

3. 平均構造解析に関する研究

3.1 中性子回折ーリートベルト法による構造解析

3.1.1 パルス中性子源を利用した新粉末中性子回折装置の建設

マルチコア・プロジェクトで全予算の約半分を負担して高エネルギー物理学研究所 (KEK) に建設した新飛行時間 (time-of-flight: TOF) 型粉末中性子回折装置 VEGA について、以下に略述する。装置の話をする前にまず予備知識として、なぜ中性子回折¹⁾が超伝導体の構造解析に有効なのかについて述べる。次に TOF 粉末中性子回折の原理と特徴を記した後、VEGA の概要を紹介する。VEGA の性能と特徴に関する理解を深めていただくための一助となれば幸いである。

(1) 中性子回折による超伝導体の構造解析

X線を散乱するのが原子内電子であるのに対し、中性子を散乱するのは主に原子核である。ただし3dや4f軌道に不対電子を有する磁性原子の磁気モーメントと中性子をもつ磁気モーメントの間の相互作用により、磁気散乱が観察される場合もある。ブラッグの条件 $d = \lambda / 2 \sin \theta$ (d : 格子面間隔, λ : 波長, θ : 入射角) はX線・中性子回折を問わず共通に成り立つ。中性子回折の分野では、散乱ベクトル \mathbf{Q} の大きさ Q ($= |\mathbf{Q}| = 2\pi/d = 4\pi \sin \theta / \lambda$) を横軸、種々の物理量を縦軸とする座標系を採用することが多い。

X線回折と中性子回折では弾性散乱の機構がまったく異なることから、原子のX線散乱能 (原子散乱因子 f) と中性子散乱能³⁾ (干渉性散乱径 b_c) には次のような大きな差が生じる。

- ① f は Q が増加するにつれて単調に減少していくのに対し、 b_c は一定値に留まる。
- ② f は電子数が増すにつれて増加するが、 b_c はまったく不規則に変化する (図3.1)。
- ③ b_c の値は同位体ごとに異なるばかりでなく、原子間の差が比較的小さい。さらに負の値をとる元素も存在する。

①の理由から、中性子回折ではX線回折に比べ d の小さい (Q の大きい) 反射の強度が相対的に高まる。このことは熱振動が一般に大きいため f が Q の増加とともに急激に減衰してしまう軽原子に関する情報を集めるのに、とくに都合がよい。

中性子回折の特性②と③は、X線回折が苦手とする組み合わせの元素を含む化合物の構造解析に活用できる。たとえばD ($b_c = 6.671$ fm), N (9.36 fm), O (5.803 fm) のような軽原子でも重原子Bi (8.5307 fm) の68%以上に達する b_c 値をもち、Ti (-3.438 fm) やMn (-3.73 fm) の b_c は負となる。また周期表で隣同士のBa (5.06 fm) とLa (8.24 fm) の散乱能にはかなりの差がある (図3.2)。

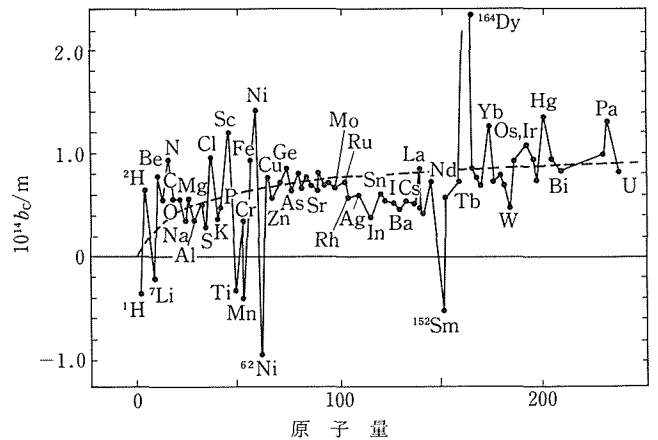


図3.1 中性子の干渉性散乱径 b_c と原子量との関係²⁾。

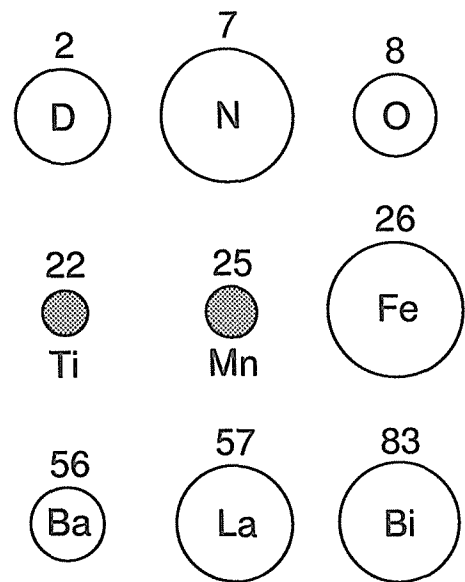


図3.2 9つの元素 (数字は原子番号) の干渉性散乱径 b_c 。円の半径は $|b_c|$ に比例しており、 $b_c < 0$ の原子には影がつけてある。

上記のような中性子回折の特徴から、高温超伝導体の構造解析に中性子回折がうってつけなことは明らかである。ほとんどの超伝導酸化物は希土類金属やHg, Tl, Pb, Biなどの重金属を主成分として含む。したがって、軽元素である酸素の b_c がこれらの金属の b_c にほぼ匹敵し、しかも高 Q 領域で減衰しない中性子回折は、酸素の構造パラメータを精密に決定する上で強力な武器となる。高 Q 領域の強度が比較的高いという特徴は、酸素の熱振動パラメータを精密に決定するのにも有利である。また原子番号が近い原子どうし、たとえばBaとLa, CoとCuを互に見分け、複数の金属サイトへの両者の分配を調べるのにも大いに役立つ。

見逃せないのが、粉末中性子回折ではX線回折に比べて試料が選択配向しにくいという事実である。一般に高温超伝導体は(001)面に平行に劈開しやすく、X線回折を用いる場合、選択配向が深刻になる場合が多い。粉末中性子回折では、円筒状容器に試料を注入することから、試料の内部の奥深くまでビームが入り込むことから、選択配向の影響は通常あまり顕著でない。選択配向を物理的に意味のある式で厳密に補正できるわけではないので、粉末中性子回折の使用により選択配向を最小限に抑制できることの意義はきわめて大きい。

(2) TOF粉末中性子回折

粉末中性子回折には角度分散型(λ 一定, 2θ 可変)とTOF型⁴⁻⁵⁾(λ 可変, 2θ 一定)という二種類の方法が存在する。角度分散型の回折法では、時間的な間隔を置かず連続的に入射してくる中性子ビームを試料にあてる。これに対しエネルギー分散型のTOF中性子回折では、一定時間ごとにパルス状に飛来する中性子ビームを利用する(図3.3)。

加速器により高エネルギー状態にしたプロトンのパルスビームをWやUのような重金属ターゲットに衝突させると、原子核の分裂的崩壊(スパレーション)が起こる。その際、発生した高速中性子を炭化水素、水、

水素などで減速してやると、白色化した(いろいろな波長をもつ)パルス中性子ビームが飛び出してくる。 2θ は一定の角度に固定しておく。そして、白色パルス中性子ビームがターゲットから試料に入射し、そこで 2θ 方向に回折されて検出器に到着するまでの飛行時間 t を多重チャンネル時間分析装置で測定し、中性子の波長に対応した各チャンネル i にカウント数 y_i を集積する。つまり波長の長い中性子ほど速度が低く、検出器に遅れて到着することを巧みに利用し、回折中性子ビームを時間分解することにより、一挙に全 Q 空間の反射を測定するのである。時間分析装置で計測する関係上、粉末回折データにおける横座標は t となるが、回折パターンや解析結果を図示する際には、ふつう装置依存性のある t でなく d あるいは Q を横座標に選ぶ(図3.6, 3.8参照)。

ブラッグの条件 $\lambda = 2d \sin \theta$ とde Broglieの関係式 $\lambda = h/mv = ht/mL$ (h : Planck定数, m : 中性子の質量, v : 中性子の飛行速度, L : ターゲットから試料を経て検出器に至るまでの飛行距離 $L_1 + L_2$)を組み合わせれば、 t を d に変換できる:

$$d = \frac{ht}{2mL \sin \theta}$$

分解能 $\Delta d/d$ (Δd : 回折プロファイルの半値幅)は 2θ あるいは L が増すにつれて向上する。

TOF中性子回折では、角度分散型回折法のようにEwald球の半径($=1/\lambda$)が一定でなくなるため、 $d = 0.03$ nmもの高 Q 領域の反射も観測できる。多くの反射がひしめきあう高 Q 領域での情報が手にはいると、占有率、熱振動パラメータ、結晶子サイズとひずみのような異なる波長依存性をもつ物理量のあいだの相関が弱まるので、解析精度が向上する。一方、広い波長範囲の白色中性子ビームを用いることは、とりもなおさず吸収、消衰効果、熱散漫散乱、多重散乱の波長依存性を補正しなければならないことを意味する。

(3) 多目的TOF中性子回折装置VEGA

われわれは1983年以来、KEKの中性子散乱研究施設KENSにおいて粉末中性子回折装置HRP⁶⁾(High-Resolution neutron Powder diffractometer)を稼働してきた。HRPは冷中性子源を利用した粉末中性子回折装置としては世界で最初に建設されたものであることを強調しておきたい。HRPは高温超伝導体を中心とする無機・金属化合物の結晶構造解析に大いに威力を発揮し、数多くの研究成果を挙げるのに貢献した⁷⁾。

HRPの分解能は、建設当時としては(とくに高 Q 領

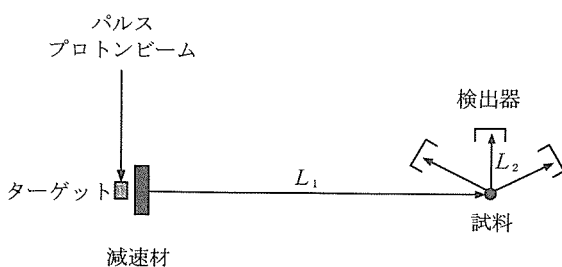


図3.3 TOF粉末中性子回折装置の概念図。

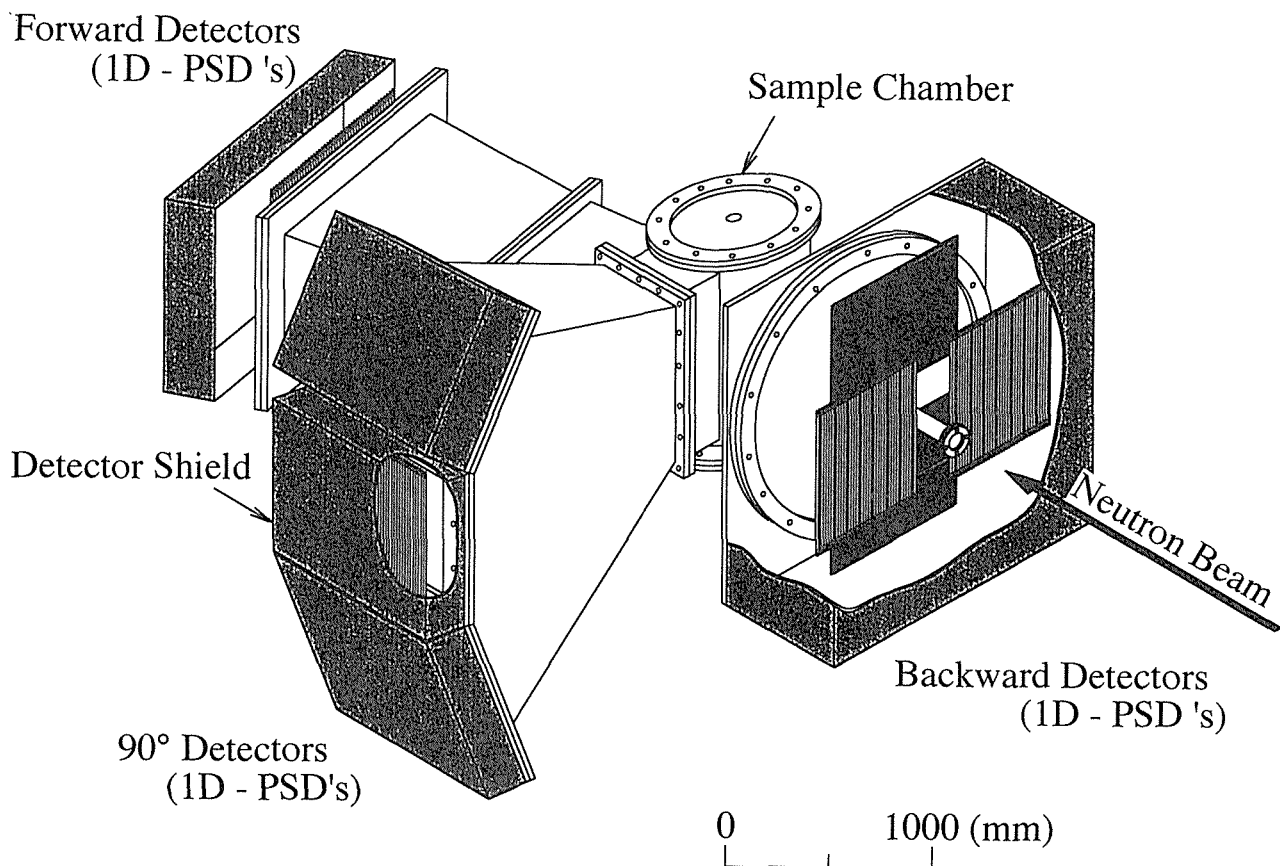


図3.4 多目的TOF中性回折装置VEGA。

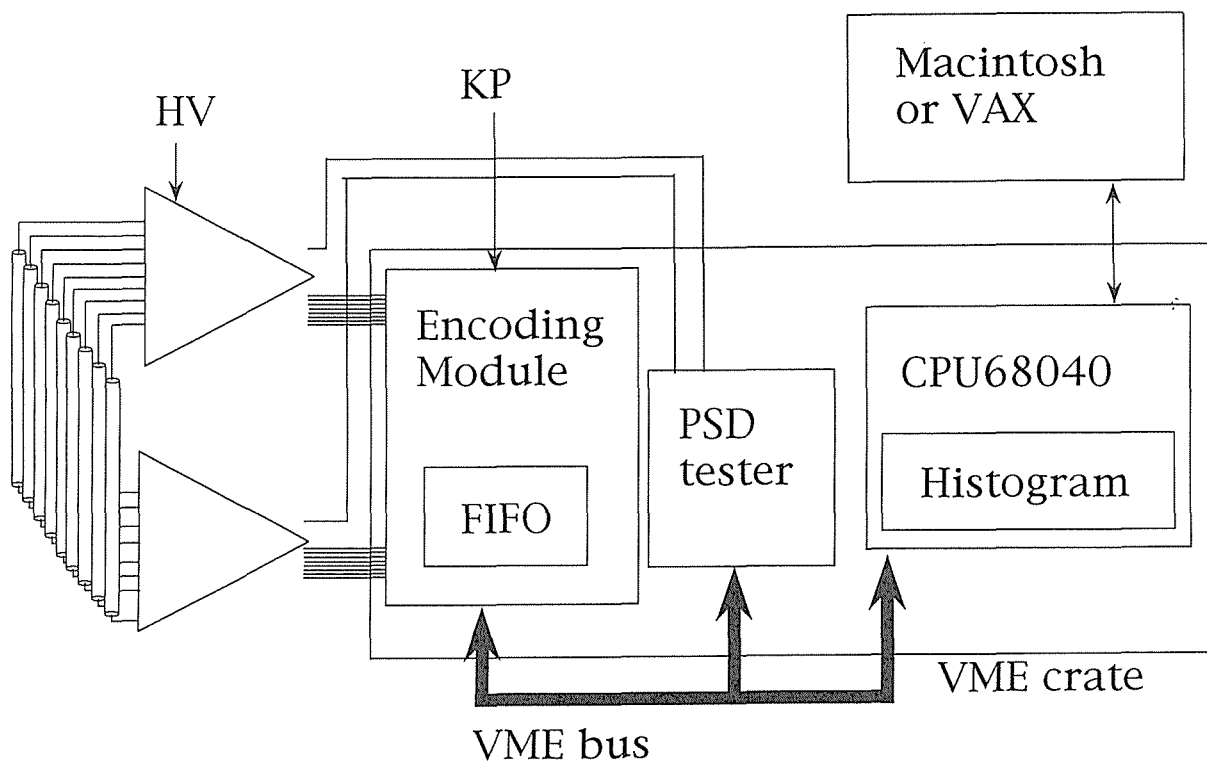


図3.5 PSD-VME系のブロック図。

域で) かなり高かった。しかし計数速度があまりにも低いところに難点があり、温度、圧力、化学組成などを変えて多点の強度データを測定するのは事実上、無理だった。まして少量の試料(たとえば超高压法により合成した超伝導体)の強度データを高いS/N比で収集することなどは、限られた中性子源の運転期間の範囲内では、ほとんど不可能に近かった。

そこで、われわれはHRPの後継機である多目的TOF中性子回折装置VEGA⁸⁻⁹⁾(VERSatile neutron diffractometer using Arrays of PSD's, 図3.4)をKENSの冷中性子源実験室に設置し、1993年の秋から運転を開始した。VEGAでは、20 Kの固体メタン減速材から出て来る高Q領域のパルス幅が小さい中性子ビームを利用し、約20 mのターゲット-試料間距離 L_1 を確保することにより分解能を向上させている。VEGAは後方、90°、前方(平均 2θ : 30°)の位置に三つの位置敏感型検出器(Position-Sensitive Detector: PSD)のバンクをもつ。90°と前方バンクはHRPに備わっていなかったものである。各バンクは棒状の一次元PSD(直径1.27 cm, 検出有効長60 cm)を多数並べた構造となっているため、高分解能単結晶回折にも適用可能である。4~1570 Kの範囲で試料温度を調節することもできる。

VEGAの各バンクに多数の一次元PSDを敷き詰めたのは、検出器を水平面上に並べる従来の方法では大きな立体角を確保できず、計数効率を高める上で限界があったからである。PSDを使用すれば、デバイ-シェラー環に沿って強度を足し合わせることができるばかりでなく、不感帯の存在によるロスを最小限に抑えられる。しかも、粉末回折以外に高分解能単結晶回折や

材料組織・残留ひずみの計測などにも使用できるというメリットもある。

VEGAは数百本のPSDを用いるため、数万にも達するピクセルを扱うことになる。さらに、それぞれのピクセルが数千チャンネルのTOFデータをもっているため、全体としては膨大な量のデータが発生する。そこでMC68040をCPU、OS-9をオペレーティング・システムとし、VMEバスを使用した高性能のシングルボード・コンピュータ¹⁰⁾を自主開発することにより、高速なデータ処理・転送を低価格で実現した(図3.5)。VEGAの主な特徴・性能を表3.1にまとめた。分解能 $\Delta d/d$ (Δd : 格子面間隔を横軸としたときのプロファイルの半値幅)はテスト実験で得られた数値である。

(4) 三つのデータバンクの役割

後方バンクでは背面反射を観測するので、分解能が三つのバンクのうちもっとも高くなる。このため、通

表3.1 VEGAの主な仕様。()内の数字は設置済みPSD数。 L_1 =約20 m。検出器: Reuter Stokes製³He PSD (1/2インチ×24インチ, 10 atm)。

	背面反射バンク	90°バンク	30°バンク
L_2	1 m	2 m	2 m
PSDの数	216 (80)	144 (144)	72 (0)
散乱角	140—175°	81—99°	20—40°
面間隔の範囲	0.5—4 Å	0.6—6 Å	1—20 Å
立体角	1.2 str	0.27 str	0.14 str
分解能	2×10^{-3}	5×10^{-3}	8×10^{-3}

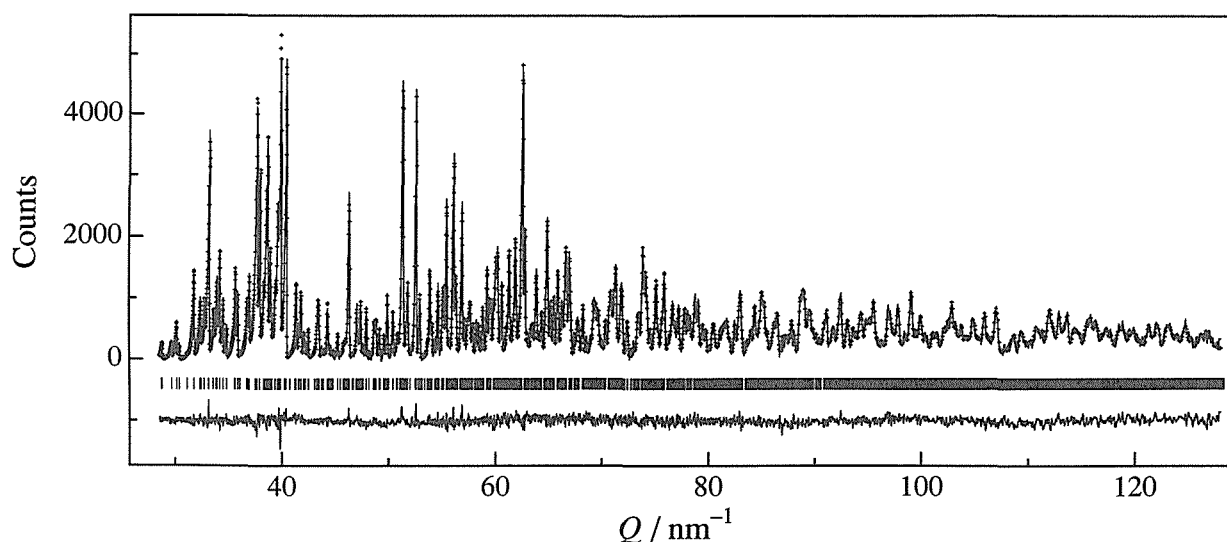


図3.6 C_6D_6 のリートベルト解析結果(後方バンクを使用)。

常の構造解析では後方バンクで測定したデータを用いる。表3.1に見るように、後方バンクは1.2 strもの立体角をもつが、この値はHRPの立体角と比べ実に約7倍にも達している。

重水素化ベンゼン C_6D_6 の強度データをリートベルト法¹¹⁻¹²⁾で解析した結果を図3.6にプロットした。 $\Delta d/d$ は 2×10^{-3} とHRPより若干良くなったにとどまるが、低波長側でプロファイルの立ち上がりがかかなり急になった。このため、結晶子サイズが小さくローレンツ関数型のプロファイルの広がりを呈する試料では、これまで使用してきたプロファイル関数 (ピーク位置

より低波長側の部分がガウス関数) の修正が必要不可欠となった。図3.6の構造精密化ではローレンツ成分を考慮していないため、観測値と実測値のフィットはまだ不十分だが、現在、VEGA専用のリートベルト解析プログラムの開発を急いでおり、近く満足のいく結果が得られるようになる予定である。

90°バンクは三つの副バンクからなっており、扇を垂直に立てたような構造をもつ (図3.7)。このような幾何学的配置を採用したのは、立体角を増大させ強度を稼ぐためばかりでなく、材料の組織などを調べときの効率を高めるためである。90°バンクを使えば、HRP

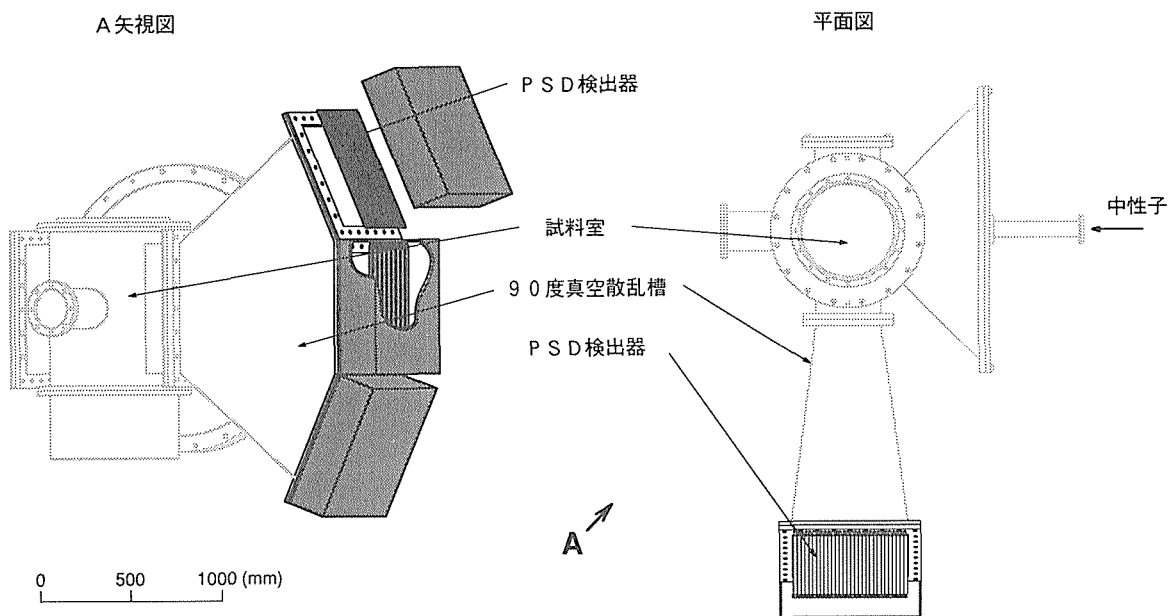


図3.7 VEGAの90°バンク。サンプルからの距離の等しい三つのサブバンクからなっている。

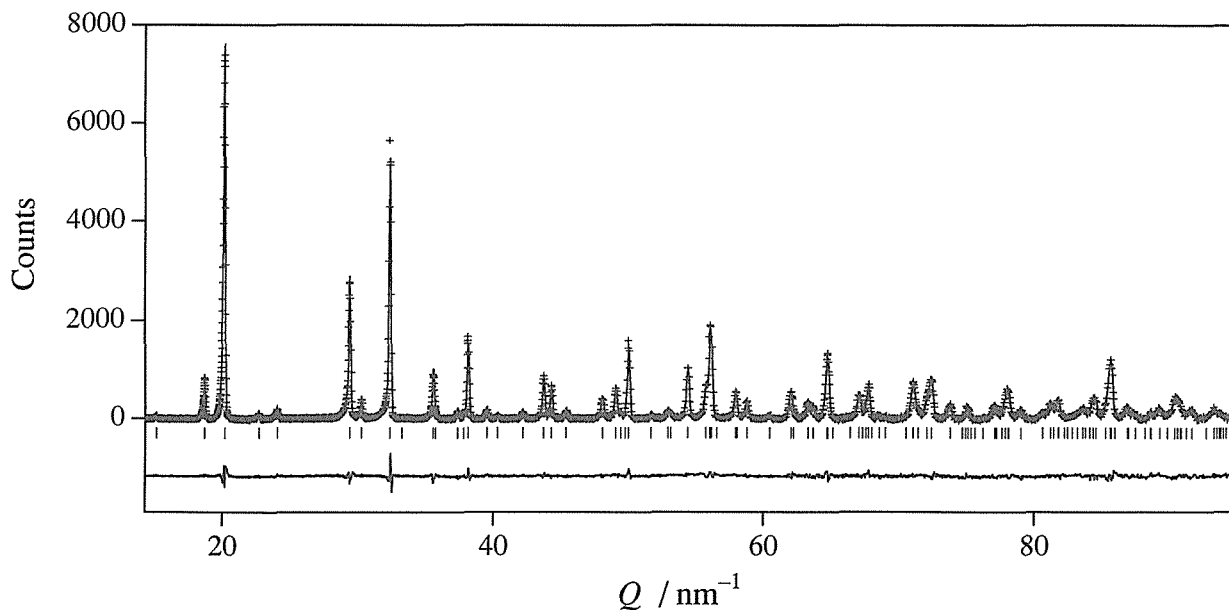


図3.8 $Nd_2O_2CN_2$ のリートベルト解析結果 (90°バンクを使用)。

の約1/3の時間で強度データを測定できる。 $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CN}_2$ の強度データを従来のリートベルト解析プログラム¹¹⁻¹²⁾で処理した結果¹³⁾を図3.8に示す。

90°バンクは通常、高温、高圧などの特殊条件下の粉末回折実験に用いる。2 θ を固定するTOF法は、このようなin situ回折実験に非常に適している。角度分散法では電気炉や高圧セルからの散乱中性子を拾ってしまうのは、大なり小なり避けられない。一方、TOF法では入射ビームおよび2 $\theta=90^\circ$ の回折ビームをスリットで絞り込めば、炉体や高圧セルからのブラッグ反射やバックグラウンドの寄与をほとんど含まない質の高い強度データを収集できる。

前方バンクは低Q領域の強度データを十分な統計精度で測定するために設置した。おもに磁気構造や単位胞の大きい物質の構造を解析するのに用いる。このような低角バンクは分解能が低いため、これまで広くは使われていない。VEGAはPSDを採用しているため、デバイゼラー環の曲率が高いことに起因する分解能の低下がほとんどない上、単結晶を使った磁気反射の高分解能・高効率な探索などにも使用しうる。

(5) マルチコア・プロジェクトにおけるVEGAの位置づけ

VEGAを構成する各部分のうち、90°バンク(図3.7)、高温・低温発生装置は「エネルギー分散型構造解析装置」という名称で、マルチコア・プロジェクトの予算により平成5年度と6年度にわたって購入した。高温・低温・高圧などの特殊環境下での構造変化を研究する際に威力を発揮することを期待している。装置グループのビームタイムの枠内で無機材研の研究に利用するほか、B2型の共同利用にも解放する。無機材研の設備をKEKに持ち込んで中性子回折実験を行う形となるため、平成5年10月から平成7年9月までKEKと共同研究を実施する契約を締結した。この共同研究は、第2期マルチコア・プロジェクトの終了まで形を変えて継続する予定である。

3.1.2 超伝導体の圧力誘起構造変化

超伝導体に圧力をかけると、結晶を構成する各結合の強弱をかなり反映したかたちで、格子が縮む。必然的に単位胞内の各部分の縮み方は不均一となる。言い換えれば、高圧下では温度と化学組成を厳密に一定としたまま結晶構造、ひいては T_c などの超伝導特性を変化させることができる。したがって、高圧下での回折実験は結晶(欠陥)構造と超伝導特性に関する基礎的

かつ直接的な情報を提供してくれる¹⁴⁾。

白色中性子ビームを用い、2 θ 位置を固定するTOF粉末中性子回折は、試料の回りを電気炉(高温)や圧力セル(高圧)が取り囲む形となるin situ回折実験に適している。このような特殊環境下の実験にTOF粉末中性子回折を適用するには、2 $\theta=90^\circ$ の位置に検出器を置き、入射および散乱ビームをスリットなどで絞り込むことによって、試料以外から散乱した中性子が検出器に飛び込むのを最小限に抑えればよい¹⁵⁻¹⁶⁾。

われわれは1990年以来、アルゴン国立研究所材料科学部のJ.D. Jorgensen博士と共同で、構造解析分野での日米超伝導協力を実施してきた。具体的には、同研究所内のスパレーション・パルス中性子源IPNS(Intense Pulsed Neutron Source)に設置されている特殊環境粉末中性子回折装置SEPD(Special Environment Powder Diffractometer)を用い、種々の超

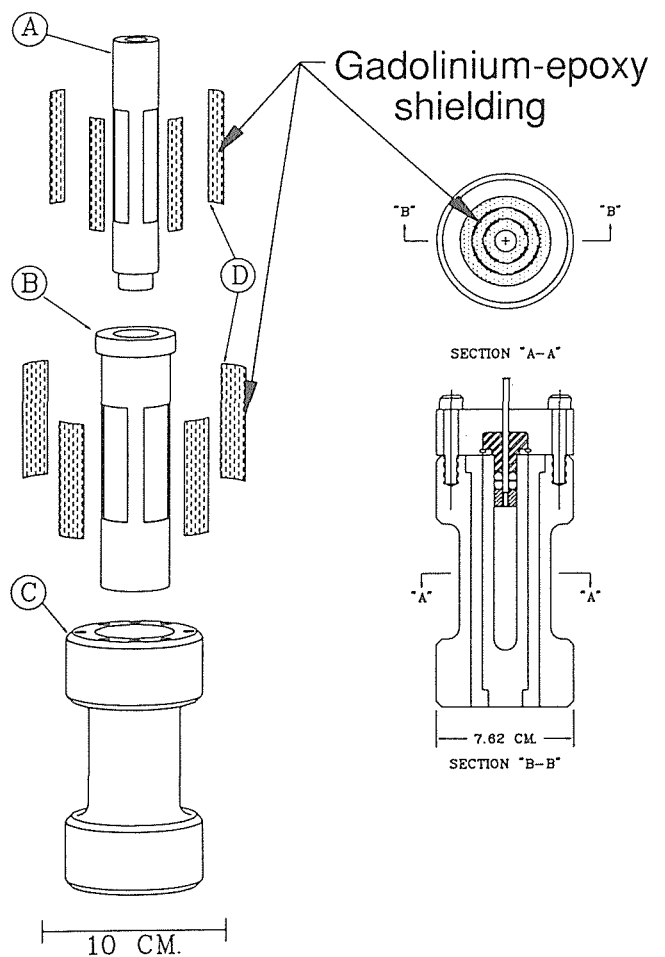


図3.9 SEPDで使用している粉末中性子回折用高圧セル。7075-T6アルミニウム合金製の三つのシリンダーからなる。入射および回折ビームはガドリニウム-エポキシ樹脂の内部遮蔽により絞りこまれ、試料部からのビームだけが計数される。

伝導酸化物を対象として粉末中性子回折実験を行った。ほとんどのビームタイムは高圧下でのin situ粉末中性子回折実験に割り当てた。高圧実験では、Heガスを圧力媒体とする高圧セル¹⁵⁾ (図3.9) に試料を充填し、90°カウンター群により0~0.64 GPaの圧力範囲でTOF粉末回折データを測定した。Heガスを使用することにより、バックグラウンドをきわめて低い水準に押さえることができた。構造パラメーターと格子定数はリートベルト法により精密化した。

残念ながら日本では高圧ガスに対する規制が厳しく、放射線管理区域におけるHeガス用高圧セルの使用はほとんど不可能に近い。しかし東大物性研や金材研を中心とする研究グループがフロリナートなどの液体を圧力媒体とする高圧装置を現在開発中であり、近くKENSにおいて高圧下の粉末中性子回折データがルーチンに測定できるようになる予定である。

以下、SEPDを利用して得られた日米超伝導協力の研究成果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (文献17)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (文献18, 19) および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (文献20) の圧力誘起構造変化について紹介する。

(1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ におけるホールの再分配

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は $[\text{CuO}_4]$ 四辺形が頂点共有によりb軸に沿って連なった一次元鎖を含む²¹⁾ (図3.10)。この一次元鎖は、 δ に相当する酸素欠損のために途切れとぎれになっている。一方、類縁化合物の $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 中には、一次元鎖同士が陵共有により縮合した二重一次元鎖が存在する²¹⁾ (図3.11)。両者の構造は一次元鎖を

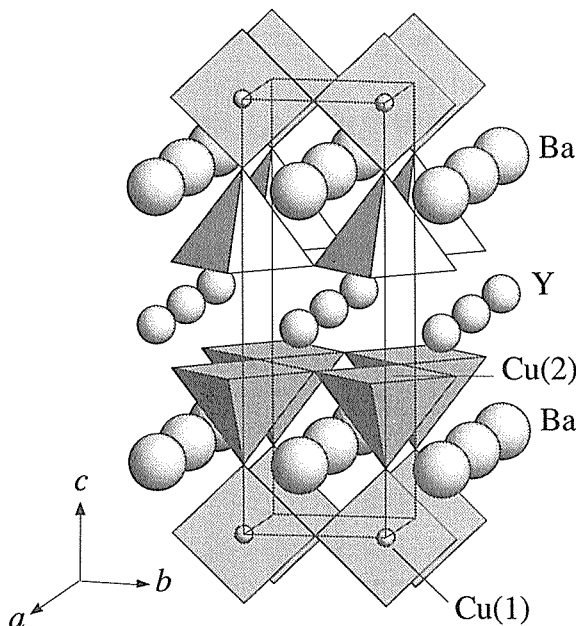


図3.10 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の斜方単位胞 ($a < b < c$)。

除けばほとんど同一であるにもかかわらず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の T_c の圧力係数 dT_c/dp (約5.5 GPa) は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の dT_c/dp (約0.5 GPa) に比べ、10倍以上大きい。このような $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ における顕著な圧力効果の原因を構造的側面から解明するために、高圧下のTOF粉末中性子回折実験を行った¹⁷⁾。 O_2 -HIP法で合成したintergrowthのきわめて少ない試料を用い、TOF粉末中性子回折により0~0.632 GPaまでの圧力範囲で $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の強度データを室温で収集した。図3.12にリートベルト解析パターンの一例を示す。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は二つの異なるCuサイト—— CuO_2

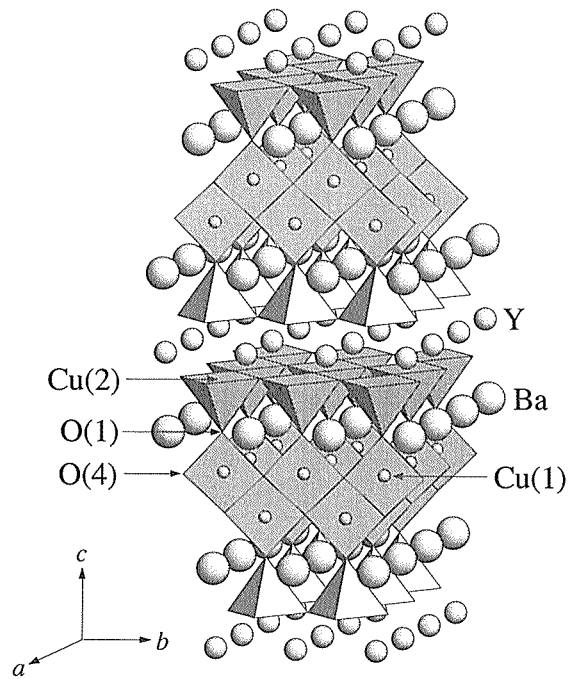


図3.11 $[\text{CuO}_4]$ と $[\text{CuO}_5]$ 配位多面体を使って描いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 。

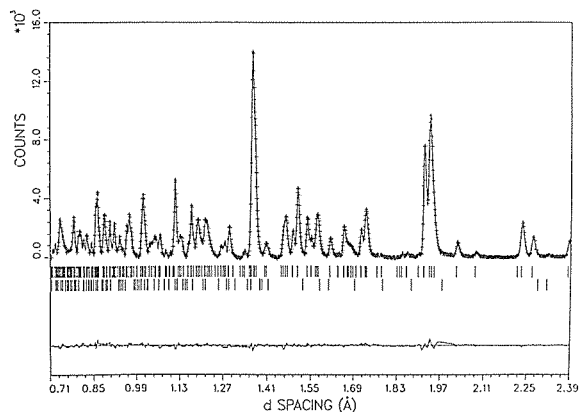


図3.12 室温、0.632 GPaにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のリートベルト解析結果。短い縦棒は $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (上側)と CuO (下側)のブラッグ反射の位置を示す。

シート上のCu(1)と二重一次元鎖内のCu(2)——を含む(図3.11)。そこで、圧力の上昇に伴いCu(1)とCu(2)との間でホールが再分配されると近似し、各圧力における構造パラメーターからマードレンク・エネルギー E_M を算出した^{17,22)}。 E_M の計算には、Nelmら²³⁾がダイヤモンド・アンビルを用いた単結晶X線解析により決定した構造パラメーターも一部使用した。

Cu(1)原子1個あたりのホール濃度 n_s と $n_s = 0$ を基準とする E_M の相対変化 ΔE_M との関係²²⁾を図3.13に示す。明らかに、 ΔE_M の最小値は圧力の増加とともに単調に増加していく。この結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ における T_c の顕著な圧力依存性は、圧力の増加に伴う電荷槽(CuO₂シート以外のブロック)からCuO₂シートへのホールの移動に起因することが明らかとなった。

上記の研究と関連して、BaのSrによる置換に伴うホールの再分配についても調べてみた²⁴⁾。固溶体 $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は、 Ba^{2+} イオン(有効イオン半径

$r_e = 0.152 \text{ nm}$)の一部がサイズの小さい Sr^{2+} イオン($r_e = 0.136 \text{ nm}$)で置換されているため、結晶格子にいわば、「化学的圧力」が加えられた状態となっている。それにもかかわらず、 $x = 0 \sim 0.4$ の固溶範囲内で T_c は実質的に一定(約75 K)のままに留まる²⁵⁾。この原因を究明するために、 $x = 0.3$ のSr含量をもつ試料の構造パラメーターを精密化し、図3.13の場合と同様の計算により n_s を求めてみた²⁴⁾。その結果、 Sr^{2+} イオンをドープしても n_s はほとんど変化しないという結果(図3.14)が得られ、 T_c が x 依存性を示さないという不思議な現象をうまく説明することができた。

(2) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ の圧力誘起構造変化

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl-2201, 図3.15)はホールが過剰に注入された超伝導体であり、酸素含量が増加するにつれて約85 Kの T_c をもつ超伝導体から金属的な非超伝導体へと変身する²⁶⁾。 δ に相当する分の過剰酸素は、

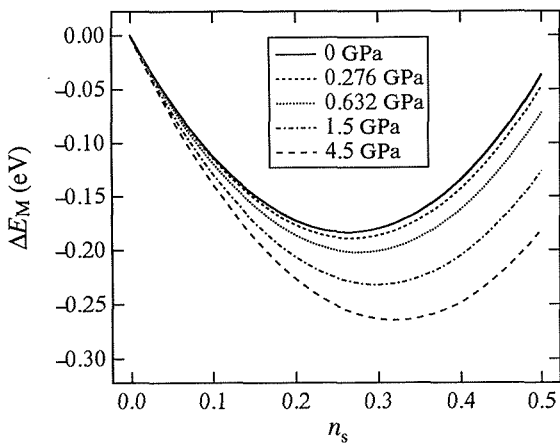


図3.13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ におけるCuO₂シート上のホール濃度 n_s と ΔE_M との関係。

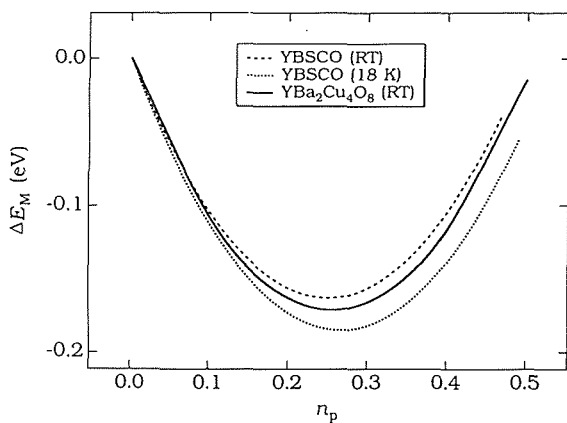


図3.14 $\text{Y}(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (YBCSO)と $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ におけるCuO₂シート上のホール濃度 n_s と ΔE_M との関係。

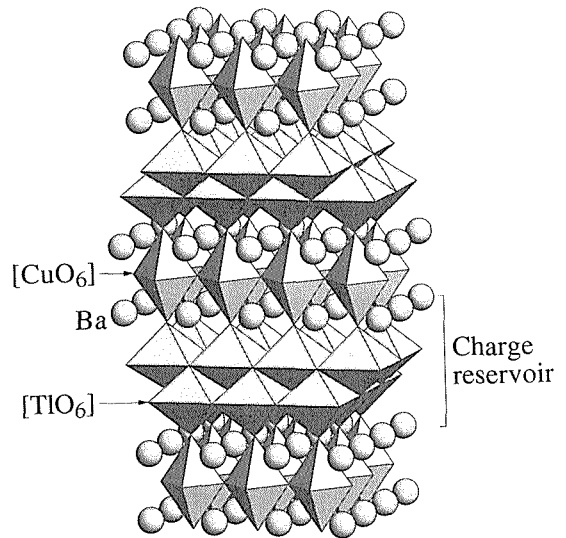


図3.15 $[\text{CuO}_6]$ と $[\text{TlO}_6]$ 配位多面体により表現した $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ の結晶構造。

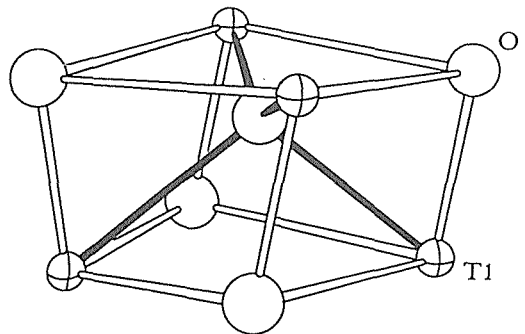


図3.16 2枚のTlOシートの間に入り込んだ酸素原子。格子間酸素とTl原子との結合は黒く塗りつぶしてある。

四つのTl原子によって四面体状に囲まれた格子間位置O(4)にもぐりこむ²⁷⁾(図3.16)。この侵入型酸素欠陥は、2枚のTlOシートの間が存在しており、CuO₂伝導シートからはかなり離れてはいるが、CuO₂シート上のホール濃度ひいてはT_cに支配的な影響を及ぼす。

毛利ら²⁸⁾はTl-2201のdT_c/dpが負であり、酸素含量に大きく依存することを見出した。彼らは室温で圧力を加えた後、圧力を一定に保ちながら試料を冷却・加熱した。後にSieburgerとSchilling²⁹⁾は、Tl-2201を冷却してから圧力を加えると、dT_c/dpがほとんど変化しないという異常なヒステリシス現象を観察した(図3.17)。

われわれは、TOF中性子回折により高圧下でのTl-2201の結晶構造を解析し、負のdT_c/dpとヒステリシスの原因を探った¹⁸⁻¹⁹⁾。

まず室温において高圧下のin situ粉末中性子回折実験を行い、Tl-2201の圧力誘起構造変化の一般的傾向について調べた¹⁸⁾。実験には、0, 46, 79 KのT_cを示す正方晶系の試料を使用した。Tl-2201の格子定数と単位胞の体積は圧力の増加とともに直線的に変化した(図3.18)。三つのTl-2201試料の体積弾性率KとCu-O結合の圧縮率eを他のP型超伝導体の値とともに表3.2に示す³⁰⁾。

三つの試料は、ほぼ同程度のK(82.2~87.6 GPa)をもつ。ひときわ目を引くのが、Tl-2201は他のP型超伝導体に比べKの値がかなり小さいことである。

[CuO₆]八面体中のc軸に平行なCu-O(2)結合とCuO₂シート上のCu-O(1)結合の圧縮率-(l/l₀)(dl/dp)(lは原子間距離、下つきの0はp=0 GPaを表わす)はいずれも、ホールがドープされた超伝導体のうちでもっとも大きい部類に属する。高圧下におけるこのように顕著なCu-O結合の収縮はCuO₂シートから電荷槽(BaO-TlO-TlO-BaOシートからなるブロック)への電子の移動を引き起こし、ホール過剰な超伝導体Tl-2201のT_cを低下させる——というのがわれわれの到達した結論である。このような電荷移動モデ

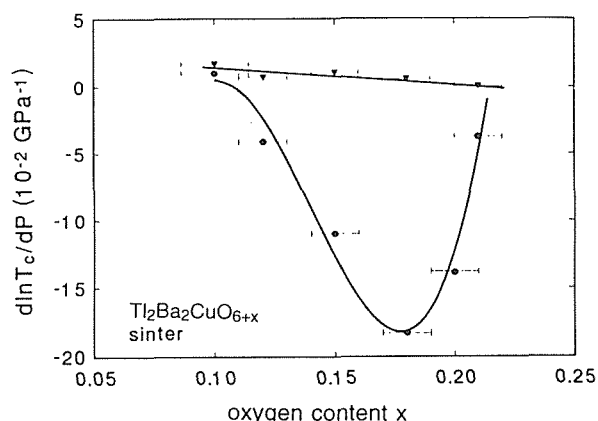


図3.17 Tl-2201における過剰酸素量xと圧力の上昇に伴うT_cの相対変化量の関係。黒丸は圧力を室温で変化させたとき、三角は圧力を低温で変化させたときの結果を表す。

表3.2 Cu酸化物の体積弾性率(K), Cu-O結合の圧縮率(e)およびdT_c/dp。下つきのxyとzはそれぞれCuO₂シート上とCuO₂シートに直な結合を表わす。

化合物	K (GPa)	e _{xy} (TPa ⁻¹)	e _z (TPa ⁻¹)	dT _c /dp (K・GPa ⁻¹)
(La _{0.925} Sr _{0.075}) ₂ CuO ₄	147	2.29(4)	4.4(11)	3.0
(Nd _{0.59} Sr _{0.41})(Nd _{0.73} Ce _{0.27})CuO _{4-z}	143	2.49(16)	3.2(22)	4.0
Nd ₂ CuO ₄	134	2.09(2)	—	—
Nd _{1.835} Ce _{0.165} CuO ₄	140	2.023(14)	—	0
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.93}	123	2.14(16) ^a	5.0(16)	0.5
		1.6(3) ^b		
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.60}	112	2.5(2) ^a	9.3(13)	4-7
		2.0(3) ^b		
YBa ₂ Cu ₄ O ₈	118	3.1(3) ^a	9.0(17)	5.5
		1.5(4) ^b		
Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6.19} (metallic)	88	4.04(4)	7.1(9)	—
Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6.16} (T _c =46 K)	83	4.27(5)	10.2(12)	-2.9
Tl ₂ Ba ₂ CuO _{6.12} (T _c =79 K)	82	4.28(6)	8.1(5)	-1.6
La _{1.82} Ca _{1.18} Cu ₂ O ₆	133	2.24(10)	3.6(21)	1.4

^a斜方晶系のa軸に沿ったCu-O結合 (a<b<c)。

^b斜方晶系のb軸に沿ったCu-O結合 (a<b<c)。

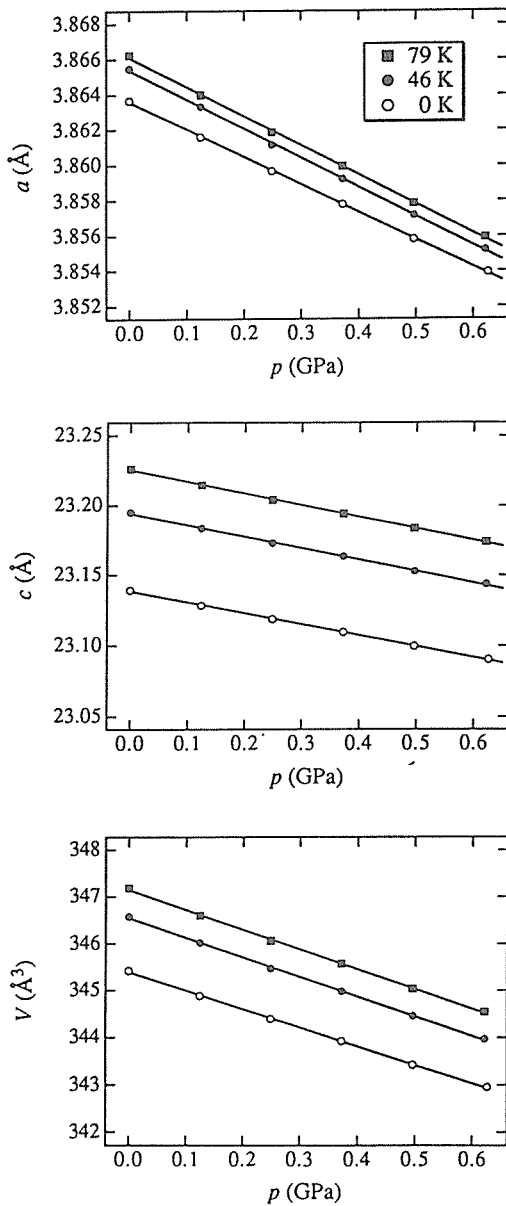


図3.18 Tl-2201における格子定数 a , c と単位胞の体積 V の圧力依存性。

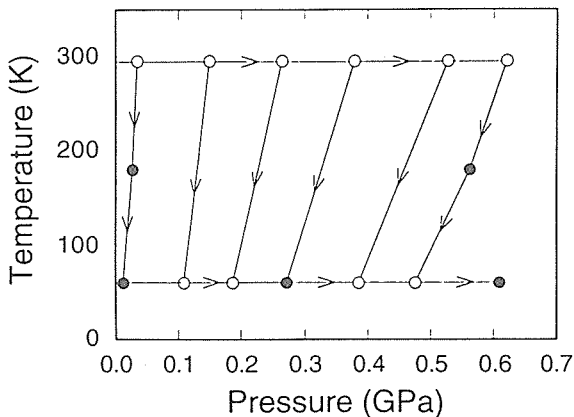


図3.19 温度-圧力空間における六つの異なる冷却・加圧経路。

ルは、村山ら³¹⁾によるホール係数の測定結果とよく一致している。

(3) $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ の構造の及ぼす温度-圧力経路の影響

室温での実験に続いて、Tl-2201 ($T_c=46$ K) の結晶構造パラメーターを圧力および温度の関数として決定した¹⁹⁾。室温で Δp だけ圧力を加え、試料を60 Kに冷却した後、圧力を最終的に0.609 GPaまで上昇させた(図3.19)。すなわち Δp が異なるだけで、最終的には60 K, 0.609 GPaに到達する6つの異なる経路を通過し

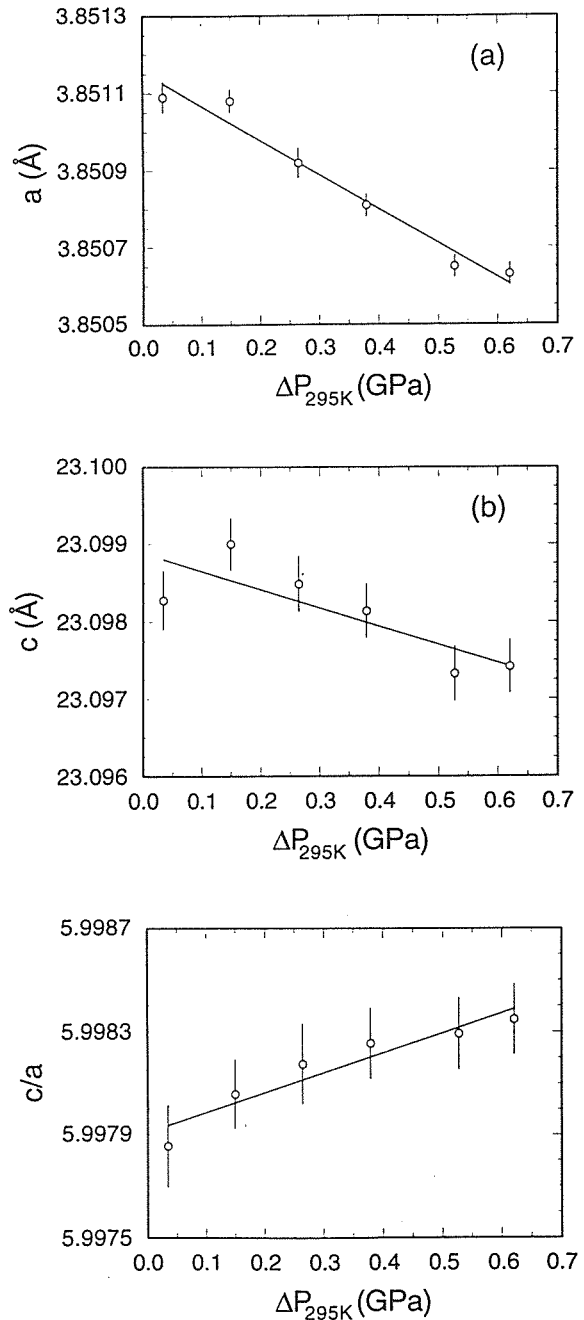


図3.20 格子定数 a , c および両者の比 c/a と Δp との関係。

た後の結晶構造を調べたのである。

一般に、リートベルト解析においてもっとも正確に精密化するパラメーターは、格子定数である。したがって本研究のようにわずかな構造の差を調べる際には、格子定数 a と c の変化にまず注目するのが定石となっている。図3.20に0.609 GPa, 60 Kにおける a , c および c/a の Δp 依存性を示す。明らかに、 a と c は p - T 空間における経路に系統的に依存する。すなわち Δp の増加とともに a , c はいずれも減少するのである。室温で圧力を加えた後に冷却した場合と、最初に冷却してから圧力をかけた場合とでは、格子定数がかなり異なる。このようなヒステリシスがなんらかの構造上の変化を反映しているのは間違いない。 a の減少はCuO₂シート上のCu-O(1)結合の収縮と直接関係しており(l (Cu-O(1))= $a/2$)、ホール・キャリアー濃度の増加を忠実に反映していると推定される。つまり、 Δp の増加は最終到達点におけるホール濃度を増加させ、ひいては T_c を低下させるらしいのである。

ヒステリシス現象を説明するための一つのモデルとして、2枚のTlOシート間に無秩序に分布している格子間酸素O(4)が高圧下でポテンシャルの小さい場所に移動し、秩序だった配置をとるようになるという機構¹⁹⁾が考えられる。O(4)の易動度は温度の低下とともに小さくなるにちがいない。したがって、60 Kに冷却してから圧力を加えても、速度論的な理由からO(4)原子がほとんど秩序化しないと考えると、つじつまが合う。YBa₂Cu₃O_{7- δ} 系($0 < \delta < 1$)では、酸素欠陥の濃度ばかりでなく、その秩序化が T_c に重大な影響を与えるという説がほぼ確立している³²⁻³³⁾。今後、他の研究手段によりTl-2201における酸素欠陥秩序化モデルの妥当性が検証されることを望む。

(4) Nd_{2-x}Ce_xCuO₄における圧力誘起構造変化

一般にホールドーブ(p型)超伝導体は正あるいは負の dT_c/dp をもち、 T_c は圧力の上昇に応じて大なり小なり変化する¹⁴⁾。一方、電子ドーブ(n型)超伝導体Nd_{2-x}Ce_xCuO₄(図3.21)の T_c は圧力の高低に依存せ

ず、ほとんど一定のままにとどまる³⁴⁾。村山ら³⁴⁾はこの現象をNd_{2-x}Ce_xCuO₄に頂点酸素が存在しないことと関連づけた。しかし彼らの説明はあまりにも定性的であり、実験的・理論的根拠に欠けている。高圧をかけることによって変化するの構造全体であって、頂点酸素の有無だけに注目するのはあまりにも近視眼的である。

残念ながら、上記の現象を説明するのに不可欠な高圧下のNd_{2-x}Ce_xCuO₄の結晶データは、これまでまったく報告されていない。われわれはNd_{2-x}Ce_xCuO₄($x = 0, 0.165$)の圧力誘起構造変化に関する基礎的データを提供するために、室温におけるin situ粉末中性子回折実験を行った²⁰⁾。

格子定数 a , c および単位胞の体積 V はいずれも圧力の増加とともに直線的に減少した。表3.3にNd_{2-x}Ce_xCuO₄の a , c , V の圧縮率と体積弾性率 K の観測値と計算値を示す。計算値はCorneliusら³⁵⁾が提案した単純な圧縮モデルに基づいて求めたが、観測値とよく一致している。また、これまで報告された種々の超伝導体と関連化合物の圧縮率と K を表3.4にまとめた。

K の値はNd₂CuO₄の場合134 GPa, Ceドーブ試料の場合140 GPaであった。これらの値はLa_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄

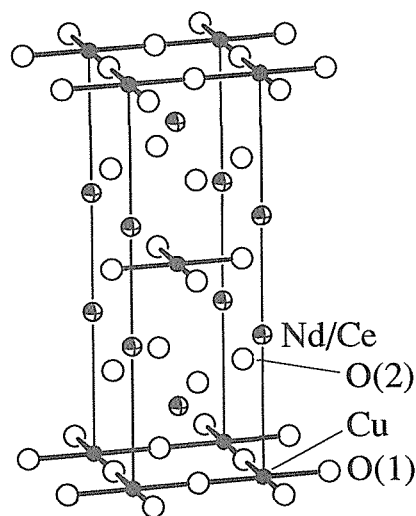


図3.21 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄の正方単位胞。

表3.3 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄の a , c , V の圧縮率と体積弾性率。observed: 観測値, calculated: 計算値。

	$-(1/a_0)(da/dp)$ (GPa ⁻¹)		$-(1/c_0)(dc/dp)$ (GPa ⁻¹)		$-(1/V_0)(dV/dp)$ (GPa ⁻¹)		K (GPa)	
	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated	observed	calculated
Nd ₂ CuO ₄	0.00209(2)	0.00194	0.00329(4)	0.00376	0.00746(4)	0.00764	134.0(7)	131
Nd _{1.835} Ce _{0.165} CuO ₄	0.002023(14)	0.00201	0.00309(3)	0.00370	0.00713(3)	0.00772	140.3(6)	130

表3.4 14種のCu酸化物の a , c , V に対する圧縮率と体積弾性率

	$-(1/a_0)(da/dp)$ (GPa $^{-1}$)	$-(1/c_0)(dc/dp)$ (GPa $^{-1}$)	$-(1/V_0)(dV/dp)$ (GPa $^{-1}$)	K (GPa)
La $_{1.85}$ Sr $_{0.15}$ CuO $_4$	0.00229 (4)	0.00221 (4)	0.0068 (3)	147 (7)
(Nd $_{0.59}$ Sr $_{0.41}$)(Nd $_{0.73}$ Ce $_{0.27}$)CuO $_{4-z}$	0.00225 (4)	0.00251 (6)	0.00700 (13)	143 (7)
Nd $_2$ CuO $_4$	0.00209 (2)	0.00329 (4)	0.00746 (4)	134.0 (7)
Nd $_{1.835}$ Ce $_{0.165}$ CuO $_4$	0.002023 (14)	0.00309 (3)	0.00713 (3)	140.3 (6)
YBa $_2$ Cu $_3$ O $_{6.93}$	0.00222	0.00426	0.00812	123
	0.00165			
YBa $_2$ Cu $_3$ O $_{6.60}$	0.00240	0.00439	0.00892	112
	0.00214			
YBa $_2$ Cu $_4$ O $_8$	0.00305 (1)	0.00400 (2)		118 (1)
	0.00145 (1)			
Tl $_2$ Ba $_2$ CuO $_{6+z}$ ($T_c = 0$ K)	0.00404 (4)	0.00337 (5)	0.01141 (13)	88 (1)
Tl $_2$ Ba $_2$ CuO $_{6+z}$ ($T_c = 46$ K)	0.00427 (5)	0.00356 (6)	0.01208 (15)	83 (1)
Tl $_2$ Ba $_2$ CuO $_{6+z}$ ($T_c = 79$ K)	0.00428 (6)	0.00363 (5)	0.01217 (17)	82 (1)
La $_{1.82}$ Ca $_{1.18}$ Cu $_2$ O $_6$	0.002276 (19)	0.00296 (3)	0.00750 (4)	133.4 (7)
HgBa $_2$ CuO $_{4+z}$	0.00426 (5)	0.00583 (9)	0.0143 (1)	69.9 (5)
HgBa $_2$ CaCuO $_2$ O $_{6+z}$	0.00294 (4)	0.00604 (8)	0.0119 (1)	84.1 (7)
HgBa $_2$ Ca $_2$ Cu $_3$ O $_{8+z}$	0.00257 (4)	0.00562 (8)	0.0108 (1)	93.0 (8)

とLa $_{1.82}$ Ca $_{1.18}$ Cu $_2$ O $_6$ の K の中間に位置している。

Nd $_{2-x}$ Ce $_x$ CuO $_4$ は異方的な圧縮挙動を示した。すなわち $x = 0$ および $x = 0.165$ の試料における a 軸に沿った圧縮率はそれぞれ0.00209, 0.00202 GPa $^{-1}$ であるのに対し、 c 軸に沿った圧縮率はそれぞれ0.00329, 0.00309 GPa $^{-1}$ であった。HirschとMarsiglio³⁶⁾は電子ドーピング超伝導体の a 軸方向に沿った圧縮率は P 型超伝導体のそれと比較して少なくとも1桁以上小さいと理論的に予測した。しかし実際にはNd $_{1.835}$ Ce $_{0.165}$ CuO $_4$ とLa $_{1.85}$ Sr $_{0.15}$ CuO $_4$ の a 軸方向の圧縮率はそれぞれ0.0023 GPa $^{-1}$ と0.00229 GPa $^{-1}$ であり、互いに約10%しか違わなかった。

本研究で得られた結晶データだけでは、Nd $_{2-x}$ Ce $_x$ CuO $_4$ における無視できるほど小さい T_c の圧力依存性の原因を完全に解明することはもちろん不可能である。われわれが求めた結晶データに基づいて電子構造が計算されることを強く望む。

3.1.3 新たな視点からみた高温超伝導体の結晶構造

(1) 超伝導体の構造記述法に関する疑義

高温超伝導体の発見から早9年が過ぎ、この間の徹底的な物質探索の結果、当初想像していたよりはるかにバラエティーに富んだ新超伝導体が続々と登場してきた。このように視界が開けてくると、従来の概念からはみ出した新奇な構造が見えてくると同時に、手垢にまみれた従来の構造記述法に対する疑念も必然的に湧いてくる。

Sr $_2$ CuO $_2$ CO $_3$ (文献37, 38) を例にとって説明しよう。この物質について論じる理由は、それ自身は超伝導体でないが、その母相とも言うべき定比組成の炭酸

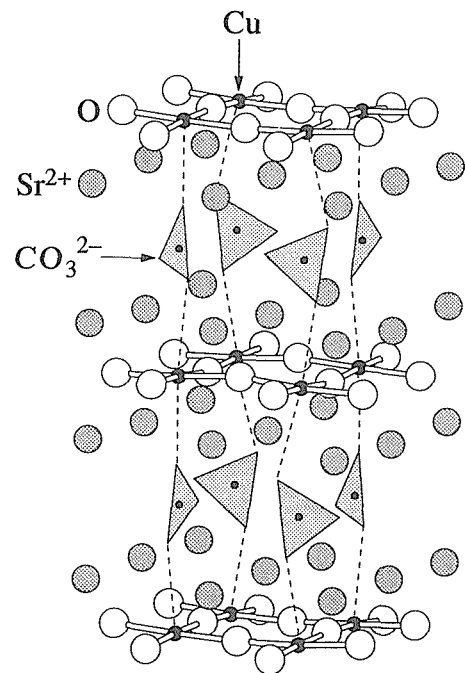


図3.22 Sr $_2$ CuO $_2$ CO $_3$ の結晶構造。点線はCuとCO $_3^{2-}$ イオンに属するO原子(頂点酸素に相当)との間の弱いCu-O結合を示す。

塩であり、しかも複雑な欠陥を含んでいないためである³⁹⁾。

Sr $_2$ CuO $_2$ CO $_3$ 中では、Cu原子はCuO $_2$ シート上のO原子4つおよびCO $_3^{2-}$ イオンのO原子2つとともに極度に歪んだ[CuO $_6$]八面体を形成している(図3.22)。C-O結合は約0.13 nmと非常に短く強固である。

便宜上、超伝導体の構造をいろいろな二次元シートが c 軸に沿って積み重なったものとみなすが、これまでの常であった。その代表例がSantorora⁴⁰⁾の提案した構造記述法である。これに従えば、Sr $_2$ CuO $_2$ CO $_3$ の構造は [(CuO $_2$) $_2$ (SrO) $_2$ (CO) $_2$ (SrO) $_2$ (CuO $_2$) $_2$ (SrO) $_2$]

(CO)_o(SrO)_c]と表現できる (o は origin, c は center を表わす)。しかし彼らの記述法を採用すると, CO₃²⁻イオン中に含まれる 3 本の強固な C-O 結合のうち 2 本を切断し, 切り離された二つの O 原子を (CO)_o シートの両側の (SrO)_c シートに強引に置かざるをえなくなる。その上, C-O 距離が非常に短いため, (SrO)_c シート上の Sr と O の z 座標はかなり異なっており, (SrO)_c は「シート」というより「洗濯板」というのがふさわしいほど波打っている。少なくとも CO₃²⁻イオンを含む超伝導体に関する限り, シートの積み重ねという概念は実態からかけ離れているといつて過言でない。

Shakedら⁴¹⁾は 4 つの整数で種々の超伝導体の構造を表記した。たとえば TlBa₂Ca₂Cu₃O₉ は「1223」となる。4 つの整数はそれぞれ (1) 二つの CuO₂ シートの間に位置する insulating layer (TlO), (2) CuO₂ シートと insulating layer の間にはさまれた spacing layer (BaO), (3) 二枚の CuO₂ シートにはさまれた 8 配位金属イオンだけからなるシート (Ca), (4) 伝導シート (CuO₂) の枚数を表わす。

この呼称は確かに便利だが, 多分に形式的であり, 結晶化学的には無意味なところが多い。所詮は超伝導体の構造をシートの積み重ねとして把握しているにすぎないので, CO₃²⁻イオンを含む超伝導体にそのまま適用した場合, 強弁の謗りを免れない。CO₃基は一心同体の原子団であるという構造的特徴をまったく無視し, 三片に切り離すことになってしまう。そのせいか, Shakedら⁴¹⁾は炭酸塩超伝導体を扱うのを避けている。

ことさらに CO₃²⁻イオンを含む化合物だけを取り上げたが, 構造的特徴を点検してみると, 他にも積然としない超伝導体の例は枚挙に暇がない。たとえば YBa₂Cu₃O_{7-δ} (図3.10) や YBa₂Cu₄O₈ (図3.11) のような c 軸に平行な [CuO₄] 四辺形をもつ超伝導体において, c 軸に沿った強固な Cu-O 結合を強引にカットして二次元シートに分けるのは, あまりにも不自然である。同様に, [GaO₄] 四面体を含む酸化物 LaSr₂Cu₂GaO₇ (図3.23) 中の c 軸にほぼ平行な Ga-O 結合を切断し, 「1212」などと称するのも乱暴すぎる。

以上述べたように, 三次元的な結合のネットワークをもつ高温超伝導体の構造全体を二次元シートの積み重ねとして構築する方法には, 現時点ではほころびが目立つようになってきた。オキソ酸イオン (BO₃³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻), [GaO₄]四面体, [CuO₄]四辺形などの原子団や配位多面体を切っても切り放せない一体の物とみなす新たな記述法を提案すべき時期

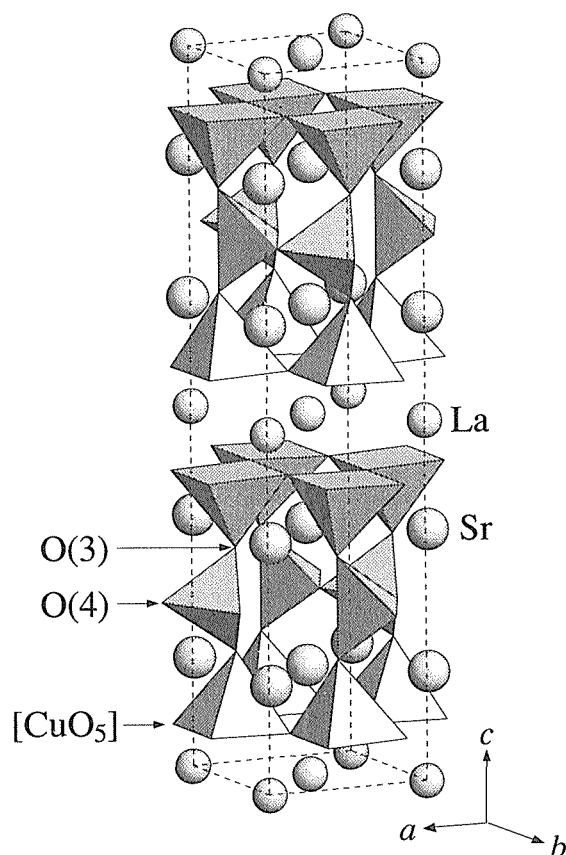


図3.23 LaSr₂Cu₂GaO₇の斜方単位胞 ($b < a < c$)。

がきたと思う。

(2) ペロブスカイト構造との関連

高温超伝導体の構造をペロブスカイト, 岩塩型, 螢石などの原子配置をもつブロックあるいはシートの積み重ねとして表現する記述法は非常にポピュラーである。筆者もその潮流に流された部類だが⁴²⁻⁴³⁾, 現時点で省みると, これらの記述法には問題点が多い。とくにペロブスカイト型構造との関連づけには, ほとんど無意味としか思えないケースが目につく。

筆者はかつて YBa₂Cu₃O_{7-δ} (図3.10) の構造を「酸素欠損三重ペロブスカイト型」(oxygen-deficient triperovskite type)と名づけた^{7,44)}。ペロブスカイト型化合物 ABX₃の A サイトに相当する位置に Y と Ba が規則配列し, B サイトに相当する位置を Cu が占め, しかも O が選択的に欠落すれば, 図3.10の構造が得られるからである。こう説明すると, 「酸素欠損三重ペロブスカイト型」という造語は, 一見 YBa₂Cu₃O_{7-δ}の構造的特徴を巧みに表現しているかのように思えるだろう。しかしペロブスカイト型化合物では A は 12 配位, B は 6 配位である。YBa₂Cu₃O_{7-δ}では Y は 8 配位, Ba は約 10 配位, Cu は 4 あるいは 5 配位だから, すべての金属

原子の配位数がペロブスカイト型化合物における配位数より小さくなっている。この事実は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ がペロブスカイト型とは似ても似つかぬ構造を有することを強く示唆している。

一方、陰イオンXの立体配置を念頭に置いて ABX_3 の結晶構造を眺めれば、立方最密充填(Cubic Close Packing: CCP)したX原子層の一部をA原子が置換し、6配位の格子間サイトにB原子が入り込んでいる原子配置が認識できよう⁴⁵⁾(図3.24)。したがって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造がペロブスカイト型構造と密接に関係しているというのなら、この化合物からAとXに相当する部分だけ取り出したとき、CCPの原子配置になっていなければならない。しかし図3.10に示したように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ という化学式における $\text{YBa}_2\text{O}_{7-\delta}$ に相当する部分は、O原子の選択的な欠落のために、CCPというにはほぼ遠い様相を呈している。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ がペロブスカイト型に関連した構造をもつという、いかにももっともらしい考えが単なるこじつけに過ぎないことは、陽・陰イオンという両面からの考察を通じて十分理解していただけたと思う。少なくとも直線状O-Cu-O結合、 $[\text{CuO}_4]$ と $[\text{CuO}_5]$ 配位多面体を含むブロックのことを「ペロブスカイト型」と呼ぶのは、差し控えるべきである。

6配位のCuを含むブロックならばペロブスカイト

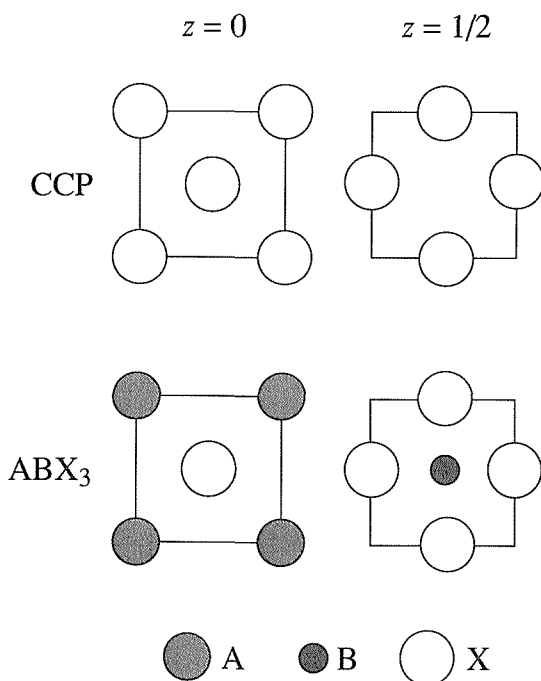


図3.24 立方最密充填構造(CCP)とペロブスカイト型構造(ABX_3)における $z=0, 1/2$ 面上の原子配置。

構造と関連づけられるのではないか、という問いも出てくるかもしれない。確かにその通りである。ただし、周知のように $[\text{CuO}_6]$ 八面体はひどく歪んでおり、由緒正しいペロブスカイト型構造からはかけ離れた代物であることを指摘しておく。

それでは、超伝導Cu酸化物の構造(の一部)をペロブスカイト型構造と強引に結び付けた稚拙かつ不健全な発想は、どんなところから浮かび上がってきたのだろうか。筆者の場合は、超伝導フィーバー以前から有名だった酸化物超伝導体 $\text{Ba}(\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{O}_3$ (文献46)を以前扱った経験があることが災いした。確かに、この化合物はひずんだペロブスカイト型構造をもつ。そして高温超伝導体が発見される前までは、もっとも T_c の高い超伝導酸化物として君臨していたのである。この物質の構造的な研究がほぼ完了したころ、高温超伝導体がいきなり出現してきた。だれでもペロブスカイト関連構造を連想してしまうにちがいない。まして $\text{Y}+\text{Ba}:\text{Cu}=3:3=1:1$ で、AサイトとBサイトを占有しそうなイオンの物質量が1:1となっているのであるから。

「ペロブスカイト型」という用語として、一つ苦言を呈しておきたいことがある。超伝導Cu酸化物の構造を「層状ペロブスカイト型」と呼ぶ人が跡を絶たない。これは繰り返し指摘してきたことだが、あらゆる超伝導Cu酸化物のうちで文字どおりの「層状構造」をもつのは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ などのBiを含む超伝導体だけである。2枚のBiOシート間のように、層間の結合が段違いに弱くなっている部分を含んでいなければ、層状構造とは言えない。Bi系以外の超伝導Cu酸化物の構造は「層状」でなく、しかも構造全体が「ペロブスカイト型」に関連づけられるような超伝導体は存在しないので、「層状ペロブスカイト型」という言葉は重大な誤りを二重に犯している。禁句として葬り去ってほしい。

「岩塩型」および「螢石型」という用語は、「ペロブスカイト型」ほどには罪深くない。少なくとも陽イオンと陰イオンの数については帳尻があっているからである。しかし、実際の超伝導体中では、理想的な岩塩・螢石型構造から相当大きく歪んでおり、やはり多少こじつけめいた印象がどうしても残ってしまう。

(3) 超伝導体の構造的特徴

超伝導Cu酸化物は直線状O-Cu⁺-O結合、 $[\text{CuO}_4]$ 四辺形、 $[\text{CuO}_5]$ 正方錐(ピラミッド)、 $[\text{CuO}_6]$ 八面体とその構成部品として含む。 $[\text{CuO}_4]$ 、 $[\text{CuO}_5]$ 、 $[\text{CuO}_6]$ 配位多面体はいずれも四本の強いequatorial

Cu-O結合 ($l=0.189\sim 0.197$ nm) をもち, $[\text{CuO}_5]$ の場合は1本, $[\text{CuO}_6]$ の場合は2本の弱く長いaxial Cu-O結合 ($l=0.22\sim 0.3$ nm) をc軸方向に追加している。付加的なO原子は「頂点酸素」と呼ばれることが多い。Cu-O距離が0.3 nmに近づいた場合, 頂点酸素がCuに配位しているとみなしてよいのかどうか迷うほどCu-O結合は弱まってしまう。

超伝導Cu酸化物では, CuとOが1:2の物質質量比でつくる CuO_2 二次元シートが必ず含まれており, このシートが高温超伝導を直接担っていることはあまりにも有名な事実である。CuO₂シート上のCuおよびO原子は上述のequatorial Cu-O結合により互いに結びついている。頂点酸素はCuO₂シートの片側(5配位Cu)あるいは両側(6配位Cu)に位置することになる。このほか, 超伝導体の結晶構造については, 8配位の陽イオン(Ca²⁺あるいは希土類金属イオン)を間にはさんで積み重なったCuO₂シートの枚数, 電荷槽(charge reservoir)中の原子配置, Cuの配位数のような, 構造図から一目でわかる皮相ばかりに注目する人が圧倒的に多い。つまり結晶構造を視覚的・直感的に把握しているにすぎないのである。一方, 構造解析により得られた結晶データを細かく点検していけば, 超伝導体の構造が基本的な結晶構造の構築原理に則って組み立てられていることを定量的・論理的に理解するのが可能となる。

超伝導体中の金属-酸素結合距離の平均値はShannon⁴⁷⁾の有効イオン半径を使って, かなりの精度で予測できる。しかし, この方法は個々の原子間距離の予想にはまったく無力である。実際には, 超伝導体に含まれる配位多面体中の各金属-酸素結合距離はかなりばらついていることが多い。このような歪んだ配位多面体における結合(距離)の異方性を半定量的に説明するにはどうしたらよいのだろうか。

(4) 拡張静電原子価則

上の問いに答える前に, PaulingやGoldschmidtなどが活躍した1920年代に立ち戻り, 無機化合物の構造を支配するもっとも重要な原理について述べておくことにしよう。Pauling⁴⁸⁾の第二則(静電原子価則)によれば, 安定な構造では, 陰イオン j を取り囲むすべての隣接した陽イオン($i=1, 2, \dots$)から陰イオンに届く静電結合の強度(electrostatic bond strength) s_i の総和 p_j は, 陰イオンのもつ電荷に等しいか, ほぼ等しい。言い換えれば, 安定な構造では, それぞれのイオンのもつ電荷が, 最近傍のイオンのもつ逆の電荷によって可

能な限り中和されている。その結果, 電気的な歪みは局所的な最小体積に局限され, 静電的なポテンシャル・エネルギーが最低となるのである。

静電結合強度は陽イオン i の形式電荷 q_i を配位数 n_i で割ったものに等しい:

$$s_i = q_i / n_i$$

したがって静電原子価則は

$$-p_j = -\sum_i s_i = -\sum_i q_i / n_i$$

と表現できる。

実際には, 上の式により計算された $-p_j$ の値と陰イオンの形式電荷(たとえばO²⁻の場合-2, F⁻の場合-1)との間には約40%もの違いが生じることがあり, 不安定な化合物では両者の差は50%にも達することさえある。すなわち静電原子価則はそのままの形ではひずみの著しい配位多面体に適用できず, 若干の修正が必要となる。Bond valence sum⁴⁹⁾は(1)式の巧妙な修正法にほかならない。ただしbond valence sumの計算では, 実測の原子間距離 l から p_j に相当する値を求めるので, 原子間距離のばらつきを説明するという現在の目的には利用できない。

Baur⁵⁰⁾は歪んだ配位多面体にも適用できるように静電原子価則を拡張した。一定の配位数をもつ配位多面体における個々の結合距離を l_j , その平均値を l_{av} , 配位多面体に含まれる全陰イオンの p_j の平均値を p_{av} としたとき, $l_j - l_{av}$ が $\Delta p_j = p_j - p_{av}$ に比例することをBaurは明らかにした:

$$l_j = l_{av} + b \Delta p_j$$

この一次式における縦軸の切片 l_{av} と傾き b は, 特定の陽イオンと陰イオンの組み合わせに対して多くの化合物の結晶データから経験的に導かれる定数である。 $\Delta p_j < 0$ の陰イオンの結合は平均値より短く, $\Delta p_j > 0$ の陰イオンの結合はそれより長くなる。

超伝導体中の化学結合は大なり小なり共有結合性を含んでおり, 静電引力・斥力だけでその性質を説明するのは無理であることは言うまでもない。しかし, 100%のイオン結合性を仮定してマーデルンク・エネルギーによりホールの分布^{17,22)}やサイトの安定性を見積もったり, Δp_j から結合距離を推定したりすることにより構造に関するいろいろな傾向を半定量的に把握できることも事実である。

(5) 超伝導酸化物の結晶構造の静電エネルギー論的理解

以下, いくつかの超伝導体と関連化合物にBaur⁵⁰⁾の拡張静電原子価則を適用し, その有効性を検証してみ

表3.5 6つのCu酸化物に対する拡張静電原子価則の適用。 l は構造解析により得られた金属-酸素結合距離，“×”の後ろの整数は等価な結合の数を表わす。

a) Nd_2CuO_4
$p(\text{O}(1)) = 4s(\text{Nd}) + 2s(\text{Cu}) = 4 \cdot 3/8 + 2 \cdot 2/4 = 2.5$
$p(\text{O}(2)) = 4s(\text{Nd}) = 1.5$
$p_{\text{av}} = 4 \cdot 2.5 + 4 \cdot 1.5 / 8 = 2.0, \Delta p(\text{O}(1)) = 0.5, \Delta p(\text{O}(2)) = -0.5$
$l(\text{Nd}-\text{O}(1)) = 0.268 \text{ nm}(\times 4), l(\text{Nd}-\text{O}(2)) = 0.232 \text{ nm}(\times 4)$
$l_{\text{av}} = 0.25 \text{ nm}, b = 0.036 \text{ nm}$
b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$
$p(\text{O}(1)) = 2s(\text{Cu}(2)) + 2s(\text{Y}) + 2s(\text{Ba}) = 2 \cdot 2/4 + 2 \cdot 3/8 + 2 \cdot 2/8 = 2.25$
$p(\text{O}(2)) = 4s(\text{Ba}) + s(\text{Cu}(1)) + s(\text{Cu}(2)) = 4 \cdot 2/8 + 1/2 + 2/5 = 1.9$
$p_{\text{av}} = (4 \cdot 2.25 + 4 \cdot 1.9) / 8 = 2.075, \Delta p(\text{O}(1)) = 0.175, \Delta p(\text{O}(2)) = -0.175$
$l(\text{Ba}-\text{O}(1)) = 0.2918 \text{ nm}(\times 4), l(\text{Ba}-\text{O}(2)) = 0.2778 \text{ nm}(\times 4)$
c) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$
$p(\text{O}(1)) = s(\text{Cu}(1)) + s(\text{Cu}(2)) + 4s(\text{Ba}) = (2 + \delta_1) / 4 + (2 + \delta_2) / 5 + 4 \cdot 2/10 = 1.8 + 0.05\delta_1$
$p(\text{O}(4)) = 3s(\text{Cu}(1)) + 2s(\text{Ba}) = 3(2 + \delta_1) / 4 + 2 \cdot 2/10 = 1.9 + 0.75\delta_1$
$p_{\text{av}} = [1.8 + 0.05\delta_1 + 3(1.9 + 0.75\delta_1)] / 4 = 1.875 + 0.575\delta_1$
$\Delta p(\text{O}(1)) = -0.075 - 0.525\delta_1, \Delta p(\text{O}(4)) = 0.025 + 0.175\delta_1$
$l(\text{Cu}(1)-\text{O}(1)) = 0.1831 \text{ nm}(\times 1), l(\text{Cu}(1)-\text{O}(4)) = 0.1940 \text{ nm}(\times 2),$
$l(\text{Cu}(1)-\text{O}(4)) = 0.1888 \text{ nm}(\times 1)$
d) $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$
$p(\text{O}(2)) = 4s(\text{Ba}) + s(\text{Tl}) + s(\text{Cu}) = 4 \cdot 2/9 + 3/6 + 2 \cdot 1.65/6 = 1.75$
$p(\text{O}(3)) = 4s(\text{Tl}) + 2s(\text{Ba}) = 4 \cdot 3/6 + 2/9 = 2.22$
$p_{\text{av}} = (2 \cdot 1.75 + 4 \cdot 2.22) / 6 = 2.06, \Delta p(\text{O}(2)) = -0.313, \Delta p(\text{O}(3)) = 0.157$
$l(\text{Tl}-\text{O}(2)) = 0.201 \text{ nm}(\times 2), l(\text{Tl}-\text{O}(3)) = 0.2727 \text{ nm}(\times 4)$
e) $\text{LaSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$
$p(\text{O}(3)) = 3s(\text{Sr}) + s(\text{Ga}) + s(\text{Cu}) = 3 \cdot 2.15/8 + 3/4 + 2/5 = 1.96$
$p(\text{O}(4)) = 2s(\text{Ga}) + 2s(\text{Sr}) = 2 \cdot 3/4 + 2 \cdot 2.15/8 = 2.04$
$p_{\text{av}} = (2 \cdot 1.96 + 2 \cdot 2.04) / 4 = 2.0, \Delta p(\text{O}(3)) = -0.04, \Delta p(\text{O}(4)) = 0.04$
$l(\text{Ga}-\text{O}(3)) = 0.1831 \text{ nm}(\times 2), l(\text{Ga}-\text{O}(4)) = 0.1909 \text{ nm}(\times 1),$
$l(\text{Ga}-\text{O}(4)) = 0.1891 \text{ nm}(\times 1)$
f) $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$
$p(\text{O}(1)) = 2s(\text{Cu}) + 4s(\text{Ba}) = 2 \cdot 2/6 + 4 \cdot 2/8 = 1.67$
$p(\text{O}(2)) = 4s(\text{Ba}) + s(\text{Cu}) + s(\text{Hg}) = 4 \cdot 2/8 + 2/6 + 2/2 = 2.33$
$p_{\text{av}} = (4 \cdot 1.67 + 4 \cdot 2.33) / 8 = 2.0, \Delta p(\text{O}(1)) = -0.33, \Delta p(\text{O}(2)) = 0.33$
$l(\text{Ba}-\text{O}(1)) = 0.2714 \text{ nm}(\times 4), l(\text{Ba}-\text{O}(2)) = 0.2897 \text{ nm}(\times 4)$

よう(表3.5)。残念ながら、Baurは超伝導体中によく含まれる配位多面体に対する l_{av} と b の値をほとんど報告していない。これらの値を決定するのはかなりの日時を要する、骨の折れる仕事である。重要ではあるが、自ら取り組む余裕は到底ない。したがって、ここでは Δp_j の大小から結合の長短の傾向を予測するとともに、その理由を調べるのに留めておくことにする。

a) Nd_2CuO_4 中の $[\text{NdO}_8]$ 配位多面体

Nd_2CuO_4 (図3.21に示した固溶体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の端成分)中の Nd^{3+} イオンは8配位であり、 O_2 シート上の四つの $\text{O}(2)$ 原子および CuO_2 シート上の四つの $\text{O}(1)$ 原子と結合している⁵¹⁾。 $\Delta p(\text{O}(2)) = -0.5, \Delta p(\text{O}(1)) =$

0.5という計算結果は $l(\text{Nd}-\text{O}(2)) < l(\text{Nd}-\text{O}(1))$ という傾向とみごとに一致している。 $\Delta p(\text{O}(1))$ が大きい理由は、 $p(\text{O}(1))$ に $2s(\text{Cu})$ の項が追加されているためである。言い換えれば、 $\text{O}(1)$ の受け取る全陽電荷は $\text{O}(2)$ に比べCuの結合に対応する分だけ多いということになる。

電子ドープ超伝導体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.155$)では、 Nd^{3+} イオンの一部が Ce^{4+} イオンで置換されている⁵²⁾。一般に、このような高酸化数の Ce^{4+} イオンによるランタノイドイオンの置換は Nd_2CuO_4 型(蛍石型)ユニットを安定化することが経験的に知られている。 $p(\text{O}(2))$ は1.5と異常に小さい。高酸化数のイオンがNdサイトに入れば、 $p(\text{O}(2))$ が多少なりとも2に近づくの

で、O(2)サイトは静電エネルギー的により安定となるのであろう。上記のようにNd-O(2)距離はかなり短いので、Ce⁴⁺イオンはO(2)サイトをいっそう効果的に安定化するにちがいない。

b) YBa₂Cu₃O₆中の〔BaO₈〕配位多面体

90 K級超伝導体YBa₂Cu₃O_{7- δ} (図3.10) でなく非超伝導体YBa₂Cu₃O₆ (文献53, 図3.25) を例に選んだのは、2配位のCu(1)と5配位のCu(2)の酸化数をそれぞれ+1, +2とみなすことができ、 Δp_j の計算に都合がよいからである。

YBa₂Cu₃O_{7- δ} では、酸素欠損($\delta=0.07$)のために Δp_j の計算は困難になる。 $p(O(2))$ の計算式の最後の項 $s(Cu(2))$ はCuO₂シート上のCu(2)と頂点酸素O(2)との弱い結合($l=0.247$ nm)に対応するので、 $s(Cu(2))=2/5$ という値は実際にはいくらか減らしたほうがよい。そうすると、 $\Delta p(O(2))$ と $\Delta p(O(4))$ との差はさらに開くことになる。

YBa₂Cu₃O₆に限らず、〔CuO₅〕と〔CuO₆〕配位多面体内のCuと頂点酸素との結合に対する s 値は、その距離が長くなるほど割り引いて評価する必要がある。逆に四本の強固なCu-O結合に対する s の値は、幾分か割り増ししなければなるまい。ただ、Cu-O結合距離に応じて $s(Cu)$ を定量的に微調整するのは困難なので、 p_j を比較・検討していて、なんらかの矛盾点が出てきた

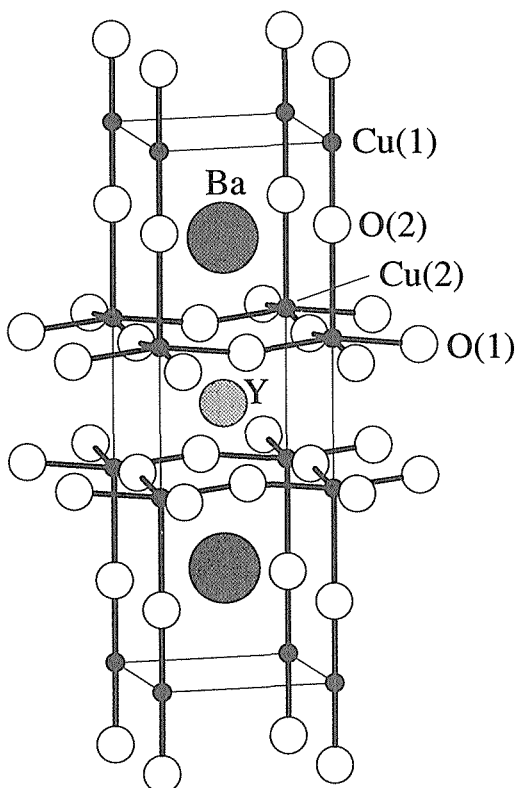


図3.25 YBa₂Cu₃O₆の正方単位胞。

場合に“ad hoc remedy”として持ち出すしかないだろう。

c) YBa₂Cu₄O₈中の〔CuO₄〕四辺形。

YBa₂Cu₄O₈ (図3.11) 中には、二つのCuサイト——互いに稜共有した〔CuO₄〕四辺形からなる二重一次元鎖上のCu(1)とCuO₂シート上のCu(2)——が存在する^{17,54)}。Cu(1)とCu(2)の酸化数をそれぞれ $2 + \delta_1$, $2 + \delta_2$ とすると、YBa₂Cu₄O₈という化学組成から $\delta_2 = 0.5 - \delta_1$ という関係が成り立つため、 p の計算式から δ_2 を消去できる。 δ_1 の値は不明だが、 $\Delta p(O(1)) < 0$, $\Delta p(O(4)) > 0$ なのは明らかである。〔CuO₄〕四辺形は3本のCu(1)-O(4)結合 (2本はb軸に平行, 1本はc軸に平行)を含む。これらの結合の平均距離は0.1923 nmであり、予想どおりCu(1)-O(1)結合の距離(0.1831 nm)よりかなり長くなっている。

d) TlBa₂CaCu₂O₇中の〔TlO₆〕八面体

TlBa₂CaCu₂O₇ (図3.26) は欠陥を含まないとみなしたときの理想的な化学組成である。Cuの形式電荷は構造解析結果⁵⁵⁾に基づく化学式(Tl_{1.17}Ba₂Ca_{0.83}Cu₂O_{6.75})から+2.165と見積もった。 Δp_j の計算結果は、c軸に沿ったTl-O(2)結合がTlOシート上のTl-O(3)結合よりはるかに短いことをうまく説明してくれる。 $p(O(3))$ が2より大きいのは、O(3)原子がTlOシート上で酸化数の大きいTl³⁺イオン四つと結合しているためである。Cuと頂点酸素との距離 $l(Cu-O(2))$ は0.276 nmとかなり長いので、 $p(O(2))$ の計算式の第三項は明

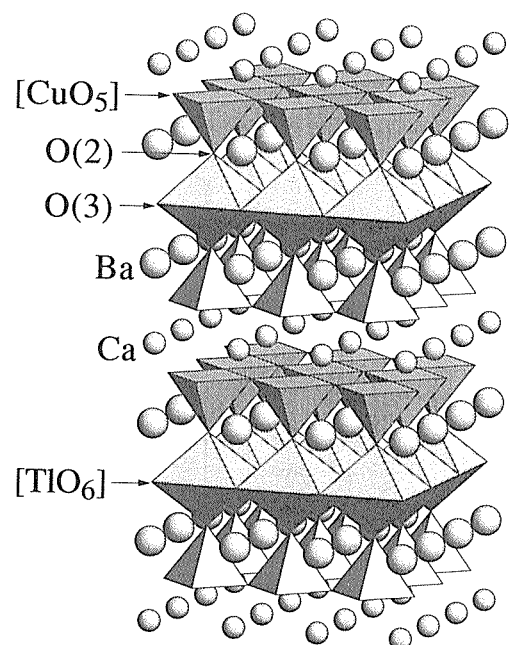


図3.26 〔CuO₅〕と〔TlO₆〕配位多面体により表現したTlBa₂CaCu₂O₇の結晶構造。

らかに大きく評価されすぎている。 $p(O(2))$ と $p(O(3))$ の差はもっと大きいとみてよい。

e) $\text{LaSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ 中の $[\text{GaO}_4]$ 四面体

$\text{LaSr}_2\text{Cu}_2\text{GaO}_7$ (図3.23) 中の頂点酸素O(3)は、 $[\text{CuO}_5]$ ピラミッドと $[\text{GaO}_4]$ 四面体によって共有されている⁵⁶⁾。 $[\text{GaO}_4]$ 四面体はO(4)を頂点共有してジグザグの一次元鎖を形成している。Srサイトの15%は La^{3+} イオンで置換されているため、 Δp_j の計算ではSrサイトの酸化数を+2.15に増やした。 $p(O(3))$ の計算式の第三項が過大評価されていることを考慮すると、 $p(O(3))$ と $p(O(4))$ の差はさらに広がる。4配位Gaに対する l_{av} は0.1823 nm、 $b=0.012$ nmなので、 $l(\text{Ga}-\text{O}(3))$ と $l(\text{Ga}-\text{O}(4))$ はそれぞれ0.1818 nmと0.1828 nmと予想される。後者は平均実測値0.19 nmと比べてやや小さいが、結合距離の傾向はよく一致している。

f) $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ 中の $[\text{BaO}_8]$ 配位多面体

$\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (文献57, 図3.27) 中には格子間原子O(3)とO(4)がわずかに存在するのだが、完全に無視して Δp_j を計算した。 $p(O(1))$ が異常に小さいのは、 $\text{Ba}-\text{O}(1)$ が非常に短いこととよく符合するが、 $p(O(1))$ の計算式における第1項の過小評価にも起因している。

ところで、(2)式に含まれる二つの定数を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の場合について計算すると、 $l_{av}=0.2848$ nm、 $b=0.04$ nmという値が得られる。これらを使って $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ 中の $\text{Ba}-\text{O}$ 距離を予測してみると、 $l(\text{Ba}-\text{O}(1))=0.2716$ nm、 $l(\text{Ba}-\text{O}(2))=0.298$ nmとなる。 $l(\text{Ba}-\text{O}(1))$ は実際の値(0.2714 nm)とおどろくほどよく一致しているが、 $l(\text{Ba}-\text{O}(2))$ は実測値(0.2897 nm)より0.08 nmほど長い。不定比化合物 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ で

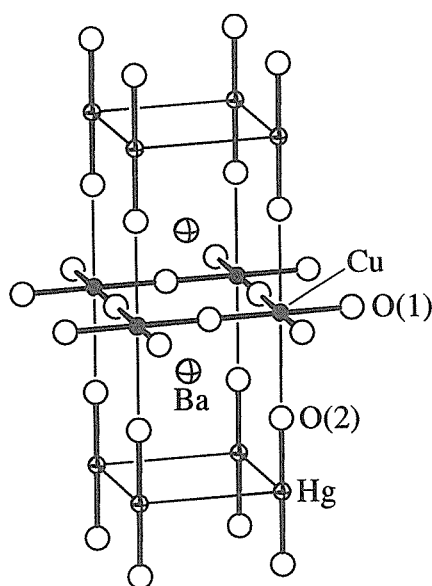


図3.27 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ の正方単位胞。

は、格子間酸素の量 δ が増すにつれて $\text{Ba}-\text{O}(2)$ 結合は縮む傾向がある。したがって、格子間酸素の存在を無視したため0.08 nmの差が生じたと解釈できる。本来、 l_{av} と b は広範囲な結晶構造データを使って決定されるべき定数である。しかし、たった一つの結晶データから求めた l_{av} と b を使ったとしても、おおよその原子間距離くらいは問題なく予想できることがわかる。

上述のように、拡張静電原子価則は簡便ではあるものの、なかなか実用的である。しかし、 Δp_j を使った結合距離予測法は万能というにはほど遠い。たとえば、 La_2CuO_4 (文献58) 中のc軸に平行な $\text{La}-\text{O}$ 結合が異常に短い理由は、この方法ではまったく説明不可能である。一般に金属-酸素結合の共有結合性が高くなるにつれて説明に苦慮するケースが増えるだろう。しかし、超伝導酸化物の構造的性質を理解するための簡便かつ有効な道具として拡張静電原子価則が広く活用できることは、以上の適用例を通じて認識していただけたと思う。

(6) 頂点酸素の位置と役割

すでに述べたとおり、Cuと頂点酸素は0.22 nmから0.3 nmの範囲で距離が大きく変動する伸縮自在な結合を形成する。頂点酸素は周囲の環境に鋭敏に応じてCuとの間の結合距離を調節する。Cuのequatorial位置を占め、強固な $\text{Cu}-\text{O}$ 結合を形成しているO原子との大きな違いは、頂点酸素が自分の居場所をあまり選り好みせず、周囲の陽イオンの言いなりになるところにある。言い換えれば、頂点酸素はそれに隣接した陽イオン——たとえば、頂点酸素とともに岩塩型原子配置のシートを形成しているアルカリ土類やランタノイド金属イオン——の原子間距離、結合角、配位数などが自然な値となるような位置を占めてくれるのである。ということは、とりもなおさず頂点酸素に隣接した金属原子の結合距離が予測できれば、頂点酸素のおおまかの位置も間接的に予測できるということを意味する。

超伝導の発現、結晶構造の組み立ての両面で「大黒柱」の役割を果たしているのは堅固な CuO_2 シートである。少なくとも構造的観点からは、頂点酸素は自主性の欠如した情けない存在にしか見えないのだが、超伝導に及ぼす影響も微々たるものなのであろうか。

P型超伝導体では、ホールは(1) $\text{Cu}-3d(x^2-y^2)$ 、 $\text{O}-2p(x)$ 、 $\text{O}-2p(y)$ からなる σ_1 バンドあるいは(2) $\text{Cu}-3d(3z^2-r^2)$ 、 $\text{O}-2p(x)$ 、 $\text{O}-2p(y)$ 、 $\text{O}-2p(z)$ からなる σ_2 バンドに入る⁵⁹⁾。ただし $\text{O}-2p(x)$ と $\text{O}-2p(y)$ は

equatorial位置の酸素の2p軌道, O-2p(z)はaxial位置のO原子(頂点酸素)の2p軌道である。これら二つの軌道のエネルギーはaxialとequatorial方向の2p軌道のエネルギーの差 $\Delta\epsilon_p$, equatorial方向のCu-O結合距離 l_{eq} に対するaxial方向のCu-O結合距離 l_{ax} の比 $r (= l_{ax}/l_{eq} > 1)$ などのいくつかの因子に依存する。 $\Delta\epsilon_p$ が大きく, r が小さいほど σ_2 バンドは安定化する。 r はもちろん l_{ax} に比例する。さらに l_{ax} は $\Delta\epsilon_p$ にも大なり小なり大きな影響を与えるので, σ_1 と σ_2 バンドの相対的安定度, ひいてはホールが σ_1 , σ_2 バンドのいずれに入るのか, それとも両方に入るのかを左右するはずである。このように頂点酸素はO-2p(z)軌道とCu-3d($3z^2-r^2$)軌道の重なりを通じて, T_c などの超伝導特性にかなりの影響を与えると考えられる。けっして単なる「充填材」やホール濃度調整係の役割だけに甘んじているわけではないのである。

(7) 頂点酸素のもう一つの結合

最後に, これまで見逃されていた超伝導体に共通な構造的特徴を指摘しておこう。超伝導体の構造という点, 馬鹿の一つ覚えのように二次元CuO₂シートの存在ばかりが強調されてきた。筆者は最近もう一つの重要な結晶化学的事実を見出した。p型超伝導体中の頂点酸素はc軸に沿って一方では(a)CuO₂シート上のCu原子と結合し, 他方では(b)オキソ酸イオン(BO₃³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻)の中心非金属原子(B, C, N, P, S)あるいは(c)種々の金属原子(Cu, La, Hg, Tl, Bi, Pbなど)と結合している。ただし頂点酸素がオキソ酸イオンの一部として含まれている(b)の場合は, 必然的に後者の結合はc軸とは平行にならず, 多少傾く。(a)のaxial Cu-O結合が非常に長いのはすでに述べた通りだが, 逆に結合(b)と(c)には逆の傾向が認められる。(b)のオキソ酸イオン内の中心原子-酸素結合が短く強固なのは言うまでもない。一方(c)の場合, 金属原子が酸素とともに形成する配位多面体中に含まれるいくつかの結合のうち, もっとも短いのは, ほとんど例外なくc軸に(ほぼ)平行な金属-頂点酸素結合なのである。

CuO₂シート上のCu原子と頂点酸素との結合(距離)をいろいろな側面から論じた人は枚挙にいとまがないが, 反対側の結合が短いことに注目した人はこれまでほとんどいなかった。この興味深い現象については別な総報告⁶⁰⁾において結晶化学的観点から詳しく議論したので, 関心のある方はぜひご参照いただきたい。

参考文献

- 1) 新村信雄, “実験化学講座,” 第4版, 丸善(1992), p. 481.
- 2) R.A. Young, “The Rietveld Method,” ed by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993), p. 15.
- 3) V.F. Sears, “International Tables for Crystallography,” Vol. C, ed by A.J.C. Wilson, Kluwer, Dordrecht (1992), pp. 383-391.
- 4) C.G. Windsor, “Pulsed Neutron Scattering,” Taylor & Francis, London (1981).
- 5) W.I.F. David, “Neutron Scattering at a Pulsed Source,” ed by R.J. Newport, B.D. Rainford and R. Cywinski, Adam Hilger, Bristol (1988), Chap. 12.
- 6) N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Sato, H. Murata, K. Karahashi, S. Tomiyoshi, F. Izumi and K. Inoue, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1164 (1987).
- 7) たとえば泉 富士夫, “新超伝導体——開発の現状とその応用,” 日経マグロウヒル(1987), 179.
- 8) T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi, Physica B, in press.
- 9) 神山 崇, 古坂道弘, 波紋 **5**(1), 15 (1995).
- 10) M. Furusaka et al., unpublished work.
- 11) F. Izumi, “The Rietveld Method,” ed by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993), Chap. 13.
- 12) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, J. Appl. Crystallogr. **20**, 411 (1987).
- 13) Y. Hashimoto et al., unpublished data.
- 14) J.S. Schilling and S. Klotz, “Physical Properties of High Temperature Superconductors,” Vol. III, ed by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore (1992), Chap. 2.
- 15) J.D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas and R. Kleb, Physica C **171**, 93 (1990).
- 16) R.J. Nelmes, J.S. Loveday, R.M. Wilson, J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel and S. Hull, Trans. Am. Crystallogr. Assoc. **29**, 19 (1993).
- 17) Y. Yamada, J.D. Jorgensen, Shiyou Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto and F. Izumi, Physica C **173**, 185 (1991).
- 18) F. Izumi, J.D. Jorgensen, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Shiyou Pei, T. Matsumoto, R.L. Hitterman and Y. Kanke, Physica C **193**, 426 (1992).
- 19) H. Takahashi, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, Shiyou Pei, F. Izumi, Y. Shimakawa, Y. Kubo and T. Manako, Physica C **191**, 248 (1992).
- 20) T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, R.L. Hitterman, D.G. Hinks, H. Shaked, T.O. Mason and M. Seabaugh, Physica C **229**, 377 (1994).
- 21) F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, “High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering——New Concepts and Technology,” ed by D. Shi, Pergamon, Oxford (1995), Chap. 3.
- 22) F. Izumi, Physica C **190**, 35 (1991).
- 23) R.J. Nelmes, J.S. Loveday, E. Kaldis and J. Karpins-

- ki, *Physica C* **172**, 311 (1990).
- 24) T. Ishigaki, F. Izumi, T. Wada, N. Suzuki, Y. Yaegashi, H. Asano, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **191**, 441 (1992).
- 25) T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **41**, 11209 (1990).
- 26) Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, T. Satoh, S. Iijima, T. Ichihashi and H. Igarashi, *Physica C* **157**, 279 (1989).
- 27) Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, H. Igarashi, F. Izumi and H. Asano, *Phys. Rev. B* **42**, 10165 (1990).
- 28) N. Mōri, H. Takahashi, Y. Shimakawa, T. Manako and Y. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3839 (1990).
- 29) R. Sieburger and J.S. Schilling, *Physica C* **173**, 403 (1991).
- 30) F. Izumi, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **29**, 11 (1993).
- 31) C. Murayama, Y. Iye, T. Enomoto, N. Mōri, S. Yomo, N. Okazaki and K. Kitazawa, *Physica C* **183**, 277 (1991).
- 32) J.D. Jorgensen, *Phys. Today* **44**(6), 34 (1991).
- 33) R. McCormack, D. de Fontaine and G. Ceder, *Phys. Rev. B* **45**, 12976 (1992).
- 34) C. Murayama, N. Mōri, S. Yomo, H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Nature* **339**, 293 (1989).
- 35) A.L. Cornelius, S. Klotz and J.S. Schilling, *Physica C* **197**, 209 (1992).
- 36) J.E. Hirsch and F. Marsiglio, *Physica C* **172**, 265 (1990).
- 37) Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi and T. Hirai, *Physica C* **191**, 434 (1992).
- 38) O. Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T.G.N. Babu and C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **109**, 5 (1994).
- 39) F. Izumi, K. Kinoshita, Y. Matsui, K. Yanagisawa, T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Yamada and H. Asano, *Physica C* **196**, 227 (1992).
- 40) A. Santoro, F. Beech, M. Marezio and R.J. Cava, *Physica C* **156**, 693 (1988).
- 41) H. Shaked, P.M. Keane, J.C. Rodriguez, F.F. Owen, R.L. Hitterman and J.D. Jorgensen, "Crystal Structures of the High- T_c Superconducting Copper-Oxides", Elsevier, Amsterdam (1994).
- 42) 泉 富士夫, 現代化学 1991年5月号, 12.
- 43) 泉 富士夫, 化学工業 **41**, 216 (1990).
- 44) 泉 富士夫, 浅野 肇, 化学と工業 **40**, 1000 (1987).
- 45) F.S. Galasso, "ファインセラミックスの結晶化学," 加藤 誠軌, 植松敬三訳, アグネ (1987), p. 185.
- 46) H. Asano, M. Oda, Y. Endoh, Y. Hidaka, F. Izumi, T. Ishigaki, K. Karahashi, T. Murakami and N. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1638 (1988).
- 47) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 751 (1976).
- 48) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonds," 3rd ed, Cornell University Press, New York (1960), p. 644.
- 49) I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **41**, 244 (1985).
- 50) W.H. Baur, "Structure and Bonding in Crystals," Vol. II, ed by M. O'Keeffe and A. Navrotsky, Academic Press, New York (1981), Chap. 15.
- 51) Hk. Müller-Buschbaum and W. Wollschläger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 76 (1975).
- 52) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- 53) M. Onoda, S. Shamoto, M. Sato and S. Hosoya, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L876 (1987).
- 54) P. Lightfoot, Shiyou Pei, J.D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi and Y. Kodama, *Acta Crystallogr., Sect. C* **47**, 1143 (1991).
- 55) B. Morosin, D.S. Ginley, P.F. Hlava, M.J. Carr, R. J. Baughman, J.E. Schirber, E.L. Venturini and J.F. Kwak, *Physica C* **152**, 413 (1988).
- 56) J.T. Vaughey, J.P. Thiel, E.F. Hasty, D.A. Groenke, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, B. Dabrowski, D. G. Hinks and A.W. Mitchell, *Chem. Mater.* **3**, 935 (1991).
- 57) J.L. Wagner, P.G. Radaelli, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, J.F. Mitchell, B. Dabrowski, G.S. Knapp and M.A. Beno, *Physica C* **210**, 447 (1993).
- 58) T. Kamiyama, F. Izumi, H. Asano, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura, E. Takayama-Muromachi, M. Matsuda, K. Yamada, Y. Endoh and Y. Hidaka, *Physica C* **172**, 120 (1990).
- 59) A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **39**, 793 (1989).
- 60) 泉 富士夫, 日本結晶学会誌, 印刷中.

3.2 集束X線を用いた走査型回折顕微鏡の開発と応用

(1) はしがき

超電導体, 強誘電体, 焦電体, IC等のような多結晶材料においては高配向性の材料が望まれることが多い。この配向性を観察し, 材料の作成或いは特性の理解に寄与する手段として, 極点図法や ϵ 走査法¹⁾がある。通常は, 粉末X線回折の回折パターンより, 簡易に推定されている。そして, この1次元像を観察するのに τ 走査法²⁾がある。これらの方法は入射X線の照射された広い面積からの平均値を求める方法である。これに対して, 集束X線を試料に照射する光学系を有する走査型X線回折顕微鏡³⁻⁴⁾は, 広い面積からの平均値でなく, 2次元乃至3次元の結晶粒子の分布像(方位・大きさ・形・充填率)を得て, 材料の特性の理解をより深めるために開発された。

更に, この走査型X線回折顕微鏡の光学系は, $2\theta/\theta$ 走査機能を付加すれば, 粉末X線回折計としての機能を有している。現在, その可能性を迫及している。しかし, その顕微鏡の入射線及び反射線彎曲結晶モノクロメータの焦点は微細であるので, これらの両焦点, 2θ 及び θ 軸(ゴニオメータの回転軸)を合せ, 保持することは容易でない。言換えると, この顕微鏡の光学系の調整がよくなければ, 粉末X線回折計としての回折角及び反射強度の $2\theta/\theta$ 依存性特に反射強度即ち吸収

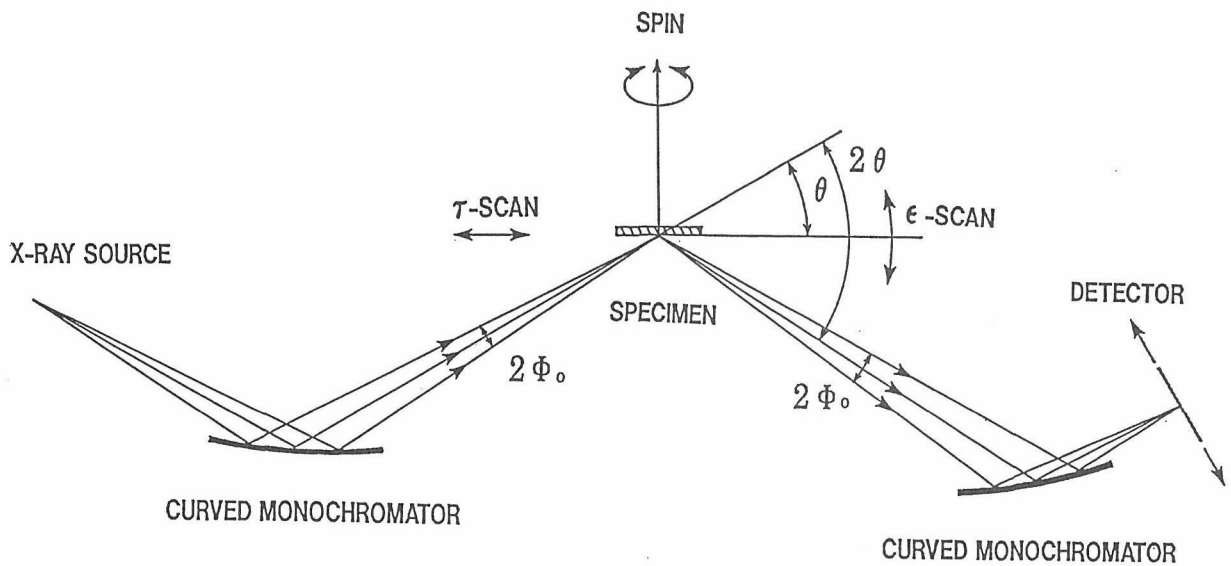


図3.28 集束X線を用いたSXDM/MPDの光学系の概念図

因子の信頼性はない。この光学系の位置の測定・調整法及び吸収因子の決定法が見出せば、粉末試料の評価を、粉末X線回折計の強度測定の実験条件で行うことが必須であると言われている^{1,4)}ので、この顕微鏡で粉末試料で評価し、回折計で強度測定すれば、理想的な走査型X線回折顕微鏡 (SXDM) / 粉末X線回折計 (XPD) となる。このSXDM/XPDの性能をSi圧粉体、LaB₆、1円硬貨、Bi系超電導体などを用いて測定した。また、このSXDM/XPDなどによって観察された超電導体、強誘電体等についても述べる。

なお、CuK α 用SXDM/XPDはマルチコアプロジェクト予算で製作され、次に、短波長で透過能が大きいので、多量の情報及び材料内部の情報も得られるMoK α 用の光学系は科学技術振興調整費で実現した。

(2) 走査型X線回折顕微鏡 (SXDM) / 粉末X線回折計 (XPD)

(a) 走査回X線回折顕微鏡 (SXDM) の原理

集束X線を多結晶試料に照射する光学系を有する走査型X線回折顕微鏡 (SXDM) / 粉末X線回折計 (XPD) の原理を図3.28に示す。このSXDMの光学系は、線状のX線源からのX線を入射湾曲結晶モノクロメータにより単色化し、線状に集束して多結晶試料に照射し、試料から発散する任意の回折線 (回折角 2θ) を反射線湾曲結晶モノクロメータにより検出器上に再び線状に集束させる光学方式である。検出器として、通常、1次元検出器のPSPC (位置敏感型比例計数管) が使用し、(図3.29)、光学系を固定し、試料のみをその表面に平行に1次元移動することにより、同一深さの同方位及び同一面間隔を有する結晶粒子から反射強

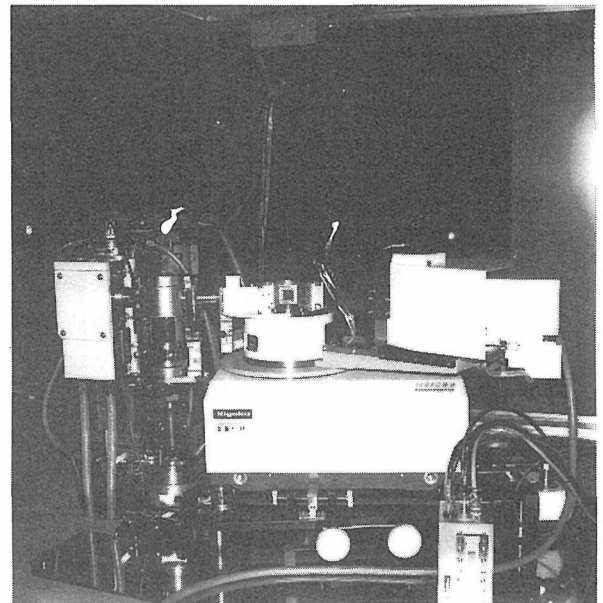


図3.29 集束X線を用いたSXDM/MPDの光学系の写真

度の2次元分布像を得ることができる。更に、深さを変えて同様な走査をすれば、その3次元分布像を得ることができる。そして、その顕微鏡像の解析から、多結晶中の結晶粒子の分布状態 (方位・大きさ・形・充填率等) の2次元乃至3次元分布像の知見が得られる。線焦点、試料回転軸と検出器回転軸がゴニオメータ回転軸) 及びPSPCの線芯の方向は平行 (図3.28において紙面に垂直) で、その位置は回転円上にある。また、検出器として、試料と同期移動する2次元位置検出器 (X線フィルム・原子核乾板・IP (イメージング・プレート) 等) に置き換えることも出来る。

ここで特に強調したいことは、通常の光学顕微鏡、電子顕微鏡、SEMなどの顕微鏡像とこのSXDM像と

の相違である。通常の顕微鏡像は、全ての方位を有する粒子の像であるのに対して、このSXDM像は、任意の同一方位・面間隔を有する結晶粒子の像である。

SXDMによって検出される反射強度 I は、多結晶体試料の単位体積当たりの反射強度 I_r 、回折角 2θ 、非対称角 ϵ 、試料の座標 (x, y, z) に依存し、次のように表せる。

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

ここで、試料の座標 (x, y, z) は、長さ h_0 の線焦点の長さ方向に x 軸及び走査方向に y 軸を合せ、 x 軸と y 軸を試料表面上に採り、 z 軸をその深さ方向に採る。 $2\phi_0$ は 2θ (θ) 方向の入射線及び反射線スリットの集束角(発散角)、 ϕ は入射X線の中心線からの偏りの角、 $\phi_0 - |\phi|$ の項は窓関数、 A は吸収因子、 R はX線源の強度、両モノクロメータの反射率、検出器の検出率及び窓材の透過率を総合した実行反射率、及び、 P はモノクロメータによる偏向因子の補正項、 θ_m はモノクロメータのブラッグ角である。 $R \cdot P$ は既知の単結晶或いは微細な粉末試料と比較することにより実験的に決定できる。更に、入射X線のプロファイルを直接測定できる光学系であるので、試料からの反射X線の広がり補正曲線を得ることができる。

SXDMは 2θ と ϵ とを固定して観測するので、 A は試料の座標 (x, y, z) のみの関数となり、このSXDM像は結晶粒子の方位分布像である。

(b) 粉末X線回折計 (XPD) の原理

通常、よく使われている集中法を用いた粉末X線回折計は、線状のX線源からの発散X線を平板試料に照

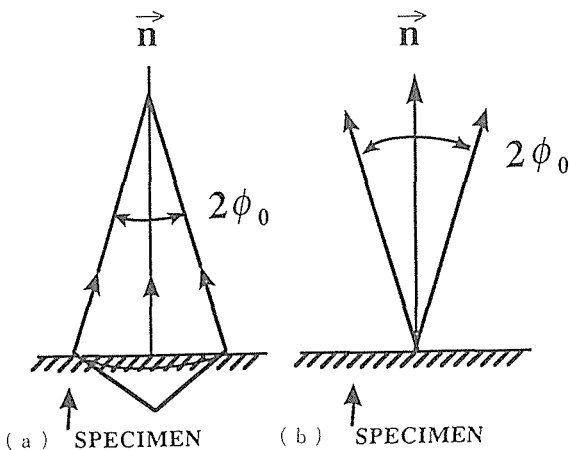


図3.30 反射面の方向

射し、試料を θ 、且つ、検出器を 2θ 回転し、 $2\theta/\theta$ 走査すると、試料から集中円に集束する回折線のみを検出する光学系を有している。このとき、照射面積は、 θ とともに減少し、検出される回折線は、図3.30aの円弧の斜線部分となり、それは θ 受光スリットの幅に依存する。発散角を $2\phi_0$ とすると、試料表面の法線方向に対して $\pm \phi_0$ の範囲の方位を有する、即ち、試料表面に対して $\pm \phi_0$ に格子面を有する広く照射された部分の結晶粒子が回折に寄与する。

この発散X線を試料に照射する光学系に対して、線状の集束X線を照射する光学系において、同様に $2\theta/\theta$ 走査すると、図3.30bにおいて、試料表面に対して $\pm \phi_0$ に格子面を有する微小部分の結晶粒子のみが回折に寄与する。この光学系の粉末X線回折計 (XPD) は、その回折線が発散し、広がり回折角の精密な決定ができなく、更にその上、その回折線の分離ができないという理由で今まで開発されなかったと思われる。しかし、前節のSXDMの原理を再考すると、式1から分かるように、SXDMの回折線が広がり関わっている項は窓関数 $\phi_0 - |\phi|$ のみである。この窓関数は、積分の中にあるので、任意の量をただ単純に三角形に広げる性質を有する。従って、SXDM像は、回折線 $I_r(2\theta)$ の広がり窓関数が単純に重畳し広がる。更に、XPD像は、 2θ 方向に走査されるので、SXDM像の2倍に広がる。即ち、XPD像 ($2\theta/\theta$ 走査像) のプロファイルは、モノクロメータ等の実効反射率が一樣で、理想的な粉末の場合、三角形となる。その高さは通常の集中法のピークの高さとなり、その底辺は集束角の2倍の $4\phi_0$ 、半値巾は $2\phi_0$ になる。なお、入射線スリットの集束角と反射線スリットの発散角とが異なる場合、そのプロファイルは台形となる。従って、複雑な結晶では、その各々の回折図形は高さのみが異なるほぼ三角形の重なりとなり、その積分強度は集中法のそれより1桁以上大きくなる。

これ故に、この回折図形の精密解析から、回折線の分離や精密な格子定数及び積分強度を得ることが可能となる。このSXDMは、その検出器を0次元検出器に置換し、 $2\theta/\theta$ 走査すれば、粉末X線回折計 (XPD) としても使用し得る。

このXPDの反射強度 T は、 $\epsilon = 0$ で、 x 方向の線焦点の長さ h_0 の積分であるので、

$$T(2\theta, x, y, z) = \int_0^{h_0} I(2\theta, x, y, z) \cdot dx \dots\dots\dots(2)$$

となる。

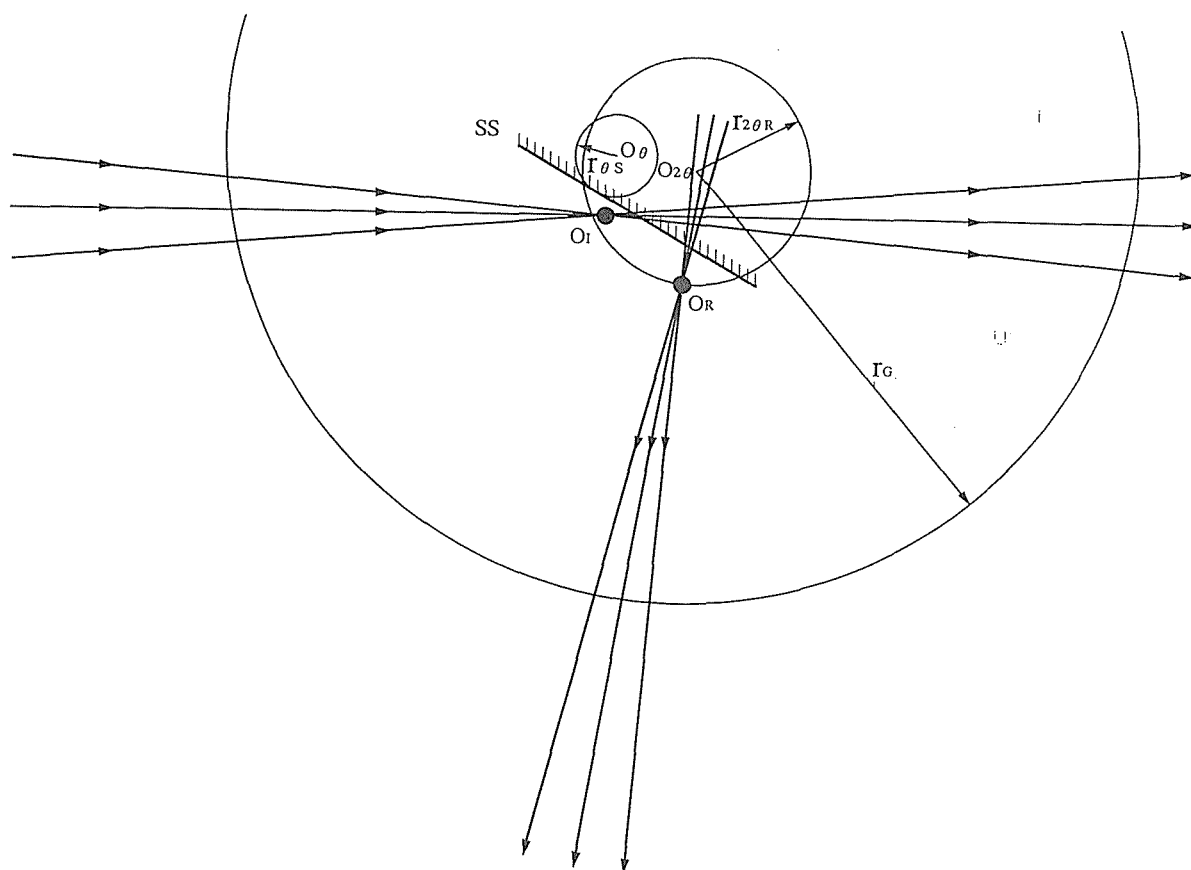


図3.31 SXDM/XPDの焦点 (O_1 , O_R), 回転軸 (O_θ , $O_{2\theta}$) 及び試料表面SSの一般的な位置関係: O_1 : 入射線湾曲結晶モノクロメータの焦点, O_R 反射線湾曲結晶モノクロメータの焦点, O_θ : θ 軸 (試料表面SSの回転中心), $O_{2\theta}$: 2θ 軸 (受光スリット等の回転の中心)

試料中に大きな結晶粒子が含まれる場合や不均一の場合のように場所によって充填率が粉末X線回折的に一様でない粉末試料の場合、そのXPDの図形は、複雑になり、集中法の回折計の ϵ 走査法と似た幅 $4\phi_0$ の図形となる。それから粉末試料の充填状態を評価することができる。更に、集中法の回折計と同様に、このXPDも、 ϵ 走査法¹⁾及び τ 走査法²⁾の測定が可能である。即ち、検出器を任意の回折角 2θ に固定し、試料のみを回転した回折図形を非対称角 ϵ で解析する方法である。ここで、非対称角 ϵ は、試料表面の対称反射からのずれの角である。また、 τ 走査法は、試料を非対称角 ϵ に固定し、試料をその表面に平行に移動して回折図形を得る方法で、この像は一次元SXDMである。

以上、このSXDM/XPDは、試料に集束X線を照射する光学系であり、面内回転を付加すれば、実験条件を変えずに、任意の形の試料の全方位（反射法及び透過法）の観察できるので、全方位のSXDM像及び試料の場所によるXPD ($2\theta/\theta$ 走査, ϵ 走査) 像を得られる。これらの回折像の解析から、吸収の小さい試料では、

同一結晶構造の結晶子の3次元分布、吸収の大きい試料では、表面の分布が得られ、その上に、原理的には、多結晶中の結晶粒子の結晶構造解析が可能となる。

しかしながら、上記の論議はSXDM/XPDの光学系が理想的に配置されている場合で、一般的には、図3.31に示すように、入射線湾曲結晶モノクロメータの焦点 O_1 、反射線湾曲結晶モノクロメータの焦点 O_R 、試料の表面の回転軸 O_θ 及び受光スリットの回転軸 $O_{2\theta}$ の4点の重なりは、不完全であるので、その反射強度の信頼性はない。この場合、特に、この4点と更に試料表面 S_S とが一致し、 $2\theta/\theta$ 回転する必要があるXPDにおいて、 O_1 、 O_R 及び S_S の重なりは不定となるので、その反射強度即ち吸収因子も不定となり、その相対反射強度の信頼性もない。他方、SXDMにおいては、 2θ と θ とを固定して観測するので、焦点 O_1 と O_R の重なりは固定され、その相対反射強度は信頼される。即ち、その吸収因子 A は試料の座標 (x , y , z) のみの関数となり、このSXDM像は結晶粒子の方位分布に依存する像となる。

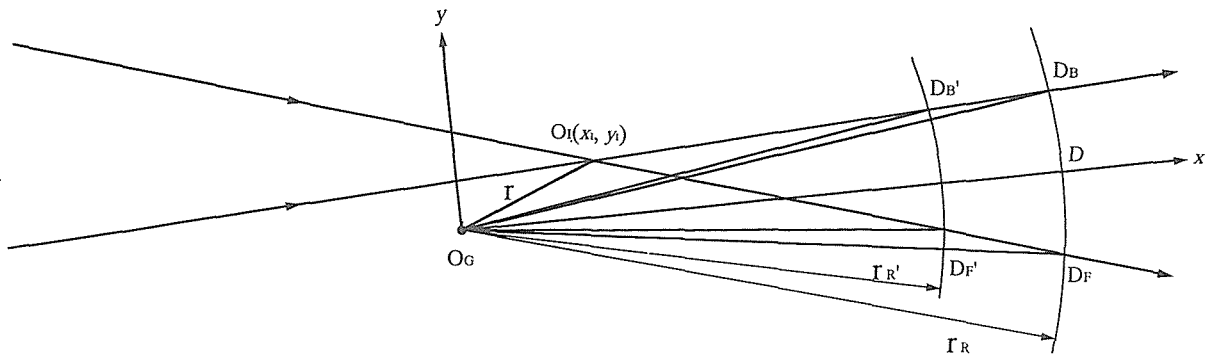


図3.32 ゴニオメータ半径変化法概念図
(O_I : 入射線モノクロメータ焦点, O_G : ゴニオメータ回転軸)

これらの焦点、回転軸及び試料表面 O_I , O_R , O_θ , $O_{2\theta}$ および S_s の位置測定法と調整法については2-4で述べる。

(c) SXDM/XPDの主な仕様

集束X線を用いたSXDM/XPDは理学電機株式会社で製作された。この主な仕様を次に挙げる。

- X線源：
 - 60kV, 200mA, Mo回転対陰極, Cu回転対陰極
 - 焦点の大きさ：
 - 線焦点長：10mm, 線焦点幅：0.5mm, 0.1mm
- 弯曲結晶モノクロメータ：
 - MoK α 用, CuK α 用 (線焦点の半価幅：150 μ m以下)
 - 焦点距離：
 - X線源—入射線モノクロメータ間距離：140mm
 - 入射線モノクロメータ—試料間距離：210mm
 - 試料—反射線モノクロメータ間距離：225mm
 - 反射線モノクロメータ—検出器間距離：90mm
- ゴニオメータ測定範囲 (2θ): $-60^\circ \sim 158^\circ$
- ゴニオメータ測角精度 ($2\theta, \theta$):
 - 再現性 $\pm 0.02^\circ$, 相対精度： $\pm 0.002^\circ$
- 試料の駆動：
 - 表面に平行移動： $-6\text{ mm} \sim +6\text{ mm}$, 自動
 - 面内回転：高速回転, 任意角度に固定, 自動
 - 前後移動：マイクロメータ
- 試料室内：真空, ガス雰囲気

(d) SXDM/XPDの光学系の位置測定・調整法

SXDM/XPOは、2-2の原理の後半で述べたように、図3.31において、入射線弯曲結晶モノクロメータの焦点 O_I , 反射線弯曲結晶モノクロメータの焦点 O_R , θ 軸 O_θ , 2θ 軸 $O_{2\theta}$ 及び試料表面 S_s の位置を測定し、これ

らを一致するように光学系を調整する必要がある。このとき、 2θ 軸は、反射線弯曲結晶モノクロメータ、発散スリット、受光スリット及び検出器が一体となり回転し、これを原点として、他の O_I , O_R , O_θ 及び S_s の位置を検出器で測定する。この測定方法として、ゴニオメータ半径変化法、試料低角固定法及び反射線モノクロメータ焦点測定法が考案された。なお、試料は θ 軸 O_θ を中心として回転し、これと 2θ 軸 $O_{2\theta}$ は機械的な精度内で一致しているとされるときは、これらを代表してゴニオメータ軸 O_G とすることもある。

1) ゴニオメータ半径変化法

ゴニオメータ半径を変えて、入射線弯曲結晶モノクロメータの焦点 O_I の座標 (x_i, y_i), 特に y_i を算出し、光学系を調整する。

反射線モノクロメータを取り除き、受光側のスリット系を一直線にし、幅の狭い受光スリットを用い、そのゴニオメータの回転半径を変えて、入射X線の位置を角度で測定する。即ち、図3.32において、回転半径 $r_G (=r)$ のときの両側の半値値 (入射X線の最高強度の半分の強度) のFront側の測定位置 D_F の角を α , Back側の測定位置 D_B の角を $-\alpha$ とし、この中心をDとする。同様に、回転半径 $r_R' (=r')$ のときの半値値の測定位置 D_F, D_B の角を β, γ とする。そして、ゴニオメータの回転軸 O_G を原点とし、 O_G とDとを結ぶ線をx軸、これと垂直方向をy軸とする。

入射線モノクロメータの焦点 O_I の座標 x_i, y_i は式3で算出される。

$$\begin{aligned}
 x_i &= [r^2 r' \{ \cos \alpha \sin (\alpha - \beta) + \cos \alpha \sin (\alpha + \gamma) \} \\
 &\quad - r r'^2 \{ \cos \beta \sin (\alpha + \gamma) + \cos \gamma \sin (\alpha - \beta) \}] \\
 &\quad \div [r^2 \sin 2 \alpha + r'^2 \sin (\beta - \gamma) \\
 &\quad - r r' \{ \sin (\alpha + \beta) + \sin (\alpha - \gamma) \}] \\
 y_i &= [r^2 r' \{ \sin \alpha \sin (\beta - \alpha) + \sin \alpha \sin (\alpha + \gamma) \} \\
 &\quad - r r'^2 \{ \sin \alpha \sin (\beta + \gamma) + \cos \gamma \sin (\alpha - \beta) \}]
 \end{aligned}$$

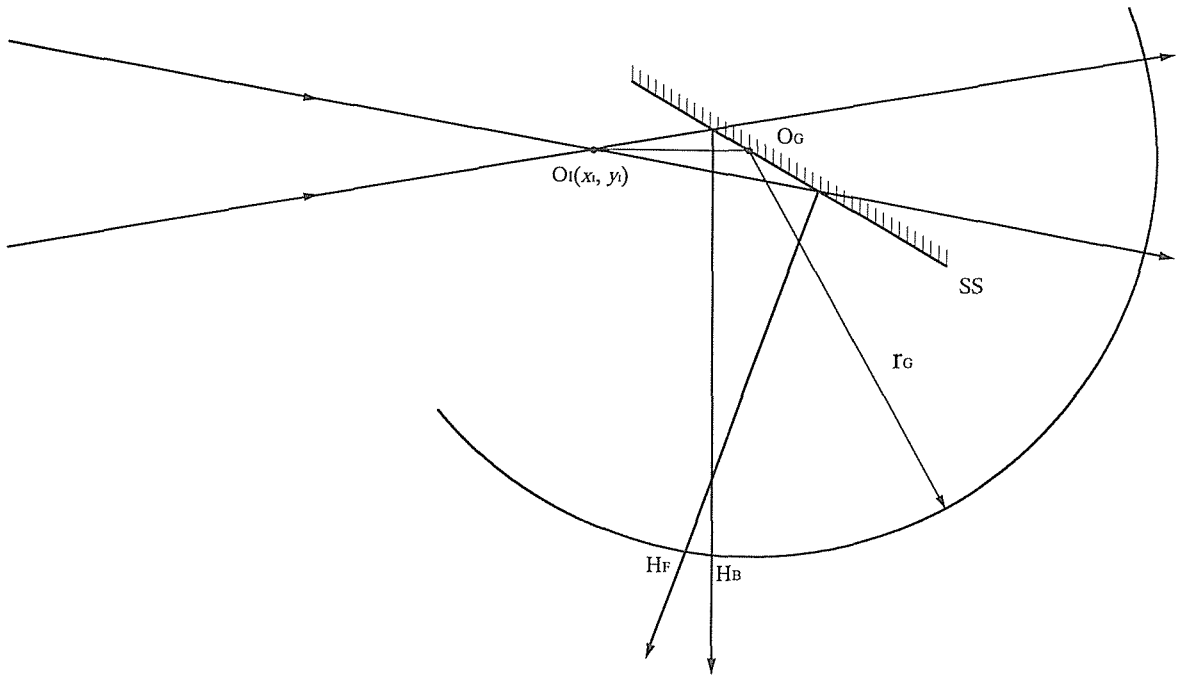


図3.33 試料低角固定法概念図

$$\div [r^2 \sin^2 \alpha + r'^2 \sin(\beta - \gamma)] - rr' \{ \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \gamma) \} \dots\dots\dots(3)$$

式3から分かるように、 α 、 β 及び γ が小さいので、 y_1 座標に対しては敏感であるが、 x_1 座標に対しては鈍感で、事実上、検出されない。

2) 試料低角固定法

試料表面を低角に固定し、回折角が 90° 近傍の回折線を測定して、入射線弯曲結晶モノクロメータの焦点 O_1 の座標 (x_1, y_1) 、特に x_1 に算出し、調整する。更に、 θ 軸 O_θ 及び試料表面 S_S の位置を推定し、調整する。

1)の調整法で測定し、 $y_1 = 0$ にゴニオメータを調整し、標準物質の試料表面をx軸に合わせた後、図3.33のように、試料を入射X線の発散角以上の低角 α に固定し、回折線の両側の半値 H_F 、 H_B を測定し、この回折角と標準物質の回折角との差 $\Delta 2\theta$ が求められる。この差 $\Delta 2\theta$ は、回折角が $90^\circ + \alpha$ 近傍の回折線が敏感で大きくなる。

更に、試料を反転し、 $-90^\circ - \alpha$ 近傍の同一の回折線を前と同様に測定する。この様に、入射線に対して両側の回折線（反射線）を測定する方法を両側測定法という。 θ 軸 O_θ と試料表面 S_S が不一致のときは、その両側測定法の測定値は一致していない。これらの測定値を比較することにより、 x_1 、 O_θ 及び S_S の位置を推定し、調整する。

この調整法にゴニオメータ半径変化法も適用することができる。更に、両側測定法を適用することによって、 $O_{2\theta}$ に対する O_1 、 O_θ 及び S_S の位置関係が分かり、

これらの測定値は測定誤差内で調整することができる。実際には、上記のゴニオメータ半径変化法、試料低角固定法及び両側測定法を繰り返す必要がある。

3) 反射線モノクロメータ焦点測定法

入射線と反射線弯曲結晶モノクロメータの焦点 O_1 と O_R との最大重なる位置の角度変化を測定し、焦点 O_1 と O_R との位置関係を推察し、調整する。

1)～2)の調整を行い、 O_1 、 O_θ 、 $O_{2\theta}$ 、及び S_S を一致させた後、反射線モノクロメータを取り付け、入射X線及び各回折線の反射強度を最大にするモノクロメータ調整用マイクロメータの読みの角度依存性を測定し、 O_1 に対する O_R の位置関係を推定し、反射線弯曲結晶モノクロメータを前後・左右移動し、これらの読みを一致させる。

この最後の調整が完全であれば、モノクロメータの焦点 O_1 と O_R との最大重なる 2θ 依存性はなくなり、このSXDM/XPDの調整は終了する。

なお、光学系が固定で試料のみをその表面に平行移動するSXDMでは、式1の吸収因子Aが一定であるので、任意の回折線のSXDM像は関係付けられる。従って、円 O_1 と円 O_R とが重なりを大きくし、その反射強度が大きくなるように回折線ごとに光学系を簡単に調整することができる。

(e) XPDの吸収因子について

反射強度は吸収因子に比例する。吸収因子は、反射

率一定として、吸収を考慮して反射に寄与する部分からは反射強度の積分が計算される。集中法を用いた粉末X線回折計では、通常、厚さ無限大として計算された定数の吸収因子を用いているが、このXPDでは、反射に寄与する部分は微細な焦点の重なった部分である。この重なりが完全に円である場合は、単結晶回折の場合の球として計算されると同様に、吸収因子は容易に計算される。

XPDにおいては、反射に寄与する部分は焦点の重な

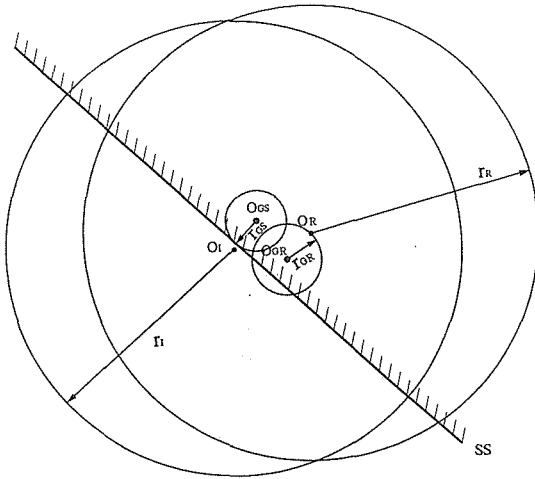


図3.34 SXDM/XPDの実効焦点円 (O_1 , O_R) 及び試料の重なり

りであり、 2θ 依存性があるときはその計算は容易でない。図3.34に示すように、入射線弯曲結晶モノクロメータ焦点 O_1 は固定しているが、一般的に、試料表面 S_S は、 θ 軸 O_θ を中心として半径 r_{GS} で回転し、反射線弯曲結晶モノクロメータ焦点 O_R は、 2θ 軸 O_{GR} を中心として半径 r_{GR} で回転し、焦点の重なりは一定していない。従って、この場合、吸収因子は一定していないので、その反射強度の信頼性はない。しかしながら、3)の調整ができ、機械精度及び測定誤差内で焦点の重なりが一定している場合は、その反射強度の信頼性がある。このときは、焦点の有効な範囲を円と仮定している。その各焦点 O_1 と O_R の有効範囲を円 O_1 と O_R として、それぞれ半径を r_1 と r_R (図3.34)とすると、その吸収因子は計算でき、既知の試料の反射強度と比較することにより、その有効円の半径が推定できる。

(3) SXDM/XPDによる観察

(a) SXDM/XPDの機能及び性能

Mo $K\alpha$ 用及びCu $K\alpha$ 用のSXDM/XPDが設計・製作された。透過能が高いMo $K\alpha$ 線を用いたSXDM/XPDの機能を1円硬貨⁵⁾を用い、Cu $K\alpha$ 線を用いたSXDM/XPDの性能をBi-(Sr, Ca)-Cu-O系酸化物超電導体^{3,6-7)}、Si圧粉体⁴⁾及びLaB₆⁵⁾を用いて調べた。

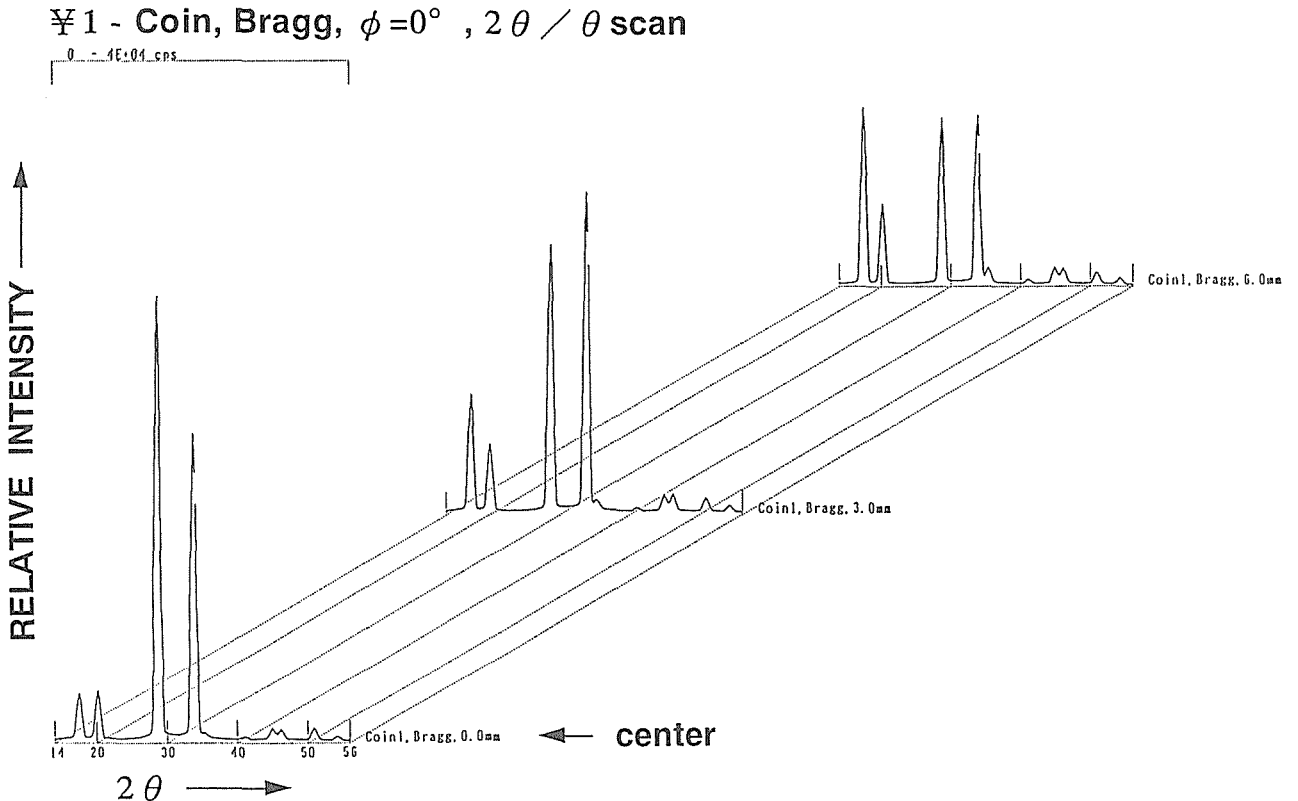


図3.35 1円硬貨裏面の反射法による $2\theta/\theta$ 走査像(“1”の字が中央)

1) SXDM/XPDの機能及び1円硬貨のSXDM/XPD像

透過能が高いMoK α 線及び線吸収係数の小さく配向性を有するアルミ製の1円硬貨を用いて、SXDM/XPDの機能を調べた⁵。1円硬貨の裏面及び内部の2 θ / θ 走査像及び ϵ 走査像を図3.35, 図3.36, 図3.37, 図3.38, 図3.39及び図3.40に示す。1円硬貨の裏面の220 SXDM像を図13に示す。この結果、SXDM/XPDは原理的には試料の全方位のSXDM像及びXPD像(2 θ / θ 走査法, ϵ 走査法及び τ 走査法)の3次元観察が可能で

あることが分かった。更に、SXDM/XPDの特性としての微小部分の観察が1.2mm ϕ の超伝導体の測定³⁾から可能であることが分かった。

これらの図から、A1製1円硬貨には圧延による220面の選択配向が現れ、その圧延効果が深さによって減少していることが分かる。また、図3.40から、圧延硬貨が圧印加工によって緩和され、その分布が変化していることが分かる。即ち、面心立方晶系のA1結晶粒子から構成されている1円硬貨においては、A1結晶の110面の分布は、圧延・圧印による加工効果を顕著に示

¥1 - Coin, Laue, $\phi = 0^\circ$, 2 θ / θ scan

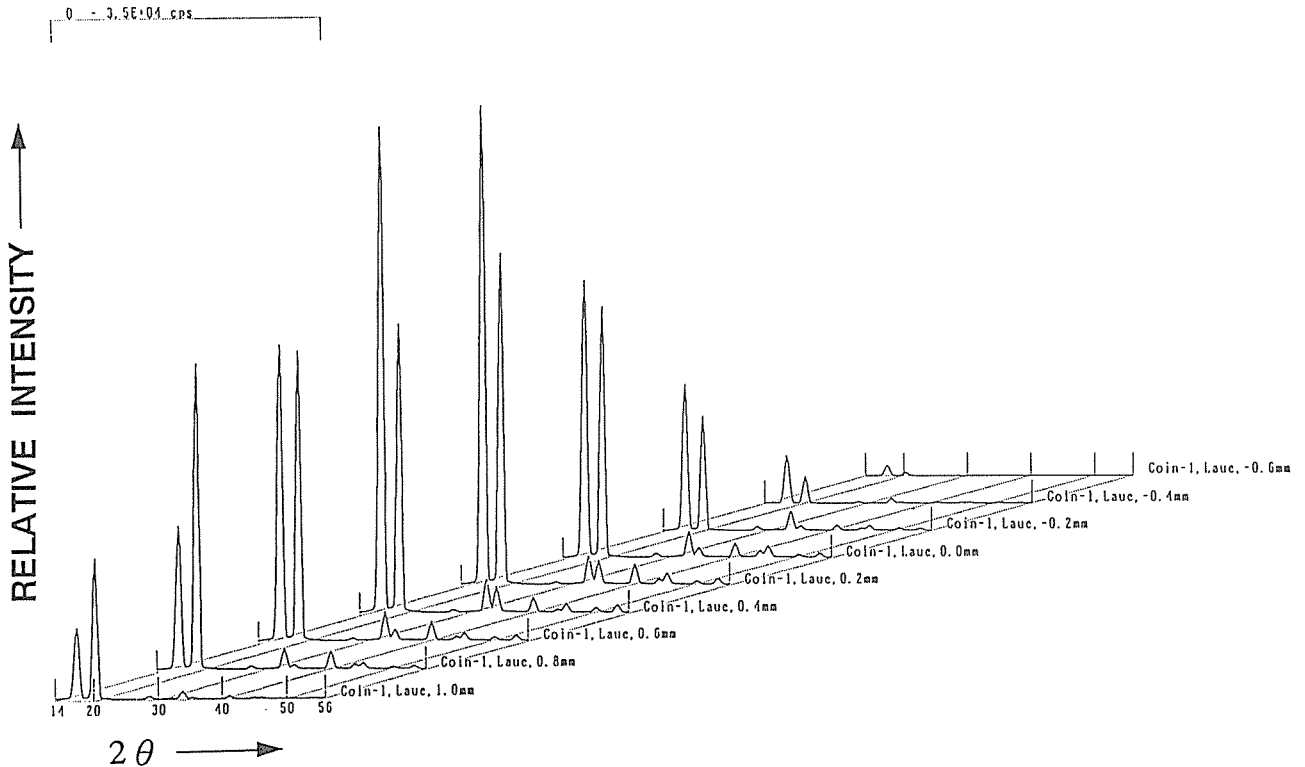


図3.36 1円硬貨内部の透過法による2 θ / θ 走査像(“1”の字に平行)

¥1 - Coin, Bragg, Center, $\phi = 0^\circ$, 1 1 1, ϵ -scan

$\theta_B = 8.746^\circ$

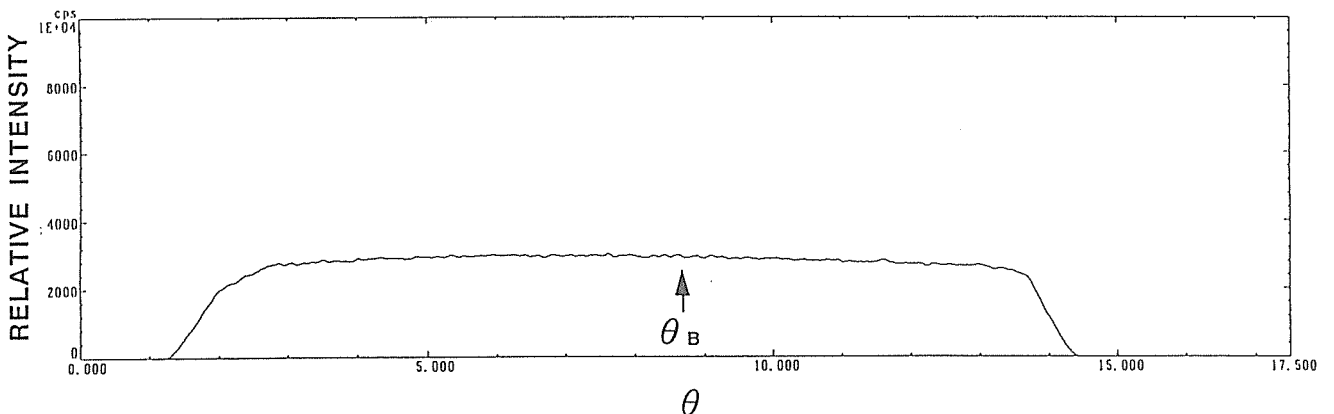


図3.37 1円硬貨裏面の“1”の字の反射法による111 ϵ 走査像

¥1 - Coin, Bragg, Center, $\phi=0^\circ$, 2 2 0, ε -scan
 $\theta_B = 14.370^\circ$

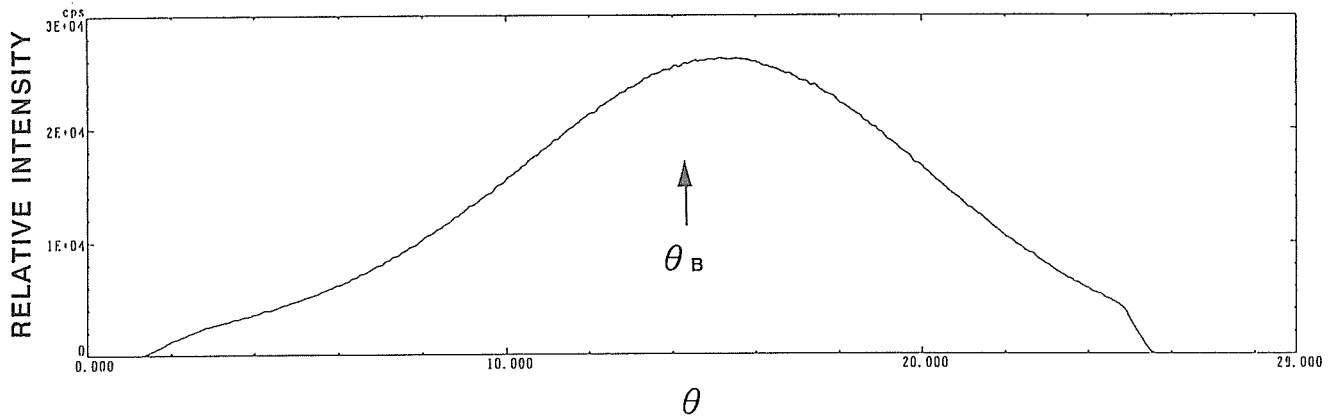


図3.38 1円硬貨裏面の“1”の字の反射法による220 ε 走査像

¥1 - Coin, Laue, Center, $\phi=0^\circ$, 1 1 1, ε -scan
 $\theta_B = 8.724^\circ$

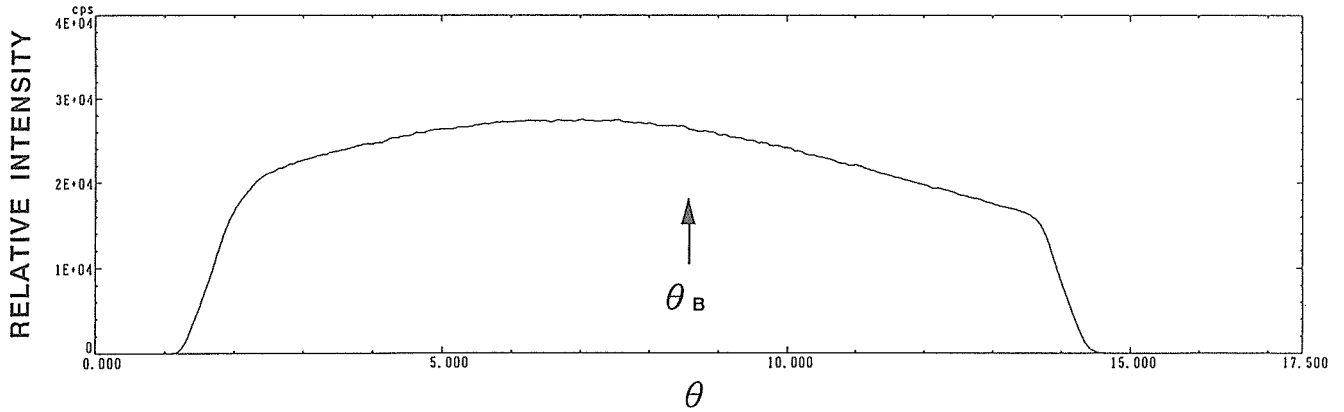


図3.39 1円硬貨内部中央の透過法による111 ε 走査像 (“1”の字に平行)

¥1 - Coin, Laue, Center, $\phi=0^\circ$, 2 0 0, ε -scan
 $\theta_B = 10.116^\circ$

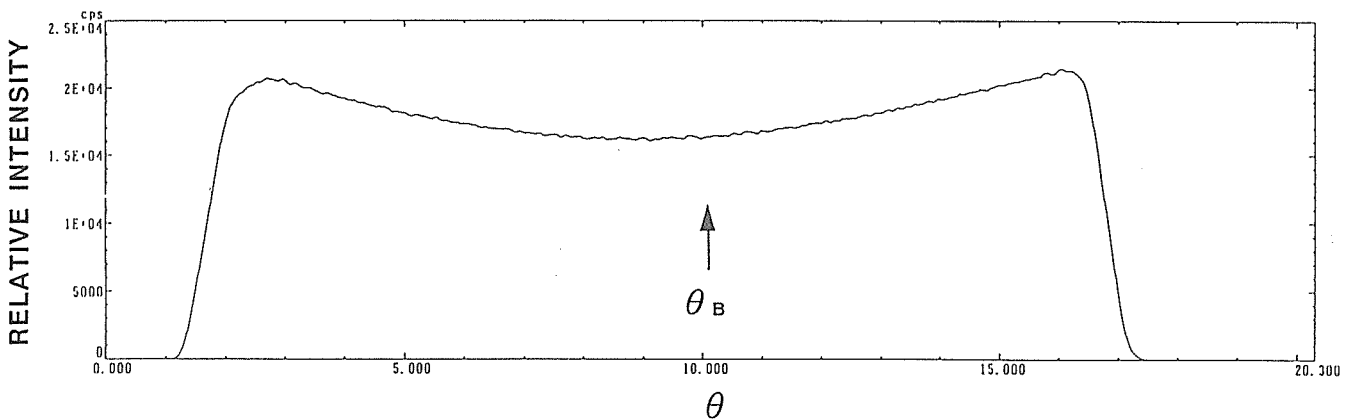


図3.40 1円硬貨内部中央の透過法による200 ε 走査像 (“1”の字に平行)

¥1 - Coin, Bragg, $\phi=0^\circ$, 2 2 0, SXDM

$2\theta = 28.740^\circ$

0 - 3E+04 counts

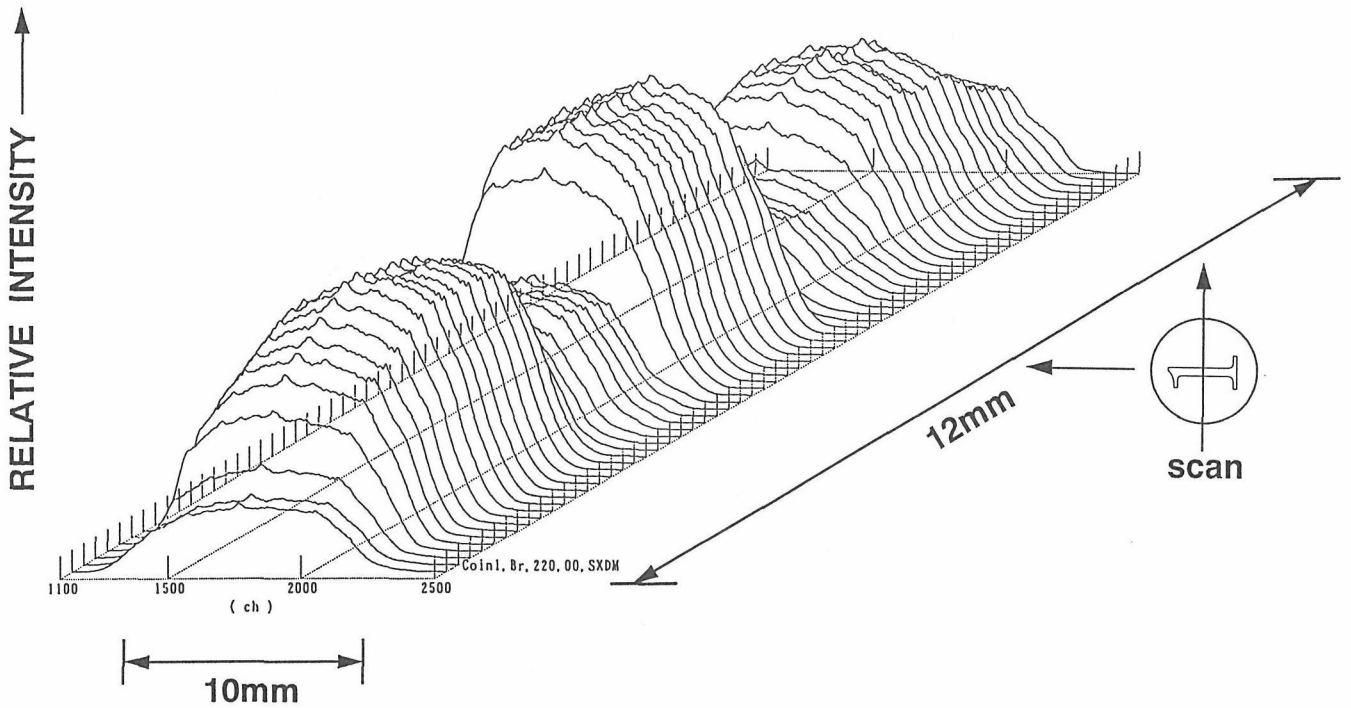


図3.41 1円硬貨裏面の反射法による200SXDM走査像 (“1”の字が中央)

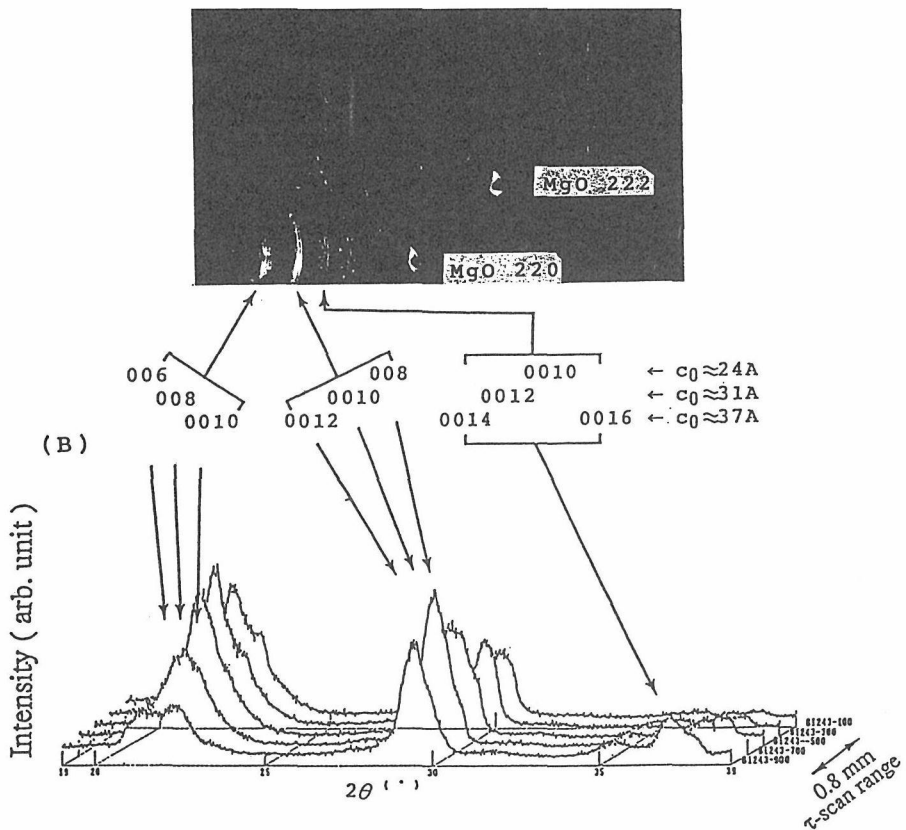


図3.42 MgO-(100) 上の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の 2θ 走査像(A)及び試料直後の回折像(B)

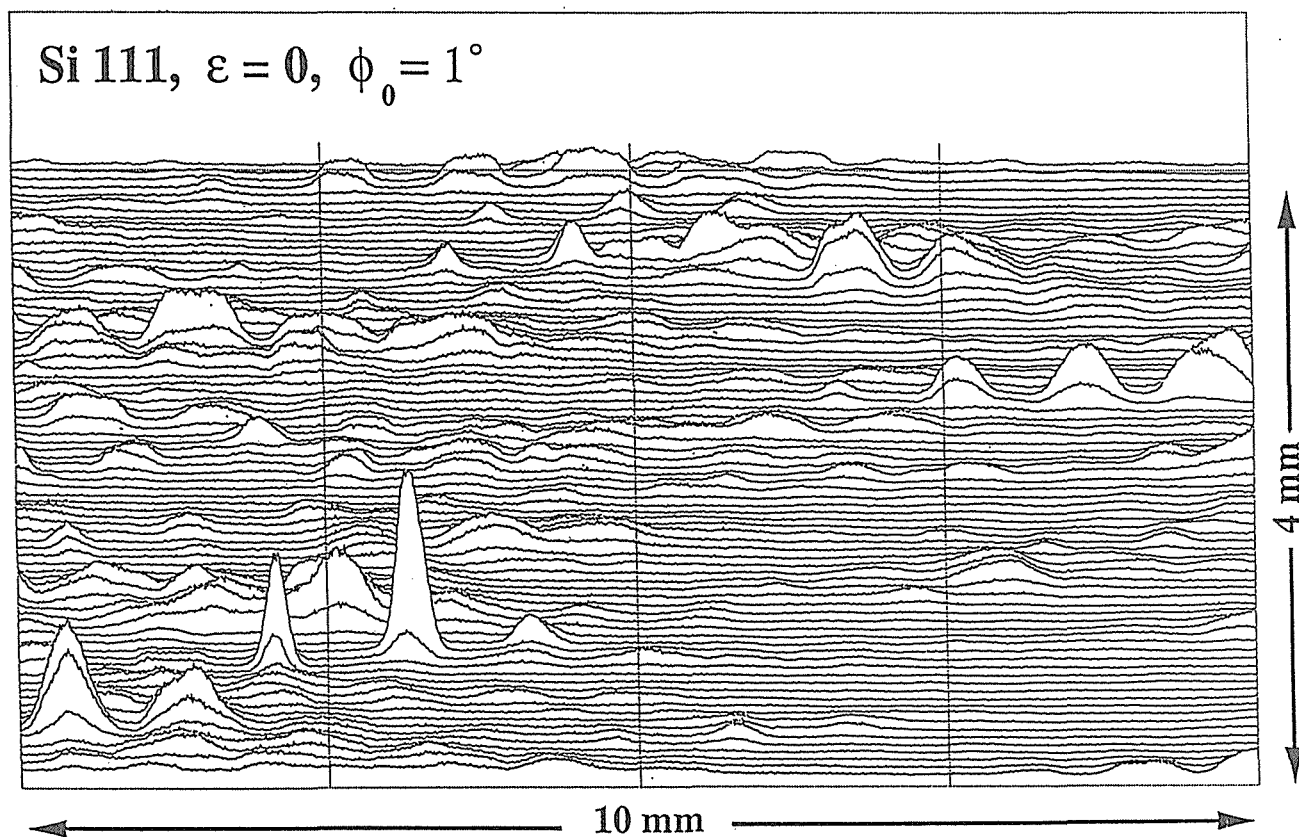


図3.43 Si圧粉体の111SXDM像

している。なお、図3.41のSXDM像から、 $\text{MoK}\alpha$ 用SXDMの分解能は走査方向では $100\mu\text{m}$ 以下で、PSPCの線芯の方向には悪いことが分かった。この原因として、弯曲結晶モノクロメータの曲率半径が大きく、縦方向（線焦点の長さ方向）の発散角が大きいことと、1円硬貨中のA1結晶粒子が微小であることによる。このことはXPD像からも分かる。

2) SXDM/XPDの性能

$\text{CuK}\alpha$ 線用SXDM/XPDの入射X線の焦点の大きさを MgO 単結晶100面上に融解し固化した $\text{Bi}-(\text{Sr}, \text{Ca})-\text{Cu}-\text{O}$ 系酸化物超電導体⁷⁾を用いて測定し^{3,6)}、 $\text{CuK}\alpha$ 線用SXDM像の分解能をSi圧粉体⁴⁾を用いて測定し、また、回折角の精度を LaB_6 を用いて確かめた⁵⁾。

図3.42は、この試料の照射角 11.104° の回折写真と $2\theta/\theta$ 走査像である。その超電導体の直径は $1.2\text{mm}\phi$ であった。この回折写真は試料直後に置いたポラロイド写真で、 $\text{Bi}-(\text{Sr}, \text{Ca})-\text{Cu}-\text{O}$ と MgO 回折斑点及びその上の $\text{Bi}-(\text{Sr}, \text{Ca})-\text{Cu}-\text{O}$ の影が写っている。このことから、このSXDM/XPDの焦点は長く尾を引く鋭いピークを持つことが分かった。 MgO の回折斑点の幅と強度は照射時間に依存することから、この焦点の半価巾は $150\mu\text{m}$ 以下であることが分かった。その結果、 150

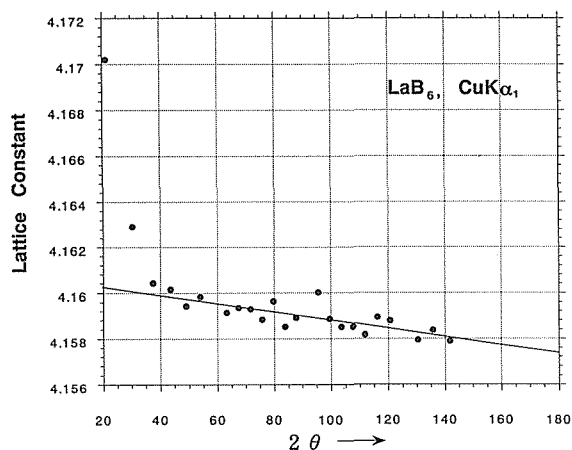


図3.44 LaB_6 の格子定数の回折角依存性

μm の微小部分の結晶構造の解析も可能であることが分かった。

Si圧粉体の $\text{CuK}\alpha$ 線用SXDM像⁴⁾を図3.43に示す。このSi111の分布は大きな結晶粒子が含まれていることを示し、SEM像からは $100\mu\text{m}\phi$ 程度の粒子が含まれていることが分かった。写真の右下の小さいピークからこのSXDMの走査方向及び線焦点方向共その分解能は $100\mu\text{m}$ 以下であることが分かった。

SXDM/XPDのXPDとしての性能を、格子定数の標準物質であるNISTの#660および日本新金属(株)の1.09

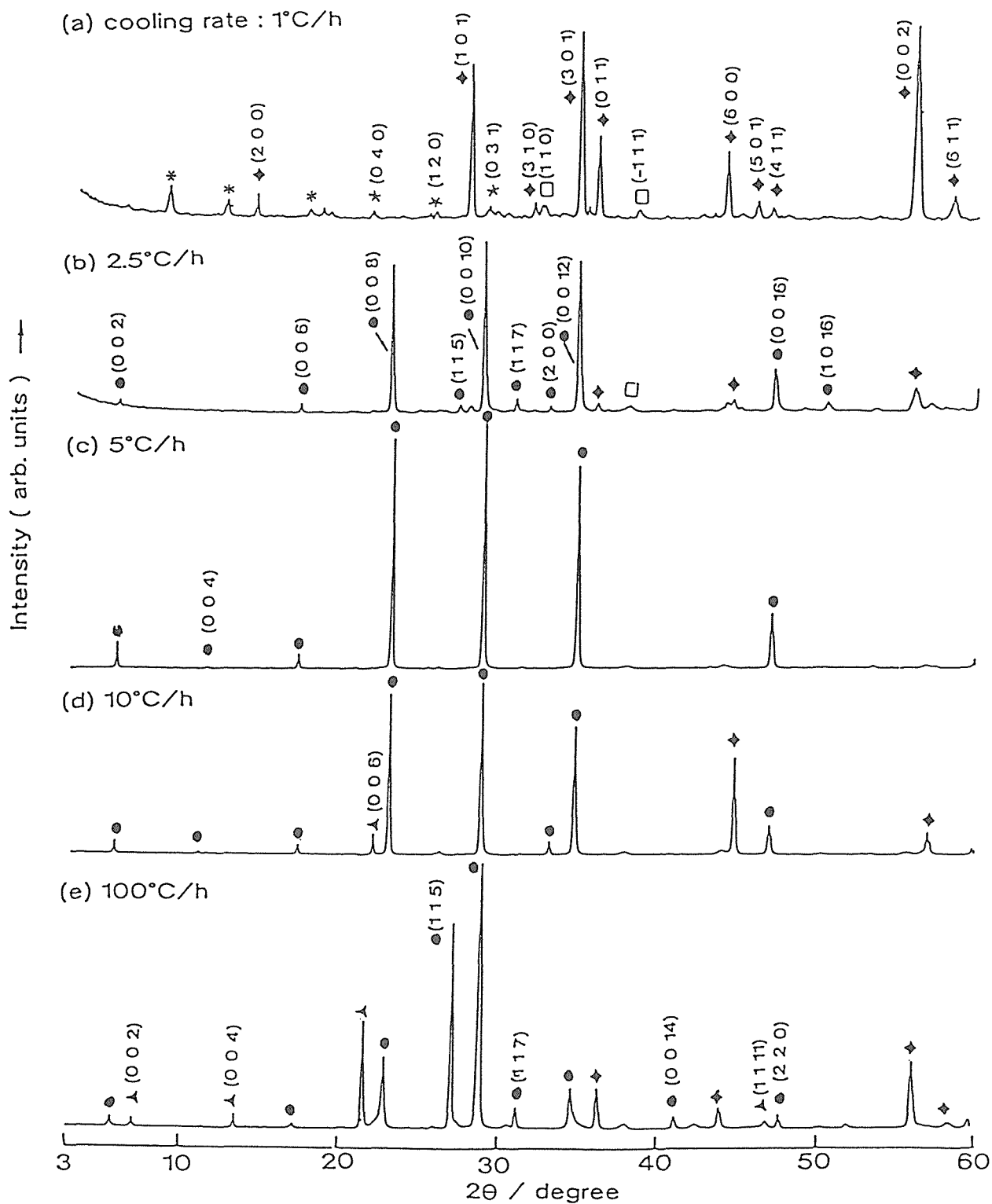


図3.45 超急冷後、空气中で熱処理した厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の $2\theta/\theta$ 走査走査像

$\mu\text{m}\phi$ の LaB_6 の格子定数の回折角依存性(図3.44)を調べた⁵⁾。格子定数については、微細な粉末試料では半価巾から求めた回折角を基にした値は通常回折計で求めた値と同程度の精度で求められることが分かった。

しかし、回折線の強度については、(d)の論議の理由により、結晶構造の同定可能な強度測定が成されても吸収因子の角度依存性を決定しない限り、その信頼性はない。

(4) 酸化物高温超伝導体について

種々の酸化物高温超伝導体をSXDM/XPDM, 粉末X線回折計, SEM, 光学顕微鏡等を用いて観察した。

(a) 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 中の結晶粒子の方位分布の観察。

高c面配向の厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 中の結晶粒子の方位分布をSXDM/XPDM, SEM, 光学顕微鏡などを用いて観察した⁸⁾。

厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ は、高c面配向の厚膜を合成する方法・条件の知見を得るために合成された。試料は、 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を化学組成に秤量・混合し、固相反応法で 800°C , 10時間仮焼し、 1100°C 熔融し、ステンレス製双ローラーにより超急冷し、厚膜アモルファスを合成し、その後、この厚膜アモルファスを α -アルミナ基板上に載せ、空気、窒素気流の雰囲気

中で部分熔融・冷却温度の熱処理をしたものである。 PbO は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ を合成するために安定剤として少量入っている。空气中で熱処理した試料の回折パターンを図3.45に示す。 5°C/hr で冷却した試料は、そのc面が試料表面に平行に高配向を示し、他の回折線は見られない。この試料をSXDM/XPDM, SEM, 光学顕微鏡などを用いて観察した。

図3.46は、SXDM/XPDM上の試料直後のパラロイドの回折写真である。図から、試料は単結晶のような回折パターンを示し、配向性のよいことが分かる。この試料のSXDM/XPDM像を図3.47, 3.48, 3.49に示す。図3.47のSXDM像には、中央付近に008面の盛り上がり

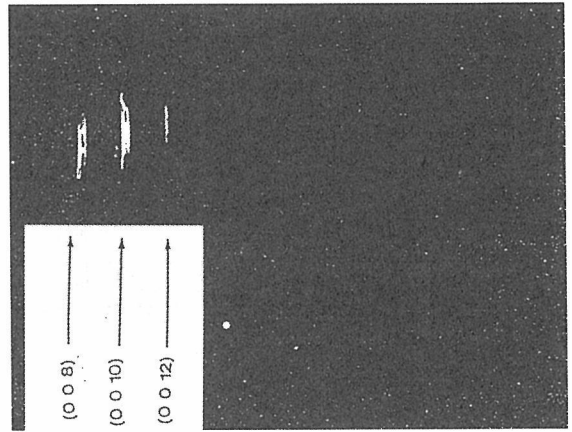


図3.46 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の試料直後の回折像

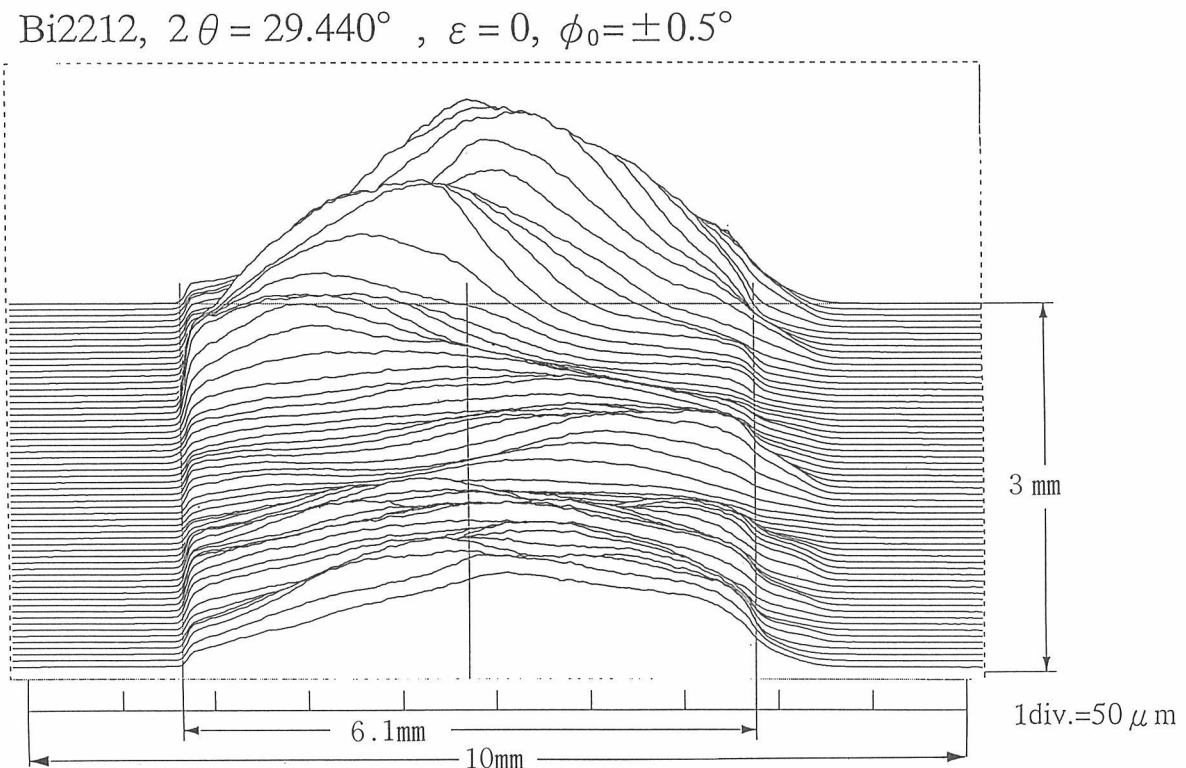


図3.47 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のas-grown面の008SXDM像

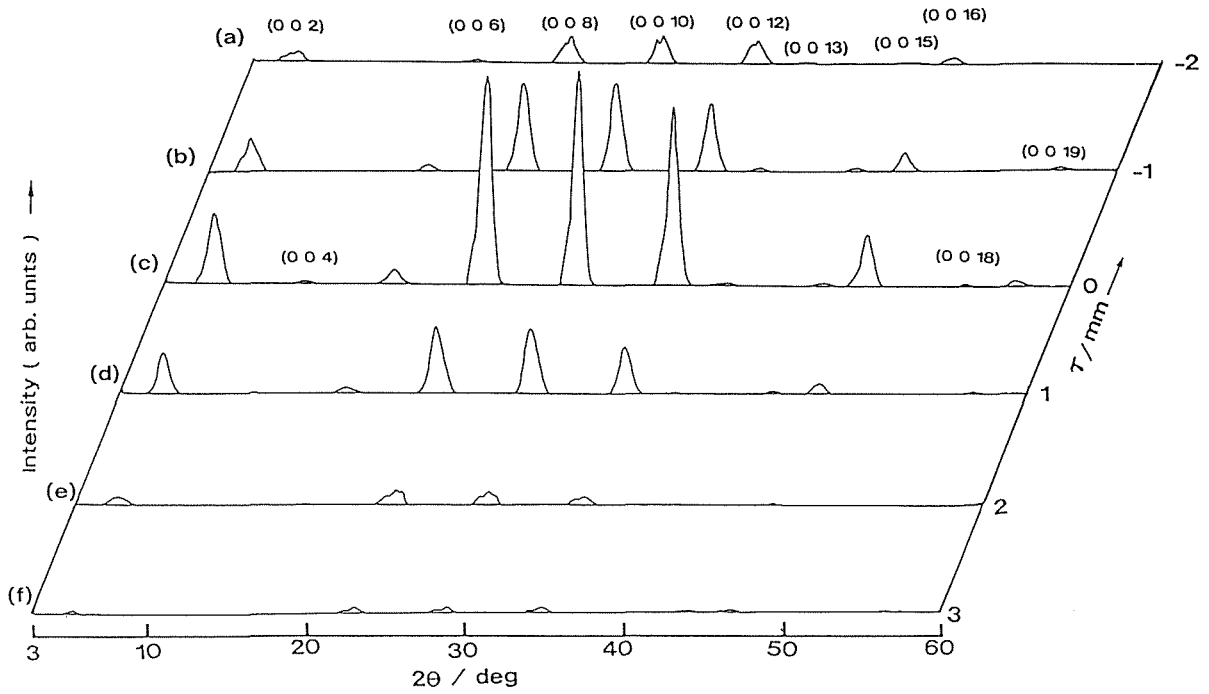


図3.48 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のas-grown面の $2\theta/\theta$ 走査像

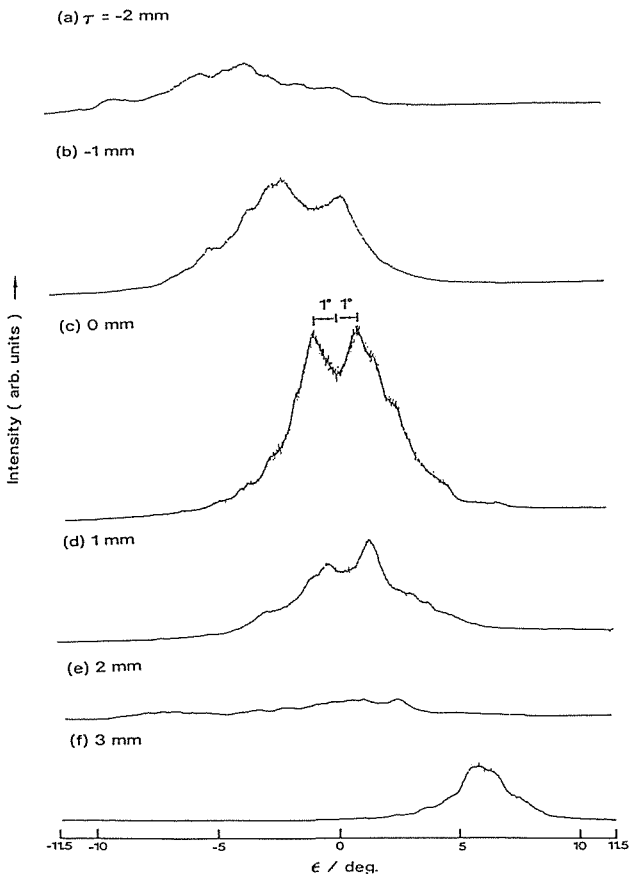


図3.49 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のas-grown面の008 ϵ 走査像

が見られる。図3.48及び図3.49は試料の中央部に光学系を合せ、前後の1mm間隔の $2\theta/\theta$ 走査像及び ϵ 走査像である。これらの図は、回折写真から予想される高配

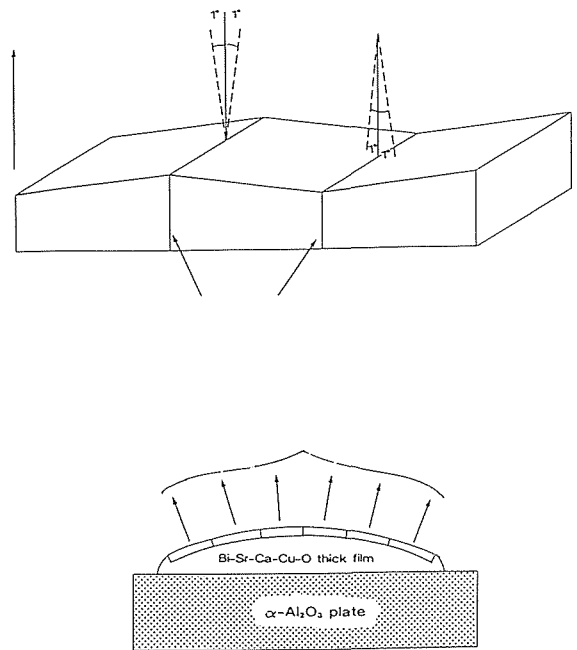


図3.50 α -アルミナ上の厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のas-grown面のモデル

向性を実証している。この配向性を調べる ϵ 走査像のピークは、半価巾が約 5° であり、約 1° ごとにショルダーを有している。これらのことは、この試料の表面は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のc面で覆われていて、その面は、図3.50のような折り曲った面が丸く凸面になっていることを暗示している。

試料の切断面とその表面のSEM像を図3.51に示す。

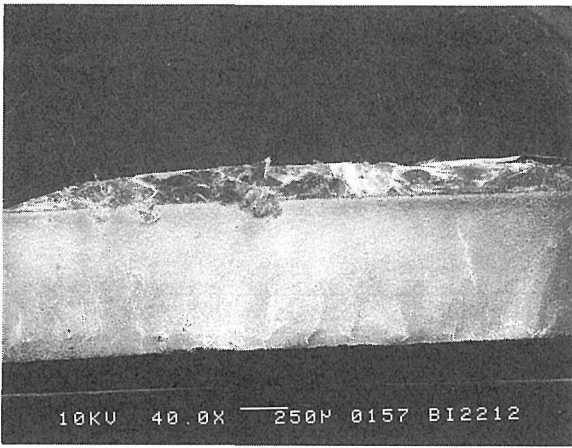


図3.51 α -アルミナ上の厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の切断面のSEM像

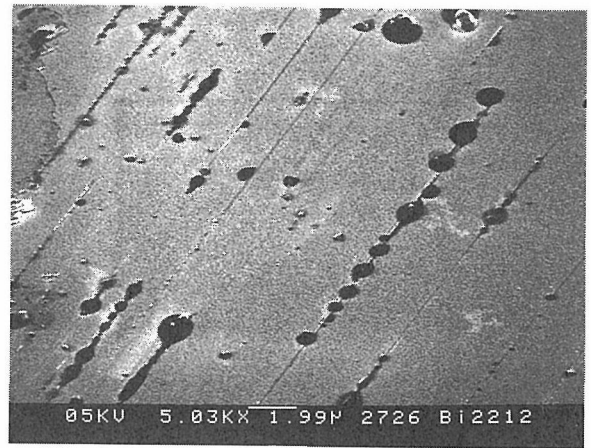


図3.52 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のas-grown面の微分干渉像

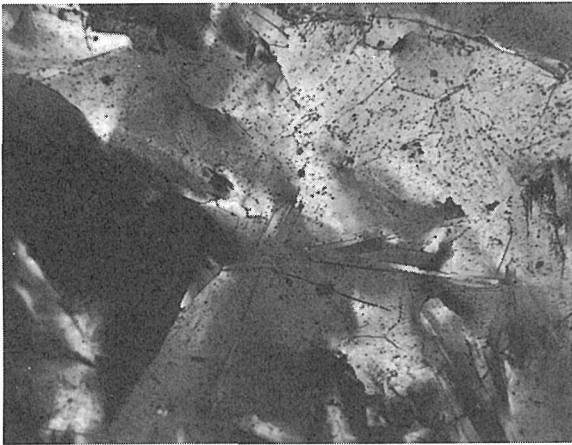


図3.53 厚膜 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のas-grown面のSEM像

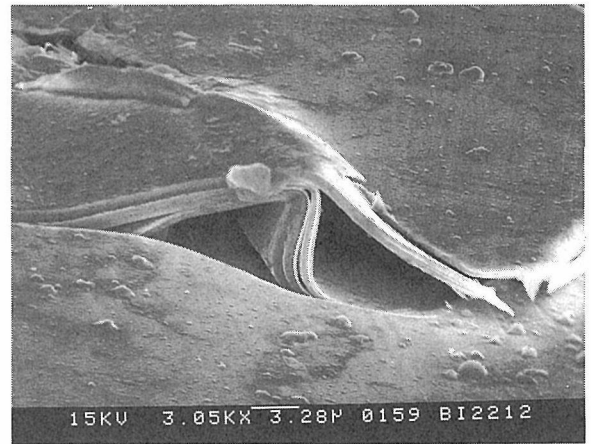


図3.54 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の切断のSEM像

この切断面から、c面は、試料表面に平行に並んでいて、その厚みが20~100 μm で、それより深い部分では垂直に並んでいることが分かった。この結果は、前半が高温光学顕微鏡での小松らの観察結果⁷⁾を、後半は小野の観察結果⁹⁾を指示している。また、この切断面と微分干渉計の写真(図3.52)からに示す。試料表面の形状が、丸く凸面で、その面が細かく折れ曲っていることが分かった。これはSXDM/XPDの結果を裏付けている。その拡大した写真を図3.53および3.54に示す。図3.53は試料表面のasgrownの面で、割れ目の筋があり、その割れ目に沿って数珠のように連なっていて、恰も三宅島の噴火のようになってる。また、図3.54は、その切断面の拡大図の一部で、恰も奥尻島地震の断層の一部を想像させる。この表面にも図3.54表面にも凸状の膨らみが観測された。試料表面の凸状の膨らみのSEMのEPMAの分析結果は他の平坦の試料表面部分のそれと同じであった。その膨らみより大きく且つ割

れている試料表面の膨らみ部分の分析結果は異なっていた。この結果は、試料表面から結晶成長し、固化・収縮し、これに伴い内部の熔融液の化学組成が変化し、この熔融液が試料表面では噴出し、内部では固化した膜を膨らますに止まっていることを暗示している。

この結果は、 $\text{CuK}\alpha$ を用いた回折パターンは表面のみが観察されている⁶⁾ので、部分溶解した後の冷却速度によって異なる相が検出された図3.45を説明でき、冷却温度による相の違いの小松等の結果⁷⁾とも矛盾していない。

(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の雰囲気中の熱的挙動

空气中及び窒素気流中における酸化物高温超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の相転移を高温・低温粉末X線回折計を用いて観察した¹⁰⁻¹¹⁾。試料は、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO の混合物を空气中、1203K、5日間の固相反応法で合成され、他方は水素気流中で還元された¹²⁾。 $x = 1$ の YBa_2

Cu_3O_6 は半導体で、その結晶構造は正方晶系であった。 $x=0.5$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ は超電導性を示し、その結晶構造は正方晶系 \leftrightarrow 斜方晶系の相転移を示した。これらは真空中の低温では、相転移は観測されなかった。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ の空气中及び窒素気流中における高温回折データの熱膨張率の温度依存性を図3.55に示す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は、空气中では正方晶系で

あった。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ の相転移点は、空气中では943K、一方、窒素気流中ではこれより低温の773Kであった。更に、回折角の測定と合せて行った ϵ 走査法による観測結果(図3.56)から、おおよそ1070Kから粒成長が起こっていることが分かった。

5) まとめ

走査型X線回折顕微鏡(SXDM)/粉末X線回折計(XPD)は、全方位のSXDM像(結晶粒子の方位分布)の2ないし3次元像、及び微小部分の全方位のXPD像($2\theta/\theta$ 走査像, ϵ 走査像, τ 走査像)の観察には有用であることを実証できた。特に、加工によって組織・構造が変わる金属材料の内部の結晶相の観察手段として、非破壊で観察できるこの集束X線を用いたSXDM/XPDは極めて有効である。

このSXDM/XPDの性能の改良上で残された点は、ハードの面とソフトの面とがある。ハードの面としては、弯曲結晶モノクロメータ、振動ソーラー・スリット、検出器、試料容器などの改良及びX線源の微細化の分解能の向上が上げられる。ソフトの面としては、データ収集の方法の改善、画像処理技術の精密化画像処理の高速化がある。画像処理技術の精密化としては、XPDの反射強度の信頼性の向上するための実効透過率、偏向因子及び吸収因子の決定法、及び、理想粉末試料の作成法の確立が挙げられる。

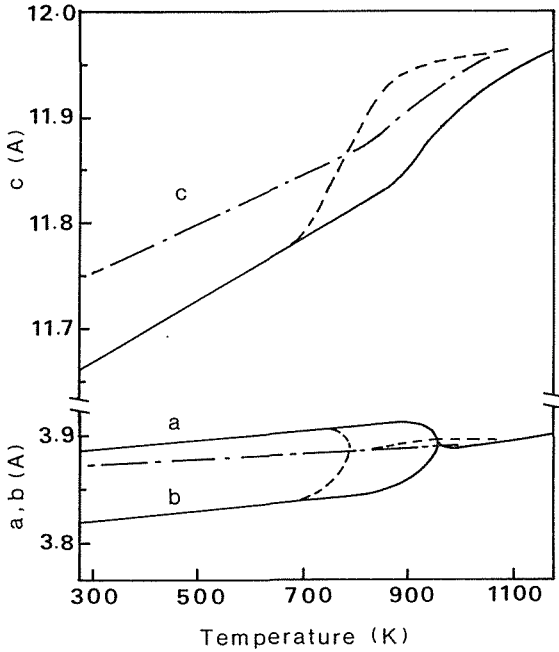


図3.55 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ の格子定数の温度依存性。
実線：空气中($x=0.5$)、鎖線：窒素気流中($x=0.5$)、一点鎖線：窒素気流中($x=1$)

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$ 103 (see foot note)

$\theta_B : 16.3^\circ - 16.1^\circ$

$\epsilon : -1^\circ \sim 1^\circ$

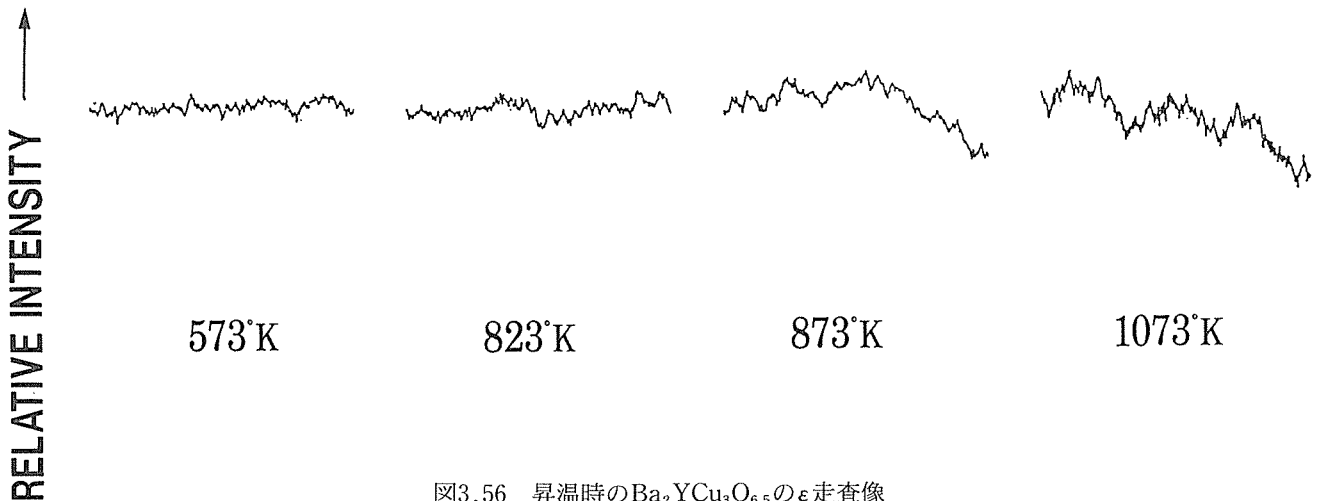


図3.56 昇温時の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.5}$ の ϵ 走査像

参考文献

- 1) K. Yukino and R. Uno: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 661 (1986).
- 2) 雪野 健: FC Report 7, 401 (1989).
- 3) K. Yukino, F.P. Okamura, H. Nozaki, Y. Kobayashi and Y. Yamada: Advances in X-Ray Analysis **35**, 401 (1992).
- 4) 雪野 健: 日本結晶学会誌**35**, 21 (1993).
- 5) 雪野 健, 大庭茂樹, 和田壽璋: The Rigaku-Denki Journal **25**, 8 (1994).
- 6) S. Sueno, H. Komatsu and K. Yukino, "Characterization of Thin Plate Bi-Based Superconductors by EPMA and scanning X-Ray Diffracto-Microscope" Chemical Designing and Processing of High Tc Superconductors Report of Science Research on Priority Area, Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 133 (1993).
- 7) H. Komatsu, Y. Kato, S. Miyashita and S. Hayashi: Physica C, **190**, 14 (1991).
- 8) K. Yukino, F.P. Okamura and K. Takahashi: "XVI Congress and General Assembly IUCr Beijing China, 325 (1993).
- 9) A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2276 (1988).
- 10) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L665 (1987).
- 11) K. Yukino, T. Sato, S. Ooda, F.P. Okamura and A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L876 (1987).
- 12) A. Ono and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L825 (1987).

3.3 X線トポグラフ法による単結晶評価

(1) はじめに

X線TVトポグラフシステムを用いて, 1)アーク熔融徐冷法, 2) FZ (フローティング・ゾーン) 法, 3) CZ (チョクラルスキー) 法等で育成した幾つかの試料単結晶について調べた結果について報告する。

結晶育成法の違いによって, 合成装置の機構, 構造, に起因するその育成条件制御の難易度, 再現性の可否に大きな差が在り, そこで得られた単結晶の結晶構造がいかに完全に近いかと言う意味での「質」を考え, その質の良否を論ずる。結晶の質はごく一般的に言えば, 上記の記載順に良い単結晶が育成されて居る。それは1)の育成法は, 2), 3)と比べどちらかと言うと自然の偶然性に支配される要素が多く, 一方後者の方が人為的に容易にコントロール出来るので, 試行錯誤を繰り返しながら, より良い育成条件の再現が可能であるからである。とはいえ2)のFZ法は, 3)のCZ法育成単結晶に比べて, その育成条件のコントロールが難しく, 再現性良く良質大型単結晶を育成する事がより困難である事から, この順にしたがって結晶の質

が良くなると考えられるのは当然とも言える。(別な表現をすれば, CZ法が使えないような高融点化合物, あるいは合成し難い組成をもつ化合物単結晶の育成にFZ法が使われているから……, とも言えるであろう。2)は結晶融体を保持するルツボなどを必要としないので, それから入り易い不純物の混入を避けられることも特長の一つである。また育成される結晶の組成原子のそれぞれの原子番号も大きな物が多く, その結晶構造もより複雑なものになっている。)

結晶構造に関するキャラクタリゼーションについては, 透明結晶はともかく, 不透明結晶になると結晶内部の情報を得る為の非破壊的一般的な研究手法は利用し難く, わずかに残された手段の一つであるX線トポグラフ法による手法も, 試料によるX線吸収係数が大きくなる事と, 元来が結晶性の良い単結晶に用いる手法である為に, コントラストの良い画像を撮ることがより困難になる場合が多く, 報文は決して多くない。

ここでは製法による特長的な違いを, X線トポグラフで紹介する。

(2) 試料について

1) アーク熔融徐冷法育成単結晶試料 (MgO)

入手先の異なる三種の結晶試料について調べた。大型電炉で原料を溶解した後, 長時間をかけ徐冷することにより結晶化させる為に, 熱の逃散の経路や, 時間等はその都度代わり易い。そのため結晶核の発生数や, 成長に関しての人為的なコントロールが出来ず, その時の自然環境の偶然性に委ねる要素が多いので, 再現性よく成長させることは殆ど困難である。

炉体を冷却後, 結晶体の周囲から破碎しながら, 結晶性が肉眼で見て特にとくによいと思われる結晶ブロック部を取り出し, 劈開して試料を切り出した物である。

2) FZ法育成単結晶試料 (Yb₆₆, TiC)

実験に使用した試料は, 大谷, 田中等により高压ガス容器内でFZ法を用い育成された高融点化合物単結晶 (YB₆₆, TiC, 等) であり, その製法, 組成, 結晶性等の詳細に付いては既にいくつかの製法等についての論文^{1)~6)}が発表されているのでそれらを参照されたい。

ここで, 主に研究の対称にした希土類六十六ホウ化物の一つであるYB₆₆単結晶の用途は, 1~2 keVのエネルギー領域に於ける貴重な分光結晶の一つとして注目されているものである。特別研究テーマの一つとして, 当研究所はスタンフォード大学と共同実験を実施

して居るが、そのための分光結晶グレードの単結晶育成の目標は一応達成している。が、今後はさらにより良い分光結晶の実用化へ向けて、その育成の幾つかの問題点を解決すべく努力中である。YB₆₆の分光結晶としての応用は、1～2 keV領域でのY原子による吸収がなく、結晶系は立方晶系に属し、格子定数が23.4オングストロームと大きく ($d_{(400)}=5.86$ オングストローム)、しかも耐熱性に優れていると言う特徴を利用したものである。しかしながら、実用化前のYB₆₆単結晶においてすら、物性特性について数例の報告があるにすぎないのが実情で、単結晶の結晶性についてはほとんど調べられていなかった。

しかし、分光結晶として実験で使用中に、実験データの測定値にバラツキが大きく生じて、信頼できるデータを取れない事が問題となるようになり、結晶の構造に関するキャラクタリゼーションがどうしても必要になった。

TiC結晶については参考までにその特徴的な写真を示すにとどめる。

3) CZ法育成単結晶試料（主にY₃Al₅O₁₂）

実験に使用した試料は、宮沢等⁷⁸⁾によりCZ法を用い育成された高温酸化物単結晶（ガーネット系結晶）を使用した。種結晶としては、[111]、[100]、[110]、を適宜切り出して利用した。

装置は重量法ADCを供えたCZ炉を用いている。

FZ法とのX線トポグラフの特徴的な違いを比較する為に引き合いに出したので、YAG結晶の例のみに止め、詳細な説明はここでは省略する。

(3) 実験と結果

1) アーク溶融徐冷法育成結晶について

MgO単結晶のトポグラフを図3.57に示す。

写真a) b), c)を比較して分かる様に、c)だけが他と異なっている様に思われる。それぞれの結晶の成育環境の違いによる物であろうが、a) b)とは結晶粒界の大きさがかなり違っている。これは粒界どうしの方が数分程度以内で振れているからであると考えざるを得ない。a) b)では、成育時の冷却速度の違いによる歪み（構造的なものや不純物の偏析などを含め）や欠陥が、時間を掛けて粒界にゆっくりと移動集中した為に、粒界どうしの方位の振れが大きく現れていると考えられる。これに対して、c)では歪みが結晶全体に平均分散している状態で結晶がa) b)の場合よりも急速に成長した為に粒界も小さく、粒界間の方位の振れも小さくなっていると判断される。

2) FZ法育成結晶について

YB₆₆試料は[100]、[110]に平行に切り出した種結晶から育成した単結晶を用いた。

YB₆₆試料はY（イットリウム）の原子番号が39とそれほど大きくはないが、一般的によく使われているAg（銀）、Mo（モリブデン）、ターゲット等の波長領域とK吸収端が重なり、K α X線の線吸収係数が大きくなりすぎて、実用的ではない。しかし原子番号42のNb（ニオブ）ターゲットを利用することにより、K α X線の吸収を小さくする事ができる。そこで、黒色不透明でもあるYB₆₆単結晶では、このターゲットを使うことによって、より良い写真が撮れた。参考までに表3.6にYB₆₆の各ターゲット（Nb, Mo, Ag）のK α 線に対する線吸収係数 (μ) と、 $\mu \times t$ となるtの値（コントラストの良い写真が撮れる為の条件と言われている試料の厚さ）を示す。

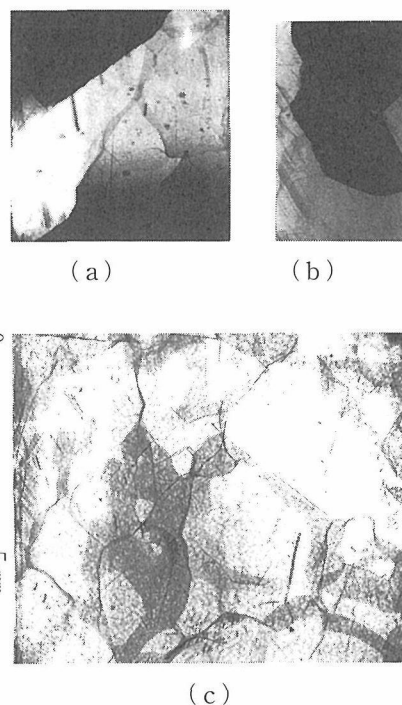


図3.57 MgO単結晶のX線トポグラフ
(a)(b)(c)は異なる入手先試料のトポグラフ。

表3.6 $\mu \times t = 1$ になるtの値

ターゲット	YB ₆₆	
	μ	t (mm)
NbK α_1	4.8	0.209
MoK α_1	28.0	0.035
AgK α_1	16.0	0.064

μ : 線吸収係数 t: 試料の厚さ (mm)

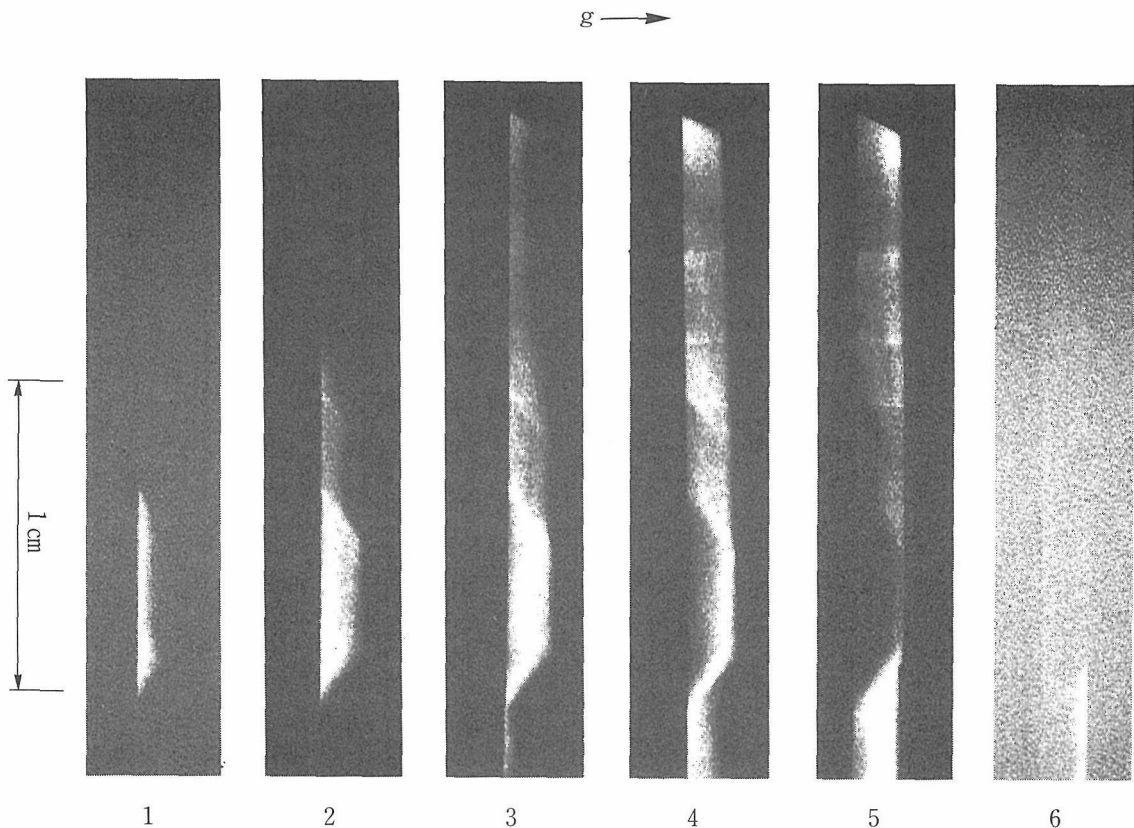


図3.58 YB₆₆単結晶のセクショク・トポグラフ

結晶性の良否を判定する為に、成長軸〔001〕とb軸に互平行に切り出した試料を使い、結晶の位置を変えずに回転角 ω だけを1.5分ずつ連続的に変化させてとった(004)連続トポグラフ。左端の写真に回折像の一部が現れてから、次第に全体像が現われ、右端で像が完全に消えるまで、およそ8分の回転角度幅にわたって連続的な像の変化が観察された。各写真に、内部構造を反映したパターンが現れていることに注意。(gは回折ベクトルの方向を表している)

望ましいYB₆₆試料の厚さは、表3.6に示すとうりであるが、実際に用いた試料の厚さは、試料片の用途と、研磨の難しさの兼ね合いから、約1.0mmのものを用いたので、 $\mu \times t$ 値は約4.8であり、あまり好い条件ではなかった。

図3.58に示した写真は、YB₆₆単結晶のセクションパターン（一種の断層写真）である。この写真は、とりあえず迅速に結晶のおよその良否を判定するために、TVカメラのモニター像から直接ビデオプリンターで処理したものである。便宜上、この段階では高度な分解能の画像は不必要なので、特によくない画質で観察している。写真では結晶の同じ位置の回折像が、結晶の微小な回転角 ω を1.5分ずつ連続的に変えながら、どう変化するかを調べたものである。左端写真の下部に、像の一部が現れてから、右に行くに従い ω の回転につれて次第に像の全体がほぼ見えるようになり、その

後再び、右端の写真で下部の回折像が消えるまでの、約8分の角度幅にわたって連続的な像の変化がよく分かる。

従来のラングカメラを用いてトポグラフを撮ろうとすると、ディテクター等の強度変化だけを頼りにしながら試料のセッティングをすることになる。しかし、この試料のように結晶性があまり良くない場合には、従来の実験結果から、YB₆₆結晶による回折線の幅の広がり通常よりも大きいことに気付くと共に、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ X線のピークの分離が非常に悪く、それぞれの像を独立に分離して確認出来ぬことから、結晶がよくないであろうと言う事を推測するにとどめる。

写真のセクションパターンの中に、ここで見られるような結晶の構造に関するその場観察の情報を直接認知しながら実験できる事は、このTVカメラシステムの大きな長所として指摘される。しかし上述のいずれ

かのセクション・パターンの位置を選んでトラヴァース・パターン (結晶内の欠陥等を平面上に投影した結晶の全体像) を撮るためにセットをしたとしても、撮れる写真は、セクション・パターンで見えていた結晶内部の像が平均化されて消えてしまっている場合があることに注意を要する。そのような事からも両パターンを相補的に併用しつつ実験をする事が必要と思われる。

次に [001] 成長の YB_{66} 結晶から b 軸に平行に切り出した試料の典型的な (400), (004) 面の回折トラヴァース・トポグラフを図3.59に示す。

写真から認められるようにこの結晶は、縦長方向にほぼ平行な幾つかの縦長帯状領域にわけられ、大雑把に言うと中心部：Aと、左、右部： B_1 , B_2 の三領域からなっている。

この事は、円柱状に育成した単結晶を垂直断面で切ってみると、結晶が中心円柱部：A (コアと呼ぶ) と、その周囲を取り巻いている円筒部 B_1 , B_2 , (断面だから二分されてるが、立体的には一体である), からなっていることを意味している。

またよく注意してみると、この円柱部の直径が成長に連れ結晶上部に行くにしたがって大きくなり、各領域の境界線部は結晶外形に達したところで消えて居る。(FZ法では種結晶を一番下にセットして、原料棒に接触させて、下から上へと結晶を成長させるが、CZ法では種結晶が上で、下へ成長させる。)

さらに細かく観察すると、写真の左 B_1 , 右 B_2 , に在る結晶外側に当たる領域部分に、見え隠れして見る事の出来る楔状の小領域が幾つかあることに気づく。これは結晶育成中に固液界面の形状が、上に凸になるよ

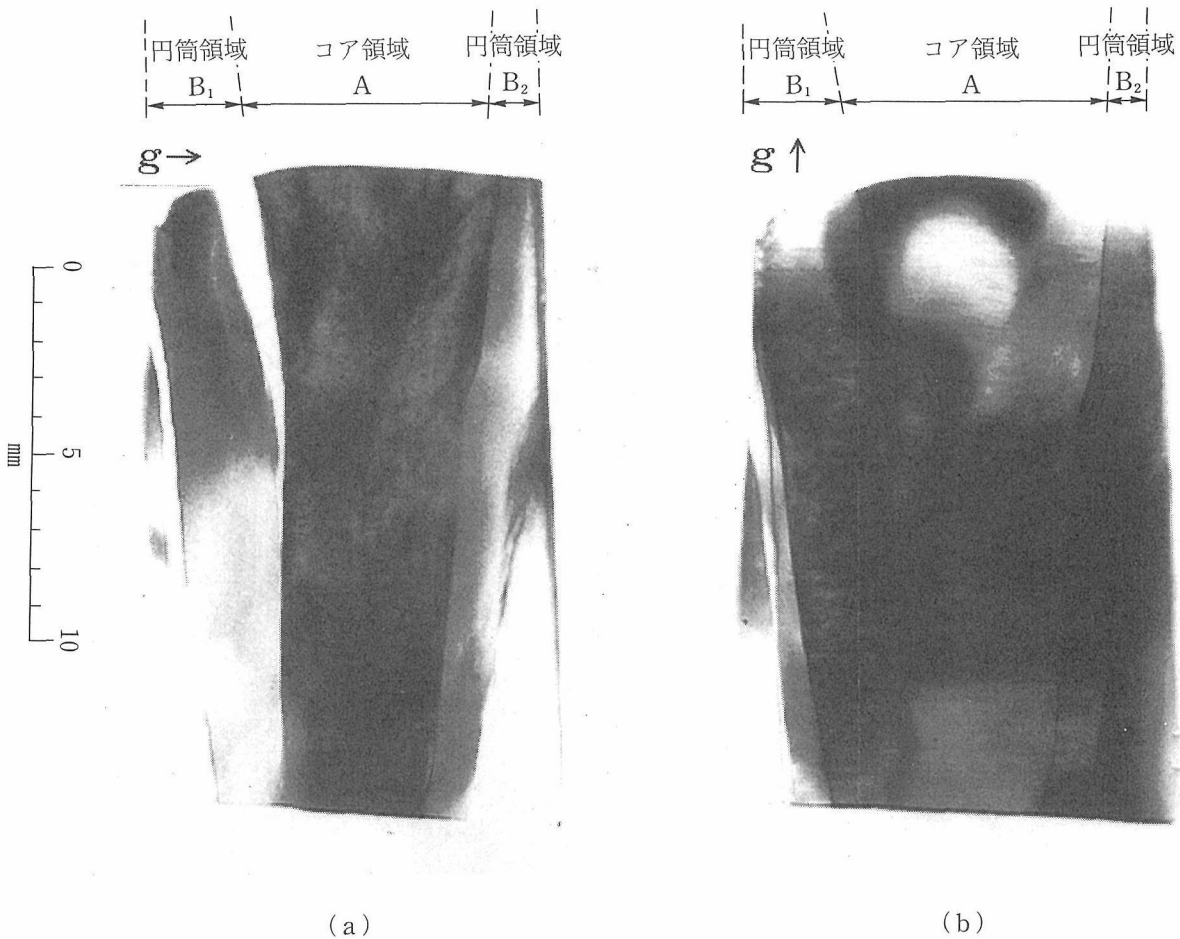


図3.59 [001] 核成長の YB_{66} 結晶から b 軸に平行に切り出した試料の (400) トラヴァース・トポグラフを(a)に、それに直交する回折ベクトルで撮った (004) トポグラフを(b)に示す。写真に現れた特徴からA, B_1 , B_2 の三領域に分け、(a)と(b)を比べると、(a)の方がAと B_1 , B_2 のコントラストに差が生じている。また部分的に像が消えていたり、現れたりして領域部分の形に差が生じている。

うにコントロールをして、結晶欠陥を徐々に結晶外に導き出すテクニックを利用している効果に因り生じたものである。しかも、導き出された欠陥等が、A、Bの境界面に相当する領域に、多く集積したために結晶方位のずれが大きくなり、回折条件を満たしてたり満たさなかつたりするようになってしまったからだと理解される。

また結晶コア部とその外側の部分の結晶学的な方位の違いを、回折ピークのずれから求めると十数分から数十分であることが推定された。また同じ試料でもコアの左側と右側の領域では、相対的には数十分以上の違いが測定された。この写真ではコア部で、トラヴァース・トポグラフをセットしたので、左右の領域の回折強度がほぼ等しく撮れて居る。しかしシリコンなどの高品質結晶に比べると、結晶性が悪いためにその事が幸いしてか？結晶方位が十数分のオーダーで異なっているにも拘らず、全体像が記録されて居るのであろう。

しかし、部分的に、回折を殆ど起こしてない部分も幾つかあることにも気が付く。

図3.59では、X線の回折ベクトル $g \rightarrow$ を図示したように、(100)面と(001)面に垂直にとってあるが、(a)ではコアの外側では、コアの領域よりもX線回折強度が弱く、(b)では図3.58よりも各領域に亘ってほぼ一樣な写真になっている。また各領域の境界線が写真で明確に認識できる事から、その部分に沿って欠陥等が面状に偏析して居ると考えられる。

図3.60には [110] 成長の結晶から切り出した試料の(400)トポグラフを示す。

この写真はモニターTVから直接処理した為に絵も悪いが、コアの領域部分の回折像が見えて居るだけで、コアの外側の領域は図3.58、図3.59のようには殆ど見えていない。しかしながら結晶性が本当に良ければ、コアの両側にも図3.58、3.59のようなコア領域外Bの回折像が見えるはずであり、見えないと言う事はコア

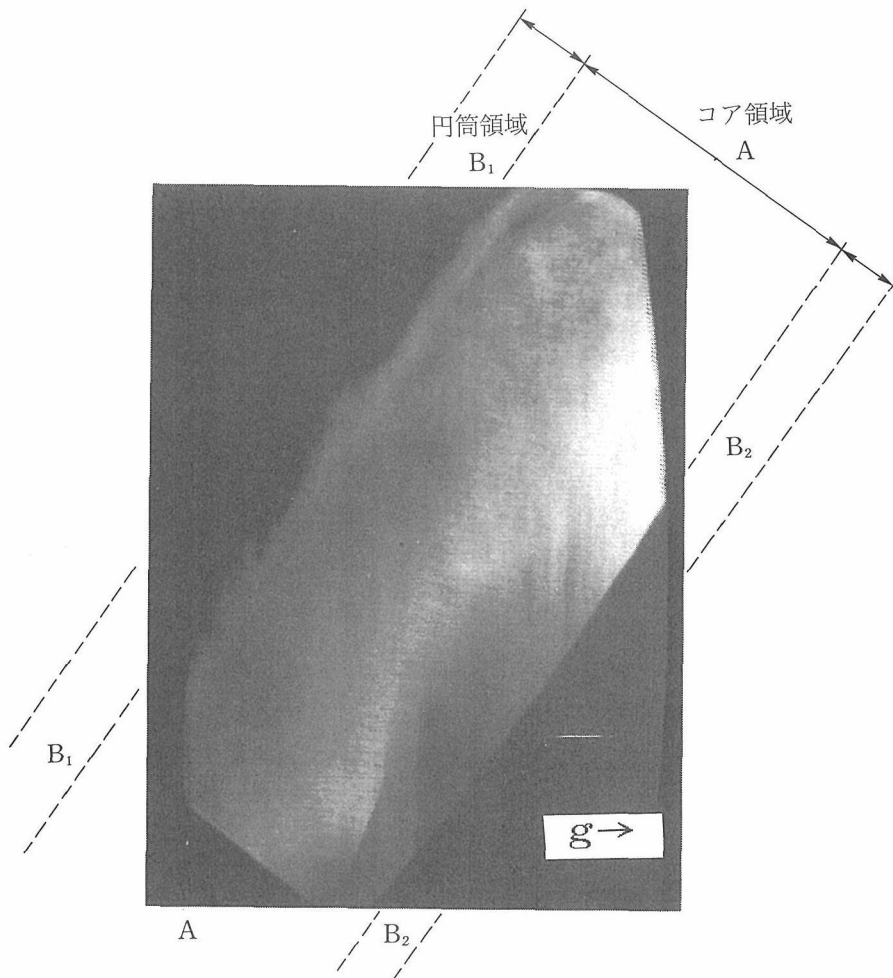


図3.60 [110]核成長結晶試料の(400)トラヴァース・トポグラフのネガ写真である。この写真は、A領域以外の B_1 、 B_2 領域が完全には現れていない。

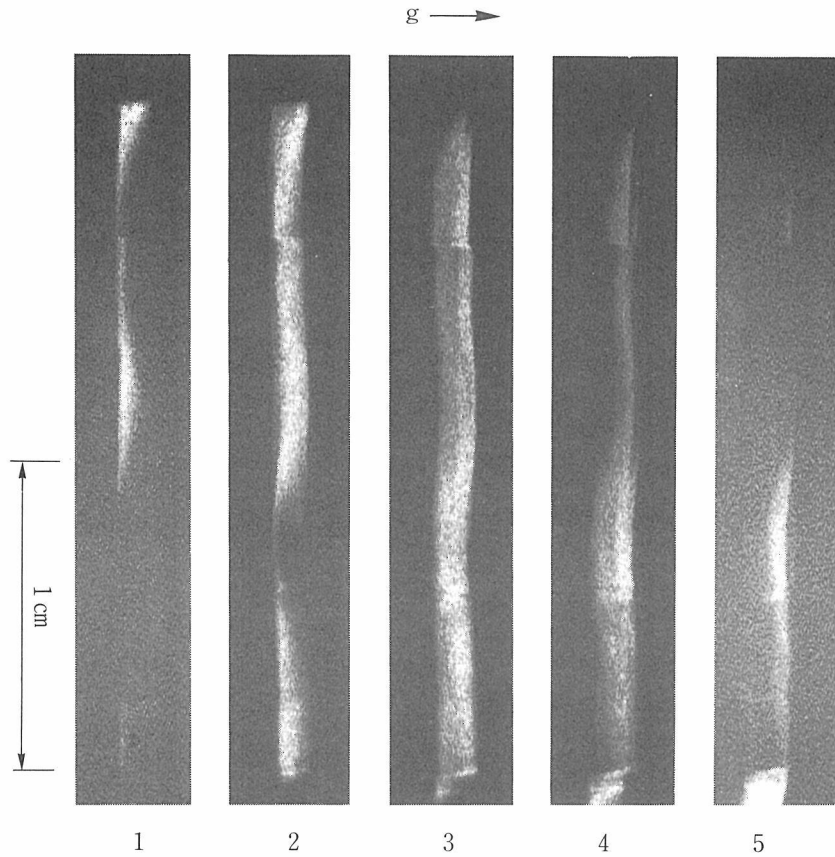


図3.61 振じれの格子歪みを受けたと考えられる結晶の(004)セクション・パターンの連続写真。結晶回転軸を約8分回転する間の像の変化を示す。各像が曲線的に波打ちながら変化している。

以外の領域では、完全に回折の条件から外れた方位を取っていることを意味している。

これは、[001]成長結晶の場合より、[110]成長結晶の方が成長時に対象性などの影響を強く受け易くて、コア領域以外の各領域での成長方位の振れが大きくなり、回折条件から大きく外れてしまった為であると考えられる。

コア領域に見られる回折像パターンも図3.58、3.59の場合とはかなり異なって見えている。

次に、他の試料結晶で、結晶の育成中の軸回転の影響を受け、結晶格子自体が同心円状に振じれの格子歪みを受けていると思われる写真を図3.61に示す。図3.58と同様に結晶軸 ω の角度を僅か6分程の幅を動かす間に、セクション・パターンが左から右までの様に連続的に変化している。しかも完全結晶であれば、セクション・パターンの全体が回折条件を満たさねばならないので、図2と同様に縦長で矩形のパターンが観察されるはずだが、ここで現れたパターンは、形は不定形で、角度の変化に連れて変わり、曲線的に波打ち

ながら変化をしている。

このような事実から格子の振じれ歪みの存在を考慮するのが妥当であると考えている。

以上が、 YB_{66} 単結晶を調べた特徴的な結果である。次に、FZ法育成結晶の参考例の一つとして、TiC単結晶の典型的なトポグラフを図3.62に示す。

試料は[001]成長TiC結晶をつかい、成長軸に平行なものと、垂直に切り出したものの二つの試料の(a) (200)、(b) (002)回折写真である。

TiC結晶の特徴は写真からも明らかなように、微小結晶粒(subgrain crystal)を最小構成単位(大きさは数百ミクロン以下)として、それらが数個から数十個合体して、更にひとつうへの構成単位である小結晶粒体(grain crystal)を作り、その小結晶体の多くの集合体から単結晶は構成されて居る。微小結晶粒の結晶方位は角度にして数秒から分程度まで、小結晶粒体は数分から十数分の程度のバラツキがあるが、単結晶母体の方位とは大きくても1度以内の精度で一致している。小結晶粒体で結晶方位の揃った幾つかが成長方

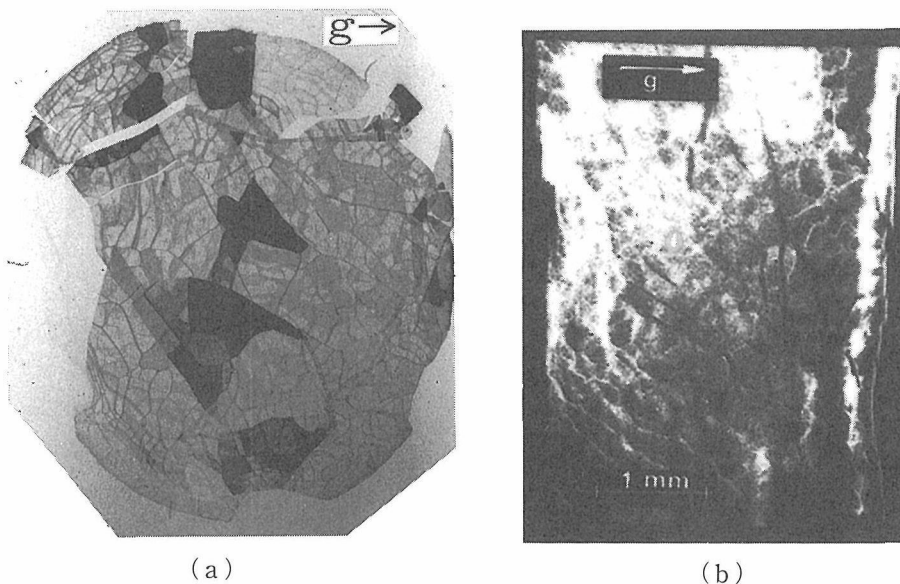


図3.62 $[001]$ 核成長TiC結晶から成長軸に垂直に切り出した試料の (200) X線回折トポグラフを(a)に、成長軸とb軸に平行に切り出した試料の、 (002) トポグラフを、(b)に示す。

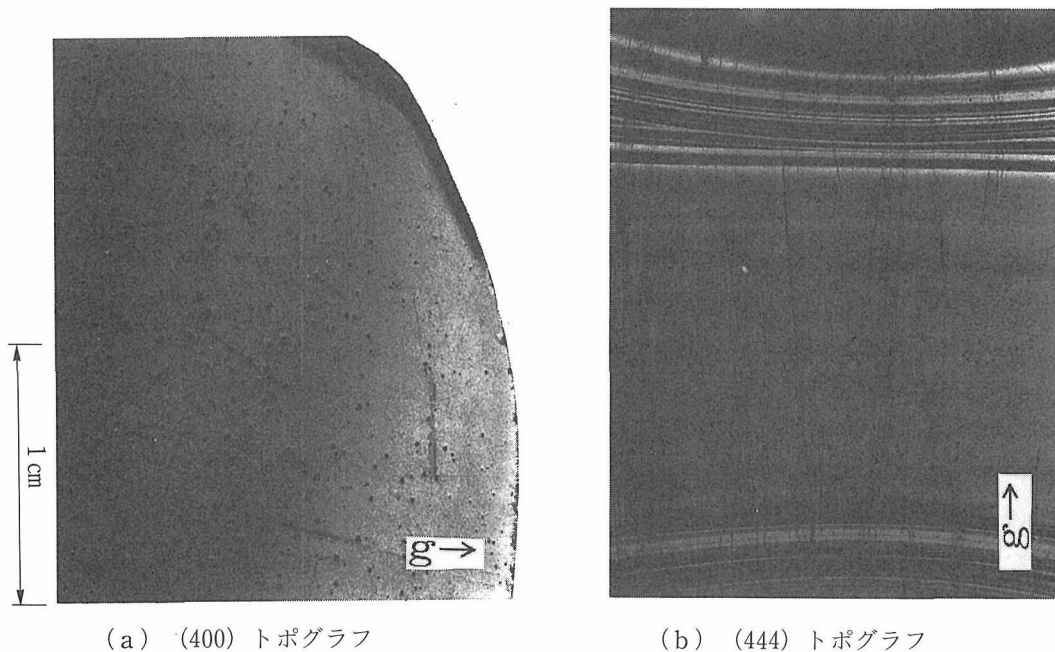


図3.63 $[111]$ 引上げYAG単結晶の成長軸に垂直に切り出したものと、成長軸とb軸に平行にほぼ中心部を含ませて切り出した二薄片試料による、 (400) と (444) 反射の写真(a), (b)に示す。転位線、固液界面等が見えていることに注意。

向に縦長にならんでいるために成長軸にほぼ平行に卓越した粒境界が生じているのが認められた。

3) CZ法育成結晶について

図3.63に $[111]$ 引き上げYAG単結晶の、成長軸に垂直にきり出した試料と、それに平行にほぼ中心を含ませて切り出した試料の (400) と、 (444) 反射のトラ

ヴァース写真をa) b) に示す。この写真から分かる様に既述の結晶では識別出来なかった様な模様が見分けられる。a) に点在して見られる黒点と、b) の上下方向に見られる黒直線は、結晶の欠陥である転位線の存在を現している。またb) の上部と下部に湾曲して見える線は、結晶の成長時に存在した固体と液体の

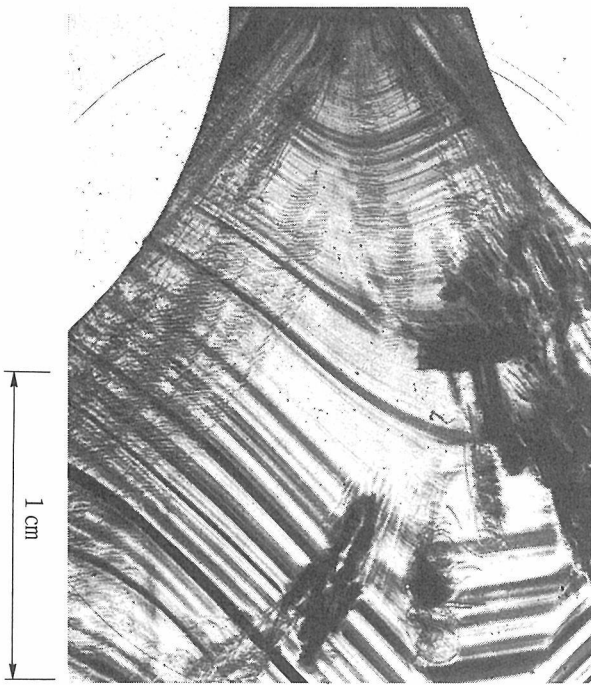


図3.64 Crを添加したYAG単結晶の(444)反射像を示す。

界面を示す固液界面の形状を示している。

これら幾つかの明確で微細な転位などの結晶欠陥が確認出来ると言う事は、既述の他の結晶では観察出来なかった事から言っても、CZ法育成結晶が結晶構造的に見て非常に良い結晶である事を意味している。

また良い結晶を引き上げる為には、結晶によってその固液界面の形状を下に凸にするか、凹にするかが重要なキーポイントになっている。b)の上部と下部に見られる凸、凹の変化は結晶育成時に意図的に固液界面を変える事でその変化がどの様に現れるかを写真で検証したものであり、固液界面が上から下に向かって最初は凸であったのが平坦になり、つづいて凹になっている事が良く分かるまた固液界面の最上部より上の部分にある多くの転位線が、固液界面を境にして少なくなっている事も観察される。

図3.64にはYAGに微量のCr(クロム)を添加し成長させた単結晶の(444)反射像を示す。Crの添加により固液界面が観察されやすくなっている点と、育成時の結晶の外形的な形状の対称性が悪かった為に、育成後にも結晶内部に残された歪みに起因する歪模様が右肩部と中央下部に見られる事を指摘しておく。また上部にシーディングの際の結晶直径の拡がりの様子が良く伺える。

(4) ま と め

以上の結果を纏めると以下のようなことが言える。

1) MgOについて

薄膜用基板として使われている、MgO結晶ではあるがこの製法で作成した試料は良くなかった。基板として良い結晶とは、欠陥やゆがみ等が結晶全体に亘って平均して均一に存在している方が、局在している方よりも良いのかどうかは、目的によることであろうが、基板結晶のキャラクタリゼーションは今後ともその必要性が認識されるであろう。

2) FZ法で育成された単結晶は

CZ法で育成された結晶よりも、一般的に言えば良くないので、結晶のキャラクタリゼーションが難しいとされるが、TV・システムをうまく使うことにより、その場観察で初めて可能となる種々の情報が得られることが判った。自分が今、どの様な反射情報を得ながら実験をしているかと言う事を認識しながら実験できるという事は、強度の測定だけを手掛かりに長時間を掛けて写真をセットしていたときに比べると、まさに“百聞は一見に如かず”の譬え以上におおきなメリットがある。それは、暗箱の中から取り出すまでまったく何が出てくるか判らなかつたものが、かなりの確率で、出てくるものを推測できるようになった事(先の見える実験)を意味している。

完全結晶を扱っていた時は、転位や積層欠陥などのみに目を向けていて、今回扱ったような、広範囲に亘って存在する欠陥だらけの結晶は決して扱いやすいものではなかつた。だが、その結晶の成長機構に目を向けて、キャラクタリゼーションにTV・システムを利用すれば、かなり強力な武器になることが判明した。この装置は本来、シリコンの研究用に開発されたものであり、ICの加工などでウエファー試料などに生じた反りや撓みを予め測定し、そのデータをコンピューターに入力してやれば、トラヴァース写真を撮る際に、結晶の反射角からの外れを自動的に角度補正しながらスキャンすることが出来る機構を持っている。この機構をうまく逆に利用して、パターンの変化に注目し、その位置、角度を讀取り、アナログ量をデジタル化する事で、ある程度定量的な実験が出来る事に気付く。現時点ではまだ完全ではないが、YB₆₆のような実用性の高い結晶のキャラクタリゼーションに、本装置の高精度(角度で千分の一度、結晶位置で千分の位置センチの精度)で、実験データを得る事ができることは、結晶育成中の成長条件の解析などに、貴重なデータとして役立つに違いない。

結晶成長中に生じたと考えざるを得ない、結晶格子の微小な振じれの存在する原因としては、

- a) 育成結晶と原料焼結体の軸回転
- b) 育成中の固液界面の形状
- c) ファセットドグロウス(或いはセルラードグロウス)
- d) 結晶固化の際の熱歪み

の四つが考えられるが、これら相互の影響で出来るのではないかと考えている。

この研究のきっかけになったYB₆₆を分光結晶として実用に供するには、[100]成長結晶コアノ部分から成長軸に平行に切り出して、使用に際しては成長軸に平行になるようにX線ビームを入射させて使うのが、その結晶構造から考えてベストな利用法であると判断して居る。

FZ法結晶では、結晶の完全性が良くないので、他の結晶(Si, SiO₂など)で観察された、ディスロケーション、積層欠陥等についてはまだ観察して居ないが、試料をもっと薄く研磨していけばこのような結晶でも、その存在を確認できるであろう。

結晶の良質化については、今後の実験データを基礎にして、育成条件のコントロールに改良を重ねれば、まだまだ良くする余地は十分にある。

TiCに関しては、参考として例示したのでここではこれ以上触れないが、YB₆₆との結晶組織の違いの原因に、約800°Cらの育成温度の違いが大きな影響を与えて居ると考えざるを得ない。

3) CZ法で育成された単結晶は、

他の製法より完全性の高い結晶である事は、X線トポグラフが結晶内部に存在する微小な欠陥を示す事からも良く分かった。

参考文献

- 1) S. Otani, S. Homma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, **61**, (1983)1
- 2) 大谷茂樹, 燃焼合成の化学(榊ティ・アイ・シー) 120~128
- 3) S. Otani, S. Homma, T. Tanaka and Y. Ishizawa, J. Alloys and Compounds, **179**, (1982) 201
- 4) T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, **73**, (1985) 31
- 5) 田中高穂, セラミックス, **28**, (1993) 221
- 6) Y. Kamimura, T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J. Cryst. Growth, **128**, (1993) 429
- 7) Y. Miyazawa, Y. Mori, and S. Homma, J. Cryst. Growth, **43** (1978) 541
- 8) Y. Miyazawa, S. Homma, and K. Kitamura, Mat. Res. Bull., **13** (1978) 675

3.4 極短波長X線による超伝導単結晶の構造解析・電子密度分布解析技術の開発

(1) 研究の背景及び目的

(a) 現状

従来、X線回折による超伝導体の平均構造解析において、粉末試料についてはCuK α 線(波長:1.5418 Å), 単結晶試料についてはMoK α (波長:0.7107 Å)が主として利用されて来たが、特に酸化物超伝導体はPb, Tl, Biをはじめ、重アルカリ土類元素、希土類元素などを主成分として含むことから、従来のX線に対しては吸収効果が著しく、精密構造解析において大きな障害となっている。この種の問題、およびX線に対する散乱能が概略原子番号に比例することから軽元素である酸素の位置を高精度に決定することが困難である実情も相俟って酸化物超伝導物質の構造解析(原子位置の決定)の目的には、昨今中性子回折によるものが主流となってきている。その理由は、酸素の中性子に対する散乱能(断面積)が希土類に比肩しう程度の大きさを持っていること、また各元素の散乱断面積が高次の回折スペクトルについても減衰しないことによる。

しかしながら、中性子回折は中性子の原子核による散乱に基づく回折現象であることに相当して、そのデータに基づく解析により原子(核)の位置を、高精度に決定することは可能であるが、電子密度分布に関する直接の情報を得ることは不可能である。

(b) 構造解析(原子位置の決定)と電子密度分布解析¹⁻²⁾

これに対し、X線回折はX線の電子による散乱に由来することから、そのデータの解析により原子位置(厳密には電子雲の重心)の決定と同時に、電子密度分布に関する情報を得ることができる。

一般に波長 λ の入射X線が結晶面 hkl により回折を起こす際には、結晶面の面間距離 d_{hkl} 、及び入射X線の結晶面に対する角 θ_B (=ブラッグ角)との間に

$$2d_{hkl}\sin\theta_B = \lambda \quad (1)$$

なる幾何光学的関係が成立し、そのときの回折X線の積分強度 $I(hkl)$ は、 I_0 を入射X線の強度、 k を実験定数として、

$$I(hkl) = kI_0 \cdot |F(hkl)|^2 \quad (2)$$

で与えられる。ここで $F(hkl)$ は構造因子と呼ばれる因子で、結晶構造(原子配列)、あるいは結晶内電子密度分布の関数として、それぞれ式(3)あるいは式(4)で現わされる。

$$F(hkl) = \sum_{k=a}^h f_j t_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3)$$

ただし、 f_j は j 番目の原子の X 線散乱能、 t_j は同じく温度因子。

$$F(hkl) = \int \int \int \rho(xyz) \exp \{2\pi i (hx + ky + lz)\} dx dy dz \quad (4)$$

ただし、 $\rho(xyz)$ は点 (x, y, z) の電子密度、 V は単位格子体積。すなわち、構造解析においては、一般に原子中の電子分布が球対称であると仮定して計算された X 線に対する散乱能 f を定数とし、単位格子中の各原子の位置 (x, y, z) およびその温度因子 t の値を解析・決定するのにたいし、電子密度分布解析では、式(4)の逆フーリエ変換により得られる $\rho(xyz)$ の表現

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum_{k=a}^h \sum_{k=a}^h \sum_{k=a}^h F(hkl) \exp \{ -2\pi i (hx + ky + lz) \} \quad (5)$$

に基づいて単位格子内の電子密度分布 $\rho(xyz)$ を調べる。

(c) 電子密度分布解析の重要性

上述したように、構造解析が主として、球形原子の熱振動を仮定した原子位置の決定であるのに対し、電子密度分布解析では、結晶中の任意の点 (x, y, z) における電子密度分布 $\rho(xyz)$ を解析する。一方、自己無撞着場近似による固有エネルギー E_λ の一電子波動関数を Ψ_λ とすると、電子密度分布 $\rho(xyz)$ との間に、

$$\rho(xyz) = \sum_{k=a}^h |\Psi_\lambda(xyz)|^2 \quad (6)$$

なる関係があることが知られている。ここで B_F はフェルミ準位エネルギーである。電子密度分布解析は結晶内の結合状態や、超伝導をはじめ諸物性の発現機構の解明にとって不可欠の電子波動関数を直視できる唯一の実験的手法であり、極めて重要である。

現在に至るまで永年の間、電子密度分布の解析には、専らフーリエ合成法が用いられてきた。即ち、まず粉末法または単結晶法により X 線回析スペクトルの積分強度 $I(hkl)$ 群を測定し、データ処理により $|F(hkl)|$ 群に変換した後、式(3)に基づいて球状原子モデルによる結晶構造を決定・精密化することにより $|F(hkl)|$ の位相角を決定して $F(hkl)$ を得、次に式(5)に基づいて $F(hkl)$ のフーリエ合成により $\rho(xyz)$ を得る方法である。特に近年は、 $F(hkl)$ の観測値と計算値の差のフーリエ合成すなわち差フーリエ合成に

より、実際の電子密度とモデルの電子密度の差を求め、これに基づいて局在電子や結合電子を論じることが多く行われてきた。フーリエ合成法により、原子の実質電荷の実測や局在 d 電子の発見など電子の分布に関する多くの事実が観測されてきた。しかしながら、式(5)からも明らかな様にフーリエ合成法による $\rho(hkl)$ は $F(hkl)$ の 3 次元無限フーリエ級数に基づいているため、1) 有限個の $F(hkl)$ を用いることからいわゆる「打ち切り効果」により電子密度分布の精度・分解能に限界があるほか、2) もともと球状原子モデルに基づいて $|F(hkl)|$ の位相を決定していることに起因する誤差をある程度含んでいる可能性があるなどの問題が残り、超伝導現象の発現機構の解明には精度・分解能面で不十分である。

また、ごく近年、精密に測定された限られた数の $F(hkl)$ 群からラグランジェの未定係数法に基づいて、原子モデル法を経ることなく直接 $\rho(hkl)$ を求める最大エントロピー法 (MEM=Maximum Entropy Method)が開発され、Siをはじめ主として高対称の結晶の電子密度分布解析に導入されている。MEMでは、単位格子胞を整数個のピクセルに分割し、各 $F(hkl)$ について、その観測値により近い計算値を与えるように各ピクセルの電子密度を変化させて行く方法をとるため、フーリエ法に特有の「打ち切り効果」の影響を受けることも無く、また密度が負の値をとることもない。ただし、得られる結果は解析に用いるデータの個数や精度により著しく影響を受け、かつその信頼度を評価する方法が未だ確立してないなどの難点がある。

以上述べたように、電子密度分布解析は、超伝導現象の発現の様に、温度の変化が電子状態の微妙な変化が関係している現象の実験的検出のために応用するには、精度、分解能、信頼性などの面で抜本的な改善が必要である。

このような観点から、本研究においては次の 4 点を中心に電子密度分布解析技術の向上をはかることを目的とした。

- 1) 従来の X 線よりはるかに波長の短い極短波長 X 線の導入。
- 2) 線源強度の変動の測定系へのオンライン的フィードバック。
- 3) 原子モデルに拠らない $\rho(xyz)$ の解析法の確立。
- 4) 室温～10K の温度域の任意の温度において $\pm 0.1^\circ$ の精度で試料を保持した状態での 1)～3) を可能にするクライオスタットの開発

表3.7 元素とそのK α 特性X線の波長・エネルギー^{4,5)}

(参考文献3による。ただし原子番号61-71については文献5のエネルギー値からの変換値)

元素	Z	K α 線波長		励起電圧(kV)	元素	Z	K α 線波長		励起電圧(kV)
		α_1	α_2				α_1	α_2	
Be	4		113.43	0.092	In	49	0.51209	0.51652	27.9
B	5		67.64	0.166	Sn	50	0.49056	0.49502	29.1
C	6		44.59	0.252	Sb	51	0.47032	0.47479	30.4
N	7		31.634	0.372	Te	52	0.45126	0.45575	31.8
O	8		23.658	0.507	I	53	0.43399	0.43781	33.2
F	9		18.370	0.664	Xe	54	0.41596	0.42034	34.6
Ne	10		~14.830	0.835					
					Cs	55	0.40027	0.40481	35.9
Na	11		11.9090	1.07	Ba	56	0.38509	0.38965	37.4
Mg	12		9.88894	1.30	La	57	0.37071	0.37528	38.7
Al	13		8.33681	1.55	Ce	58	0.35708	0.36167	40.3
Si	14		7.12536	1.83	Pr	59	0.34412	0.34873	41.9
P	15		6.15441	2.14	Nd	60	0.33182	0.33645	43.6
S	16	5.37196	5.37472	2.46	Pm	61	0.32010	0.32372	—
Cl	17	4.72760	4.73050	2.82	Sm	62	0.30904	0.31364	46.8
Ar	18	4.19162	4.19456	3.20	Eu	63	0.29839	0.30306	48.6
					Gd	64	0.28830	0.29298	50.3
K	19	3.74122	3.74462	3.59	Tb	65	0.27867	0.28337	52.0
Ca	20	3.35855	3.36159	4.00	Dy	66	0.26948	0.27419	53.8
Sc	21	3.03114	3.03452	4.49	Ho	67	0.26071	0.26543	55.8
Ti	22	2.74841	2.75207	4.95	Er	68	0.25232	0.25706	57.5
V	23	2.50348	2.50729	5.45	Tm	69	0.24429	0.24905	59.5
Cr	24	2.28964	2.29351	5.98	Yb	70	0.23661	0.24138	61.4
Mn	25	2.10175	2.10568	6.54	Lu	71	0.22925	0.23404	63.4
Fe	26	1.93597	1.93991	7.10	Hf	72	0.22218	0.22698	65.4
Co	27	1.78892	1.79278	7.71	Ta	73	0.215484	0.22029	67.4
Ni	28	1.65784	1.66169	8.29	W	74	0.208992	0.21811	69.3
Cu	29	1.54050	1.54433	8.86	Re	75	0.20274	0.20757	—
Zn	30	1.43511	1.43894	9.65	Os	76	0.196783	0.201626	73.8
Ga	31	1.34003	1.34394	10.4	Ir	77	0.191033	0.195889	76.0
Ge	32	1.25401	1.25797	11.1	Pt	78	0.185504	0.190372	78.0
As	33	1.17581	1.17981	11.9	Au	79	0.180185	0.185064	80.5
Se	34	1.10471	1.10876	12.7	Hg	80	0.17503	0.17936	82.9
Br	35	1.03969	1.04376	13.5	Tl	81	0.170131	0.175038	85.2
Kr	36	0.9801	0.9841	14.3	Pb	82	0.165364	0.170285	87.6
					Bi	83	0.160777	0.165704	90.1
Rb	37	0.92551	0.92963	15.2	Po	84	0.15633	0.16127	—
Sr	38	0.87521	0.87938	16.1	At	85	0.15206	0.15701	—
Y	39	0.82879	0.83300	17.0	Rn	86	0.14796	0.15290	—
Zr	40	0.78588	0.79010	18.0	Fr	87	0.14397	0.14893	—
Nb	41	0.74615	0.75040	19.0	Ra	88	0.14011	0.14510	—
Mo	42	0.70926	0.71354	20.0	Ac	89	0.13639	0.14139	—
Tc	43	0.673	0.676	—	Th	90	0.132806	0.137820	—
Ru	44	0.64304	0.64736	22.1	Pa	91	0.12930	0.13432	109
Rh	45	0.61325	0.61761	23.2	U	92	0.125940	0.130962	115
Pd	46	0.58542	0.58980	24.4					
Ag	47	0.55936	0.56378	25.5					
Cd	48	0.53498	0.53941	26.7					

(2) 高分解能高精度超短波長フォトン電子密度分布解析システムの開発

一般に、光学における分解能は、原理的に使用する光の波長に比例するが、前項でも述べた通り、従来の原子密度分布解析においては、放射光を利用する場合を含め、波長が1 Å程度のX線による回折データに基づいており、使用するX線の波長を短くすることによりその解析結果（電子密度分布）の分解能の向上が期待される。特に電子密度の空間分布の「信頼度」が、原理的に結晶空間内の特定の点における電子密度（電子数/体積）の精度によることから、超電導現象の発現や、金属-絶縁体転移等の機構の解明の糸口となる電子密度分布の微細な変化を捕らえるには、極短波長X線による回折データを高精度裡に（積分強度で）測定する必要がある。

(a) 超短波長フォトン発生装置部

X線発生に関する基本方針としては、実験室規模での実験を可能にする線源として電子銃と金属対陰極の組み合わせによる、いわゆるX線発生管から特性X線を高効率に発生させる方法によることとした。また発生管の構造は、対陰極やフィラメントの交換、手入れ等に好都合な開放管方式とした。

次に、特性X線のうち、最も発生効率の高い $K\alpha$ 線を用いることとし、従来用いられている特性X線（ $K\alpha$ 線）で最も波長の短いものは、 $AgK\alpha$ 線（波長0.5609）であるが、本研究においては $K\alpha$ 線の波長が極力短い元素（単体）を対陰極材質として選定することとした。参考までに原子番号4（Be）から92（U）までの元素の $K\alpha_1$ 線、 $K\alpha_2$ 線の波長と励起エネルギーを表3.7に示した。対陰極材質の探索に際しては、原子番号の一番大きいU（92番）より順に、融点、および高純度素材の入手の難易度、および毒性、および加工性などの面から検討した。なお、励起電圧が高いことから融点に関しては2000°C以上であることという条件を設けた。その結果、原子番号の大きいものから順にIr(77)、Os

(76)、Re (75)、W (74)、Ta (73) がその条件を満たしていることが判った。そこで最終的に1) 高純度素材が比較的入手しやすいこと、および2) フィラメント（W）混入の影響がないため、いわゆるターゲット磨きの必要が皆無であることからWを対陰極素材に選定した。また、一般に特性Xの発生効率、管電圧が励起電圧の約3倍のとき最良であることから、管電圧は、Wの励起電圧69.3kVの約3倍にあたる200kVとした。以上、Wを対陰極に選定したことにより、特性X線（ $K\alpha$ 線）の波長に関しては約0.2ÅとUK α 線（約

0.13Å）より可成り長くなったが、管電圧が200kVの場合、連続（白色）X線の強度は波長約0.09Åで最大となり、モノクロメータ（分光結晶）の利用や、固体検出器と多重波高分析器の組み合わせによるエネルギー分散法により、WK α 線より短い波長を実用的強度で利用することが可能である。

これらX線発生管の対陰極材質、最大管電圧、および現在技術的に可能な高電圧回路の制御技術の最高基準に基づいて、超短波長フォトン発生装置の最終仕様を表3.8のように決定した。

(b) 超短波長フォトン回折装置部

先にも述べた通り、本装置では従来のX線発生装置や放射光においては実用的強度では得ることが困難な、波長の極めて短いX線（波長0.1~0.2Å）を入射ビームとして利用することにより、超電導物質などの電子密度分布の高分解能高精度解析に直接必要な単結晶試料による回折スペクトル（ブラッグ反射）強度を測定することを目的とする。したがって、本装置の開発にあたっては、試料単結晶の任意の結晶面の法線を、水平面内において入射ビームと検出器とのなす角の2等分線上に位置させることのできる従来の4軸型ゴニオメータを基本とし、次に、試料の寸法を含め超短波長フォトンの導入に最適の光学系の検討を行った。

X線回折結晶学におけるいわゆる回折結晶法（たとえば4軸回折計における ω 走査法や $2\theta-\omega$ 走査法）によるブラッグ反射 hkl の積分回折強度 I_{hkl} は式(2)をより詳しく展開した次式(7)、(8)によって与えられる³⁾。

$$I_{hkl} = I_0 Q \quad (7)$$

$$Q = \epsilon (e^2/mc^2V)^2 \{ (1 + \cos^2 2\theta) / \sin 2\theta \} (AX\delta V) F_{hkl} \lambda^3 \quad (8)$$

ただし、 I_0 —試料に入射するX線の強度、 δV —試料の体積、 ϵ —検出器の検出効率、 e 、 m 、 c —電子の電

表3.8 発生装置部最終仕様

管電圧：20~200kV	粗調整：20kVステップ可変、 微調整：2kVステップ可変
管電流：2~15A	1mAステップ可変
最大出力：2kW	
対陰極：Cu, Mo, Ag, W (互換可)	
管電圧・管電流の安定度：	
(1)対電源変動率	±0.1%以内 (電源変動が±10%以内のとき)
(2)対温度変動率	±0.1%以内 (室温が10~25°Cの範囲で変動±5°以内のとき)
(3)長時間安定度	±0.1%以内
(4)設定再現性	±0.1%以内

荷, 同質量, 光速度, θ —ブラッグ角, A —透過(通称吸収) 因子, X —消衰因子

前述の通り, 上式(8)で与えられる Q は, 反射 hkl に関する試料の単位体積当たりの反射能に相当する量である。式(7)において, 試料に入射する X 線の強度 I_0 は同一の管電圧, 管電流のもとでは一定と見做すことができるから, 当然のことながら, 反射 hkl の積分強度 I_h は Q に比例する。

波長 $0.1\sim 0.2\text{\AA}$ の極短波長 X 線の導入により, 原理的には電子密度分布解析の分解能を飛躍的に向上させることができるが, この利点を現実に活用するためには, 積分回析強度の測定において高精度が確保されなければならない。一般に, 放射線の計測値(カウント数) n の誤差が \sqrt{n} 程度であることは放射線計測学の教えるところであるが, これはとりもなおさず, 線源の安定, 及び線源モニター情報の計測系へのフィードバックのみならず, 各回析線の積分強度の絶対値が可能な限り大きいことが精度確保の必須条件となる。

このような観点から, 式(7), (8)を波長 λ との関連を中心に検討すると, まず式(8)から判る通り Q は λ^3 に比例する。これは物理的には波長が短い(エネルギーが高い)程, X 線は試料により散乱(回折)されずに透過してしまうことを意味する。このことに対応して透過因子 A は従来の X 線に対するより大きく, 試料による線吸収係数がより小さくなるため, 同程度の透過因子でより試料体積 δV を大きくとることが可能になる。なお, 酸化物超電導体の場合, 結晶度はそれほど高くないので消衰因子はほぼ1のままであると考えて

差支えない。また, 検出器の検出効率も従来の X 線とおなじく ~ 1 (99~100%)である。さらに, ブラッグ角 θ を含むローレンツ偏光因子: $1 + \cos^2 2\theta / \sin 2\theta$ を従来の $\text{MoK}\alpha$, $\text{AgK}\alpha$ と $\text{WK}\alpha$ とで比較して見ると, 図3.65からも判る通り前2者のほぼ ($\sin \theta / \lambda$) 域に亘って $\text{WK}\alpha$ のそれが凌駕している。以上の関係を考

表3.9 代表的な酸化物超伝導物質の線吸収係数 μ の λ による比較⁶⁾

超伝導物質	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0.71069\text{\AA}$) (線吸収係数 μ)	$\text{WK}\alpha$ ($\lambda=0.21203\text{\AA}$) (線吸収係数 μ)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	289.069	30.587
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.2}$	526.319	17.192

表3.10 回折装置部の基本仕様

回折計	計: off-center type 4軸回折計 (Huber社 512型)
4軸角設定ステップ	$\phi, \chi, 2\theta$ 各軸: 0.01° ω 軸: 0.005°
コリメータ	$0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0\text{mm}$
検出器	①モノクロメータとシンチレーションカウンタ ($\text{NaI}:\text{Tl}$) の組み合わせ ②固体検出器 (pure Ge) と多重波高分析器の組み合わせ
測定範囲	$0 \leq 2\theta \leq 140^\circ$ (θ : ブラッグ角)
入射ビームモニター	ビーム途中に固定したアルミ板からの散乱を別カウンターで計測, クロックで同期させ積分強度にフィードバック
クライオスタット	Heガス吹き付け方式, ハメチックシールによる6端子装備最低到達温度 10K , 温度制御は設定温度について $\pm 1^\circ$

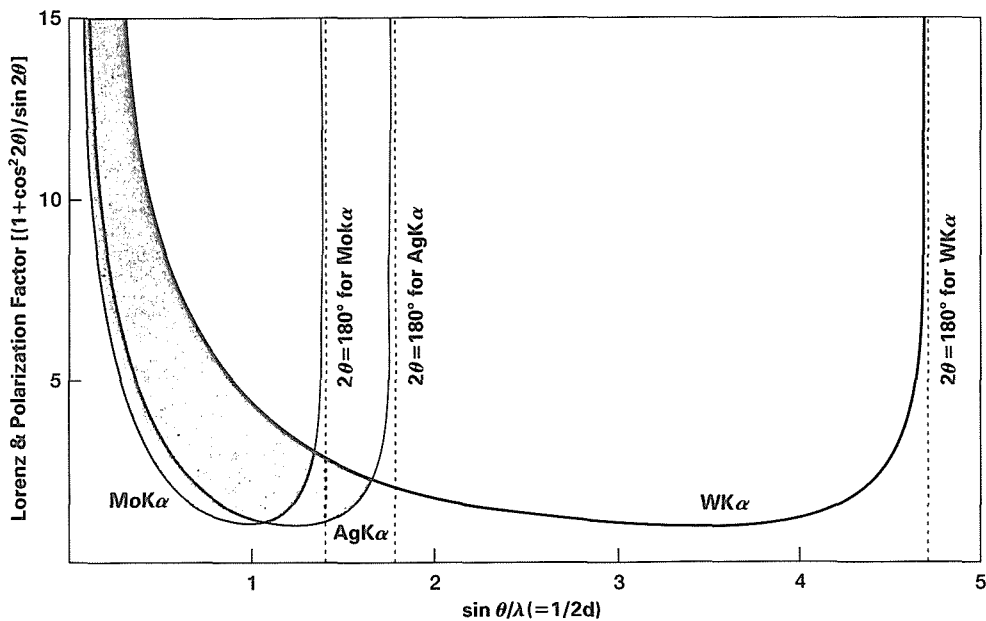


図3.65 $\sin \theta / \lambda$ ($=1/2d$) の関数としてのローレンツ偏光因子。

慮した上で、参考までに、代表的な酸化物超電導体 $Ba_2YCu_3O_7$ 、および $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{12}$ を例に、Qの比較の目安として、線吸収係数 μ を $MoK\alpha$ と $Wk\alpha$ とで比較したのが表3.9である。同表からも明らかなように、 $MoK\alpha$ 線と $Wk\alpha$ 線の吸収係数 μ (cm^{-1})の比は、 $YBa_2Cu_3O_7$ の場合で約10:1、 $Bi_2Sr_2Ca_2O_{10.2}$ の場合で約30:1にのぼる。 $MoK\alpha$ と $Wk\alpha$ の間で μ と試料径 r (cm)の積 μr が同じ値であるとき、吸収因子Aも等しくなることを想起すれば、 $Wk\alpha$ の利用に際しては、 $MoK\alpha$ と同一の吸収因子で試料寸法をそれぞれ10倍、30倍とすることができることになり、とりもなおさず、試料体積 δV すなわち積分強度 I_{η} が 10^3 倍、 30^3 倍となることに相当する。

以上の考察に基づき、回折装置の基本仕様を表3.10の様に決定した。

(3) 超短波長光子高分解能高精度電子密度分布解析のシステムのテスト

(a) 発生X線の検証

前掲表3.8、表3.10の仕様に従って試作された「超短波長光子高分解能高精度電子密度分布解析システム」(図3.66)の初期調整終了後、検出系として固体検出器 (pure Ge) と多重波高分析器を選び、試料なしの状態 で検出器を $2\theta = 2^\circ$ の角度位置において一定時間空気散乱スペクトルを測定することにより、発生する

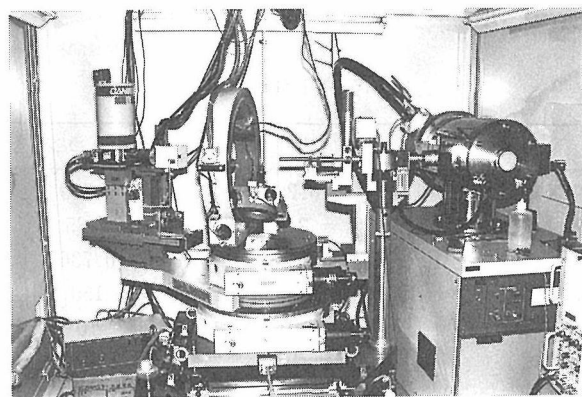


図3.66 超短波長光子発生装置及び回折装置。(検出器は固体検出器 (pure Ge))

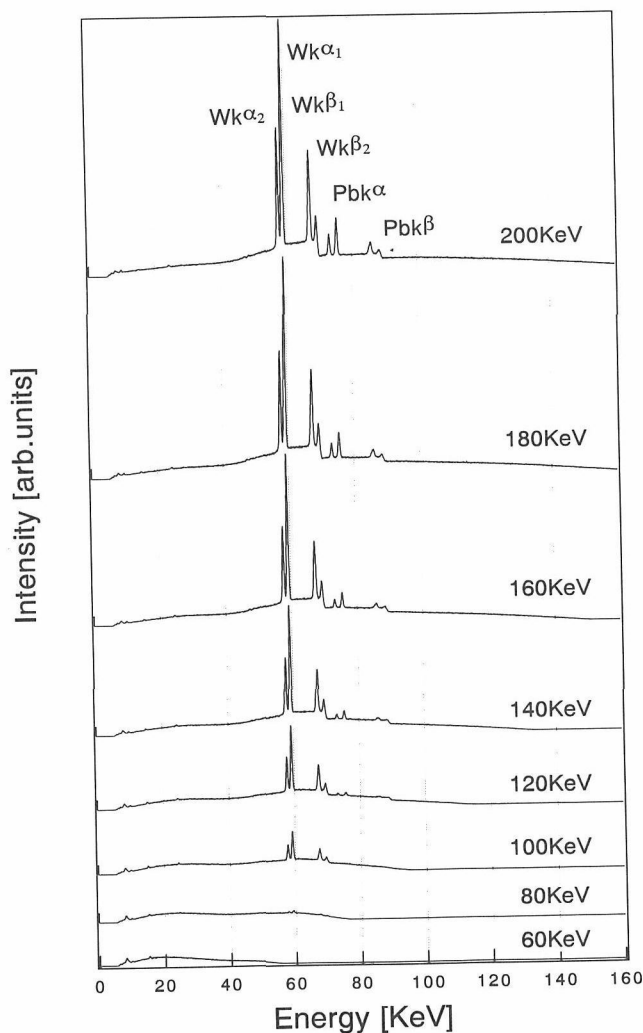


図3.67 空気散乱を通して観察した入射ビームのスペクトル分布。

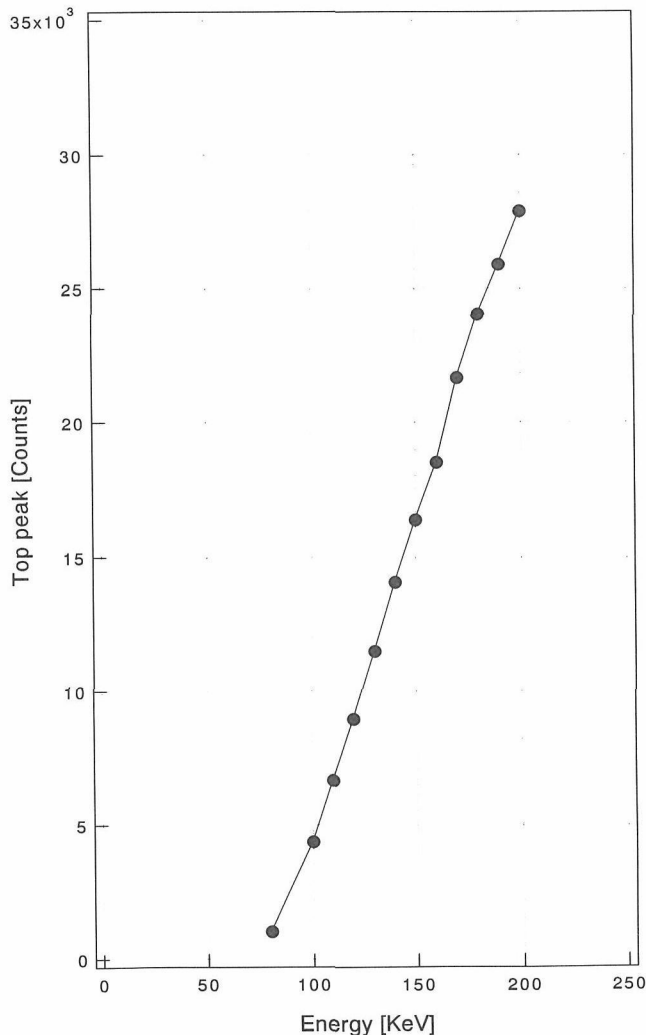


図3.68 管電圧と $Wk\alpha_1$ 線の強度との関係。

X線の波長分析を管電圧60~200kVの範囲で調べた。その結果、 $WK\alpha$ 線(励起電圧69.3kV)は、管電圧80kVに至りわずかに発生が認められ始め、そのピーク強度は、以後管電圧のほぼ比例して増大することが明らかになった。(図3.67, 図3.68)

(b) 標準試料の電子密度分布解析

本解析のテスト試料としては最隣接原子間に強い共

有結合が介在することに相当して、各原子の周りの電子密度分布が著しく異方的なC(ダイヤモンド), 及び基本構造が同じで周期律表で1周期後であり、またX線回折実験系でしばしば標準試料として用いられるSiの単結晶を球状研磨したものをを用いた。実験条件および測定した独立な反射の数を表3.11に示した。

表3.11 テスト試料実験条件

	ダイヤモンド	シリコン
使用X線波長(A)	0.209	0.209
試料寸法(mm)	2.2	1.85
線吸収係数(cm^{-1})	0.619	0.736
管電圧(kV)	150	150
管電流(mA)	10	10
走査方式	ω	ω
走査速度($^{\circ}/min$)	0.802	0.802
走査幅($^{\circ}$)	0.55	0.45
$\sin \theta/\lambda$ 範囲	0.0~3.0	0.0~2.5
測定独立反射数	203	288

表3.12 球形中性原子モデルによる構造精密化結果

	ダイヤモンド	シリコン
等方性温度因子 $B(A^2)$	0.164(1)	0.467(1)
等方消衰因子 $g_{iso}(10^{-4})$	1.62(3)	11.3(2)
F_H の相対誤差の平均値R(%)	1.15	1.59

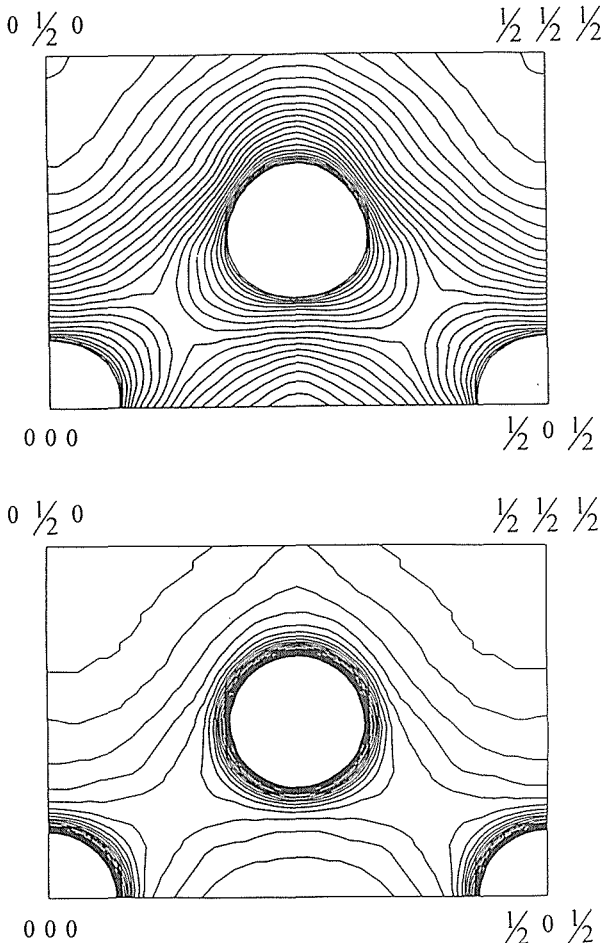


図3.69 (110)面上の電子密度分布。
a.ダイヤモンド, b.シリコン。

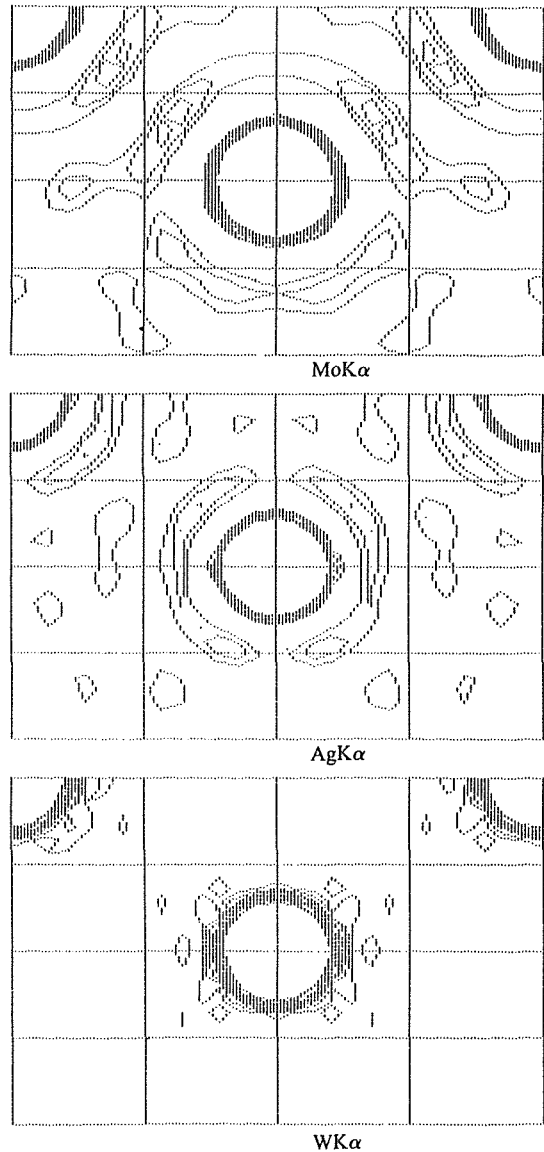


図3.70 同じ回折角範囲($2\theta_{MAX}=70^{\circ}$)の F_0 を用いたシリコンの電子密度分布のフーリエ合成。(上から潤に $MoK\alpha$, $AgK\alpha$, $WK\alpha$ と波長が短くなるにつれて打ち切り効果が減少することに注目)。

この様にして測定した各積分回折強度 I_H について、ローレンツ偏光因子、吸収因子、消衰因子の補正を施した後、構造因子 F_H に変換し、ダイヤモンド、シリコンについてそれぞれ203個、288個の F_H データセットを得た。解析の第一段階で、これら各 F_H データセットに基づき、また球状中性原子モデルを用いて従来の最小自乗法により、等方性消衰因子 X_{iso} および等方性温度因子 B の精密化を行った（但し原子位置は特殊点にあるため固定）。結果を表3.12に示す。

表3.12からも明らかなように、第一段階の球形原子モデルに基づく最小自乗法による精密化はいずれのテスト試料についても R (F_H の観測値と計算値の差を観測値で割った値のすべての F_H についての平均値(%))がダイヤモンドで1.15、シリコンで1.59と良好な収束を示し、かつ最隣接原子間の結合がより強固な前者の温度因子（熱振動の平均振幅の自乗に比例）が後者の約1/3であるなど、良好な収束を示した。次にこのモデルに基づいて3, 2, 1, 3で述べた最大エントロピー法(MEM)により、電子密度分布解析を行った。結果得られた分布図を図3.69a, bに示す。両図ともに結晶内の(110)面上の電子密度分布を密度 $0.1eA^{-3} \sim 2.4eA^{-3}$ の範囲について $0.1eA^{-3}$ おきに等高線で示したものであるが、低密度に至るまで等高線に不規則な曲折が少なく、高分解能かつ高精度の電子密度分布解析が成功裡に行われたことを示している。また、両図を比

較しても明らかなように、ダイヤモンドとシリコンとで最隣接原子間の電子密度を比較すると、前者の方がはるかにその値が高く、従ってより強い共有結合が存在していることがわかる。最後に超短波長フォトン利用によるフーリエ合成法の「打ち切り効果」の改善のシミュレーションをシリコンのデータに基づいて行った結果を図3.70に示すが、同じ 2θ 範囲で使用波長が $MoK\alpha$, $AgK\alpha$, $UK\alpha$ と短くなるに従って原子周辺部の電子雲の「ノイズ」が退化していく様子がよく解る。

(c) クライオスタットの試作とテスト

本研究において開発した単結晶試料用のクライオスタットの基本仕様は、蒸発Heガスの吹き付けによる試料冷却方式とし、またその4軸回折計への装着は、垂直円弧(いわゆる χ サークル)の回転リング上に、その中心軸が試料 ϕ 軸と一致するように固定し、かつ ϕ 軸先端の単結晶試料がクライオスタットの中心に位置するようにゴニオメータヘッドを挿入した状態で、クライオスタットの開口端と ϕ 軸のシャフトがウィルソン・ソールによって外気から完全に遮断され、かつこの状態で ϕ 軸が自由回転できる構造とした。これにより、回折計の4軸 ϕ , χ , ω および 2θ は、室温と同じ様にまた、入射ビームおよび回折ビームの進路にあたる三重窓(中心から順に①試料室外壁②輻射遮蔽③最外壁)の材質は $WK\alpha$ 線に対する吸収が比較的小さくか

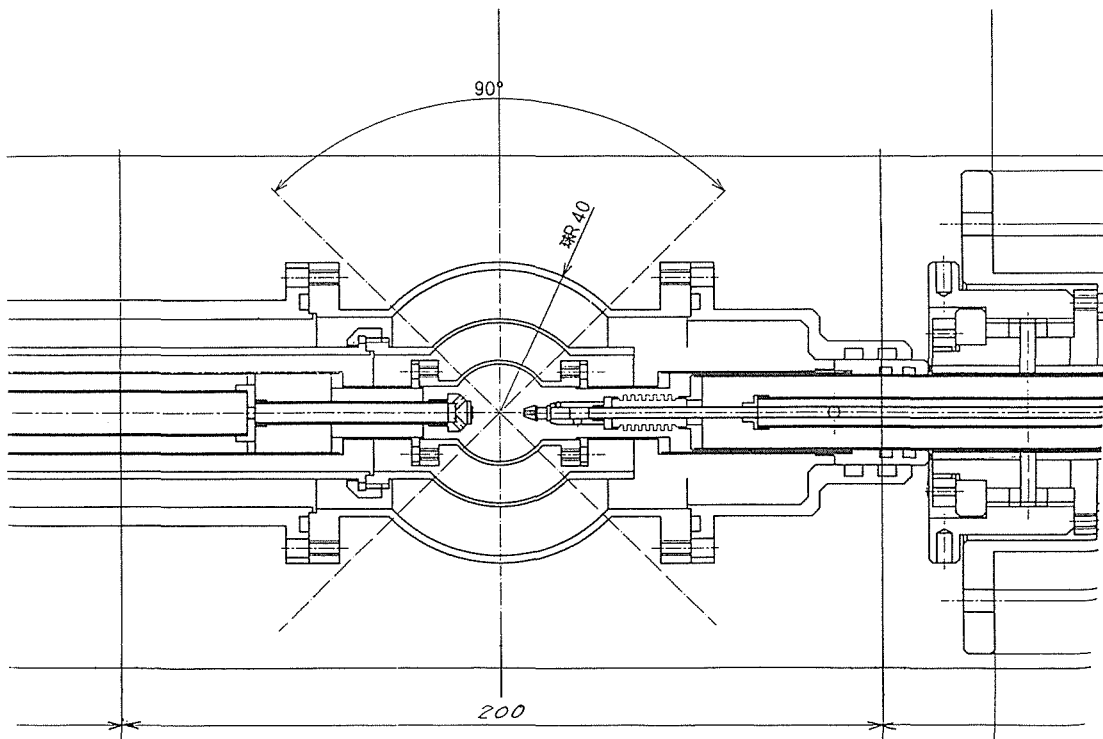


図3.71 クライオスタット中央部の断面図

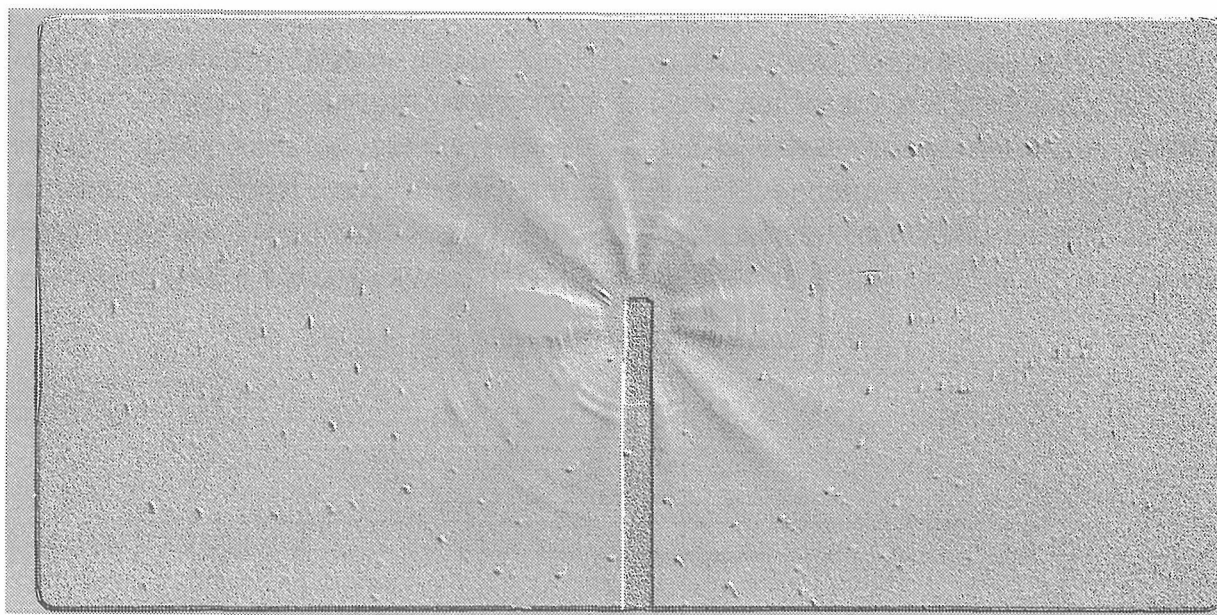
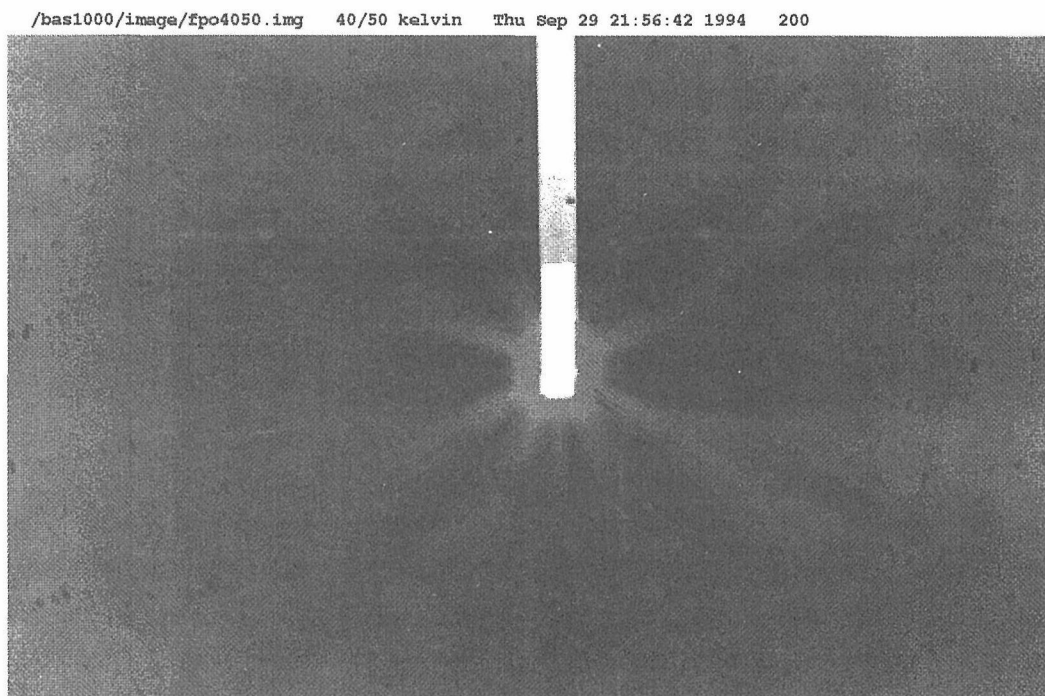


図3.72 W白色X線 (管電圧150kV) による超伝導物質 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_x$ の40Kにおけるラウエ像。a. 撮影されたままの像 b. 画像処理によりAl窓材からの散乱を除去した後の像 (本分参照)。

つ加工性および対輻射遮断性の良好なAlを採用し、また③最外壁は構造保持のために厚さ1.5mmとした(図3.71)。

以上の基本仕様に基づいて試作したクライオスタットの性能テスト、および低温度域における電子密度分布解析の予備実験を兼ねて、単結晶育成コア(竹川)によって育成された超伝導物質 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_x$ の単結晶を径0.9mmの球状に研磨した試料について、室温

～40Kの各温度段階でIP(Imaging Plate=輝尽フィルム)によりそのラウエ回析像の変化を測定した。その結果、クライオスタット自体の性能および試料の結晶学的性質について次のような情報を得た。

- 1) 最低到達温度は、4.9Kであった。
- 2) 設定温度の時間変動は全温度域で $\pm 0.1^\circ$ である。
- 3) 最低到達温度まで、 ϕ 軸は自由回転が可能である。

- 4) 窓材のAlからの散乱が著しく特に低 2θ 域において高S/N比の確保が困難である。(図3.72a, b)
- 5) 最低到達温度でも窓への結露は皆無である。
- 6) 本試料に関する限り、40K以下でも正方相(室温相) → 斜方相(低温相) 転移は起きない。

(4) 結論

以上、本研究では、超伝導物質の臨界温度 T_c の付近における電子密度分布の変化を定量的に把握することにより超伝導現象の発現機構の解明に資することを目的とし、そのために必要な電子密度分布解析システムの開発を試みた。そして、単結晶回折データ測定の線源として、従来よりはるかに波長の短い超短波長フォトン（極短波長X線）を初めて導入することによって、これまでにない高分解能・高精度で固体内における電子状態を解明する技術を確立することができた。また、上記のシステムによる実験を室温から4.9Kまでの低

温域の任意の温度で可能にするクライオスタットを開発した。なお、クライオスタットの窓材については、現在改良中である。

引用文献

- 1) 日本化学会編, 「実験化学講座 8 回折結晶学」, 丸善(1965)。
- 2) 仁田 勇 監修, 「X線結晶学 下」, 丸善(1961)。
- 3) W.H. Zachariasen, *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*, Dover Pub. Inc., New York (1967)。
- 4) 理学電機分析センター編, 「X線回折の手引 改訂第四版」, 理学電機(1992)。
- 5) 宇田川康夫 編, 「日本分光化学会測定法シリーズ26 X線吸収微細構造—XAFSの測定と解析—」, 学会出版センター(1993)。
- 6) R.D. Dewey, *Handbook of X-Ray and Microprobe Data*, Pergamon Press (1966)。

4. エネルギー解析に関する研究

4.1 酸化物超伝導体のイオン置換と電子状態

元素置換した2126型化合物 $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) を異なる酸素分圧下で合成し、酸素分圧の変化に伴う結晶構造と物性の変化について調べた。結果の概要を記載する。

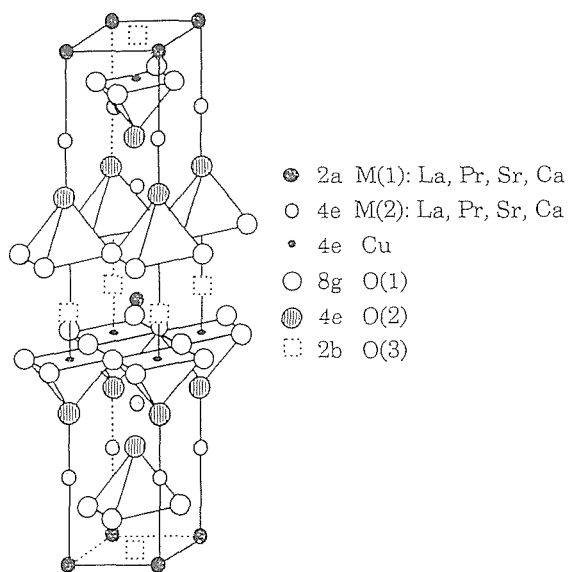


図4.1 $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ 型化合物の結晶構造

(1) 元素置換と結晶構造

酸素分圧 1 気圧と 400 気圧で合成した $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [La系] は全域固溶であった。それに対して、 $\text{Pr}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [Pr系] は部分固溶 ($0 \leq x \leq 0.5$) であった。Pr系で部分固溶であるのは、M(1)サイトを占めるイオンの平均イオン半径が小さくなり、2126構造(図4.1)を保つことができなくなるためである。

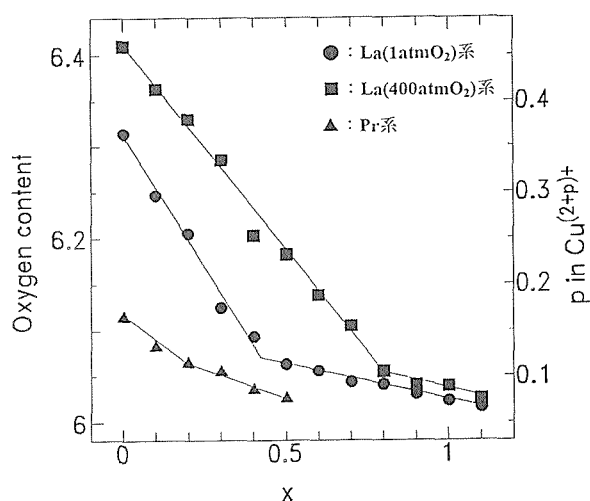


図4.3 $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) の酸素量, あるいは銅イオンの見かけの過剰電荷 p 値と酸素量の関係

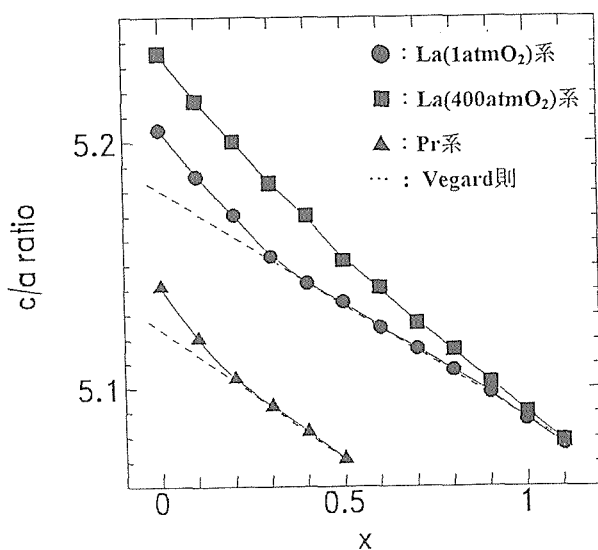


図4.2 2126型化合物 $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) 系の c/a と Ca 量 (x) の関係

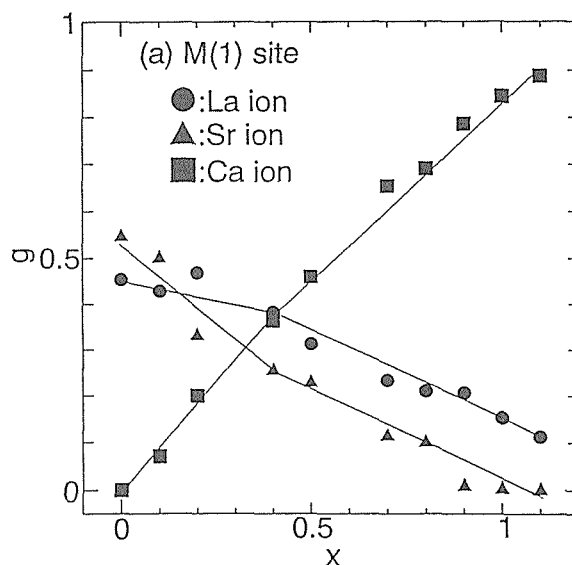


図4.4 $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系 (酸素雰囲気: 1atmO_2) の (a) M(1) サイトの陽イオンの占有率と Ca 量 (x) の関係

ると考えられる。

格子定数 (図4.2) と酸素量 (図4.3) は、いずれの系もCaの増加とともに減少した。しかし、それらの挙動はSr側とCa側で異なっている。Sr側の格子定数はVegard則に従わず、また酸素量はCaの増加とともに急激に減少する。この格子定数と酸素量の変化は、M(1)サイトの平均イオン半径がCa置換にともなって減少することに起因している (図4.4)。また、Sr側ではLn/SrイオンがともにM(1)/M(2)サイトを置換するのに対して、Caが増加するとそのCaイオンは優先的にM(1)サイトに置換していく。その結果、2価イオンがM(1)サイトを占有し、LaイオンがM(2)サイトを占有するようになる。

La系とPr系を比較すると、同じCa量をもつ試料においても、PrのほうがLaよりM(1)サイトを占有しやすい。したがって、M(1)サイトはイオン半径の小さな陽イオンによって占有される傾向がある。

(2) La系の電気伝導

La系の電気抵抗率 (図4.5) は、Caが増えるとともに増加する。しかし、電気抵抗率はCaの量と直線的な関係ではなく、中間領域で不連続に変化する。一方、Hall係数から求めたキャリアー (正孔) 濃度 (図4.6) はCaの増加とともに最初は大きく減少し、次にゆるやかに減少するようになる。この変化は酸素量 (図4.3) の変化に対応しており、キャリアーは過剰酸素によって注入されると考えられる。移動度の組成依存性 (図

4.7) は、図4.5と同じ組成で不連続な跳びを示す。

電気的性質と結晶構造の変化を対比すると、キャリアー濃度の変化は酸素量の変化に関係している。したがって、移動度の変化は、CuO₂面間に存在するM(1)サイトの陽イオンとO(3)サイトの過剰酸素イオンの占有率に関係していると考えられる。移動度の大きい試料では、M(1)サイトはほとんどCaイオンによって占有されている。その際、過剰酸素が少なく、伝導面のポテンシャルの乱れが減少した結果として、移動度が高まると考えられる。

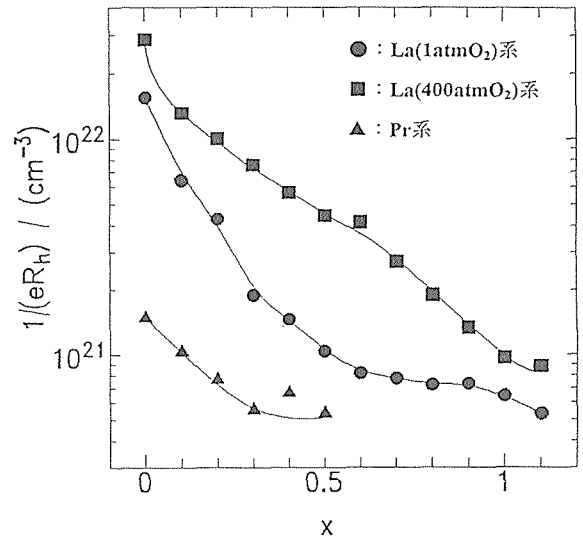


図4.6 Ln_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu₂O_{6+δ} (Ln=La, Pr)系のCa量 (x) とキャリアー濃度の関係

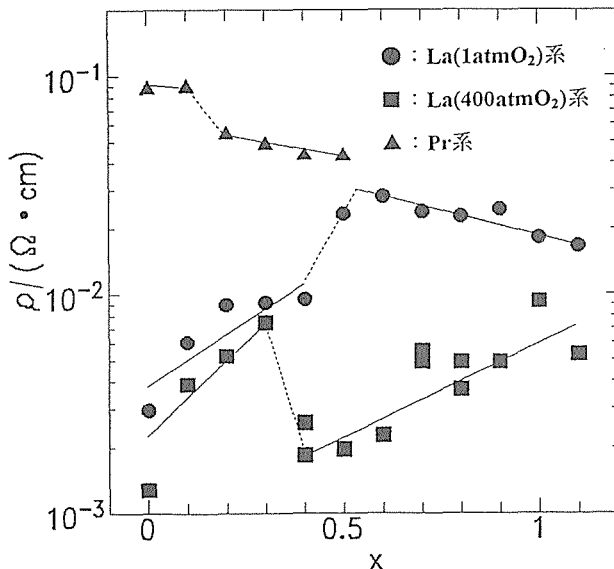


図4.5 Ln_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu₂O_{6+δ} (Ln=La, Pr)系のCa量 (x) と電気抵抗率の関係

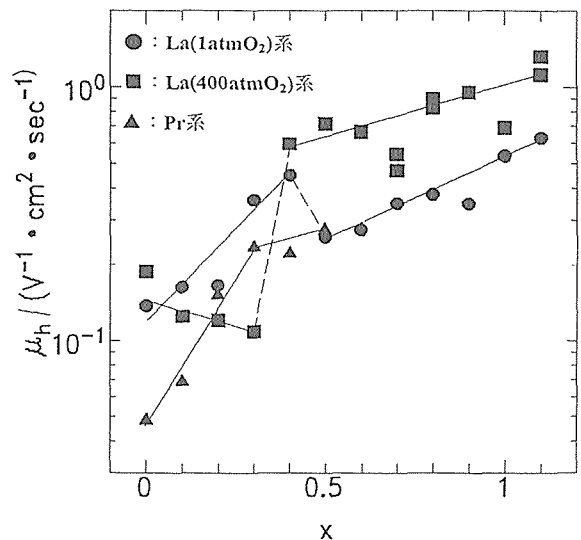


図4.7 Ln_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu₂O_{6+δ} (Ln=La, Pr)系のCa量 (x) と移動度の関係

(3) La系の磁性

La系の磁気的性質(図4.8)も組成に依存する。Srイオンを多く含む試料では、温度の上昇とともに磁化率が減少し、ほぼCurie-Weiss則に従った温度依存性を示す。これに対し、Caイオンが多くなると、高温側(T>100K)では温度の上昇とともにゆるやかに増加するようになり、2次元反強磁性の存在を示唆しているように見える。すなわち、2次元反強磁性のネール

温度が今回測定した温度範囲よりも高い温度域に存在していることが予想される。

Ca側の2次元反強磁性的な領域とSr側のCurie-Weiss則に従った領域の境界組成は、移動度が不連続に変化する組成と一致している。このことは、移動度の不連続な跳びが、CuO₂面の銅イオンのスピン状態にも関係していることを示唆している。

図4.9にX線光電子分光の測定結果を示す。

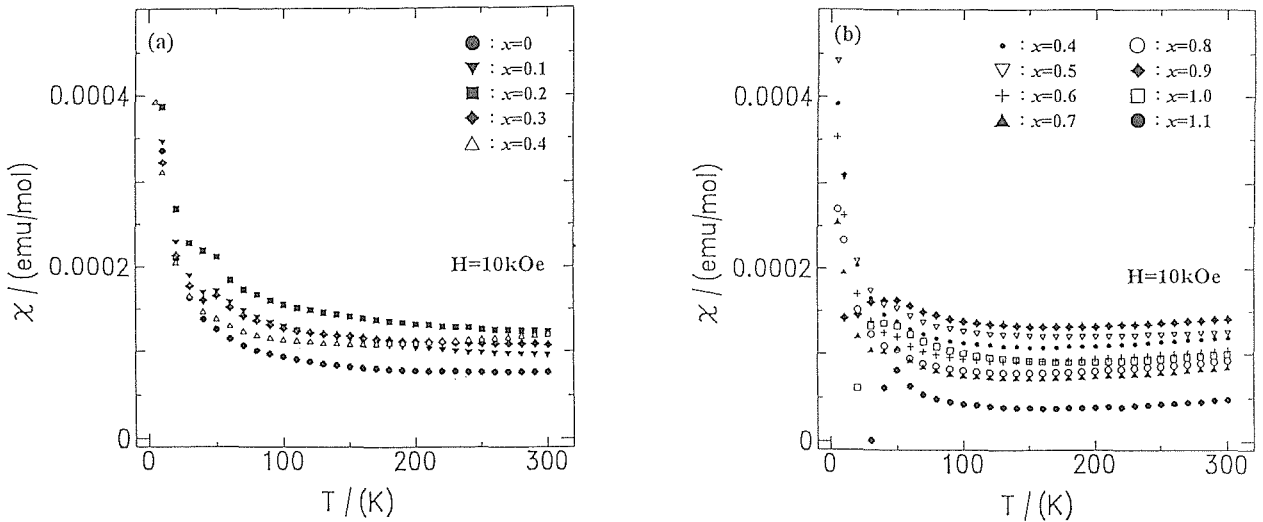


図4.8 酸素分圧400atmO₂中で合成したLa_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu₂O_{6+δ}系の磁化率の温度依存性
(a) 0 ≤ x ≤ 0.4 (b) 0.4 ≤ x ≤ 1.1

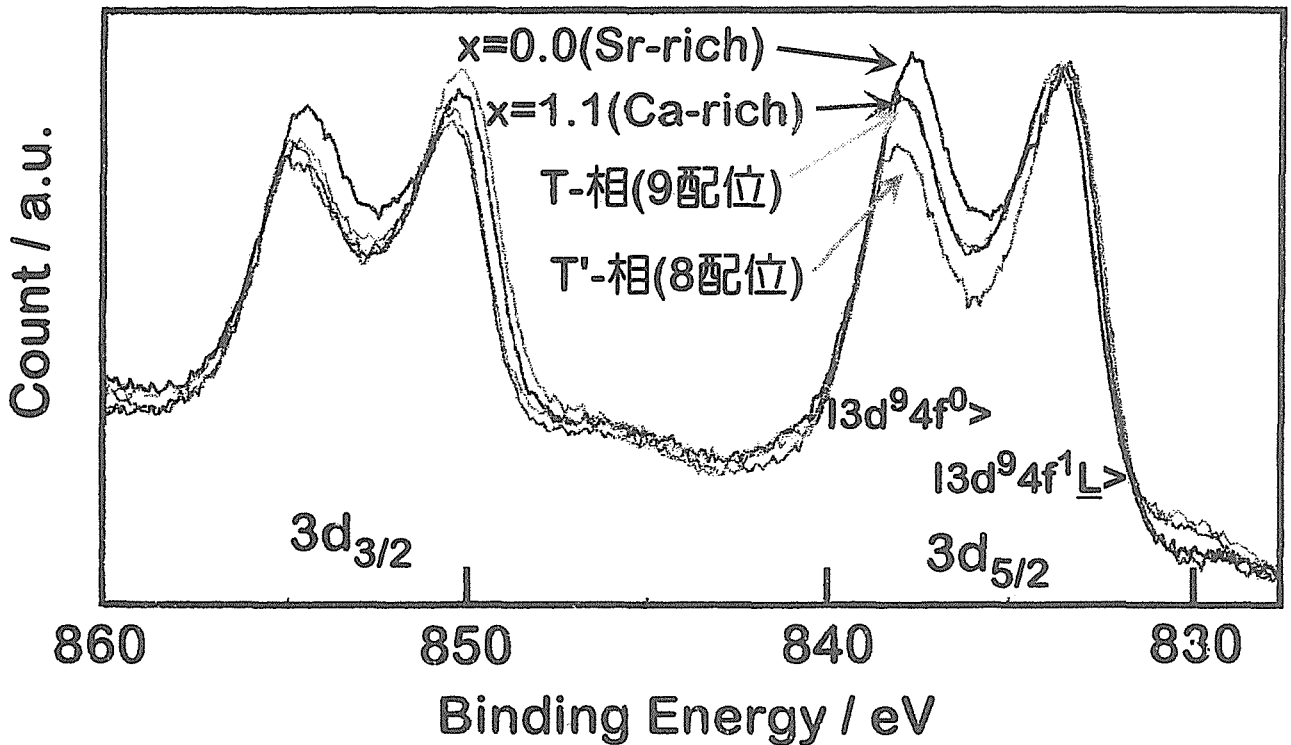


図4.9 La_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu₂O_{6+δ}のLa3d XPSスペクトルと8配位と9配位を占有するLa3dスペクトルの比較
T相: (La_{0.9}Sr_{0.1})₂CuO₄ T': (Nd_{0.6}La_{0.4})₂CuO₄

(4) Pr系の物性

Pr系の電気抵抗率(図4.5)は、La系とは異なり、Ca量の増加とともに減少する。本系では、酸素量が少ないためキャリアー濃度は低い。しかし、La系同様、キャリアー濃度はCaの増加とともに減少する。移動度は、La系に比べて、少し低い値をとるが、La系と同様にCa量の増加とともに増加する。したがって、両系の伝導率の違いは、Pr系では酸素量(キャリアー濃度)が少ないことによっていると考えられる。酸素量がPr系で少ない原因としては、Prイオンのイオン半径がLaイオンより小さく、M(1)サイトの平均イオン半径が小さいことに関係していると考えられる。

X線光電子分光と磁化率の測定から、Prイオンは+3の状態である。このことは、Pr系の高い電気抵抗率は、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $(\text{Pr, Ce, Se})_2\text{CuO}_4$ で報告されている。「Prイオンによるキャリアーの局在化」ではない可能性を示唆している。

(5) 電子状態とまとめ

本章で用いた試料の中では、Ca量が高く、高酸素圧下でアニールした試料が超伝導を示した。超伝導転移温度は、Ca量の増加にともなって高くなった。転移温度の範囲は、電気抵抗率からは $T_c \leq 32\text{K}$ 、マイスナー効果からは $T_c \leq 35\text{K}$ であった。

2126型化合物で超伝導性が現われる条件としては、
 1)異なる CuO_2 面間に存在するM(1)サイトにほぼ一つの陽イオンが占有する。
 2)異なる CuO_2 面間に過剰酸素イオンが存在する。
 3)キャリアー濃度が $1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 付近に最適な値をもつ。
 4)高い移動度をもつ。
 5)2次元の反強磁性秩序が見られる。
 などが考えられる。これらは、互いに相関しており、そのうちの複数の状態が出現するような電子状態になったときに超伝導が出現すると予想される。

5. 残された問題と将来への展望

1986年の発見以来、莫大な人力および資金が高温超伝導体の研究に注がれ、これまでになかった多くの実験事実および新しい概念がもたらされた。本コアに所属した研究者の多くは1988年4月の本コアの創設以前から超伝導体研究に携わっており、本報告書に記載したように、比較的短期間の内に多大の成果を挙げ、結晶構造解析における中心的な貢献をすることができた。高温超伝導の発現機構の説明は未だ確立されていないが、これまでの成果に基づいてはつきりいえることは、高温超伝導体はこれまでとは異なる、新しいタイプの結晶構造を有する物質であるということである。

一般に、高温超伝導体の結晶構造は数原子層の厚みのブロックがある方向に積み重なってできている。個々のブロックはそれぞれ異なる機能を分担し、全体として、物質としての特性を発現する。より具体的にいえば、電荷調節を受け持つブロック（電荷浴ブロック）および超伝導電流の輸送を担当するブロック（伝導ブロックあるいは伝導シート）が互いに積み重なっている。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では、電荷浴ブロックは3枚の格子面（ $\text{BaO-CuO}_{1-y}\text{-BaO}$ ）から成り、酸素の出入りと連動して、電子を受け入れたり放出したりする役割を果たす。一方、伝導ブロックでは2枚の CuO_2 シートがYを挟んで対面しており、一部の電子は CuO_2 シート上のホール（正孔）の形成に伴い電荷浴ブロックへ移動する。超伝導を担っているのはこのホールである。同様な機構が他の高温超伝導体でも働いている。Bi系高温超伝導体の場合は、電荷浴は2枚の対面する BiO シートおよび2枚の SrO シートから成っている。これを一般的に言えば、高温超伝導酸化物結晶は、「異なる要素機能を持つ、数原子層の厚みのブロックの積み重ねにより構築されており、それらが互いに連係して、物質全体としての超伝導性を発現する結晶」であるといえよう。

このような新しい知見が比較的短期間の内に得られたことの原因の1つとして、キャラクタリゼーション技術における著しい進歩が挙げられる。その中で、構造解析技術としては、特に、高分解能電子顕微鏡法および粉末中性子回折ーリートベルト解析法が挙げられる。当研究所は、これらの解析技術が関連する分野において、以前から世界をリードする立場にあったが、

高温超伝導体の構造解析の研究においても、大きく貢献することができた。特に、本コアに新たに設置された超高分解能超高压電子顕微鏡はこれまでにない多くの成果をもたらした。すなわち、新規高温超伝導体は、不純物を含む場合が多く、また、高压下では微量しか合成できないが、本電子顕微鏡による原子配列の観察によりその基本構造を解明されたものが多い (§2.2)。

一方、粉末中性子回折ーリートベルト解析法は基本的な結晶データを集積する上で重要な役割を演じた。超伝導性は電子構造に依存することはいうまでもないが、電子構造の解明のためには結晶構造の精密化が不可欠であるからである。例えば、§3.1で述べたように、 CuO_2 シート上のCuから見て反対側の陽イオンと頂点酸素との結合も臨界温度 T_c に影響を与える。また、本コアでは高压下での特性測定に特に重点を置いてきた。その成果として、電荷浴ブロックと CuO_2 面との間の電荷の移動に関して貴重な知見を得ることができた。

最近においても、 CO_3^{2-} イオンなどのオキソ酸イオンを含む高温超伝導体の主として高压・高酸素圧下で合成されている。これらにおける電荷浴ブロックは従来のものとは著しく異なっている。また、 $\text{Sr}(\text{Ca})\text{-Cu-O}$ 結晶は、いわゆる“無限層”の構造を有するが、格子欠陥の役割などは不明である。このように、新しい実験データが次々に蓄積されている状況下で、高温超伝導体および周辺化合物の複合構造の成立条件、欠陥構造などを、結晶構造および結晶化学との関連において明らかにするは、今後とも重要である。

高温超伝導体にはintergrowth, 双晶, 変調構造などの興味ある微細構造がしばしば含まれる。これらは臨界電流密度 J_c と密接な関係を有する。1つは、高温超伝導体の特徴であるCarrier濃度が低いことと関連して、粒界・界面でのweak linkの問題である。これに関連して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 結晶における双晶境界の構造解析がなされ、この境界では酸素原子が境界面をつくっていると結論された。他の1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、ピンニングセンターに関する貴重な情報を得ることができた (§2.1.3)。しかし、これらはあくまで室温でのデータである。超伝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・確認することが必要であり、これを実行できる実験装置の開発が強く望まれる。幸い、本研究プロジェクトの第2期では、低温ローレンツ電子顕微鏡の設置が決まっており、これにより新しい知見が得られることと期待される。

粉末中性子回折ーリートベルト解析法においては、

高エネルギー物理学研究所の多目的TOF中性子回折装置用に最適化されたプロファイル関数を決定し、それを組み込むという仕事が新たに必要である。より将来的には、高分解能粉末中性子回折装置を日本原子力研究所改造3号炉に設置し、高温超伝導の構造に関する研究をさらに進展させたい。

6. 研究成果

6.1 発表論文

- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, "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).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, "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**, L372 (1988).
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 堀内 繁雄, 梅園 明弘, "High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in 20K Superconducting Oxide $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1873 (1988).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 室町 英治, 竹川 俊二, 堀内 繁雄, "Twins and Intergrowth Defects in High- T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Examined by High-Resolution Electron Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L827 (1988).
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 野崎 浩司, 梅園 明弘, 室町 英治, 堀内 繁雄, "High-Resolution Electron Microscopy of Intergrowth and Modulated Structure in 110K High- T_c Superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1241 (1988).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, "Geometrical Relations of Various Modulated Structures in Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors and Related Compounds", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2306 (1988).
- 松井 良夫, "電子顕微鏡の現状と将来(超伝導酸化物の研究を中心として)", *電子情報通信学会誌*, **71**, 61 (1988).
- 松井 良夫, 小野 晃, 朝倉 健太郎, "マクロとミクロの組織学/Bi系高温超電導体", *金属*, **58**, 96 (1988).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, 竹川 俊二, 室町 英治, 梅園 明弘, 井部 克彦, "Applications of High-Resolution Electron Microscopy to the Modulated Structures in Bismuth-Based Superconducting Oxides", *JEOL NEWS*, **26E**, 16 (1988).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, 井部 克彦, "High-Resolution Electron Microscopy of Modulated Structure in Bi-Sr-Ca-Cu-O High- T_c Superconductor", *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93*, 1988, p. 231.
- 松井 良夫, "高温超伝導酸化物の面欠陥と転位の高分解能電子顕微鏡観察", *セラミックス*, **23**, 226 (1988).
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 野崎 浩司, 梅園 明弘, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Long-Period Structures of Various Phases in a Bi-Sr-Cu-O system", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L602 (1989).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, 澤 博, 小原 和彦, 秋光 純, "Planar Defects in the New Superconducting Oxide $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ Observed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1555 (1989).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, "Profile-Imaging of Wavy Cleavage Surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ by High-Resolution Transmission Electron Microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L946 (1989).
- 松井 良夫, 岸尾 光二, 富岡 泰秀, 長谷川 哲也, 池田 省三, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Commensurate Modulation in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1991 (1989).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 福富 勝夫, 竹川 俊二, 室町 英治, 堀内 繁雄, "ビスマス系超伝導酸化物の電子線照射による表面生成物の高分解能電子顕微鏡観察", *表面技術*, **40**, 74 (1989).
- 松井 良夫, "酸化物超伝導体の欠陥構造と界面構造", *表面*, **27**, 51 (1989).
- 松井 良夫, "ビスマス系高温超伝導酸化物の変調構造

- の高分解能電子顕微鏡観察”, 日本結晶学会誌, **31**, 8 (1989).
- 松井 良夫, 前田 弘, 田中 吉秋, 堀内 繁雄, “Profile-Imaging of Wavy Cleavage Surface of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor by High-Resolution Transmission Electron Microscopy”, Proc. 2nd Workshop on High-Temperature Superconducting Electron Devices, p. 341, (1989).
- 松井 良夫, “高温超伝導材料の酸素欠損の観察(4)”, 電子顕微鏡, **24**, 145 (1989).
- 松井 良夫, “ビスマス系超伝導酸化物の変調構造の高分解能電子顕微鏡観察”, Hitachi Scientific Instrument News, **32**, 5 (1989).
- 松井 良夫, “高分解能電子顕微鏡法”, 表面科学, **10**, 719 (1989).
- 松井 良夫, “ニューセラミックスの機能と微細組織”, 日本結晶学会誌, **31**, 56 (1989).
- 松井 良夫, 前田 京剛, 内野倉 國光, 竹川 俊二, “Transmission Electron Microscopy of Modulated Structures in Pb-Doped BSCO Superconductors, $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_y$ ($x=0$ to 0.3)”, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L273 (1990).
- 松井 良夫, 李 旭, 小野 晃, 堀内 繁雄, 鶴田 忠正, “HRTEM Study of Crystal Structures and Microstructures of High- T_c Superconductors $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0$ to 1.2)”, Electron Microscopy 1990, (Eds. L.D. Peachey & D.B. Williams), San Francisco Press (San Francisco), Vol. 4 (Materials Science), 1990, p. 34.
- 松井 良夫, 小野 晃, 正田 薫, 堀内 繁雄, “HRTEM Study of Modulated Structures in Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_2\text{O}_y$ and Non-Superconducting $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{FeO}_y$ ”, Electron Microscopy 1990, (Eds. L.D. Peachey & D.B. Williams), San Francisco Press (San Francisco), Vol. 4 (Materials Science), 1990, p. 58.
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 堀内 繁雄, 正田 薫, 梅園 明弘, 中村 幸子, 鶴田 忠正, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Modulated Structures and Defects in Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors Prepared by Various Procedures”, J. Electron Microsc. **39**, 223 (1990).
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 岸尾 光二, 梅園 明弘, 中村 幸子, 鶴田 忠正, 井部 克彦, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Superconducting and Non-Superconducting Phases in a Bi-Sr-Cu-O System”, Mater. Trans. JIM, **31**, 595 (1990).
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 堀内 繁雄, 正田 薫, 中村 幸子, 鶴田 忠正, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Modulated Structures and Defects in Bismuth-Based High- T_c Superconductors and Related Materials”, Hitachi Instrument News, 18th Electron Microscopy Edition, 1990, p. 3.
- 松井 良夫, 竹川 俊二, 堀内 繁雄, “ビスマス系超伝導酸化物のへきかい表面構造の高分解能電顕プロフィール観察”, 表面科学, **11**, 365 (1990).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, “High-Resolution Transmission Electron Microscope Study of Modulated Structures in Bismuth-Based Superconductors”, *Studies of High-Temperature Superconductors*, (Eds. A. Narlikar), Nova Science Publishers (New York), Vol. 5, 1990, p. 243.
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, 坂東 義雄, 北見 喜三, 横山 政人, 末原 茂, 松井 功, 勝田 禎治, “Some Results Obtained by a Newly constructed Ultra-High-Resolution 1300kV Electron Microscope”, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L64, (1991).
- 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, 藤原 直仁, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Initial Stage of Radiation Damage of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Induced by 1MV Electron Beam”, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1375 (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 $\text{YBCO}/(124)$ High- T_c Superconductors $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0$ to 0.1)”, J. Electron Microsc. **40**, 221 (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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Doped with Ca”, Physica C, **185-189**, 533 (1991).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, 坂東 義雄, 北見 喜三, 横山 政人, 末原 茂, 松井 功, 勝田 禎治, “Ultra-High-Resolution HVEM (H-1500) Newly

- Constructed at NIRIM, 1 Instrumentation”, *Ultramicroscopy*, **39**, 8 (1991).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 児玉 泰治, 山田 裕, 松本 武彦, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_4\text{O}_y$ ”, *Physica C*, **185-189**, 535 (1991).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 児玉 泰治, 山田 裕, 松本 武彦, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Effects Cobalt Substitution on the Stability and Perfection of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ Superconductors”, *Physica C*, **183**, 197 (1991).
- 松井 良夫, “酸化物超伝導体の高分解能電子顕微鏡による評価”, 薄膜材料の測定評価 (技術情報協会), 1991, p. 216.
- 松井 良夫, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Crystal Structures, Defects, Surface and Interfaces in Bismuth-Based Superconductors”, *Superconducting Materials and Magnets*, IAEA (Vienna), 1991, p. 115.
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, 板東 義雄, 北見 喜三, 横山 政人, 末原 茂, 松井 功, 勝田 禎治, “超高分解能1300kV電子顕微鏡の開発とその応用”, *表面科学*, **12**, 157 (1991).
- 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, “High-Resolution Transmission Electron Microscope Study of Electron-Beam Induced Damage in Some Oxide Superconductors”, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 235*, 1992, p. 635.
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 児玉 泰治, 山田 裕, 松本 武彦, “Effects of Fe and Ni Substitutions on the 1-2-4 Structure of YBCO Superconductors Studied by High-Resolution Transmission Electron Microscope”, *Physica C*, **191**, 32 (1992).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 正田 薫, 室町 英治, 堀内 繁雄, “Modulated Structures of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ Examined by High-Resolution Transmission Electron Microscopy”, *Physica C*, **196**, 34 (1992).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 正田 薫, 室町 英治, 堀内 繁雄, “変調構造を有するビスマス系複合酸化物の表面構造の高分解能電顕観察”, *表面科学*, **13**, 257, (1992).
- 秋光 純, 上原 政智, 中田 寿穂, 富本 晃吉, 宮崎 渉, 山根 久典, 木下 恭一, 松井 良夫, “Superconductivity in the New Compound $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_{0.95}\text{Sr}_{2.05}\text{Cu}_{2.4}(\text{CO}_3)_{0.6}\text{O}_y$ ”, *Physica C*, **201**, 320 (1992).
- 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, 堀内 繁雄, “Applications of High-Resolution and High-Voltage Electron Microscopy to High-Tc Superconductors”, *Electron Microscopy 1992*, vol. 2 (Material Science), 1992, p. 11.
- 松井 良夫, “透過型電子顕微鏡の“夢” 1 Å分解能の実現, 酸化物超伝導体軽元素の直接観察”, *化学*, **47**, 492 (1992).
- 松井 良夫, 堀内 繁雄, “超高分解能電子顕微鏡の性能と成果 (II)”, *電子顕微鏡*, **27**, 181 (1992).
- 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, “鉄, コバルトを含む2201型ビスマス複合酸化物の変調構造 (高分解能電顕観察)”, *日本結晶学会誌*, **34**, 316 (1992).
- 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, “酸化物超伝導体の構造崩壊過程を高分解能電顕で観る”, *表面科学*, **13**, 436 (1992).
- 松井 良夫, “Mac Tempas, マッキントッシュ用高分解能電顕像シミュレーションプログラム”, *日本結晶学会誌*, **34**, 260 (1992).
- 松井 良夫, “機能性ファインセラミックスの微細構造解析手法”, *ファインセラミックス評価手法調査研究報告書*, 1992, p. 21.
- 松井 良夫, 尾川 雅人, 上原 政智, 中田 寿穂, 秋光 純, “Incommensurate and Commensurate Superstructures in the Oxycarbonate Superconductor $\text{TlBa}_{4-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\text{O}_y$ ($x=2$)”, *Physica C*, **217**, 287 (1993).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 長谷川 隆代, 小泉 勉, “Effects of Fe-Doping on the Modulated Structures of Bi-Sr-Cu-O Superconductors”, *Physica C*, **208**, 51 (1993).
- 上原 政智, 中田 寿穂, 秋光 純, 田 透, 小林 環, 松井 良夫, “Superconductivities in the (Bi, Pb)-Oxycarbonate System”, *Physica C*, **213**, 51 (1993).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, “High-Resolution Electron Microscopy on the Structure of Triple-Layer Defect Observed in Ca-Doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ”, *Condensed Matter and Materials Communications*, vol. 1, 1993, p. 41.
- 松井 良夫, “セラミックス (TEM)”, *電子顕微鏡の上手な使い方講座(IV)*, 日本電子顕微鏡学会電顕サ

- マースクール実行委員会編, 1993, p. 153.
- 松井 良夫, 秋光 純, “炭酸塩型超電導体の高分解能電顕観察”, NSMF NEWS, **39**, 6 (1993).
- 松井 良夫, “高性能電子顕微鏡で何ができますか?”, ナノテクノロジー最先端, エレクトロニクス編集部編 (オーム社), 1993, p. 192.
- 秋光 純, 中田 寿穂, 上原 政智, 松井 良夫, “New Copper Oxycarbonate Superconductors”, Proc. ICMAS-93, 1993, p. 21.
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, “元素置換を施した124型イットリウム系酸化物超伝導体の結晶構造”, 日本結晶学会誌, **35**, 270 (1993).
- 松井 良夫, 川嶋 哲也, 室町 英治, “Ordering of Carbonate Groups in Ba-Ca-Cu-C-O Superconductors Examined by High-Resolution Electron Microscopy”, Electron Microscopy 1994, vol. 2 B, 1994, p. 953.
- 上原 政智, 佐保田 周治, 中田 寿穂, 秋光 純, 松井 良夫, “New Hg-Based Oxycarbonate Superconductor $\text{HgBa}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}(\text{CO}_3)$ ”, Physica C, **222**, 27 (1994).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 長谷川 隆代, 小泉 勉, 竹川 俊二, “Crystal Structure and Effects of Fe-Doping of a Non-Superconducting Phase (B-Phase) in Bi-Sr-Cu-O System”, Physica C, **222**, 184 (1994).
- 磯部 雅明, 松井 良夫, 室町 英治, “High-Pressure Synthesis of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{7+\delta}$ ($0 < x < 1.0$)”, Physica C **222**, 310 (1994).
- 川嶋 哲也, 松井 良夫, 室町 英治, “New Oxycarbonate Superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+5}$ ($n=2, 3$) Prepared at High Pressure”, Physica C, **224**, 69 (1994).
- 川嶋 哲也, 松井 良夫, 室町 英治, “A New Series of Oxycarbonate Superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$ ($n=4, 5$) Prepared at High Pressure”, Physica C, **227**, 95 (1994).
- 上原 政智, 魚嶋 稔, 石山 聡, 中田 寿穂, 秋光 純, 松井 良夫, 有馬 孝尚, 十倉 好紀, 毛利 信男, “A New Homologous Series of Oxycarbonate Superconductors $\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{n-1}\text{Cu}_n(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{BO}_3)_x\text{O}_y$ ($n=1, 2 \& 3$)”, Physica C, **229**, 310 (1994).
- 松井 良夫, 川嶋 哲也, 室町 英治, “High-Resolution Electron Microscope Analysis of New Type of Superconductors in a Ba-Ca-Cu-C-O Oxycarbonate System”, Physica C, **235-240**, 166 (1994).
- 柳澤 佳寿美, 松井 良夫, 泉 富士夫, 宮武 孝之, 林 征二, 児玉 泰治, 山田 裕, 松本 武彦, “Effects of Metal Substitutions on the Crystal Structures of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ”, Physica C, **235-240**, 829 (1994).
- 室町 英治, 川嶋 哲也, 磯部 雅明, 松井 良夫, “High-Pressure and High-Oxygen-Pressure Synthesis of Oxide Superconductors”, Physica C, **235-240**, 987 (1994).
- 松井 良夫, 秋光 純, “Crystal Structures of Carbonated Oxide Superconductors Examined by High-Resolution Electron Microscopy”, Proc. 6th US-Japan Workshop on High-Tc Superconductivity, Eds. K. Salama, C.W. Chu & W.K. Chu, World Scientific, 1994, p. 187.
- 松井 良夫, 柳澤 佳寿美, “High-Resolution Transmission Electron Microscope Studies of Planar Defects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductors Doped with Ca, Co, Fe and Ni”, Studies of High-Temperature Superconductors, Eds. A. Narlikar, Nova Science Publishers, Vol. 11, 1994, P. 437.
- 川嶋 哲也, 室町 英治, 松井 良夫, “A New Oxycarbonate Superconductor $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ (Tc=91K) Prepared at High Pressure”, Physica C, **233**, 143 (1994).
- 松井 良夫, “高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) による材料評価”, 材料科学, **31**, 226 (1994).
- 松井 良夫, 秋光 純, “Direct Observations of Arrangements of Carbonate Groups in Oxycarbonate Superconductors by High-Resolution Electron Microscopy”, Microscopy Research and Technique, **30**, 155 (1995).
- 守友 浩, 富岡 泰秀, 十倉 好紀, 松井 良夫, “Magnetic and electric properties in hole-doped manganese oxides with layered structures: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ”, Phys. Rev. **B51**, 3297 (1995).
- 松井 良夫, 川嶋 哲也, 室町 英治, 泉 富士夫, フリオ ラミレズ, “High-Resolution Transmission Electron Microscopy of New Superconductors”, Advanced Materials 95 (Proc. 2nd ISAM, Tsukuba, Japan), 1995, p. 69.
- フリオ ラミレズ, 松井 良夫, 室町 英治, 磯部 雅明, “Microstructural characterization of GaSr_2

- Ca₂Cu₃O_{9+d}' N=3 member of the homologous series of superconductors GaSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}", *Physica C*, **251**, 279 (1995).
- 板東 義雄, 木島 剛, 北見 喜三, 田中 順三, 泉 富士夫, 横山 政人, "Structure and composition analysis of high-Tc superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O oxide by high resolution analytical electron microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L358 (1988).
- 堀内 繁雄, 泉 富士夫, 三橋 武文, 内田 健治, 下村 正, 小笠原 一正, "Structural studies of β -Bi₂O₃ stabilized by the addition of PbF₂", *J. Solid State Chem.* **74**, 247 (1988).
- 堀内 繁雄, 前田 弘, 田中 吉秋, 松井 良夫, "Structure analysis of the Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_{8.2} superconducting crystal based on the computer simulation of HRTEM images", **27**, L1172 (1988).
- 堀内 繁雄, "Fine structures in inorganic materials examined by high-resolution transmission electron microscopy", in "Fine Ceramics" Ed. by S. Saito, Elsevier Pub. Co. (Ohmsha Ltd.), 1989, p. 93.
- 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.
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 岩槻 正志, 原田 嘉晏, 松井 良夫, "Low-temperature electron microscopy of a Bi₂(Sr,Ca)₃Cu₂O_x superconductor", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L386 (1989).
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 堤 正幸, 小須田 幸助, 野崎 浩司, "Crystal Growth of the high-Tc superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system", *ISIJ International* **29**, L621 (1989).
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 野崎 浩司, 小野田 義人, 松井 良夫, "Tc=113K Bi-based superconductor prepared by doping fluorine", *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L621 (1989).
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 松井 良夫, "Effect of fluorine doping on the synthesis of high-Tc Bi-based superconductors", *J. Cer. Soc. Jpn.* **97**, 992 (1989).
- 澤 博, 小原 健, 秋光 純, 松井 良夫, 堀内 繁雄, "A new family of superconducting copper oxides: (Ln_{1-x}Ce_x)₂ (Ba_{1-y}Ln_y)₂Cu₃O_{10-z} (Ln: Nd, Sm, Eu)", *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2252 (1989).
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 呉 暁京, 太田 正恒, 松井 良夫, "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" *MSMF 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.
- 堀内 繁雄, 堤 正幸, 小野田 義人, 正田 薫, "High-Tc Bi-based superconductive oxides obtained by doping fluorines", *Solid State Ionics*, **40/41**, 832 (1990).
- 正田 薫, 堤 正幸, 松井 良夫, 堀内 繁雄, "Preparation and crystal structure of Bi-based layered oxides including Fe", *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L287 (1990).
- 堀内 繁雄, 正田 薫, 呉 暁京, 野崎 浩司, 堤 正幸, "Phase transition in Bi-based superconductive oxides examined by HRTEM", *Physica C* **168**, 205 (1990).
- 堀内 繁雄, 末原 茂, "A simple method to disperse crystal fragments on a microgrid", *J. Electron Microsc.* **39**, 432 (1990).
- 呉 暁京, 正田 薫, 堀内 繁雄, "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, “超伝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高温超伝導シンポジウムに出席して” セラミックス, **25**, 958 (1990).
- 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, “酸素原子の直接観察に成功” クオーク, **10**, 28 (1990).
- 呉 暁京, 池野 義光, 柿本 健, 堀内 繁雄, “Microstructures of Ag-theated Y-Ba-Cu-O superconducting tapes”, Physica C, **174**, 423 (1991).
- 呉 暁京, 堀内 繁雄, “Diffraction streaks due to phase disorder in one-dimensional displasive modulation”, Acta Cryst. **A47**, 11 (1991).
- 呉 暁京, 藤木 良規, 石亀 希男, 堀内 繁雄, “Modulation mechanism and disorder structure in Hollandite-type crystals”, Acta Cryst. **A47**, 405 (1991).
- 呉 暁京, 室町 英治, 末原 茂, 堀内 繁雄, “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).
- 呉 暁京, 堀内 繁雄, L. Ben-dor and H. Diab. “HRTEM characterization of high-Tc Bi (Pb)-based superconductors”, Physica C **185-189**, 621 (1991).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, 北見 喜三, 横山 政人, 末原 茂, 呉 暁京, 松井 功, 勝田 禎治, “Ultra-high-resolution HVEM (H-1500) newly constructed at NIRIM II. Application to materials” Ultramicrosc. **39**, 231 (1991).
- S. Y. Lee, 末原 茂, 堀内 繁雄, “Effect of fluorine doping on Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor”, Physica C **185-189**, 477 (1991).
- 堀内 繁雄, “透過型電顕における分解能と測定法” ぶんせき, 1991, No.2, p.151.
- 堀内 繁雄, “透過型電子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—ビスマス系超伝導体の変調構造” 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, p.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, “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).
- 呉 暁京, 堀内 繁雄, 泉 光一, 菊田 惺志, “TEM observation of piled structure of Si/Ga/Si with Ga monolayer”, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L119 (1992).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, “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).
- 呉 暁京, 堀内 繁雄, 塩飽 秀啓, 兵藤 健, 安藤 正海, “Transmission electron microscopy cross-sectional observation on mechanically and chemically lapped Si (111) surfaces”, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L803 (1992).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, “Development of ultra-high-resolution HVEM for materials science”, Hitachi Instrument News **23**, 3 (1992).
- 呉 暁京, 堀内 繁雄, L. Ben-Dor and H. Diab, “Structure evolution in high-Tc Bi-based superconductors with Pb doping revealed by electron microscopy”, J. Solid State Chem. **97**, 82 (1992).
- 李 寿永, 小須田 幸助, 堤 正幸, 三橋 武文, 野崎 浩司, 堀内 繁雄, 北口 均, 戸叶 一正, “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, 岡井 敏, “Direct observation of oxygen atoms in a tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ high-Tc superconductor by means of ultra-high-resolution high voltage electron microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L59 (1992).
- 堀内 繁雄, “Distribution of oxygen atoms in a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$ superconductor visualized by ultra-high-resolution electron microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1335 (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, P.5.
- 堀内 繁雄, “超高分解能電子顕微鏡によるY系高温超電導体の酸素原子の直接観察” NSMF NEWS, 31, 28 (1992).
- 堀内 繁雄, “電子顕微鏡—最先端の世界” TECHNO NEWS TSUKUBA No.18, 1992, p.2.
- 堀内 繁雄, “〈総論〉最近の顕微法と物質開発” 金属, 1992年8月号, p. 2.
- 堀内 繁雄, “Fundamentals of high-resolution transmission electron microscopy”, North-Holland, Amsterdam, 1994.
- 堀内 繁雄, “Arrangements of oxygen atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superconductors visualized by ultra-high-resolution electron microscopy”, Mat. Chem. Phys. 35, 139 (1993).
- 堀内 繁雄, “Visualization of oxygen atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ high-Tc superconductors by ultra-high-resolution electron microscopy”, J. Electron Microsc. 42, 166 (1993).
- 小野 晃, 堀内 繁雄, “Synthesis of a new superconductor ($\text{Cu}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$) $\text{Sr}_2\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_z$ under high oxygen pressures”, Physica C 216, 165 (1993).
- 堀内 繁雄, 小野 晃, “Structure of a twin boundary in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ”, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L304 (1994).
- 堀内 繁雄, 小野 晃, “Direct observation of oxygen atoms at/near a twin boundary in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ”, ICEM 13-Paris, July, 1994, p.937.
- 小野 晃, 堀内 繁雄, “High-pressure synthesis and electron microscopic study of 1212 lead cuprates (Pb,Cu) $\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ”, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1839 (1994).
- 堀内 繁雄, 松井 良夫, “Development of high-resolution, high-voltage electron microscope and its application to oxide superconductors”, Proc. NIRIM Int. Symp. Adv. Mat. '94, Tsukuba, March 1994, p.58.
- 小野 晃, 堀内 繁雄, 堤 正幸, “High-pressure synthesis of bismuth oxycarbonate $\text{Bi}_2(\text{Bi,Sr,Ca})_6\text{Ca}(\text{Cu,C})_4\text{C}_2\text{O}_z$ ”, Physica C 226, 360 (1994).
- C. Beeli, 堀内 繁雄, “The structure and its reconstruction in the decagonal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ quasicrystal”, Phil. Mag. B 70, 215 (1994).
- 堀内 繁雄, 小野 晃, “Twin boundary structures of a superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ crystal”, Interface Sci. 2, 239 (1994).
- 竹田 精治, 堀内 繁雄, “Electron-diffraction channeling effect on defect formation in Si with $\langle 110 \rangle$ zone-axis incidence”, Ultramicrosc. 56, 144 (1994).
- 堀内 繁雄, “高温超電導体YBCOの酸素原子の直接観察” 熱処理, 34, 1 (1994).
- 永野 俊雄, 牛木 辰男, 堀内 繁雄, “電子顕微鏡でわかったこと” 講談社ブルーバックス, 1994年.
- 石塚 和夫, 遠藤 久満, 桑野 範之, 進藤 大輔, 田中 信男, 堀内 繁雄, “高分解能電子顕微鏡像の計算機シミュレーションの標準化” 電子顕微鏡, 29, 141 (1994).
- 堀内 繁雄, 平坂 雅男, 堤 正幸, 小須田 幸助, M.Y. Szerer and L. Ben-dor, “Microstructures in high-Tc Bi (Pb)-family 2212 superconductors as revealed by electron microscopy”, Microsc. Res. Tech. 30, 258 (1995).
- 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).
- 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*, **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, "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).
- 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, "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, "超伝導酸化物の結晶化学", *化学工業*, **41**, 216 (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, "高压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).
- 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", *Adv. Superconduct. II*, Proc. 2nd Int. Symp. Superconduct. Springer, p. 95 (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).
- 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).
- 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, 講談社サイエントフィク, 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 $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ", 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 $Ba_2YCu_4O_8$ ", 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 $(Ba_{0.85}Nd_{0.15})_2NdCu_3O_{6+z}$ ", KENS Report-VIII, p. 63 (1991).
- 浅野 肇, 泉 富士夫, 室町 英治, 中井 祐輔, "Structure Refinement of $La_{1.9}Ca_{1.1}Cu_2O_6$ ", 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 $YBaSrCu_3O_{7-y}$ ", 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 $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-y}$ ", 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 $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ ", Supercond. Sci. Technol. **4**, S82 (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 $La_4Ba_2Cu_2O_{10}$ and Related Compounds", Supercond. Sci. Tec. **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 $La_{1.8}Ba_{1.2}CuO_5$ ", 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 $YBa_2Cu_4O_8$ 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 $La_2CuO_{4+\delta}$ ", Adv. Supercond. 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 $La_{4-x}Ba_{2+x}Cu_2O_{10}$ ", Adv. Supercond. 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: $(Pb,Cu)Sr_2(Ho,Ce)_3Cu_2O_{11+z}$ ", 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).
- 木下 恭一, 泉 富士夫, 山田 智秋, 浅野 肇, "Neutron Diffraction Study of Superconducting $La_{1.82}Ca_{1.18}Cu_2O_6$ " 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-MO₂-Unit Fluorite Block: $(Ho_{2/3}Ce_{1/3})_2(La_{1/3}Ba_{1/3}Sr_{1/3})_2Cu_3O_{8+z}$ ", 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 Nonstoichiometry and Metal Substitution in $TlSr_2CaCu_2$

- 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 Tl₂Ba₂CuO_{6+z}: 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 La_{2-x}Ca_{1+x}Cu₂O₆”, *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 YBa₂Cu₄O₈”, *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 (Ho,Ce)₂(Sr,Ba,La)₂Cu₃O_{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 Tl₂Ba₂CuO_{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 La_{1.82}Ca_{1.18}Cu₂O_{6±δ}”, *Phys. Rev. B*, **45**, 5558 (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 La₄Ba₂Cu₂O₁₀ Ferromagnet”, *Phys. Chem. Oxide Superconduc.*, Proc. 2nd ISSP Int. Symp. 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 (Pb,Cu) (Sr,Nd)₂ (Ho,Ce)₂ Cu₂O_{9-δ}”, *Physica C*, **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 Tl₂Ba₂CuO_{6+z}”, *Physica C*, **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 Superconducting Copper Oxide Carbonate (Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu_{1+y}O_{2+2y+z}(CO₃)_{1-y}: Defects in Charge Reservoirs and Superconductivity”, *Physica C*, **196**, 227 (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).
- 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”, *Adv. Superconduc. IV, Proc. 4th Int. Symp. Superconduc. (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 Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_{6+y}”, *Physica C*, **201**, 137 (1992).
- 泉 富士夫, “超伝導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, “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.
- 泉 富士夫, “Rietveld Analysis Programs RIETAN and PREMOS and Special Applications”, *The Rietveld Method*, ed by R.A. Young, Oxford University Press, Oxford, Chap. 13 (1993).
- 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, “Crystal Structure of the Ferromagnetic Copper Oxide La_{1.8}Ba_{1.2}CuO₅”, *KENS Report-IX*, p. 37 (1993).
- 早川 博, 秋葉 悦男, 小野 修一郎, 伊原 英雄, 泉 富士夫, 浅野 肇, “Crystal Structures of Cu₆O₈InCl and Cu₆O₈Cu₂Cl”, *KENS Report-IX*, p. 37 (1993).
- 木下 恭一, 泉 富士夫, 山田 智秋, 浅野 肇,

- “Structure Refinements of Superconducting $\text{La}_{1.82}\text{Ca}_{1.18}\text{Cu}_2\text{O}_{6\pm\delta}$ ”, KENS Report-IX, p. 39 (1993).
- 泉 富士夫, 木下 恭一, 松井 良夫, “Mechanism of Hole Doping in the Superconducting Copper Oxide Carbonate $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ ”, KENS Report-IX, p. 42 (1993).
- 鬼頭 聖, 秋光 純, 泉 富士夫, 神山 崇, 浅野 肇, “Structure Refinements of Orthorhombic $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_4$ ($x=0.05$)”, KENS Report-IX, p. 48 (1993).
- 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 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ”, KENS Report-IX, p. 51 (1993).
- 早川 博, 秋葉 悦男, 小野 修一郎, 伊原 英雄, 泉 富士夫, 浅野 肇, “粉末中性子回析による $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{InCl}$ と $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{Cu}_2\text{Cl}$ の結晶構造の精密化”, J. Ceram. Soc. Jpn. **101**, 745 (1993).
- 高橋 博樹, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, Shiyong Pei, 泉 富士夫, 島川 祐一, 久保 佳実, 真子 隆志, “Neutron Diffraction Study of $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$ under High Pressure”, Proc. 5th Int. Conf. High Pres. Semiconduc. Phys. (Kyoto, 1992), Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-1, 303 (1993).
- 前田 裕宣, 藤本 保, 柏野 節夫, 久保園 芳博, 江村 修一, 村田 隆紀, 泉 富士夫, 山田 裕, 松本 武彦, 児玉 泰治, “Local Structure of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Determined by XAFS”, Proc. 7th Int. Conf. X-Ray Absorp. Fine Struct. (Kobe, 1992), Jpn. J. Appl. Phys. **32**, Suppl. 32-2, 587 (1993).
- 山田 裕, 松本 武彦, 泉 富士夫, 山田 修義, 児玉 泰治, 水谷 宇一郎, 森井 幸生, 船橋 達, “Pressure Effects on T_c of $\text{Y}_2\text{Ba}_4(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{O}_{15}$ ”, Adv. Superconduc. V, ed by Y. Bando and H. Yamauchi, Proc. 5th Int. Symp. on Superconduc. (ISS '92), Springer, Tokyo, p. 319 (1993).
- 泉 富士夫, “この人にきく —— 泉 富士夫氏”, セラミックス, **28**, 952 (1993).
- 山本 文子, 泉 富士夫, 奥 健夫, 庄野 安彦, “Disordering of Pb and Cu Arrangements in the Block Layers of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{PbBaSrYCu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ”, Physica C, **215**, 243 (1993).
- 室町 英治, 泉 富士夫, 神山 崇, “Oxygen Deficiency and Structural Phase Transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ ”, Physica C, **215**, 329 (1993).
- H. Shaked, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, 木下 恭一, 泉 富士夫, 神山 崇, “Defect Structure and Superconducting Properties of $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_x\text{Ca}_{1.2-x}\text{Cu}_2\text{O}_{6-\delta}$ ”, Phys. Rev. B, **48**, 12941 (1993).
- 泉 富士夫, “Neutron-Powder-Diffraction Studies of Crystal and Defect Structures for High- T_c Superconductors”, Acta Crystallogr. Sect. A, **49**, S-288 (1993).
- 鬼頭 聖, 秋光 純, 泉 富士夫, 神山 崇, 浅野 肇, “Structure Refinement of Orthorhombic $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_4$ ($x=0.05$)”, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 695 (1994).
- 大嶋 江利子, 菊地 昌枝, 泉 富士夫, 平賀 賢二, 奥 健夫, 中島 理, 大西 直之, 森井 幸生, 船橋 達, 庄野 安彦, “Structure Analysis of Oxygen-Deficient $\text{TlSr}_2\text{CuO}_y$ by Neutron Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy”, Physica C, **221**, 261 (1994).
- 泉 富士夫, “TOF Neutron Powder Diffraction Studies of Crystal and Defect Structures for High- T_c Superconductors”, Time-of-Flight Diffraction at Pulsed Neutron Sources (ed by J.D. Jorgensen and A.J. Schultz) Trans. Am. Crystallogr. Assoc. **29**, 11 (1993).
- 大嶋 江利子, 菊地 昌枝, 泉 富士夫, 平賀 賢二, 奥 健夫, 中島 理, 大西 直之, 森井 幸生, 船橋 達, 庄野 安彦, “Structure Analysis of Oxygen-Deficient $\text{TlSr}_2\text{CuO}_y$ by Neutron Diffraction and High-Resolution Electron Microscopy”, JAERI NSL Report, April 1992—July 1993, Jpn. Atom. Energy Res. Inst. p. 28 (1994).
- 泉 富士夫, “リートベルト解析雑録”, マック・サイエンス技報, **7**, No. 1, 15 (1994).
- 神山 崇, 泉 富士夫, 高橋 博樹, J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, R.L. Hitterman, D.G. Hinks, H. Shaked, T.O. Mason, M. Seabaugh, “Pressure-Induced Structural Changes in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x=0$ and 0.165)”, Physica C, **229**, 377 (1994).
- 泉 富士夫, “グルノーブル見聞録 — M^2S -HTSC-IV と ILL”, セラミックス, **29**, 932 (1994).

- 石垣 徹, 山本 文子, 泉 富士夫, 神山 崇, 浅野 肇, 庄野 安彦, “Structural Changes of $\text{PbBaSr}(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_{7+z}$ on Oxygen Introduction into Block Layers”, *Physica C*, **231**, 357 (1994).
- 島川 祐一, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, H. Shaked, R.L. Hitterman, 泉 富士夫, 川嶋 哲也, 室町 英治, 神山 崇, “Crystal Structure of $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$ ($T_c=117\text{ K}$) by Neutron Powder Diffraction Analysis”, *Phys. Rev. B*, **50**, 16008 (1994).
- 泉 富士夫, 金 容日, 室町 英治, 神山 崇, “Neutron Powder Diffraction Study of Phase Separation in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ Oxidized in KMnO_4 Solutions”, *Physica C*, **235-240**, 841 (1994).
- 泉 富士夫, 室町 英治, “Crystal Structures and Phase Equilibria”, *High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering: New Concepts and Technology* (ed by D. Shi) Pergamon, Oxford, Chap. 3 (1995).
- 泉 富士夫, “新たな視点からみた高温超伝導体の結晶構造”, *NSMF NEWS*, No. 49, 1 (1995).
- 金 容日, 泉 富士夫, 神山 崇, 武田 保雄, 広井 善二, 高野 幹夫, A. Goldstone, E. Ong, “Structural Study of $\text{La}_{1.93}\text{Bi}_{0.07}\text{CuO}_{4+\delta}$ by Neutron Powder Diffraction”, *Synth. Met.* **71**, 1629 (1995).
- 菊地 真美, 泉 富士夫, 菊地 昌枝, 大嶋 江利子, 森井 幸生, 下条 豊, 庄野 安彦, “Structural Properties of the Copper Oxide Carbonate $\text{Ba}_4\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}\text{CO}_3$ ”, *Physica C*, **247**, 183 (1995).
- 大山 孝, 大橋 直樹, 福長 脩, 井川 博行, 泉 富士夫, 田中 順三, “Structural and Electrical Changes in $\text{Ln}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La, Pr}$) Systems”, *Physica C*, **249**, 293 (1995).
- 泉 富士夫, “The Rietveld Method and Its Applications to Synchrotron X-Ray Powder Data”, *Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis*, ed by Y. Gohshi and H. Saisho, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 印刷中.
- 神山 崇, 及川 健一, 土屋 尚久, 大沢 真人, 浅野 肇, 渡辺 昇, 古坂 道弘, 佐藤 節男, 藤川 勲, 石垣 徹, 泉 富士夫, “A New TOF Powder Diffractometer with Arrays of One-Dimensional PSD's”, *Physica B*, **213 & 214**, 875 (1995).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato, “Thermogravimetric and High-Temperature X-Ray Studies on the Orthombic-to-Tetragonal Transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L665 (1987).
- K. Yukino, T. Sato, S. Ooba, F.P. Okamura and A. Okamura, “Studies on the Thermal Behavior of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by X-Ray powder Diffraction Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L867 (1987).
- K. Yukino, F.P. Okamura, H. Nozaki, Y. Kobayashi and Y. Yamada, “A Novel Scanning X-Ray Diffracto-Microscope/X-Ray Powder Diffractometer”, *Advances in X-Ray Analysis*, **35**, 1275 (1992).
- 宇野 良清, 小沢 春雄, 雪野 健, “粉末回析法における積分強度について”, *日本結晶学会誌*, **34**, 118 (1992).
- S. Sueno, H. Komatsu and K. Yukino, “Characterization of Thin Plate Bi-Based Superconductors by EPMA and scanning X-Ray Diffracto-Microscope”, *Chemical Designing and Processing of High T_c Superconductors Report of Science Research on Priority Area*, Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 133 (1993).
- K. Yukino, F.P. Okamura and Takahashi, “Investigation of the Orientational Distribution of Constituent Crystallites in a Thick Film of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ”, *XVI Cong. Gen. Assemb. IUCr, Beijing*, 325 (1993).
- 雪野 健, “集束X線を用いた走査型X線回析顕微鏡/粉末X線回析計”, *日本結晶学会誌*, **35**, 21 (1993).
- 雪野 健, 大庭 茂樹, 和田 壽璋, “多結晶体中の結晶粒子の方位分布観察—集束X線を用いた走査型X線回析顕微鏡/粉末X線回析計—”, *Rigaku-Denki J.* **25**, 8 (1994).
- J. Hatano, T. Mukaigawa, H. Uehara, A. Gruverman, K. Takahashi and K. Yukino, “Crystallizing Process of Amorphous Thick Films Ferroelectric Lead Germanate Family”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5521 (1994).
- F.P. Okamura, S. Sueno and I. Nakai, “Structure and Stability of High T_c Superconductors”, *Proc. Spec. Symp. Adv. Mater. Tokyo*, 1988, p. 77.

- F.P. Okamura, K. Yukino, K. Yamamoto, T. Hori, S. Yoshimachi, R. Yokoyama, H. Kawasaki, K. Tsukamoto and H. Izawa, "A Single Crystal Diffractometer on An Open Tube X-Ray Generator with Maximum Tube Voltage 200KV", Program and Abstracts of AsCA'92, Shingapore, 16C-2 (1992).
- F.P. Okamura, K. Yukino, K. Yamamoto, K. Hoshikawa, T. Hori, S. Yoshimachi, R. Yokoyama, H. Kawasaki, K. Tsukamoto and H. Izawa, "A Novel Experimental System for High Resolution Analysis of Electron Distribution in Crystals", Acta Cryst. A **49**, C375 (1993).
- F.P. Okamura, "A Suggestion for Use of Ultra-short Wavelength X-Rays—A Report on Development and Testing of A High-Resolution Analytical System for Electron Density Distribution—", The Rigaku Journal, **11**, 15 (1994).
- 岡村富士夫, "極短波長X線のすすめ—高分解能電子密度分布解析システムを開発・テストしてみても—", 理学電機ジャーナル, **24**, 3 (1993).
- K. Yamamoto, Y. Takahashi, K. Ohshima, F.P. Okamura and K. Yukino, "MEM Analysis of Electron Distributions for Silicon and Diamond Using the Short-Wavelength X-Rays (Wk_{a1})", Acta Cryst. A, (1995) 印刷中.
- Yu. A. Abramov, I. M. Reznik, V. G. Tsirelson and F. P. Okamura, "Chemical Bonding and Bi Atom Anharmonicity in $Ba_{0.87}K_{0.13}BiO_3$ Crystal", Physica C, (1995) 印刷中.
- Yu. A. Abramov, I. M. Reznik, V. G. Tsirelson and F. P. Okamura, "Chemical M. Sen, B. Okai and J. Tanaka, "Preparation and Physical Properties of $(Bi_{1-x}Ln_x)_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_2O_z$ ($Ln=La, Pr$ and $Nd, X \leq 0.25$)", Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1131 (1989).
- N. Ohashi, O. Fukunaga and J. Tanaka, "Structural Features and Electrical Properties of $(Ln_{1-x-y}Ln'_xSr_y)_2CuO_{4-d}$ T*-phase Compounds", Physica C, **166**, 465 (1990).
- N. Ohashi, O. Fukunaga and J. Tanaka, "Carrier Behavior in the T*-phase of $(Ln_{1-x-y}, Ln'_x, Sr_y)_2CuO_{4-\delta}$ ", Physica C, **177**, 377 (1991).
- M. Yoshimoto, A. Koinuma, J. Tanaka, "¹⁵¹Eu Mossbauer Spectroscopy and Structure of the electron-doped $(Eu, La)_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ superconductor", Physica C, **181**, 284 (1991).
- N. Ohashi, Y. Teramoto, O. Fukunaga and J. Tanaka, "Metal-Semiconductor Transition in Oxygen-Deficient Layered Provkite compounds of $Sr_4V_3O_{10-\delta}$ ", J. Solid State Chem. **97**, 434 (1992).
- M. Takemoto, N. Ohashi, O. Fukunaga and J. Tanaka, "Effect of Pr-ion Substitution on the Superconductivity of $La_2SrCu_2O_6$ -type Compounds", Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **19A** 297 (1994).
- T. Ohya, N. Ohashi, O. Fukunaga and J. Tanaka, "Structural and Electrical Changes in $La_{1.9}Sr_{1.1-x}Ca_xCu_2O_{6+\delta}$ -type Systems", Physica C (in print).

6.2 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	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 ($YBa_2Cu_3O_{7.7}$) の酸素原子の直接観察	1992. 4. 1
雪野 健	科学技術庁長官表彰	走査型X線回折顕微鏡/粉末X線回折計の開発	1992. 5. 19
泉 富士夫	日本結晶学会賞	TOF中性子回折による高温超伝導体の構造解析	1993. 11. 19

柳 澤 佳寿美 日本表面科学会論文賞 変調構造を有するビスマス系複合酸化物の表面構造の高分 1993. 12. 1
松 井 良 夫 解能電顕観察
正 田 薫
室 町 英 治
堀 内 繁 雄

6.3 謝 辞

本研究の遂行に際して、貴重なご援助あるいはご助言を賜りました方々の御氏名を次に記し、深甚の謝意表します：正田 薫 (株宇部興産)，呉 暁京 (中国科学院物理研究所，現在 超電導工学研究所)，平坂雅男

(株帝人)，柳澤佳寿美 (神戸製鋼株) 浅野 肇，神山 崇，末野重穂 (筑波大学)，小林勇二，山田義行 (理学電機株)，佐藤忠夫，高橋紘一郎，小野 晃，室町英治，川嶋哲也，大場茂樹，堤 正幸，和田壽章 (無機材質研究所)。

発行日 平成7年11月13日

無機材質研究所研究報告書第88号
超伝導マルチコアプロジェクト研究
(結晶構造解析コア)

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

電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
