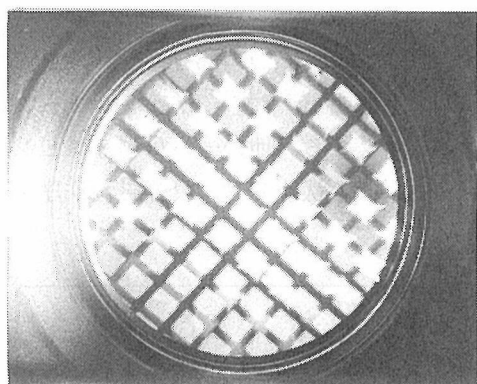


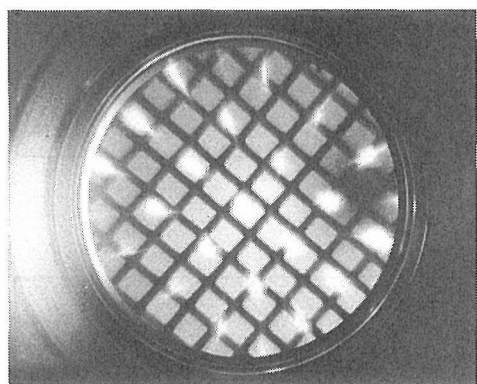
図9.5 針金近傍のポテンシャル (100メッシュ)



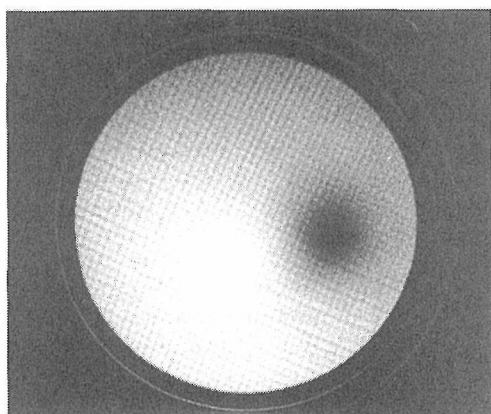
a



b



c



d

図9.6 阻止電極通過後の電子像
 a : Er=0V b : Er=30V
 c : Er=50V (20メッシュ)
 d : Er=50V (100メッシュ)

る。一方dはEr=50Vの像であるが、cの様なスポットは観測されない。

図9.4から明らかな様に、針金の近くのポテンシャルは広範囲に渡って曲面となっている。電子のエネルギーが充分高ければ、この部分の滞在時間は短く、曲面的なポテンシャルの髪響をあまり受けずに金網を通過できる。しかしErの増加に伴って電子のエネルギーが低くなって滞在時間が増すと、曲面的なポテンシャルの影響を強く受けてその軌道は大きく曲げられ、bやcの様な明るい部分を作る事になる。一方図9.5では極面的なポテンシャル部分はかなり狭い。従って電子のエネルギーがかなり低くならなければ、その影響を受ける事はない。このためdにはbやcの様な明るい部分は存在しない。

9.6 ま と め

プラズマを用いた製膜中に膜面に入射する電子のエネルギー分布を測定するために、阻止電位型のエネルギー分析器を設計、制作しその分析精度について検討した。その結果、粒子透過をさせるために用いた金網の空間部分の電位は電極の電位と異なり、この電位差が分析精度を損なう事が分かった。精度を高めるために目の細かい金網を用いる事にしたが、この誤差は阻止型エネルギー分析器にとって宿命的であり、高精度の分析を行うためには本質的な改良が必要である。

参 考 文 献

- 1) A von Engel "Electric Plasmas" (New York 1983 Taylor & Erancis Inc.)
- 2) 堤井信力 "プラズマ基礎工学" (東京1989内田老鶴圃)
- 3) 菅野卓雄 "半導体プラズマプロセス技術" (東京1980産業図書)
- 4) 小沼光晴 "プラズマと製膜の基礎" (東京1990日刊工業新聞)
- 5) 野村興雄 "プラズマ化学" (東京1984日刊工業新聞)
- 6) H. M. Mott-Smith and I. Langmuie, Phys., Rev., 28 (1926), 727.
- 7) D. J. Ball, J. Appl. Phys., 43, (1972), 3047.
- 8) T. Dote, Japan J. Appl. Phys., 7, (1968), 694.
- 9) T. Okuda and K. Yamamoto, J. Appl. Phys., 31, (1960) 158.
- 10) T. A. Miller, Plasma Chem. Plasma Process., 1, (1981), 3.
- 11) R. Mewe, Brit. J. Appl. Phys., 18, (1967), 107.
- 12) J. W. Coburn and E. Kay, Appl. Phys. Letters, 18, (1971), 435.
- 13) K. Suzuki, S. Okudaira, and I. Kanomata, J. Electrochem Soc., 126-6, (1979), 1024
- 14) L. Tonks, H. M. Mott-Srith, and I. Langmuir, Phys. Rev., 28, (1926), 104.

10. 高密度磁気ポーラロンの理論

10.1 はじめに

多くの実験結果が示すように磁性半導体中に存在する少数 carrier は、磁性を担う局在スピン系と相互作用し様々な特異な現象を引き起こす。最近では少数 carrier を持つ磁性半金属でも同様な現象が存在する事が急速に明らかになりつつあり、注目を集めている。前回¹⁾著者は、その様な特異な現象の一つとして、磁気ポーラロンの結晶化の問題を反強磁性半導体の場合に関して考察した。その際、電子ガス系が局在スピン系と相互作用するという前提のもとに、gradient-expansionの方法を用いて議論し、磁気ポーラロンの結晶化の条件、結晶化の機構及び存在形態を明らかにした。

それによれば、少数 carrier を持つ縮退磁性半導体に於いて小さなフェルミエネルギーをもつ空間的に一様な過剰電子状態(HS)²⁾は、局在スピン系との相互作用の結果、前回求めた条件の下で不安定化し、その結果高密度な磁気ポーロン状態の結晶化(CDM)が実現する。過剰電子濃度が増加すると、この CDM 状態は高密度バブルの結晶化状態(CDB)と呼ばれる他の結晶化状態へと転移する。(CDM と CDB の概念図を図10.1に示した。)さらに、電子濃度が増加すると、CDB 状態は強磁性秩序を伴った HS へと転移する。CDM, あるいは CDB 状態から HS への転移は温度の上昇によっても実現する。

これらの結論は、不均一電子ガスに対する gradient-expansion の方法³⁾と局所的な自由電子近似に基礎を置いていた。そのため gradient-expansion の適応限界、電子間のクーロン相互作用の取り扱い等、幾つかの問題点が残った。そこで、今回はこれらの問題点を解決し、より一般的な枠組の中で問題を設定し直し、前回の理論の改良と結果の確認を行う。このため、磁気ポーラロンの結晶化の問題に Kohn-Sham 密度汎関数法⁴⁾(KSF)の適応を試みる。この方法は問題の設定次第で、他の多くの問題に適応可能なかなり一般的な方法である。

10.2節で計算方法が示され、10.3節で典型例に対する計算結果が示される。これらの結果をもとに、前回の結果との比較検討が行われると同時に、幾つかの新しい側面—磁気ポーロン⁵⁾の電子濃度の増加による状態変化の様子や、結晶化状態の Wigner Crystal 的性格が明らかにされる。結晶化状態の条件は厳しく必ずし

も現実の物質では満足されない。その場合でも、不純物や randomness の効果による電子の局在化にともなう結晶化の概念の variation が観測される可能性は十分ある。実際、EuTe^{8,9)}や Gd_{3-x}□_xS₄^{10,11)}で観測されている状態はその典型例の可能性が強い。

10.2 計算方法

ここで考察する系は、二つの部分系から成り立っている。その一つは過剰な伝導電子系であり、HS 状態では縮退状態にあるとする。他の一つは局在スピン系で過剰電子が存在しない状態では、反強磁性秩序を示す

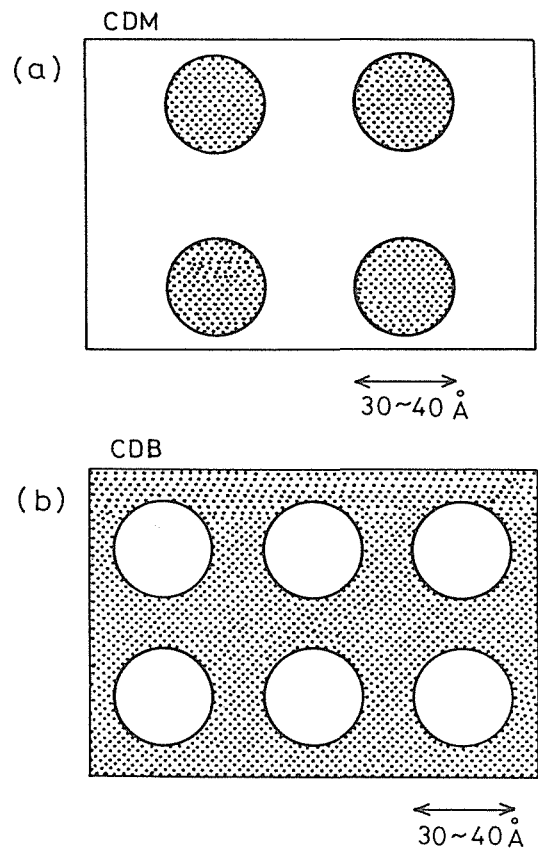


図10.1 CDM (a)及び CDB (b)状態を概念的に示した。点々で示されている領域 (dotted areas) は伝導電子濃度が HS よりも大きく、局在スピンの強磁性領域で、白い領域 (undotted areas) は伝導電子濃度が少なく、局在スピンの殆ど反強磁性的な領域を示している。従って CDB 状態は、CDM 状態の antimorph になっている。スケールは典型的な例に関して示した。ここでの機構の候補になっている EuTe の最近接局在スピン間の距離は4.6 Åである。具体的な CDM 及び CDB 状態の計算結果は図10.3に示されている。

とする。前者は、s-d あるいは d-f 交換相互作用により後者と相互作用する。さらに伝導電子系はお互いクーロン斥力を及ぼしながら、同時に正の様な背景電荷とも相互作用している。

今回の定式化の基礎は前回と同様であるが、次の点が改良されている。(i)伝導電子密度は、今回はパラメータを含む変分関数として扱った。今回は、KSF により与えられる自己無撞着な方程式を解く事により数値的に求める。(ii)電子間のクーロン相互作用は、前回、古典的な相互作用のみを仮定した。今回は交換相互作用及び相関効果をも考慮する。(iii)以下で議論される全エネルギー汎関数の最小値を求めるため、局在スピンの相互作用を取り入れた電子のスピンの依存する自己無撞着なバンド計算を実行する。定式化及び計算は絶対零度で行われるが、有限温度への拡張は前回の方法¹⁾に従って行うことが可能である。

さて、現在考察している系の全エネルギーは、上向き及び下向きスピンの伝導電子密度、 $n_{\uparrow}(r)$ 及び $n_{\downarrow}(r)$ 、と局在スピンの反強磁性状態からの傾きの角度 $\Theta(r)$ の関数として以下の様に与えられる。

$$\begin{aligned}
 E[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \Theta]/E_H^* = & T[n_{\uparrow}] + T[n_{\downarrow}] - (\mu_B H/E_H^*) \\
 & \int [n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r)] dr \\
 & + 2 \left[\frac{1}{2} \iint \frac{[n(r) - n_0][n(r') - n_0]}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \right] \\
 & - (IS/E_H^*) \int \cos\Theta(r) [n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r)] dr + (1/v_m E_H^*) \\
 & \int [J(Q) - J(0)] S^2 \cos^2\Theta(r) dr \\
 & - (1/v_m E_H^*) \int J(Q) S^2 dr - (g\mu_B HS/v_m E_H^*) \\
 & \int \cos\Theta(r) dr. \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

ここで、局在スピンの傾きの角度 $\Theta(r)$ は次の様に定義される。

$$\langle S_{1z}(r) \rangle = \langle S_{2z}(r) \rangle = S \cos\Theta(r) \quad (2.2a)$$

$$\langle S_{1x}(r) \rangle = -\langle S_{2x}(r) \rangle = S \sin\Theta(r), \quad (2.2b)$$

z 軸は有効磁場あるいは外部磁場の方向に取られる。添字 1 及び 2 は反強磁性体の二つの部分格子を意味する(図10.2参照)。伝導電子の存在しない状態での純粋な反強磁性秩序は、従って、 $\Theta(r) = \pi/2$ で与えられる。この様に定義された z 軸は伝導電子スピンの量子化軸にもなっている。ここでは有効 Bohr 半径、 $a_B^* = (\epsilon m/m^*) a_B$ 、を長さの単位として用いる。(m は自由電子質量、 m^* は伝導電子の有効質量、 ϵ は誘電率及び a_B は第一 Bohr 半径。) E_H^* は有効 Rydberg 定数で、 $E_H^* = [m^*/(\epsilon^2 m)] E_H$ 、($E_H = (e^2/2a_B)$) で定義される。T は上向き及び下向き電子の運動エネルギー、第 3 項は電子のゼーマンエネルギーである。大括弧で囲まれた第 4 項目の最初のエネルギーは正の様な背景電荷の海の中で互いに相互作用している電子の古典的な静電相互作用を

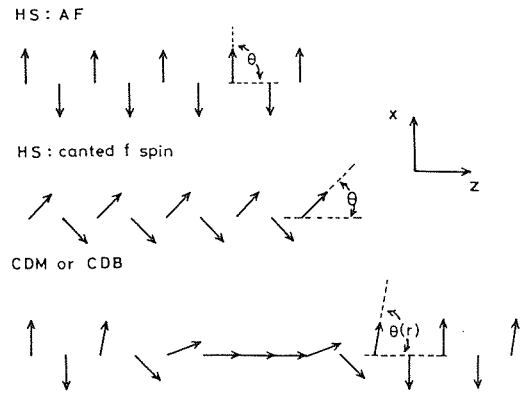


図10.2 HS 及び結晶化状態の局在スピンの概念図。一番上の図は局在スピンの反強磁性状態で伝導電子が HS な状態を示し、中間の図は局在スピンの cant 状態で伝導電子が HS 状態、最下段の図は、CDM あるいは CDB 状態の局在スピンの状態を示している。

表している。 $n(r) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)$ は全伝導電子密度、 n_0 は平均伝導電子密度である。大括弧の 2 番目の項は、電子間のクーロン相互作用の交換及び相関エネルギーの汎関数で、ここでは局所近似

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] n(r) dr, \quad (2.3)$$

を用いる。 ϵ_{xc} は一様な電子状態での一粒子当たりの交換相関エネルギーである⁷⁾。IS に比例する 5 番目の項は、一次の order の d-f 交換相互作用エネルギーで、I は d-f 交換相互作用定数、S は局在スピンの大きさである。この d-f 交換相互作用が伝導電子系と局在スピンを結合させ、伝導電子の HS の不安定化を引き起こす駆動力である。最後の 3 つの項は、分子場近似による局在スピンのエネルギーで局在スピンのゼーマンエネルギーを含んでいる。J(q) は

$$J(q) = \sum_j J_{ij} \exp[iq \cdot (R_i - R_j)], \quad (2.4)$$

で定義され、Q は反強磁性秩序を示す波数ベクトルである。 $[\nabla \Theta(r)]^2$ に比例する空間的な不均一性による局在スピンのエネルギーは簡単のため省略した。 J_{ij} は局在スピンの交換相互作用定数、 v_m は一磁性原子当たりの体積及び H は外部磁場である。ここで d-f 交換相互作用の一次の項のみ考慮したのは、現在の機構の有効な候補である Eu-rich EuTe (文献 8 及び 9 参照) や $Gd_{3-x} \square_x S_4$ (文献 10 及び 11 参照) では、バンド幅 E_0 は 2-4eV 程度あり、IS は 0.25-0.35eV 程度であるため⁶⁾、伝導電子のバンド幅 E_0 はフェルミエネルギーよりかなり大きく、かつ E_0 は十分 d-f 交換相互作用の値より大きいのである。さらに、両物質での局在スピンの大きさ S が 7/2 と大きく、また Neel 温度が 10K 以下と低いので、d-f 交換相互作用の断熱的な取り扱いが

許されるであろう。

全エネルギー $E(n_\uparrow, n_\downarrow, \Theta)$ を, n_\uparrow あるいは n_\downarrow で最小化する事により, 電子系に対する自己無撞着な方程式

$$[-\nabla^2 + V_{\text{eff}\sigma}(r)]\Psi_{k\sigma}^\alpha(r) = (E_{k\sigma}^\alpha/E_H^*)\Psi_{k\sigma}^\alpha(r), \quad (2.5)$$

が得られる。ここで, k 及び α は量子数, σ は電子のスピン量子数 ($\sigma = \uparrow$ 及び \downarrow), $V_{\text{eff}\sigma}(r)$ は

$$V_{\text{eff}\sigma}(r) = 2 \left\{ V_p(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + u_{\text{ex}}[n_\uparrow(r), n_\downarrow(r)] \right\} - \text{sgn}(\sigma) [IS \cos \Theta(r) + \mu_B H] / E_H^* \quad (2.6)$$

で与えられる。上記括弧{ }の最初の項 $V_p(r)$ は, 一様な正の背景電荷からの引力ポテンシャルを, 2項目は電子からの斥力ポテンシャルを, 3項目は電子からの交換相関ポテンシャル⁷⁾である。最後の項は d-f 交換相互作用及び外部磁場からのポテンシャルである。 $\text{sgn}(\sigma)$ は, $\sigma = \uparrow$ の時 $+1$, $\sigma = \downarrow$ の時 -1 を意味する。一方, 全エネルギーを $\Theta(r)$ で最小化することにより局在スピン系の傾きの角度が

$$\cos \Theta(r) = \frac{u_m [n_\uparrow(r) - n_\downarrow(r)] IS + g \mu_B HS}{2[J(Q) - J(0)] S^2} \quad (2.7)$$

で与えられる。

これらの自己無撞着な方程式を解く際に, 高密度磁気ポーラロンあるいは高密度バブルは半径が $r_s = (3z/4\pi n_0)^{1/3}$ で与えられる Wigner-Seitz 球と呼ばれる単位格子の中に結晶化すると仮定する。 z は単位格子中に存在する電子数である。正の一様背景電荷からの引力ポテンシャル $V_p(r)$ は, 各々の単位格子の内部に対し

$$V_p(r) = -\frac{z}{r_s} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_s} \right)^2 \right], \quad r < r_s \quad (2.8)$$

で定義される。

仮定されたこの偽結晶系に対して, $k=0$ に中心がある有効質量 m^* の非縮退バンドを想定し, 電子のスピン状態に依存する自己無撞着なバンド計算を実行した。更に過剰電子は誘電率 ϵ をもつ媒質中に存在し, 電子は強磁性あるいは常磁性的なスピン分極をすとした。実際の計算では, 波動関数 $\Psi_{k\sigma}^\alpha(r)$ は, 次数 $l=6$ までの球面調和関数で

$$\Psi_{k\sigma}^\alpha(r) = \sum_{lm} A_{lm} \Phi_l(r, E_{k\sigma}^\alpha/E_H^*) P_l^m(\xi) \exp(im\phi) \quad (2.9)$$

の様に展開し, 球状の単位格子に対する周期的境界条件^{12,13)}を課した。こうして, $E_{k\sigma}^\alpha$ 及び $\Psi_{k\sigma}^\alpha(r)$ は α 番目のバンドの電子スピン σ に対する固有値及び固有関数として求められる。上向き及び下向き電子スピン密度は, $\Psi_{k\sigma}^\alpha(r)$ からそれぞれ

$$n_\uparrow(r) = \sum_{\alpha k} |\Psi_{k\uparrow}^\alpha(r)|^2$$

$$n_\downarrow(r) = \sum_{\alpha k} |\Psi_{k\downarrow}^\alpha(r)|^2,$$

の様に求まる。 α 及び k に関する総和はフェルミエネルギー E_F まで行う。 E_F は

$$\sum_{\alpha k} [\Theta(E_F - E_{k\uparrow}^\alpha) + \Theta(E_F - E_{k\downarrow}^\alpha)] / N_{\text{cell}} = z, \quad (2.10)$$

で決定される。ここで $\Theta(E)$ はステップ関数で [$\Theta(E) = 1$ for $E > 0$, $\Theta(E) = 0$ for $E < 0$], N_{cell} は結晶中の単位格子の数である。

Eqs. (2.5) - (2.10) を自己無撞着に解くために, 換言すれば, CDM および CDB 状態を求めるために, 最初に任意な $n_\uparrow(r)$, $n_\downarrow(r)$ 及び $\Theta(r)$ から出発する。即ち任意の $V_{\text{eff}\sigma}(r)$ を用いる。次いで, Eqs. (2.5) 及び (2.7) により新たな $n_\uparrow(r)$, $n_\downarrow(r)$ 及び $\Theta(r)$, 即ち新たな $V_{\text{eff}\sigma}(r)$ を求める。このプロセスを全体が自己無撞着になるまで繰り返す。自己無撞着な結果が得られたら, 全エネルギーは Eq. (2.1) によって, 運動エネルギーは

$$T[n_\sigma] = \sum_{\alpha k} (E_{k\sigma}^\alpha/E_H^*) \Theta(E_F - E_{k\sigma}^\alpha) - \int n_\sigma(r) V_{\text{eff}\sigma}(r) dr \quad (2.11)$$

によって計算される。

10.3 計算結果

この論文の目的の一つは, 改良された理論を用いて前回の結果¹⁾を検証することにあるので, 計算に用いた物理的パラメータは, 誘電率の値を僅かに変えた事以外は前回と同じ値を用いた。即ち, $m^*/m=1.0$, $IS=0.35\text{eV}$, $\epsilon=8.0$, $J(Q)=0.93\text{K}$, $J(0)=-0.57\text{K}$ 及び $u_m=70.9 \times 10^{-24}\text{cm}^3$ 。これらの値は, Neel 温度が約 9.8K にある反強磁性体 EuTe に対応している。これらのパラメータを用いて, 単一の非縮退伝導バンドの存在を想定し, 10.2の定式化に基づいた自己無撞着なバンド計算を実行した。

A. 高密度磁気ポーラロン (CDM) 及び高密度バブル (CDB): 単位格子に一個の伝導電子を含む場合。

最初に, 単位格子に一個の伝導電子を含む場合を想定し, 伝導電子濃度が $C=0.001$, 0.005 及び 0.009 の各々に対し, 電子間の交換相関効果を考慮しない場合とした場合の両 case に関して計算した。後に B で示す様に, 単一の非縮退伝導バンドの存在を仮定した場合は, 単位格子に一個の伝導電子を含む場合が最も安定となる。C は一磁性原子当たりの平均伝導電子数で $C=$

n_0/N_m で定義される。ここで n_0 及び N_m は各々電子及び磁性原子数である。EuTe の場合、 $C=0.001$ は $n_0=1.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ に対応する。

CDM, CDB に対する参照系は homogeneous state (HS)²⁾ である。HS では伝導電子密度は結晶中に一様に広がっており、以前示した様に²⁾ある条件を満たせば一様に局在スピンの傾いた秩序が実現する。計算に用いたパラメータでは、 $C=0.001$ 及び 0.005 では局在スピンの一様な cant 状態が、 $C=0.009$ では強磁性状態が実現する。これらの3つの場合に対し、計算では伝導電子スピンの完全分極状態が得られた。図10.3にこれらのHSの様子が破線(---)で示されている。一方、CDM 及び CDB に対するここでの計算は、HS が CDM あるいは CDB と比較して明らかにエネルギー的に不安定である事を示した。即ち、 $C=0.001$ 及び $C=0.005$ の場合、CDM, CDB 及び HS の3状態の中では CDM が最も安定であり、一方、 $C=0.009$ の場合は CDB が最も安定であった(安定化エネルギーに関しては図10.6を参照の事)。伝導電子のスピンは CDM 及び CDB 状態でも完全分極状態を示した。図10.3(a)及び図10.3(b)が示す様に CDM 状態においては、上向きスピン電子

の密度は単位格子の中心部分にかなり強く集中し、中心及び周辺の局在スピンを強磁性に揃える。他方、CDB 状態に於いては、CDM 状態と異なり、上向きスピン電子密度の大きな領域は単位格子の端付近となり、端付近の局在スピンを強磁性に揃える。この様に、CDB 状態は CDM 状態の一種の antimorph になっている。こうして、CDM 及び CDB 状態にとって、強磁性領域の存在が本質的であり、両状態とも d-f 交換相互作用では殆ど完全に得をしている。従って、d-f 交換相互作用の得が HS に対して CDM 状態を安定化する駆動力になっている。しかし、図10.3(c)に示される CDB 状態の電子濃度では、HS でも強磁性秩序が実現しているため d-f 交換相互作用では完全に得をしており、そのため、d-f 交換相互作用は、CDB 状態安定化の駆動力になり得ない。この場合は、CDB 状態の内部の殆ど反強磁性状態あるいは cant 状態での磁気的なエネルギーの利得が駆動力になっている。図10.3から理解される様に、CDM 状態での殆ど強磁性的な部分は互いに孤立しているが、CDB 状態での強磁性部分は結晶全体に連結している。

この計算から得られたこれらの性質は単位格子に一個の伝導電子を含む場合にはあるが、定性的には前回

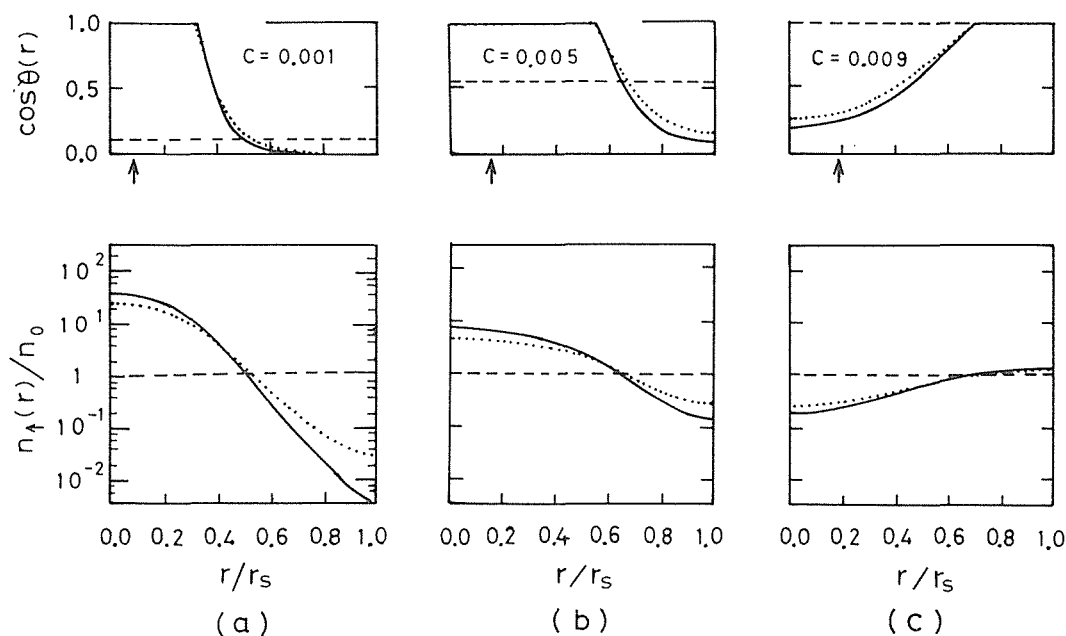


図10.3 CDM 及び CDB の状態。単位格子内に1個の伝導電子を含む場合に関し、単位格子である Wigner-Seitz 球の内部に対し示してある。伝導電子密度は、図 a が $C=0.001$ 、図 b が 0.005 、図 c が 0.009 である。上の図は、局在スピンの z 成分、 $\cos\theta(r)$ 、下の図は平均伝導電子密度 n_0 で規格化された上向きスピン電子密度 $n_\uparrow(r)$ である。下向きスピン電子密度 $n_\downarrow(r)$ は図に示した全ての場合に関し、結晶全体に渡って零であった。 $\cos\theta(r)=1.0$ は位置 r 近傍での局在スピンの完全な強磁性的整列を意味する。EuTe の最近接局在スピン間の距離が上図の x 軸上に矢印で示されている。実線は電子間の交換相関効果 (E_{xc}) を考慮した場合で、点線は考慮していない場合である。HS 状態は、参考のために破線で示した。 r_s の値は有効 Bohr 半径単位で、 $C=0.001$ (a)、 0.005 (b)、及び 0.009 (c) に対しそれぞれ、 6.09 、 3.56 、及び 2.93 である。

の結論と一致しており、前回の結論¹⁾が確認されたことになる。

図10.4に CDM, CDB 及び HS に対する自己無撞着なバンドの固有値 E_{α}^* が示されている。単位格子に一個の伝導電子を含む CDM あるいは CDB 状態は、図10.4で 1 ↑ と assign されている最も低い上向きスピンバンドを占めることになる。図10.4で 1 ↑ で示されている最低状態と次に低い上向きスピンバンドは大きなエネルギーギャップで分離されている。前回の計算は局所的な自由粒子近似に基づいているため、この状況は正しく考慮されていない。以下で示す様に、この状況のために前回の結論に若干の修正が必要となる。

B. CDM 及び CDB 状態は、単位格子中に何個の伝導電子を含むとき、最も安定化するか？

A 節では単位格子中に存在する伝導電子の個数を 1 個と仮定した。この節では伝導電子一個当たりの結晶化に際する安定化エネルギー E_s を

$$E_s/n_0 = -(E - E_h)/n_0$$

で表し、単位格子中に何個の伝導電子が存在する時、最も安定化するかを調べる。ここで、 E は Eq. (2.1) で与えられる CDM あるいは CDB 状態での全エネルギー、 E_h は HS での全エネルギーである。前回の研究では¹⁾、CDM 及び CDB 状態での単位格子中の電子数が 1

よりおきな非整数となってしまった。この事が本質的な事なのか、あるいは近似に依存する事なのかを単位格子中に存在する伝導電子の個数 (z) の値を変えて安定化エネルギーを計算し検討する。

図10.5に CDM 状態での結果が示されており、次の事が理解される。(i) E_s/n_0 は z の値が 1 から増加するに連れて、最初単調に減少する。(ii) $C=0.001$ の場合、 E_s/n_0 は少なくとも $z=3$ までは、単調に減少する。 $C=0.005$ 及び 0.008 では、 $z=3$ での E_s/n_0 は $z=2$ での値よりも若干大きい。(iii) 計算に用いた C 及び z の範囲内では、最も大きな安定化エネルギーは全ての C に対して $z=1$ で与えられる。(iv) 比較的小きな C では z の値が変化すると、安定化エネルギーは大きく変化する。しかし、 C の増加と共に安定化エネルギーの変化は小さくなる。(v) 全体的な特徴は、電子間の交換相関効果を考慮した場合でもしない場合でも同様である。

さて、 $C=0.005$ 及び 0.008 の場合の $z=2$ 以上の振る舞いは、伝導電子がかなり広がっている他の極小値(準安定状態)の存在を暗示している。その様な状態は、d-f 交換相互作用に助けられた電荷密度波状態の可能性が強い。その際の局在スピン系は HS の状態から僅かにずれている。しかしながら、ここで得られた本質的な事は、安定化エネルギー E_s/n_0 は $z=1.0$ から z が増加するとき最初単調に減少するという事である。従

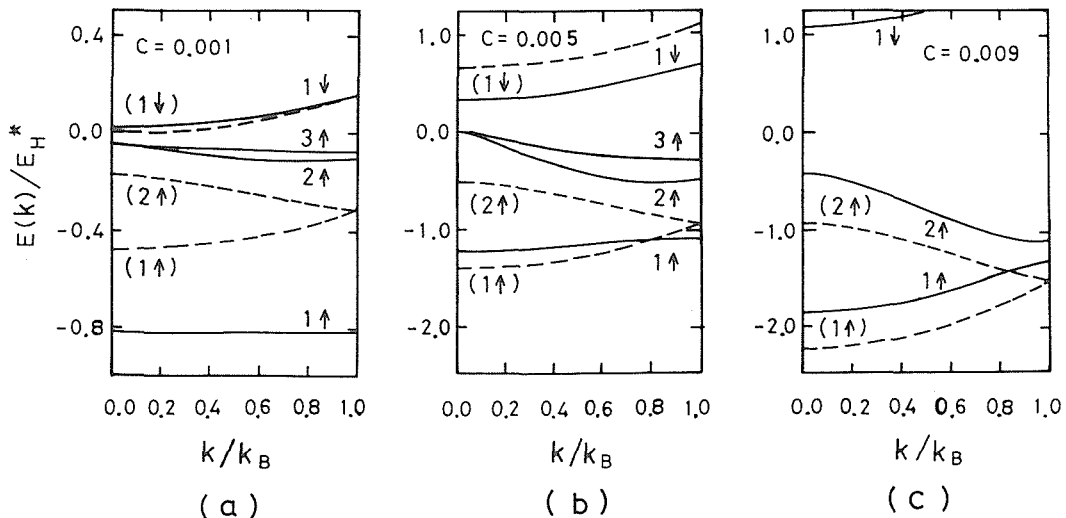


図10.4 単位格子中に 1 個の伝導電子を含む場合の $C=0.001$ (a), 0.005 (b) 及び 0.009 (c) に対する自己無撞着バンド構造を示した。エネルギーの単位 E_H^* はすべて 0.2125 eV である。横軸の単位 k_B は $(4\pi r_s^3/3) (4\pi k_B^3/3) / (2\pi)^3 = 1$ で定義されており、従って、図中の 1 個のバンドには 1 個の電子が収容される。実線は、CDM 及び CDB 状態のバンドで、破線は HS のバンドである。上向きスピン電子のバンドは低い方から数えて 2 あるいは 3 番目までのバンドを、下向きスピン電子のバンドに関しては、最低バンドのみを示した。添字、 $\alpha \uparrow$ 、は CDM あるいは CDB 状態の低い方から数えて α 番目の上向きスピン電子バンドを意味する。HS 状態のバンド添字は () の中に示した。バンド添字 3 ↑ で示されるバンドは 2 重縮退である他は全て非縮退バンドである。

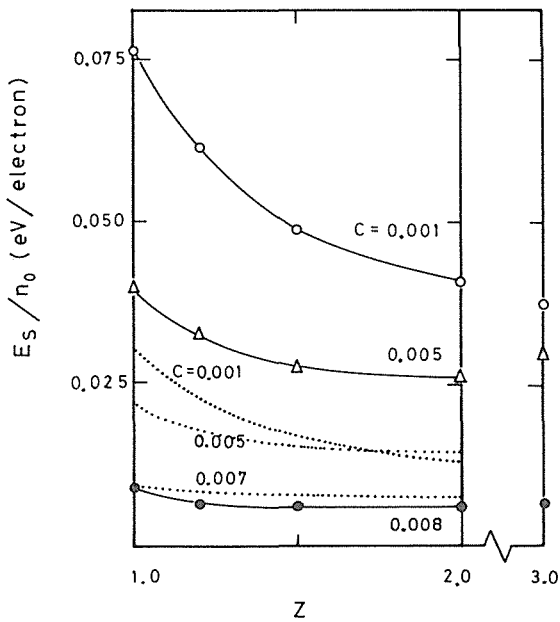


図10.5 CDM 状態の電子1個当たりの安定化エネルギー, $E_s/n_0 = -(E - E_h)/n_0$, を単位格子中に存在する電子数の関数として, 各伝導電子濃度 C に対して示した。実線は電子間の交換相関効果を考慮した場合, 一方, 点線は考慮されていない場合である。

って, 例え他の状態が存在するとしても, $z=1$ の状態とはポテンシャル障壁によって隔てられており, ここで研究している CDM 状態とは異なる状態であろう。それゆえ, CDM 状態では, 単位格子中に1個の電子が存在する場合が最も安定であると結論する。一方, CDB 状態では, z の値が変化した際の安定化エネルギーの変化は, 非常に小さくなる。そのため, CDM 状態の様な明確な結論は得られない。しかしながら, ここでの計算では, $z=1$ の CDB 状態よりも安定な状態は得られていない。それ故, 伝導電子の由来するバンドが非縮退の時は, CDM 及び CDB の両状態とも単位格子中にただ1個の伝導電子のみが存在すると結論される。

これは次の様な原因によるものと思われる。(i) 電子間のクーロン相互作用は z の増加とともに増加する。

(ii) z が1から増加するとき, 電子は図10.4に示されているギャップエネルギーの増加を伴った高いエネルギー状態を占めなければならない。(i) 及び (ii) は, z の増加とともに安定化エネルギー E_s/n_0 の減少を引き起こす。(iii) (i) と (ii) に対する部分的な補償は, 正の様な背景電荷からの引力ポテンシャルから来る。Eq. (2.8) から理解される様に, 引力ポテンシャルの大きさは $z^{2/3}C^{1/3}$ に比例する。従って, z の増加と共に, バンドの位置は低エネルギー側に移る。前回の研究では¹⁾, この内, (ii) は考慮されていなかったため単位格子中に含まれる伝導電子数に関して不十分な結果が得られたものと思われる。

こうして, 伝導電子が非縮退バンドに由来する場合, CDM 及び CDB 状態の単位格子中に存在する電子数は1個であると結論される。この事により, 我々の結晶化の機構の中に, Wigner Crystal 的側面が存在する事が明らかになった。

C. 伝導電子濃度の増加に伴う CDM 及び CDB 状態の変化

Bで示した様に, IIIA 節で議論した単位格子中に1個の伝導電子を含む場合が, 最も安定であることがわかったので, 以後は, この場合のみを議論する。IIIA 節で見た様に, ここでの計算結果は前回の結論¹⁾と定性的には一致していた。この部分節では, 前回の結論をより詳細に検討するため, 今回の改良された計算に基づき結晶化状態が電子濃度 C と共にどの様に変化するかを調べる。

図10.6に, 電子1個当たりの CDM 及び CDB 状態での安定化エネルギーを電子間の交換相関効果を考慮した場合としない場合の両 case について示した。この図から次の事が理解される。(i) 交換相関効果 E_{xc} を考慮しない場合の安定化エネルギー, E_s/n_0 は, 前回の結果¹⁾(前回は E_{xc} の効果は考慮していない)と一致している。(ii) E_{xc} の効果は CDM 及び CDB をより安定化させる。この効果は特に電子濃度 C の小さい場合に顕著である。(iii) 電子濃度 C が大きい場合, E_s/n_0 の振る舞いは,

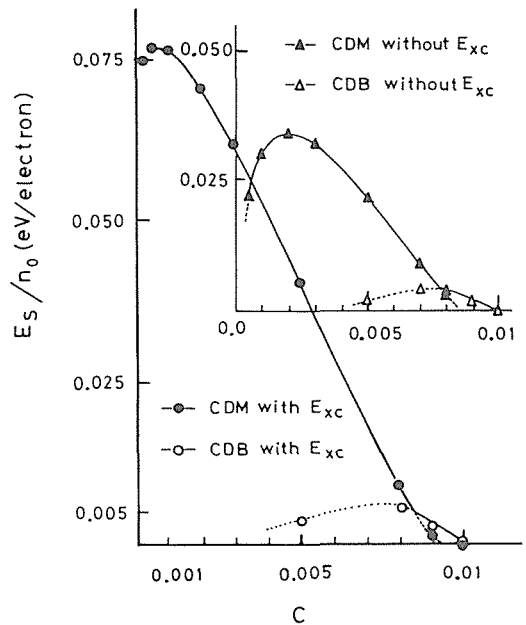


図10.6 単位格子に1個電子が収容される場合の安定化エネルギーを伝導電子濃度 C の関数として示した。●及び○は交換相関効果を考慮した場合の各々 CDM 及び CDB 状態の安定化エネルギーで, 一方, ▲及び△は, 交換相関効果を考慮しない場合の CDM 及び CDB に対する安定化エネルギーである。

E_{xc} を考慮した場合としない場合で定性的に同じである。しかし、低電子濃度の場合には差が甚だしい。例えば、 E_{xc} を考慮した場合 $C=0.001$ 以下の E_s/n_0 はかなり一定である。これに対し、 E_{xc} を考慮しない場合、 E_s/n_0 は $C \sim 0.002$ あたりから C の減少と共に急速に減少する。この振る舞いの原因は次の様に考えられる。即ち、 B で示した様に単位格子には1個の電子しか存在しない。従って、全体としての電子間の相互作用はかなり小さくなるはずであるが、個々のクーロン相互作用、及び交換相関効果は大きい。例えば、 $C=0.001$ (あるいは $C=0.005$)では、交換相関効果を考慮した場合、CDM状態の電子1個当たりの全エネルギー(Eq.(2.1))は -0.1218eV (-0.1552eV)である。(ここでのエネルギーには一定値、 $-\int J(Q)S^2dr$,は除いてある。)この時、電子間相互作用エネルギーは 0.0065eV (0.0064eV)で、全エネルギーに占める割合は約5% (4%)に過ぎない。これに対し、古典的クーロンエネルギーは 0.1051eV (0.1069eV)で、全エネルギーの86% (69%)にも及ぶ。この様に、古典的クーロン相互作用のみを考慮した場合は、電子間相互作用のかなりな部分の打ち消しが考慮されていない。更に、全エネルギーに占める古典的クーロンエネルギーの割合は、電子濃度 C の減少と共に増加する。これが、前回の研究では、低濃度側で C の減少と共に安定化エネルギーが急速に減少した原因である。一方、 E_{xc} を考慮した場合、電子-電子相互作用は全体として極めて小さくなり、全エネルギーは近似的に一粒子エネルギー部分から構成され、この事が E_{xc} を考慮しない場合と比較して CDM 及び CDB 状態をかなり安定化させる。この様に電子間相互作用は全体として取り扱う事が重要であり、電子濃度が低い場合は特にその重要性は大きい。

次に E_{xc} を考慮した場合に関して、伝導電子濃度 C の増加に伴う状態の変化を議論しよう。図10.3及び図10.6から次の特徴が理解される。(i) 図10.3から明らかな様に、 $C=0.001$ での各々の単位格子中の磁気ポーラロンは良く局在しており、他の磁気ポーラロン状態とも孤立している。従って、伝導電子濃度約 $C=0.001$ に至るまで、CDM 状態は殆ど単一の磁気ポーラロンとしての性格^{5,14)}を保持している。(ii) 伝導電子濃度 C の増加に伴い、異なった単位格子中の磁気ポーラロン間の重なりが増大し、 $C=0.0085$ に於いて CDM 状態から CDB 状態への転移が起こる。但し、 $C=0.0085$ での CDM 状態では結晶全体に渡る局在スピンの強磁性領域の連結は未だ起きていない。この電子濃度領域では、安定化エネルギー E_s/n_0 は、濃度 C の増加と共に急速に減少する。(iii) 更に C が増加すると $C=0.01$ より少し大きい

電子濃度で、CDB 状態から局在スピン系が完全に強磁性になった HS へと転移する。こうして、電子濃度の増加に伴う自己局在磁気ポーラロンの一つの変遷過程が明らかになった。図10.7に CDM 状態の $n_{\uparrow}(r=0)/n_0$ と CDB 状態の $n_{\uparrow}(r_s)/n_0$ の電子濃度依存性を示した。

この様に交換相関効果 E_{xc} を考慮したここでの計算結果は、前回の結論¹⁾と定性的には良く一致している。不一致は安定化エネルギーの低電子濃度に於ける振る舞いに見られたが、その原因が電子間相互作用の取り扱いにある事は既に指摘した通りである。

最後に CDM 及び CDB 状態での輸送現象に関してコメントしたい。計算に用いたパラメータの範囲内では、電子スピンは HS ばかりでなく、CDM あるいは CDB 状態でも完全分極している。HS での電子は図10.4で (1_{\uparrow}) とアサインされた破線で示された最低上向きスピントラックを占める。HS は一種の自由電子状態として扱っているため、図で (1_{\uparrow}) 及び (2_{\uparrow}) とアサインされた、

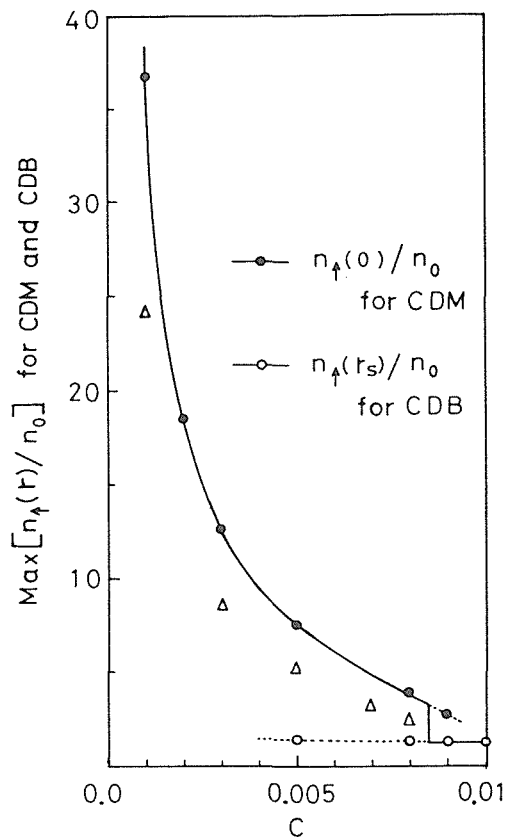


図10.7 CDM 状態での $n_{\uparrow}(0)/n_0$ 及び CDB 状態での $n_{\uparrow}(r_s)/n_0$ ——これらは CDM 及び CDB 状態での $n_{\uparrow}(r)/n_0$ の最大値である——を伝導電子濃度 C の関数として、交換相関効果を考慮した場合について示した。前者は●で、後者は○で示されている。参照のため、交換相関効果を考慮しない場合の CDM 状態での $n_{\uparrow}(0)/n_0$ を△で示した。

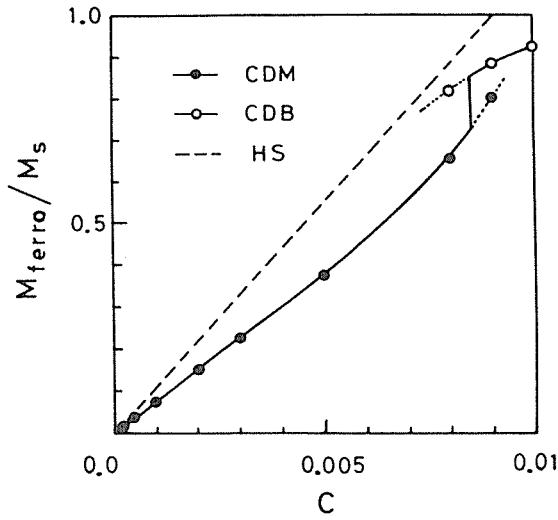


図10.8 交換相関効果を考慮したCDM及びCDB状態で誘起された強磁性磁気モーメントを飽和磁化で規格化して、伝導電子濃度Cの関数として示した。●はCDM状態、○はCDB状態でのモーメントを示す。HS状態での結果が参照のため、破線で示されている。

1番目と2番目に低い上向きスピンバンド間にエネルギーギャップは存在しない。一方、CDM状態では、高密度磁気ポーラロン状態の形成に伴う強磁性ドメインの存在による新しいポテンシャルが存在する。そのため、CDM状態では、1番目と2番目に低い上向きスピンバンド間にエネルギーギャップが現れるようになる。更に、IIIB節で示した様にCDM状態の単位格子中には1個の電子しか収容されない。それ故、CDM状態の電子は図10.4で1_↑とアサインされた実線で示された最低上向きスピンバンドを占める。この状況はCDM状態が絶縁体であり、従ってHSからCDM状態への転移は一種の金属-非金属転移である事を意味する。CDB状態も同様な状況にあるので、CDB状態も一種の絶縁体であろう。しかし、CDMとCDB状態では次の様な差異が存在する。まず、CDM状態での質量は図10.4のC=0.001の例が示す様に非常に重い。他方、CDB状態の質量はHSでの質量にほぼ等しい。更に、最低エネルギーと次にエネルギーの低いバンド間のギャップはCDM状態の方がCDB状態と比較して大きい。従って、CDB状態の伝導度はCDB状態と比較して遥かに大きいであろう。

ここまで伝導電子の由来するバンドを非縮退とし、かつ断熱近似を用いて議論してきた。しかし、厳密に言えば、ここで扱った凍結している強磁性ドメインばかりでなく、並進対称性のために動く強磁性ドメインの存在も当然考えられる。その様な場合も非常に興味があるが、非断熱近似の下で扱う必要があり、ここで

は扱わない。また、当然、詳細はバンドの縮退にも影響してくるであろう。その様な場合も又将来の問題である。

以上の研究から、前回得られた結論¹⁾の殆ど総ては、今回のKSF法に基づく改良された方法で、確認出来たことになる。唯一前回の修正点は、電子の由来するバンドが非縮退な場合、CDM及びCDB状態の単位格子には1個の電子しか収容されないという点であった。この事は、全体としての電子間相互作用の取り扱いが重要である事を意味し、我々の問題にWigner Crystal的側面が有ることが明らかになった。ここではかなり単純な設定の下に研究したが、より複雑な系でも詳細に於いて多少の変更があるにしても、本質的にはここでの議論を基礎に議論され得ると確信する。

10.4 考 察

(i) 最初に今回の研究により前回は次元解析¹⁾の結果がどの様に修正されるか考察する。10.3で示した様に非縮退バンドの場合、単位格子に一個の電子しか収容されない。この事実は、前回の文献1のEq.(3.2 a)の代わりに、次の制限

$$(4\pi R^3/3) n_0 x = \begin{cases} 1 & \text{for CDM} \\ x-1 & \text{for CDB,} \end{cases} \quad (4.1)$$

を付け加える。ここでRはCDM状態での単位格子内の強磁性球の半径、あるいはCDB状態での反強磁性球の半径である。電子間の交換相関効果 $-C_{xc}e^2n_0^{4/3}x^{1/3}/\epsilon$ を考慮し、文献1のEq.(3.1)の自由エネルギーの式に上記制限を代入すれば

$$F/n_0 = \frac{3\hbar^2}{10m^*} (6\pi^2x)^{2/3} n_0^{2/3} \left\{ 1 + \frac{5}{3} \left(\frac{2}{9\pi} \right)^{2/3} C_k W(x) \right\} + \frac{e^2 n_0^{1/3}}{\epsilon} \left\{ \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} C_q W(x)^2 \frac{g(x)}{x^{2/3}} - C_{xc} x^{1/3} \right\} - ISM \cos\Theta + (1/\nu_m) [J(Q) - J(0)] S^2 M^2 \cos^2\Theta / (n_0 x) - (1/\nu_m) \{J(Q) S^2 (M^2 - M_f^2) + k_B T [G(M) - G(M_f)]\} / (n_0 x), \quad (4.2)$$

を得る。ここで、

$$W(x) = \begin{cases} 1.0 & \text{for CDM} \\ (x-1)^{1/3} & \text{for CDB,} \end{cases} \quad (4.3)$$

で、 C_{xc} はCDM及びCDB状態に共通な交換相関エネルギーの係数である。Eq.(4.2)の第一項は $(1/r_s)^2$ に比例し、第2項は $(1/r_s)$ に比例する。(Eq.(4.2)の第2項はEq.(2.1)の第4項に相当する。) 新たに加えた制限と交換相関効果のため、電子間の相互作用全体は10.3で示した様に小さな寄与しか与えない。従って、低電子濃度の極限に於いてWigner結晶化の機構の原因であるEq.(4.2)の第2項は負の値を取る。(モンテ

カルロ計算によれば、Wigner 結晶は $r_s > 67 = r_w$ で起こる¹⁰⁾。今回の次元解析の場合に於いても、 $r_s \ll r_w$ であるならば、 $F(x); x > 6/\pi$ の振る舞いは定性的に前回の文献 1 の図 1 と同様になる。我々の問題では $C = 0.0005$ に於いてさえ $r_s = 7.67$ であるので、 r_w より遥かに小さい。従って、我々の場合、CDM 及び CDB 状態の特徴、CDM (CDB) 状態から HS への転移等は前回議論した事がそのまま成り立つ。さらに、 C_k の特徴は今回でも変わらないため、CDM 状態から CDB への転移も前回議論した通りである。電子間の交換相関効果は CDM 及び CDB 状態を安定化する (Wigner 結晶的性質が CDM, CDB 状態をより安定化させた)。この事は既に 10.3 で確認した通りである。他方、 $r_s > r_w$ の場合には、Eq. (4.2) の第 2 項目が第 1 項目より大きくなり、純粋な Wigner 結晶化の機構が支配的になる。CDM 状態では、強磁性ドメインの存在が本質的であったが、Wigner 結晶の機構が支配的になると、必ずしも強磁性ドメインの存在は本質的でなく、d-f exchange interaction の大きさに従って局在スピン系は cant 状態も取りうる。この領域に於いては、しかしながら、今回も考慮しなかった電子間相互作用に対する自己相互作用補正¹⁸⁾が重要になる。この領域の研究も大変興味がある問題ではあるが、将来の問題として置く。ここで取り扱った CDM 及び CDB 状態でも自己相互作用補正は重要であるが、ここでの結論を変えるほど大きな寄与は無いであろう。

(ii) 今回、パラメータとして $m^*/m = 1.0$, $IS = 0.35$ eV を用いた。これらの値は EuTe に対して考えられる上限値と思われる¹⁾。そこで、この他に二つの場合を計算した。一つは、 $m^*/m = 0.75$, $IS = 0.30$ eV で、他は、 $m^*/m = 0.50$, $IS = 0.2625$ eV である。後者は、EuO に対する Cho のバンド計算¹⁹⁾から見積もった値であり、前者は後者と上限値との中間の値である。計算は $C = 0.001$ の場合に行い、次の結果を得た。前者の場合は CDM 状態は HS と比較して 0.018 eV ほど安定であるが、後者の場合は HS 状態が安定である。Eu-カルコゲナイドの伝導帯の縮退の効果も考慮しても安定性に関する状況は変わらなかった。Eu 過剰 EuTe では、約 50 K 以下で非金属的な伝導を示し、50 K 以上では縮退的伝導を示す⁸⁾。従って、実験結果から判断する限り、低温領域では HS 状態の不安定化が起きている事は事実である。Eu 過剰な EuTe の低温状態は、ここで研究した CDM 状態の可能性もあるが、EuTe のパラメーター及び欠陥の存在を考慮すると、欠陥の存在により CDM 状態の一種の変形状態が実現している可能性が強い。これに関してはこの後 (iv) で簡単に述べる。

(iii) ここでは、伝導電子の由来するバンドが非縮退の場合を扱った。しかし、伝導帯が縮退していたり、あるいは多谷構造を持っている場合は、必ずしも単位格子中に 1 個の電子しか収容出来ないというわけではなく複数の電子が収容される可能性が出て来る。この場合には、電子間相互作用が単位格子中に収容される電子数を決定する際に重要な役割を担う。予備的な計算によれば、ここで計算に使用したパラメータの場合でも、複数の電子が収容され得るという結果が得られている。

(iv) 前回、この機構に基づいて計算された結果と Eu 過剰 EuTe⁸⁾ と $Gd_{3-x}□_xS_4$ ^{10,11)} との実験結果を比較した。その結果、上記物質での物性がここで議論している機構と強い関連性がある事が示された。不純物磁性半導体では、しかしながら、伝導電子はいろいろな種類の欠陥から供給される。Eu 過剰な EuTe の場合は Te の欠陥であり、 $Gd_{3-x}□_xS_4$ の場合は Gd の欠陥である。従って、CDM 及び CDB 状態の概念も必然的に欠陥の存在あるいはそれに伴う電子構造の多様性により、多様な変化を受けることになる。その意味で、前回、及び今回の研究により、多くの磁性半導体中の少数伝導電子の問題に共通する基本的概念を提案したことになる。具体的な磁性半導体で、ここで述べた概念がどの様な形で実現し、どの様に物性に反映するかを調べることは大変興味のある問題である。このラインに沿った研究結果及びそれに基づく具体的物質の実験結果の解釈は、機会をあらためて述べる事にしたい。

参考文献

- 1) M. Umehara, Phys. Rev. B **36**, 574 (1987); J. Magn. Magn. Mater. **52**, 406 (1985); 無機材質研究所研究報告書 第 54号 P. 72 (1988).
- 2) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **40**, 13 (1976); M. Umehara, *ibid.* **45**, 1982 (1978).
- 3) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 4) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 5) M. Umehara and T. Kasuya, J. Phys. Soc. Jpn. **33**, 602 (1972); **40**, 340 (1976).
- 6) For example, P. Wachter, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), Chap. 19, p. 507.
- 7) For the exchange part, the Hartree-Fock result is used, while for the correlation part the D. M. Ceperley-B. J. Alder results [Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980)] parametrized by J. P. Perdew and A. Zunger (Ref. 18) is adopted.
- 8) N. F. Oliveira, Jr., S. Foner, Y. Shapira, and T. B. Reed, Phys. Rev. B **5**, 2634 (1972); Y. Shapira, S. Foner, N. F. Oliveira, Jr., and T. B. Reed, *ibid.* **5**, 2647 (1972).

- 9) J. Stankiewicz, S. von Molnar, and F. Holtzberg, J. Magn. Mater. **54-57**, 1217 (1986).
- 10) S. von Molnar and T. Penny, in *Localization and Metal-Insulator Transitions*, edited by H. Fritzsche and D. Adler (Plenum, New York, 1985), p. 183.
- 11) A. Kamijo, A. Takase, Y. Ishikawa, S. Kunii, T. Suzuki, and T. Kasuya, J. Phys. (Paris) Colloq. **41**, C5-189 (1980).
- 12) H. Rose, H. B. Shore, and L. M. Sander, Phys. Rev. B **21**, 3037 (1980).
- 13) G. M. Gandel'man, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **43**, 131 (1962) [Sov. Phys.-JETP **16**, 94 (1963)].
- 14) M. Umehara, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1082 (1981); Phys. Rev. B **27**, 5669 (1983).
- 15) E. P. Wigner, Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).
- 16) D. Ceperley, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
- 17) H. B. Shore, E. Zaremba, J. H. Rose, and L. Sander, Phys. Rev. B **18**, 6506 (1978).
- 18) J. P. Perdrew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- 19) S. J. Cho, Phys. Rev. B **1**, 4589 (1970).

11. 残された問題と将来への展望

本章では、本研究グループで最も重点的に研究された、ピスマス系高温超電導体への弗素の添加の効果に関して言及する。

第3章で述べたように、Bi系超電導体におけるキャリアは正孔（ホール）である。 O^{2-} の一部を F^- で置換する場合には、キャリア濃度は低下し、これに伴い、 T_c は変化することが予想される。本研究では、臨界温度 T_c の弗素濃度への依存性を調べるために、セラミックス焼結法によりBi-Sr-Ca-Cu-O-FおよびBi-Pb-Sr-Ca-O-Fの2つの系について試料を作製した。実験結果として、前者の系において、閉鎖系で試料を合成した場合には、F無添加の場合に較べて、 T_c 特性はやや劣化した。一方、開放系で試料を合成した場合には、 T_c は出発粉末中の $CaCO_3/CaF_2$ の混合比に強く依存し、最も高い T_c が得られたのは混合比が9/1で860°C加熱の場合であり、 $T_c=113K$ ($T_{c\text{onset}}=120K$, $T_{c\text{end}}=106K$)であった。この値は弗素無添加の場合と較べて明からに数度高い。なお、2223相の結晶粒は著しく成長した。一方、後者の系においても、電気抵抗の測定結果として、 $T_c=122K$ というBi系超電導体としては極めて高い値を得た。ただし、交流帯磁率の測定結果によれば、 $T_c=113K$ であった。これらの試料は2段焼結法により得られたものである（図3.12参照）。

EPMA観察によれば、弗素は SrF_2 として超電導相の粒界に存在することが分かった（図3.19）。一方、超電導体の粒内での弗素の含有は検知できなかった。したがって、酸素の弗素による置換が直接的に T_c の向上と結びつくのか否かについて未だ確定的なことはいえない。この問題を解明するためには、析出相としての弗化物を含まない試料を作り、それについて測定する必要がある。

Bi系高温超電導体には変調構造、intergrowth、双晶などの興味ある微細構造が存在する。この内で最も特徴的なものが変調構造である。第6章ではこの変調構

造を藤原法により解析した結果を述べた。得られた結果は定性的ではあるが、本変調構造の本質を直感的に理解するには有効であった。

本変調構造は本質的には酸素の濃度変調によるものであり、Bi-Oシートがcharge reservoirであることと関連して、超電導の発現と密接に関連している。本変調構造に関連しては未だ不明のことが多く残されている。例えば、1) 酸素の収容の仕方、2) 電荷（-イオンとホール）が分離した状態が何故安定なのか、3) キャリア（ホール）濃度と T_c との関係、など。このうち、2) と関連して、CuをFeで置換した実験は興味深い（§6.3）。基本構造および変調構造が以ているのにもかかわらず、Fe置換の場合は超電導は生じない。超電導の発現は本質的には構成元素の配列とそれに伴う電子構造に依存するのであるが、Fe置換では変調構造は多くの場合に整合型であった。一方、Cu占有の場合には不整合型であるということは、長距離作用力が弱いこと、特にホールからの拘束力が弱いことを示すように思える。いずれにしても、元素置換による実験は高温超電導の発現機構の解明のために重要な情報を与えるものであり、変調構造の解析についても今後さらに多くの実験が望まれる。

臨界電流密度 J_c は材料内の微細構造と密接な関係を有する。一つは、高温超電導体の特徴であるCarrier濃度が低いことと関連して、粒界、界面でのWeak linkの問題であり、他の一つは、磁束量子のピンニングの問題である。これらに関して、本研究では、高分解能電子顕微鏡観察により、多くの情報を得ることができた。しかし、これらはあくまで室温でのデータである。超電導が発現する低温ではこれらの微細構造がどう変わるのか、さらに、Fluxoidとどのように相互作用するのかを実際に観察・確認することが重要であり、これを実行できる実験装置の開発が強く望まれる。

12. 研究成果

12.1 発表論文

- 小玉 博志, “ビスマス酸化物ハロゲン化物の熱的安定性と相転移および合成について” *Material Analysis and Characterization Science*, **5**, 19 (1991).
- S. Horiuchi, F. Izumi, T. Mitsuhashi, K. Uchida, T. Shimomura and K. Ogasahara “Structural Studies of β -Bi₂O₃ Stabilized by the Addition of PbF₂” *J. Solid State Chem.* **74**, 247 (1988).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi “High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in the New High-T_c Superconductors of the Bi-Sr-Ca-Cu-O System” *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L361 (1988).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi “Possible Model of the Modulated Structure in High-T_c Superconductor in a Bi-Sr-Ca-Cu-O System Revealed by High-Resolution Electron Microscopy” *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L327 (1988).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa and S. Horiuchi “Twins and Intergrowth in High-T_c Bi-Sr-Ca-CuO Superconductor Examined by High-Resolution Electron Microscopy” *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L827 (1988).
- S. Horiuchi, H. Maeda, Y. Tanaka and Y. Matsui “Structure Analysis of the Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8.2} Superconducting Crystal Based on the Computer-simulation of HRTEM Images” **27**, L1172 (1988).
- Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi “High-Resolution Electron Microscopy of Intergrowth and Modulated Structure in 110 K High-T_c Superconductor Bi₂(Sr,Ca)₄Cu₃O_y” *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1241 (1988).
- Y. Matsui, S. Takekawa, S. Horiuchi and A. Umezono “High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in 20K Superconducting Oxide Bi₂Sr₂CuO_y” *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1873 (1988).
- Y. Matsui and S. Horiuchi “Geometrical Relations of Various Modulated Structures in Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors and Related Compounds” *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2307 (1988).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, A. Umezono and K. Ibe “Applications of High-Resolution Electron Microscopy to the Modulated Structures in Bi-Based Superconducting Oxides” *JEOL News* 26E, 16 (1988).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi and K. Ibe “High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in Bi-Sr-Ca-Cu-O High-T_c Superconductor” *Inst. Phys. Conf. Ser. No.93*, 231 (1988).
- S. Horiuchi “Fine Structures in Inorganic Materials Examined by High-Resolution Transmission Electron Microscopy” in “Fine Ceramics” Ed. S. Saito, Elsevier Pub Co (Ohmsha Ltd.), 1988, p. 93.
- H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi and Y. Matsui “New High-T_c Superconductors without Rare Earth Element” *Physica C* **153-155**, 602 (1988).
- 伊藤 邦夫, 堀内 繁雄, 牧島 亮雄, 栗田 恵輔, 魚本 健人, 森 実, “材料の組織と機能” *材料テクノロジー* No. 7, 東京大学出版会, 1988年.
- 堀内 繁雄, “電子顕微鏡で極微の世界を見る” UP, 東京大学出版会, No. 187, p.14 (1988).
- 堀内 繁雄, “超電導応用技術-超電導レンズを用いた電子顕微鏡” 京谷 好泰, 萩原 宏康 監修, シーエムシー, 1988年, p.284.
- 堀内 繁雄, “高分解能電子顕微鏡像の観察・解析法” 日本金属学会セミナー, 最近の電子顕微鏡と材料開発, 1988年, p.1.
- 堀内 繁雄, “高分解能電子顕微鏡—原理と応用” 共立出版社, 1988年.
- S. Horiuchi, K. Shoda, M. Iwatsuki, Y. Harada and Y. Matsui “Low-Temperature Electron Microscopy of a Bi₂(Sr, Ca)₃Cu₂O_x Superconductor” *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L386 (1989)
- S. Horiuchi, K. Shoda, M. Tsutsumi, K. Kosuda and H. Nozaki “Crystal Growth of the High-T_c Superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System” *ISIJ*

- Intrnational **29**, L621 (1989).
- S. Horiuchi, K. Shoda, H. Nozaki, Y. Onoda and Y. Matsui "T_c=113K Bi-Based Superconductor Prepared by Doping Fluorine" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28L**, L621 (1989).
- S. Horiuchi, K. Shoda and Y. Matsui "Effect of Fluorine Doping on the Synthesis of High-T_c Bi-Based Superconductors" *J. Cer. Soc. Jpn.* **97**, 992 (1989).
- N. D. Zakharov, M. A. Gribeluk, B. K. Vainstein, L. M. Kovba and S. Horiuchi "Microstructures of U-Mo and U-W Oxides Investigated by Means of High-Resolution Electron Microscopy" *Acta Cryst.* **A44**, 831 (1989).
- H. Sawa, K. Kohara, J. Akimitsu, Y. Matsui and S. Horiuchi "A New Family of Superconducting Copper Oxides: (Ln_{1-x}Ce_x)₂(Ba_{1-y}Ln_y)₂Cu₃O_{10-2z} (Ln: Nd, Sm, Eu)" *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2252 (1989).
- Y. Matsui, S. Horiuchi, H. Sawa, K. Kohara and J. Akimitsu "Planer Defects in the New Superconducting Oxide (Eu_{1-x}Ce_x)₂(Ba_{1-y}Eu_y)₂Cu₃O_z Observed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1555 (1989).
- Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi "Profile-Imaging of Wavy Cleavage Surface of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y by High-Resolution Transmission Electron Microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L946 (1989).
- Y. Matsui, C. Maeda, Y. Tanaka and S. Horiuchi "Profile-Imaging of Wavy Cleavage Surface of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y by High-Resolution Transmission Electron Microscopy" *Proc. 2nd Workshop on High-Temperature Superconducting Electron Devices*, p. 341 (1989).
- S. Horiuchi, K. Shoda, X. J. Wu, M. Ohta and Y. Matsui "Microstructures in Superconductive Oxides Revealed by HRTEM" *JJAP Series, Lattice Defects in Ceramics* (1989), P.137.
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 岸田 晴夫, 朝倉健太郎, "電子顕微鏡で何がどこまで判るか" *微生物*, **5** 100 (1989).
- 堀内 繁雄, "超電導電子顕微鏡" *医学の歩み*, **149**, 222 (1989).
- 堀内 繁雄. "結晶構造解析コア" *NSMF NEWS*, 新超電導材料研究会, 1989-5-16, p. 22
- 堀内 繁雄, "メルヘンと電子顕微鏡" *Hitachi Scientific Instrument News.* **32**, 1 (1989).
- 堀内 繁雄, "電子顕微鏡による評価" *積層材料技術*, 電気学会編, コロナ社, 1989年, p.326.
- S. Horiuchi, M. Tsutsumi, Y. Onoda and K. Shoda "High-T_c Bi-Based Superconductive Oxides Obtained by Doping Fluorines" *Solid State Ionics*, **40/41**, 832 (1990).
- K. Shoda, M. Tsutsumi, Y. Matsui and S. Horiuchi "Preparation and Crystal Structure of Bi-based Layered Oxides Including Fe" *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L287 (1990).
- S. Horiuchi, K. Shoda, X. J. Wu, H. Nozaki and M. Tsutsumi "Phase Transition in Bi-Based Superconductive Oxides Examined by HRTEM" *Physica C* **168**, 205 (1990).
- S. Horiuchi and S. Suehara "A Simple Method to Disperse Crystal Fragments on a Microgrid" *J. Electron Microsc.* **39**, 432 (1990).
- Y. Matsui, S. Takekawa, S. Horiuchi, K. Shoda, S. Nakamura and T. Tsuruta "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Modulated Structures and Defects in Bi-Based High-T_c Superconductors and Related Materials" *Hitachi Instrument News*, 18th Electron Microscopy Ed. (1990), p. 3.
- Y. Matsui and S. Horiuchi "High-Resolution Transmission Electron Microscope Study of Modulated Structures in Bi-Based Superconductors" *Studies of High-Temperature Superconductors*, ed. A. Narlikar, Nova Sci. Pub. New York. 1990, vol. 5, p. 243.
- Y. Matsui, U. Lee, A. Ono, S. Horiuchi and T. Tsuruta "HRTEM Study of Crystal Structures and Microstructures of High-T_c Superconductors YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y (x=0 to 1.2)" *Electron Microscopy 1990*, San Francisco Press p. 34.
- Y. Matsui, A. Ono, K. Shoda and S. Horiuchi "HRTEM Study of Modulated Structures in Superconducting Bi₂Sr₂NdCu₂O_y and Non-Superconducting Bi₂Ca₂FeO_y" *Electron Microscopy 1990*, San Francisco Press, p. 58-59.
- Y. Matsui, S. Takekawa, S. Horiuchi, K. Shoda, A. Umezono, S. Nakamura and T. Tsuruta "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of

- Modulated Structures and Defects in Bi-Sr-Ca-Ca-O Superconductors Prepared by Various Procedures" *J. Electron Microsc.* **39**, 233 (1990).
- X. J. Wu, K. Shoda and S. Horiuchi "Irradiation Damage Caused by Bi-Based Superconductors" *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L919 (1990).
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 野崎 浩司, 松井 良夫, 呉 暁京, "超電導セラミックスの電子顕微鏡観察" 素形材, 1990年, 3月号, 24.
- 堀内 繁雄, "透過型電子顕微鏡による高分解能観察法 A. 結像原理" *応用物理*, **59**, 358 (1990).
- 堀内 繁雄 "CIMTEC 高温超電導シンポジウムに出席して" *セラミックス*, **25**, 958 (1990).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, "ビスマス系超電導酸化物のへきかい表面構造の高分解能電顕プロファイル観察" *表面科学*, **11**, 365 (1990).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, "酸素原子の直接観察に成功" *クオーク*, **10**, 28 (1990).
- X. J. Wu, Y. Ikeno, K. Kakimoto and S. Horiuchi "Microstructures of Ag-Theathed Y-Ba-Cu-O Superconducting Tapes" *Physica C* **174**, 423 (1991).
- X. J. Wu and S. Horiuchi "Diffraction Streaks Due to Phase Disorder in One-Dimensional Displacive Modulation" *Acta Cryst.* **A47**, 11 (1991).
- X. J. Wu, Y. Fujiki, M. Ishigame and S. Horiuchi "Modulation Mechanism and Disorder Structure in Hollandite-Type Crystals" *Acta Cryst.* **A47**, 405 (1991).
- X. J. Wu, E. Takayama-Muromachi, S. Suehara and S. Horiuchi "Diffraction Streaks from the Chimney Ladder Structure in an $(\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5})\text{Cu}_{5+x}\text{O}_y$ Crystal" *Acta Cryst.* **A47**, 727 (1991).
- X. J. Wu, S. Horiuchi, L. Ben-dor and H. Diab "HRTEM Characterization of High- T_c Bi(Pb)-Based Superconductors" *Physica C* **185-189**, 621 (1991).
- Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui and T. Katsuta "Ultra-High-Resolution HVEM (H-1500) Newly Constructed at NIRIM I. Instrumentation" *Ultramicrosc.* **39**, 8(1991).
- S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, X. J. Wu, I. Matsui and T. Katsuta "Ultra-High-Resolution HVEM (H-1500) Newly Constructed at NIRIM II. Application to Materials" *Ultramicrosc.* **39**, 231 (1991).
- S. Y. Lee, S. Suehara and S. Horiuchi "Effect of Fluorine Doping on Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor" *Physica C* **185-189**, 477 (1991).
- 堀内 繁雄, "透過型電子顕微鏡における分解能と測定法", *ぶんせき*, 1991, No. 2, 151.
- 堀内 繁雄, "透過型電顕微鏡による高分解能観察法 B, 光回折法による情報抽出" *応用物理*, **60**, 53 (1991).
- 堀内 繁雄, "目で見る新素材—ビスマス系超電導体の変調構造" *新素材*, **2**, 81 (1991).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, "酸化物結晶の酸素の超高分解能電子顕微鏡による観察", *エレクトロニク・セラミックス*, 1991年4月号, 7.
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, " μ (明星大学高分解能分析電子顕微鏡センターニュース)", 記念号, No. 10, 1991, p. 43.
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, "世界で初めて酸素原子を写真撮影" *STA Today*, **2**, 7 (1990).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, "ジルコニヤ結晶内の酸素原子の超高分解能電子顕微鏡による直接観察", *日本結晶学会誌*, **33**, 346 (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- T_c Superconductor by Means of Ultra-High-Resolution High Voltage Electron Microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L59 (1992).
- X. J. Wu, S. Horiuchi, K. Izumi and S. Kikuta "TEM Observation of Piled Structure of Si/Ga/Si with Ga Monolayer" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L119 (1992).
- S. Horiuchi and Y. Matsui "Imaging Conditions for Resolving Oxygen Atoms in ZrO_2 by an Ultra-High-Resolution High-Voltage Electron Microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L283 (1992).
- X. J. Wu, S. Horiuchi, H. Shiwaku, K. Hyodo and M. Ando "Transmission Electron Microscopy Cross-Sectional Observation on Mechanically and Chemically Lapped Si (111) surfaces" *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L803 (1992).
- S. Horiuchi and Y. Matsui "Development of Ultra-High-Resolution HVEM for Materials Science" *Hitachi Instrument News* **23**, 3 (1992).
- X. J. Wu, S. Horiuchi, L. Ben-dor H. Diab "Structure Evolution in High- T_c Bi-Based Superconductors with Pb Doping Revealed by Electron

- Microscopy” J. Solid State Chem. **97**, 82 (1992).
- S. Y. Lee, K. Kosuda, M. Tsutsumi, T. Mitsuhashi, H. Nozaki, S. Horiuchi, H. Kitaguchi and K. Togano “Structural Study on Fluorine Doped Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors” J. Cer. Soc. Jpn. **100**, 882 (1992).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, “超高分解能超高压電子顕微鏡の開発とセラミックス内酸素原子の直接観察” Hitachi Scientific Instrument News **35**, 3 (1992).
- 堀内 繁雄, “電子顕微鏡でどこまで見えるか—酸素原子の直接観察” ペトロテック **15**, 46 (1992).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, “超高分解能電顕で酸素原子をみる” 金属, 1992年3月号, 5.
- 堀内 繁雄, “電子顕微鏡—最先端の世界”, TECHNICAL NEWS TSUKUBA No. 18 1992. p. 2.
- 堀内 繁雄, “〈総論〉最近の顕微鏡と物質開発” 金属, 1992, No. 8, P. 2.
- S. Horiuchi, M. Hirasaka, M. Tsutsumi, and K. Muramatsu “Microstructures in High- T_c Bi(Pb)-Family 2212 Superconductors as Revealed by Electron Microscopy” in preparation.
- 渡辺 昭輝, “Phase Relations of Hexagonal and Cubic Phases in Holmia-Doped Bismuth Sesquioxide, $\text{Bi}_{2-2x}\text{Ho}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.205-0.245$)” Solid State Ionics **34**, 35 (1989).
- 渡辺 昭輝, “Phase Stability of $\text{Bi}_{0.765}\text{Sr}_{0.235}\text{O}_{1.383}$ -Type Bismuth Mixed Oxides with Hexagonal Symmetry” Solid State Ionics **35**, 281 (1989).
- 渡辺 昭輝, “Is it Possible to Stabilize δ - Bi_2O_3 by an Oxide Additive?” Solid State Ionics **40/41**, 889 (1990).
- 沼倉 宏, 小岩 昌宏, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Formation of the Metastable γ Hydride in Titanium” Supplement to Trans. JIM, **29**, 439 (1988).
- 沼倉 宏, 小岩 昌宏, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Neutron Diffraction Study of the Metastable γ Titanium Deuteride” Acta Metall., **36** 2267 (1988).
- 早川 博, 野村 勤, 石堂 善彦, 秋葉 悦男, 新 重光, 浅野 肇, 泉 富士夫, 渡辺 昇, “Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study of the LaNi_5D_3 Structure” J. Less-Common Met., **143**, 315 (1988).
- 山田 和芳, 工藤 栄亮, 遠藤 康夫, 津田 健治, 田中 通義, 国生 公一, 浅野 肇, 泉 富士夫, 小田 研, 日高 義和, 鈴木 実, 村上 敏明, “Determination of Space Group and Refinement of Structure Parameters for $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ Crystals” Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 1132 (1988).
- 泉 富士夫, 室町 英治, 小林美智子, 内田 吉茂, 浅野 肇, 石垣 徹, 渡辺 昇, “Neutron Diffraction Study of Nonstoichiometry in $\text{Ba}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ” Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L824 (1988).
- 和泉 充, 前田 京剛, 内野倉 国光, 矢部 友章, 浅野 肇, 泉 富士夫, 和田 隆博, 長谷川 哲也, 田中 昭二, “Structural Study of $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ” Physica C, **153-155**, 964 (1988).
- 泉 富士夫, “粉末 X 線回折パターンのシミュレーション” セラミックス, **23**, 557 (1988).
- 浅野 肇, 小田 研, 遠藤 康夫, 日高 義和, 泉 富士夫, 石垣 徹, 唐橋 一浩, 村上 敏明, 渡辺 昇, “Neutron Powder Diffraction from Polymorphs of $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ ” Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 1638 (1988).
- 泉 富士夫, 室町 英治, 中井 祐輔, 浅野 肇, “Structure Refinement of $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ with Neutron Powder Diffraction Data” Physica C, **157**, 89 (1989).
- 澤 博, 鈴木 誠一郎, 渡辺 秀, 秋光 純, 松原 秀樹, 渡部 肇, 内田 慎一, 国生 公一, 浅野 肇, 泉 富士夫, 室町 英治, “Unusually Simple Crystal Structure of an Nd-Ce-Sr-Cu-O Superconductor” Nature (London), **337**, 347 (1989).
- 前田 裕宣, 小泉 昭久, 番場 成彦, 室町 英治, 泉 富士夫, 浅野 肇, 清水 一明, 森脇 久紀, 円山 裕, 黒田 泰重, 山崎 比登志, “EXAFS and Neutron Diffraction Studies of Local and Average Structures for $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ ” Physica C, **157**, 483 (1989).
- 泉 富士夫, “統合化リートベルト解析システム FAT-RIETAN の世界” 理学電機ジャーナル, **20**, No. 1, 42 (1989).
- 中井 泉, 今井 克宏, 河嶋 拓治, 泉 富士夫, “セラミックス高温超伝導体の X 線 Rietveld 解析とシンクロトロン放射光の粉末回折への応用” X 線分析の進歩, 第20集, 15 (1989).
- 泉 富士夫, “A Software Package for the Rietveld Analysis and Simulation of X-Ray and Neutron Diffraction Patterns” Rigaku J., **6**, No. 1, 10 (1989).
- 泉 富士夫, “Neutron and Electron Diffraction Study of the Electron-Doped Superconductor $\text{Nd}_{1.845}\text{Ce}_{0.155}\text{CuO}_{4-y}$ ” Physica C, **158**, 433 (1989).

- 泉 富士夫, 室町 英治, 藤森 淳, 神山 崇, 浅野 肇, 秋光 純, 澤 博, "Metal Ordering and Oxygen Displacements in $(\text{Nd}, \text{Sr}, \text{Ce})_2\text{CuO}_{4-y}$ " *Physica C*, **158**, 440 (1989).
- 泉 富士夫, "粉末中性子回折と超伝導研究との接点" *ISTEC ジャーナル*, **2**, No. 1, 25 (1989).
- 泉 富士夫, "Neutron Powder Diffraction as a Practical Means to Study Superconductivity" *ISTEC J.*, **2**, No. 1, 28 (1989).
- 室町 英治, 泉 富士夫, 内田 吉茂, 加藤 克夫, 浅野 肇, "Oxygen Deficiency in the Electron-Doped Superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ " *Physica C*, **159**, 634 (1989).
- 泉 富士夫, 鬼頭 聖, 澤 博, 秋光 純, 浅野 肇, "Oxygen Deficiency and Atomic Displacements in Superconducting $(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)_2(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$ " *Physica C*, **160**, 235 (1989).
- 泉 富士夫, "The World of the Integrated Rietveld Analysis System FAT-RIETAN" *Rigaku J.*, **6**, No. 2, 47 (1989).
- 泉 富士夫, "高温超伝導放談" *理学電機ジャーナル*, **20**, No. 2, 13 (1989).
- 泉 富士夫, "リートベルト法による構造の精密化" *応用物理*, **59**, 2 (1990).
- 泉 富士夫, "超伝導酸化物の結晶化学" *化学工業*, **41**, 216 (1990).
- 小島 謙一, 中井 祐輔, 鈴木 孝至, 浅野 肇, 泉 富士夫, 藤田 敏三, 檜原 忠幹, "Neutron and X-Ray Diffraction Studies of a Valence Fluctuating Compound YbInCu_4 " *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 792 (1990).
- 茂筑 高士, 浅野 肇, 秋永 広幸, 大島 武, 滝田 宏樹, 泉 富士夫, 武田 保雄, 高野 幹夫, 溝口 憲治, "Effect of Annealing under High Oxygen Pressure on the Structure and Superconductivity of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})_2\text{NdCu}_3\text{O}_{6+z}$ " *Physica C*, **167**, 560 (1990).
- 鬼頭 聖, 澤 博, 秋光 純, 泉 富士夫, 石垣 徹, 浅野 肇, "Nonstoichiometry and Mixed Pr Valency in $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Pr}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$ " *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1803 (1990).
- 泉 富士夫, "高圧下で見る高温超伝導体の結晶構造: アルゴン国立研究所との国際共同研究" *NSMF NEWS*, No. 20, 12 (1990).
- 泉 富士夫, "超伝導体の構造に及ぼす組成・圧力の影響" *日本金属学会会報*, **29** 684 (1990).
- 山本 昭二, 小野田 みつ子, 室町 英治, 泉 富士夫, 石垣 徹, 浅野 肇, "Rietveld Analysis of the Modulated Structure in the Superconducting Oxide $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ " *Phys. Rev. B*, **42**, 4228 (1990).
- 中井 泉, 今井 克宏, 河嶋 拓治, 大隈 一政, 泉 富士夫, 富田 功, "Synchrotron X-Ray Rietveld Analysis of α -Hafnium Phosphate" *Anal. Sci.*, **6**, 689 (1990).
- 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, 五十嵐 等, 泉 富士夫, 浅野 肇, "Neutron-Diffraction Study of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ with Various T_c 's from 0 to 73 K" *Phys. Rev. B*, **42**, 10165 (1990).
- 秋葉 悦男, 早川 博, 水野 正城, 泉 富士夫, 浅野 肇, "Rietveld Structure Refinement of Superconducting $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Using X-Ray and Neutron Powder Diffraction Data" *Advances in Superconductivity II, Proceedings of 2nd International Symposium on Superconductivity*, Springer, p. 95 (1990).
- 神木 正史, 佐藤 敏美, 浅野 肇, 石垣 徹, 泉 富士夫, "Crystal Structure Analysis of the Dense Kondo System CeSi_x " *J. Mag. Mag. Mater.*, **90-91**, 433 (1990).
- 小川 尚之, 水野 文夫, 増田 博武, 平林 泉, 田中 昭二, 茂筑 高士, 浅野 肇, 泉 富士夫, "Neutron Diffraction Study of the Cu Ferromagnet $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ " *Physica B*, **165-166**, 1687 (1990).
- 神山 崇, 泉 富士夫, 浅野 肇, 高木 英典, 内田 慎一, 十倉 好紀, 室町 英治, 松田 雅昌, 山田 和芳, 遠藤 康夫, "Sr-Induced Oxygen Defects in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: a Neutron Powder Diffraction Study" *Physica C*, **172**, 120 (1990).
- 泉 富士夫, J. D. Jorgensen, P. Lightfoot, Shiyou Pei, 山田 裕, 室町 英治, 松本 武彦, "Pressure Induced Structural Changes in the Superconductor $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$: a Neutron Diffraction Study" *Physica C*, **172**, 166 (1990).
- 大高 理, 山中 高光, 久米 昭一, 原 直樹, 浅野 肇, 泉 富士夫, "Structural Analysis of Orthorhombic ZrO_2 by High Resolution Neutron Powder Diffraction" *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **66**, 193 (1990).
- 山田 裕, J. D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, 児玉 泰治, 松本 武彦, 泉 富士夫, "Structural

- Changes of Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ under High Pressure” *Physica C*, **173**, 185 (1991).
- 泉 富士夫, “高温超伝導体への結晶化学的アプローチ” 現代化学, No. 242, 12 (1991).
- 泉 富士夫, “RIETAN——今日まで、そして明日から” 理学電機ジャーナル, **22**, No. 1, 16 (1991).
- 前田 敏彦, 作山 和弘, 泉 富士夫, 山内 尚雄, 浅野 肇, 田中 昭二, “Structural Changes Accompanying Oxygen Incorporation in $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ ” *Physica C*, **175**, 393 (1991).
- 泉 富士夫, “超伝導酸化物の構造化学” 「機能性結晶材料と人工鉱物」, 人工鉱物工学会編, 講談社サイエンティフィック, p. 1 (1991).
- 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, 五十嵐 等, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Neutron Powder Diffraction Study of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ” KENS Report-VIII, p. 59 (1991).
- 泉 富士夫, 和田 隆博, 鈴木 信郎, 八重樫 裕司, 山内 尚雄, 浅野 肇, 田中 昭二, “Structural Changes Accompanying Sr Doping in $\text{Ba}_2\text{YCu}_4\text{O}_8$ ” KENS Report-VIII, p. 61 (1991).
- 澤 博, 秋光 純, 浅野 肇, 泉 富士夫, 室町 英治, “The Crystal Structure of a New Superconductor in the Nd-Ce-Sr-Cu-O System” KENS Report-VIII, p. 62 (1991).
- 茂筑 高士, 浅野 肇, 秋永 広幸, 大島 武, 滝田 宏樹, 泉 富士夫, 武田 保雄, 高野 幹夫, 溝口 憲治, “Effect of Annealing under High Oxygen Pressure on the Structure and Superconductivity of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+z}$ ” KENS Report-VIII, p. 63 (1991).
- 浅野 肇, 泉 富士夫, 室町 英治, 中井 祐輔, “Structure Refinement of $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ ” KENS Report-VIII, p. 64 (1991).
- 早川 博, 秋葉 悦男, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Neutron Powder Diffraction Studies of Microtwinning and Crystal Structure of $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-y}$ ” KENS Report-VIII, p. 65 (1991).
- 浅野 肇, 前田 裕宣, 小泉 昭久, 番場 成彦, 室町 英治, 泉 富士夫, 清水 一明, 森脇 久紀, 円山 裕, 黒田 泰重, 山崎 比登志, “Distribution of Zn between Two Cu Sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{7-y}$ ” KENS Report-VIII, p. 66 (1991).
- 久保 佳実, 島川 祐一, 真子 隆志, 五十嵐 等, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Oxygen Content, Crystal Structures and Physical Properties of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ” *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, S82 (1991).
- 菅家 康, 泉 富士夫, 室町 英治, 浅野 肇, “Synthesis and Structure Refinement of $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ ($T = \text{Ti, Cr, and Fe}$)” *J. Solid State Chem.*, **92**, 261 (1991).
- 水野 文夫, 増田 博武, 平林 泉, 田中 昭二, 長谷川 峰司, 水谷 宇一郎, 茂筑 高士, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Low Temperature Specific Heat and Ferromagnetism in $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ and Related Compounds” *Supercond. Sci. Technol.*, **4**, S301 (1991).
- 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, 五十嵐 等, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Oxygen and Cation Nonstoichiometry in Tl-Based Superconductors” *Solid State Ionics*, **49**, 53 (1991).
- 茂筑 高士, 浅野 肇, 泉 富士夫, 水野 文夫, 増田 博武, 平林 泉, 田中 昭二, “Neutron Diffraction Study of the Ferromagnetic Copper Oxide $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{CuO}_5$ ” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 1959 (1991).
- P. Lightfoot, Shiyou Pei, J. D. Jorgensen, 山田 裕, 松本 武彦, 泉 富士夫, 児玉 泰治, “Redetermination of the Structure of the 80 K Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction” *Acta Crystallogr., Sect. C*, **47**, 1143 (1991).
- 神山 崇, 浅野 肇, 渋谷 和幸, 小川 陸郎, 遠藤 康夫, 泉 富士夫, W. I. F. David, R. Ibersen, 山口 泰男, “High-Resolution Neutron Powder Diffraction of Superconducting $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ” *Advances in Superconductivity III*, ed by K. Kajimura and H. Hayakawa, Springer-Verlag, p. 343 (1991).
- 茂筑 高士, 浅野 肇, 水野 文夫, 増田 博武, 平林 泉, 田中 昭二, 泉 富士夫, “Crystal Structure of the Ferromagnetic Copper Oxide $\text{La}_{4-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ” *Advances in Superconductivity III*, ed by K. Kajimura and H. Hayakawa, Springer-Verlag, p. 347 (1991).
- 和田 隆博, 一瀬 中, 泉 富士夫, 奈良 明子, 山内 尚雄, 浅野 肇, 田中 昭二, “Neutron Powder Diffraction Study of the Pb-Based Copper Oxide Containing Thick Fluorite Blocks: $(\text{Pb, Cu})\text{Sr}_2(\text{Ho, Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_{11+z}$ ” *Physica C*, **179**, 455 (1991).
- 山田 和芳, 高田 健一, 細谷 正一, 渡辺 洋右,

- 遠藤 康夫, 友永 能久, 鈴木 孝, 石垣 徹, 神山 崇, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Three Dimensional Antiferromagnetic Order and Anisotropic Magnetic Properties in Bi_2CuO_4 ” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **60**, 2406 (1991).
- 松井 良夫, 泉 富士夫, 山田 裕, 松本 武彦, 児玉 泰治, 池田 省三, 柳澤 佳寿美, 堀内 繁雄, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Planar Defects in Ca-Doped YBCO/(1-2-4) High- T_c Superconductors $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x=0$ to 0.1)” *J. Electron Microsc.* **40**, 221 (1991).
- 池田 雅昭, 吉田 真由美, 佐藤 陽, 西山 貢佑, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Relationship between Crystal Structure and Long-Time Response to DC Electric Field in Niobium-Doped BaTiO_3 Ceramics” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2295 (1991).
- 松井 良夫, 泉 富士夫, 柳澤 佳寿美, 山田 裕, 松本 武彦, 児玉 泰治, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Planar Defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ Doped with Ca” *Physica C*, **185-189**, 533 (1991).
- 木下 恭一, 泉 富士夫, 山田 智秋, 浅野 肇, “Neutron Diffraction Study of Superconducting $\text{La}_{1.82}\text{Ca}_{1.18}\text{Cu}_2\text{O}_6$ ” *Physica C*, **185-189**, 537 (1991).
- 一瀬 中, 和田 隆博, 八重樫 裕司, 奈良 明子, 泉 富士夫, 山内 尚雄, 浅野 肇, 田中 昭二, “Crystal Structure and Superconducting Properties of Layered Copper Oxides Containing “123” Block and Single- MO_2 -Unit Fluorite Block: $(\text{Ho}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_2(\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$ ” *Physica C*, **185-189**, 609 (1991).
- 泉 富士夫, 近藤 卓, 島川 祐一, 真子 隆志, 久保 佳実, 五十嵐 等, 浅野 肇, “Oxygen Non-stoichiometry and Metal Substitution in $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7-z}$ ” *Physica C*, **185-189**, 615 (1991).
- 神山 崇, 泉 富士夫, 浅野 肇, 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, 五十嵐 等, “Temperature Dependence of the Structure of $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$: a Neutron Powder Diffraction Study” *Physica C*, **185-189**, 881 (1991).
- 山田 裕, 木下 恭一, 松本 武彦, 泉 富士夫, 山田 智秋, “Pressure Effects on T_c of Superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_6$ ” *Physica C*, **185-189**, 1299 (1991).
- 泉 富士夫, “Structural Studies of High- T_c Superconductors by Neutron Powder Diffraction” *Physica C*, **190**, 35 (1991).
- 泉 富士夫, “結晶構造作画プログラム ATOMS” *日本結晶学会誌*, **34**, 41 (1992).
- 石垣 徹, 泉 富士夫, 和田 隆博, 鈴木 信郎, 八重樫 裕司, 浅野 肇, 山内 尚雄, 田中 昭二, “Structural changes and Redistribution of Holes by Sr-Doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ” *Physica C*, **191**, 441 (1992).
- 一瀬 中, 和田 隆博, 八重樫 裕司, 泉 富士夫, 山内 尚雄, 浅野 肇, 田中 昭二, “Structural Properties of the Nonsuperconductor $(\text{Ho,Ce})_2(\text{Sr,Ba,La})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+z}$ ” *Physica C*, **191**, 205 (1992).
- 高橋 博樹, J. D. Jorgensen, B. A. Hunter, R. L. Hitterman, Shiyou Pei, 泉 富士夫, 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, “Anomalous Behavior of the Pressure Dependence of Lattice Constants in $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$ ” *Physica C*, **191**, 248 (1992).
- 木下 恭一, 泉 富士夫, 山田 智秋, 浅野 肇, “Structure Refinements of Superconducting and Nonsuperconducting $\text{La}_{1.82}\text{Ca}_{1.18}\text{Cu}_2\text{O}_{6\pm\delta}$ ” *Phys. Rev. B*, **45**, 5558 (1992).
- 泉 富士夫, “リートベルト法” *日本結晶学会誌*, **34**, 76 (1992).
- 水野 文夫, 増田 博武, 平林 泉, 田中 昭二, 茂筑 高士, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Hole-Doping Effects on the Magnetic Properties of the $\text{La}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ Ferromagnet” *The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors, Proceedings of the 2nd ISSP International Symposium*, ed. by Y. Iye and H. Yasuoka, Springer-Verlag, Tokyo, p. 389 (1992).
- 前田 敏彦, 坂井 直道, 泉 富士夫, 和田 隆博, 山内 尚雄, 浅野 肇, 田中 昭二, “Structural Properties of $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-\delta}$ ” *Physica C (Amsterdam)*, **193**, 73 (1992).
- 泉 富士夫, J. D. Jorgensen, 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, Shiyou Pei, 松本 武彦, R. L. Hitterman, 菅家 康, “Pressure-Induced Structural Changes and Charge Transfer in $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+z}$ ” *Physica C (Amsterdam)*, **193**, 426 (1992).
- 泉 富士夫, “型破りな超伝導酸化物の出現” *現代化学*, 1992年7月号, 20.
- 泉 富士夫, 木下 恭一, 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, 石垣 徹, 神山 崇, 山田 智秋, 浅野 肇, “The Crystal Structure of the Superconduct-

- ing Copper Oxide Carbonate $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$: Defects in Charge Reservoirs and Superconductivity” *Physica C* (Amsterdam), **196**, 227 (1992).
- 松本 武彦, 毛利 信男, 飯田 潤二, 田中 翠, 白鳥 紀一, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Crystal Structures of the Two-Dimensional Antiferromagnets RFe_2O_4 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Er}$) and Their Magnetic Properties under Pressure” *Physica B* (Amsterdam), **180 & 181**, 603 (1992).
- 泉 富士夫, “高温超伝導体の構造解析と放射光” *SR 科学技術情報*, **2**, No. 7, 27 (1992).
- 泉 富士夫, “リートベルト法” *物理学辞典*, 改訂版, 培風館, p. 2225 (1992).
- 坂井 直道, 前田 敏彦, 泉 富士夫, 浅野 肇, 山内 尚雄, “Superconductivity in Pb-Based “1222” Copper Oxides” *Advances in Superconductivity IV, Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity (ISS'91)*, ed. by H. Hayakawa and N. Koshizuka, Springer-Verlag, Tokyo, p. 217 (1992).
- 泉 富士夫, “高温超伝導体の機器分析はここまで進んでいる” *NSMF NEWS*, No. 33, 1 (1992).
- 山本 昭二, 室町 英治, 泉 富士夫, 石垣 徹, 浅野 肇, “Rietveld Analysis of the Composite Crystal in Superconducting $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+y}$ ” *Physica C* (Amsterdam), **201**, 137 (1992).
- 泉 富士夫, “粉末 X 線回折法”, “リートベルト解析” *分析化学ハンドブック*, 朝倉書店, p. 511, p. 515 (1992).
- 泉 富士夫, “超伝導体酸化物の結晶化学と圧力誘起構造変化——最近の話題” *日本結晶学会誌*, **34**, 290 (1992).
- 泉 富士夫, “粉末中性子回折 (Neutron powder diffraction)” *日本結晶学会誌*, **34**, 331 (1992).
- 大高 理, 山中 高光, 久米 昭一, 原 直樹, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Phase Transformation of Baddeleyite (ZrO_2) to an Orthorhombic Phase: Structural Analysis of Ortho- ZrO_2 by Neutron Diffraction” *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, ed. by Y. Syono and M. H. Manghnani, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, p. 463 (1992).
- 泉 富士夫, “新超伝導酸化物の結晶構造と格子欠陥” *化学工業*, 1993年1月号, 15.
- 井伊 伸夫, 北村 健二, 泉 富士夫, ジョイス山本, 林 武志, 浅野 肇, 木村 茂行, “Comparative Study of Defect Structures in Lithium Niobate with Different Compositions” *J. Solid State Chem.*, **101**, 340 (1992).
- 菅野 了次, 大野 孝次, 河本 洋二, 武田, 保雄, 山本 治, 神山 崇, 浅野 肇, 泉 富士夫, “Neutron Diffraction Study of High Ionic Conductor $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_{7+x}\text{Cl}_{13-x}$ at 50–300 K: Correlation with Ionic Conductivity” *J. Solid State Chem.*, **102**, 79 (1993).
- 末原 茂, 畑野 東一, 貫井 昭彦, “Te 薄膜の酸化過程” *真空*, **35**, 140 (1992).
- 畑野 東一, “反応性スパッタリング法による窒化物薄膜合成時における粒子種” *真空*, **33**, (1990) 188.
- 畑野 東一, “窒素放電中の粒子種” *真空*, **34**, (1991), 241.
- 畑野 東一, “窒素放電中に基板に入射する電子のエネルギー分布” *真空*, **35**, (1992), 290.
- 梅原 雅捷, “Kohn-Sham Density-Functional Approach to Dense Magnetic Polarons in Magnetic Semiconductors” *Phys. Rev. B* **39**, 7101 (1989).
- 梅原 雅捷, “Density-Functional Approach to Doped Magnetic Semiconductors: Evolution of Bound States of Electrons as the Donor Concentration Increases” *Phys. Rev. B* **41**, 2421 (1990).

12.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
昭和63. 6. 1.	63-134718	高 T_c 相酸化物超電導体	竹川俊二, 松井良夫, 野崎浩司, 室町英治, 堀内繁雄, 梅園時弘
平成元. 1. 28.	1-18995	Bi系酸化物超電導体	堀内繁雄, 松井良夫, 野崎浩司, 正田 薫

12.3 受賞

受賞者名	表彰名	表彰の内容	年月日
泉 富士夫	科学技術庁長官賞 (研究功績者)	リートベルト法による無機材料 の構造解析に関する研究	1988. 4. 18
堀内 繁雄 松井 良夫	科学技術庁長官賞 (業績表彰)	変調構造を有する高温超電導体 の結晶構造解析	1989. 5. 19
堀内 繁雄 松井 良夫 岡井 敏	日本金属学会 組織写真賞	高温超電導体($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$)の 酸素原子の直接観察	1992. 4. 1

12.4 謝辞

本研究の遂行に際して、貴重な御援助あるいは御助言を賜りました方々の御氏名を次に記し、深甚の謝意を表します：正田 薫(榊宇部興産), 吳 暁京(中国科学院物理研究所, 現在 超電導工学研究所), 李 寿永(韓国機械研究所), 塩飽秀啓(高エネルギー物理学研究所, 現在 日本原子力研究所), 平坂雅男(榊帝人), Conradin M. Beeli (スイス Tübingen ETH), 浅野 肇(筑波大学), 神山 崇(筑波大学).

発行日 平成5年11月25日

無機材質研究所研究報告書第74号
ビスマス基オキシ弗化物に関する研究

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
