

放射光 X 線その場観察に基づく高圧相遷移金属酸化物の単結晶育成

東 正樹 京都大学化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
 齊藤高志 京都大学化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
 山田幾也 京都大学化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
 島川祐一 京都大学化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
 高野幹夫 京都大学化学研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

要 旨 高圧合成法は新物質探索の有力な手段だが、単結晶試料が得られないことが問題となっていた。ここでは放射光 X 線粉末回折実験で圧力下の反応過程をその場観察し、その結果に基づいてフラックス法で高圧相遷移金属酸化物の結晶育成を行う手法を紹介する。この方法で、高圧安定相の結晶育成が効率的に行えるようになり、多くの物性測定への道が拓けた。

1. はじめに

黒鉛からダイヤモンドが出来ることから分かるように、高圧力は物質の構造を大きく変化させる。このため高圧合成法は物質探索の有力な手段であり、数多くの銅酸化物高温超伝導体や低次元磁性体、強誘電体等がこの方法で発見されてきた。その中には n 型銅酸化物超伝導体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ¹⁾ やスピントリニウム化合物 SrCu_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ²⁾, LaCuO_2 ³⁾, 一連のニッケルペロブスカイト⁴⁾ など物性研究の対象として重要な物も多く、さらなる研究の進展のために圧力下での単結晶育成技術の確立が望まれている。

高圧合成には大きく分けて HIP (熱間等方加圧) などのガス圧を利用するもの、水熱合成法、そして数 GPa の固体圧を用いるものがある。水熱合成法は単結晶育成に有効で、多くのリン酸塩など結晶育成が報告されている。最もよく知られているのは、水晶に関するもので、巨大な反応塔を用いる、工業的なスケールの育成が行われている。一方、固体圧を用いた GPa 領域での単結晶育成は一般に困難である。産業として成り立っているダイヤモンドや立方晶 BN の他、圧力下で超伝導を示す黒リン単結晶の育成が 1980 年代に盛んに行われたが、これらは単体又は 2 成分の単純な組成を持つ化合物である。他には硫化物やリン化合物などの報告が散発的にあるが、いずれも構造解析を主な目的とした研究で、物性測定に必要なサイズの結晶が得られているわけではない。固体圧を用いた結晶育成が難しいのは、試料容積の制限と条件出しの困難のためである。1979 年に書かれた解説⁵⁾ を読むと、「現状では、ダイヤモンドの単結晶育成技術以外には、結晶成長としての研究は

ほとんど無いと行っても過言ではない。その理由は、まず第一に結晶の成長を直截観察できないこと、高温高圧条件という極限条件を長い時間にわたって保持することの技術的な問題、(中略) 今後は、物性測定にも供し得る単結晶育成の動向が生まれてくるものと期待される」とある。

それから 4 半世紀たった現在では、放射光 X 線回折実験を行うことで、圧力下の反応、融解、結晶化をその場観察すること可能になった。また、この間に物性測定の手法は飛躍的に進歩し、1 mm 程度の大きさの単結晶でも十分に各種の測定が行えるようになっている。このくらいのサイズの試料ならば我々の有する高圧合成装置の限られたスペースでも育成可能であるし、育成条件さえ確立すればダイヤモンド合成に使われる大型装置を借用することも考えられる。

我々の研究グループでは放射光を用いた粉末 X 線回折実験によって圧力下での化学反応をその場観察して、そこから得られた状態図的情報を元に、フラックス法で遷移金属酸化物の高圧下結晶育成を行っている。ここでは、詳しい研究手法と結果の一例を紹介する。また、得られた試料を用いた放射光 X 線回折実験についてもふれたい。

2. 実験方法

2.1 高圧下粉末 X 線回折実験

高温高圧下の粉末 X 線回折実験は、SPring-8 の原研ビームライン BL14B1 に設置されたキュービックアンビル型高圧発生装置 SMAP180 (現在は更新されて SMAP2 になった) を用いて行っている⁶⁾。SMAP とは SPring-8

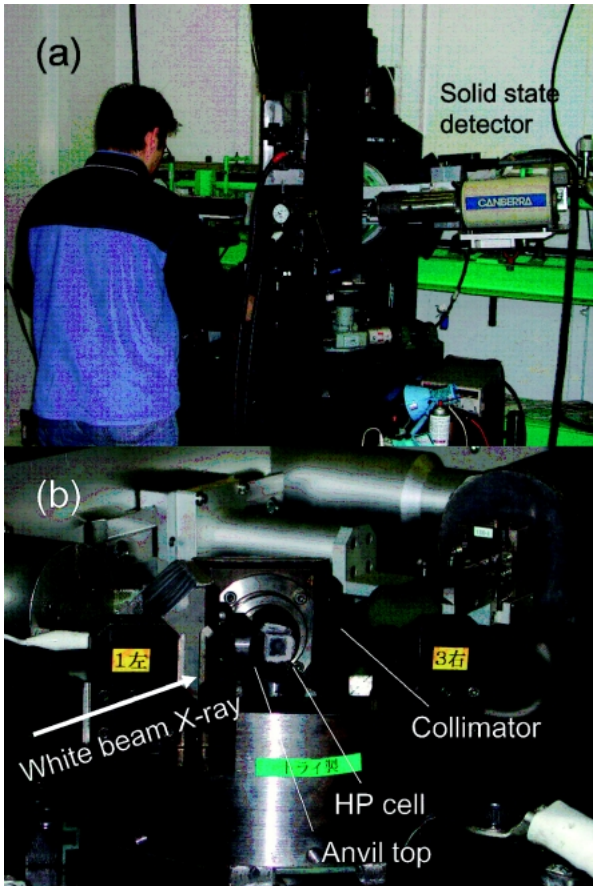


Fig. 1 High-pressure apparatus SMAP2 installed at BL14B1 of SPring-8 (a) and a magnified view of cubic anvil guide block (b).

Multi Anvil Press の略で、180トンの小型プレスである。Fig. 1は SMAP-2 の写真で、左側から白色光 X 線を入射し、右側の半導体検出器で回折プロファイルを測定する。SPring-8 の高圧プレスといえば共用ビームライン BL04B1 に設置されている SPEED1500 が有名だが、こちらは小さな試料容積に最高 50 GPa もの超高圧を発生するための Kawai type あるいは 6-8 型と呼ばれる 2 段式加压装置で、主に地球内部の環境を再現する目的で地学の研究者に使用されている。これに対し、SMAP の方は、発生圧力の拡大よりも精度の高い実験データを得られることに重点を置いて設計されている。

BL14B1 は偏光電磁石を光源としたビームラインで、Ge 半導体検出器と組み合わせることで白色光を用いたエネルギー分散粉末 X 線回折実験を行える。SMAP180、SMAP2 は我々が常用する先端 10 mm のアンビルトップを装着した場合、4 GPa までの圧力を発生できる。酸化物の高圧合成においては、高温のカーボンヒーターが作る強い還元雰囲気から守るために試料を金、または白金のカプセルに封入するのだが、SPring-8 の放射光の輝度、エネルギーはカプセルを貫通するのに十分で、エネルギー分散

法と相まって 2 分程度の露光で十分な S/N のデータを収集することができる。また、平行度の高い放射光を用いるので、適切なスリット系を選ぶことで試料以外の圧媒体からの回折線の混入を避けられる。しかしながら、その高輝度と高エネルギーが災いし、遮蔽に用いている鉛やカプセルの金、白金の特性 X 線の作るピークがしばしばかなりの強度を持って回折パターンに混入する。そのため、測定に先立って実験室系での粉末 X 線回折パターンをエネルギー分散に焼き直し、上記特定 X 線のピークが回折線と重ならないように 2θ の角度を選んでおくことが大切である。

我々の取り扱う化合物では d 値にして $2\sim 3.5 \text{ \AA}$ あたりにメインピークを持つことが多く、一方 BL14B1 では 40 から 90 KeV あたりのエネルギー領域の回折線が強く観測されるので、 2θ としては 3.8° から 4.5° の適切な角度を選んで使用している。残念ながら、こうして収集した回折データはピークの幅が広いことや一度に測定できる d 値範囲の狭さ、入射光のエネルギースペクトルの絶対強度測定ならびに圧力媒体による吸収補正の困難から来る回折線強度比の不確かさのために、構造解析には用いることができず、得られる情報の利用は相同定と格子定数変化に限られている。

実際の実験では圧力を固定し、昇温、降温しながら数カ所の温度点で回折パターンを測定して一致溶融か部分溶融かを判断し、融点と結晶化の温度を決定するという一連の作業を行っている。減圧して回収した試料については実験室で光学顕微鏡、SEM 観察と粉末 X 線回折実験を行い、目的とする相の微小結晶が含まれていないかを検討する。いくつかのフラックス組成で同様の実験を行い、最適の組成と温度を決定した後に、より大型の高圧発生装置で長時間の結晶育成を行うという段取りである。

2.2 高圧下の結晶育成

結晶の育成には京大化研に設置した 1500 トンプレス、Elephant (Fig. 2(a)) を用いている。このキュービックアンビル装置には先端 25 mm のアンビルトップが装着しており、約 1 cc の試料を 5.5 GPa までの圧力で高温高圧処理できる。Fig. 2(b) に我々が使用している結晶育成用高圧セルの写真を示す。穴を開けた一辺 30 mm のパイロフィライト立方体にカーボンのリングヒーターを入れ、カプセルとの間を BN のスリーブで絶縁する。電極は SUS のリングとモリブデンのディスクで形成されており、上下のアンビルトップを通してヒーターに加熱することで昇温する。上下のアンビルトップには電極を通じて熱が伝わりやすいので、加熱による破壊を防ぐために水冷している。Fig. 2(a) でそのためのホースが確認できると思う。ヒーターの上下にはカーボンのディスクが入っていて電気抵抗が低いため、中心部に比べて温度が低くなる。試料中心部の温度はカプセルを巻くように設置した R 熱電対でモニ

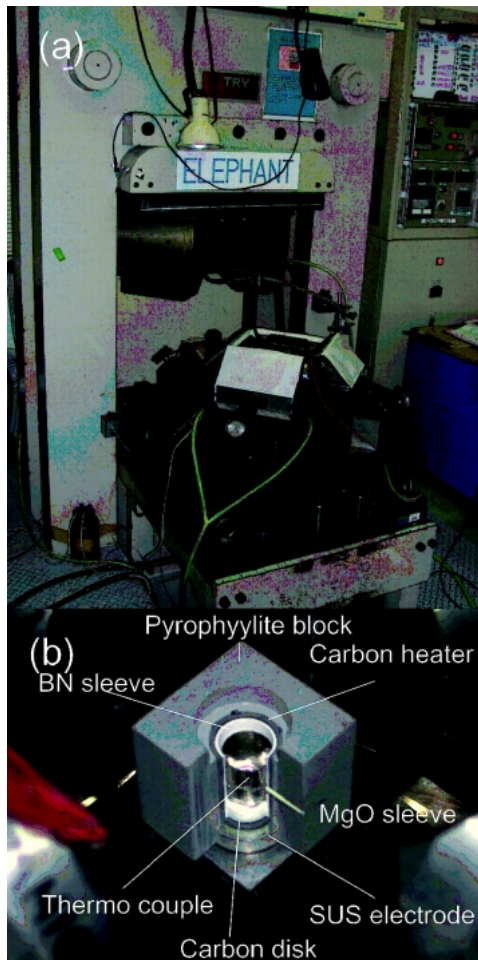


Fig. 2 1500 ton press ELEPHANT (a) and cell assembly for single crystal growth (b).

ターし、フィードバック制御をかけることでコントロールしている。

3. 結晶育成の実際

3.1 (VO)₂P₂O₇ 高压相

(VO)₂P₂O₇ はスピン 1/2 梯子のモデル物質として注目を集めた物質であるが、単結晶試料の中性子散乱実験により、現在はボンド交替1次元鎖として取り扱われている。ここでは V⁴⁺ の持つスピン 1/2 の間に働く反強磁性相互作用が強・弱・強・弱と変化（交替）している。その基底状態では、大きな相互作用で結ばれた V⁴⁺ 対がスピンを互いに逆に向けて打ち消し合わせてしまう（スピン一重項状態）ので、結局、鎖全体からスピンの自由度が失われてしまうことになる。そこから部分的にでもスピンの自由度を生き返らせるには、温度や磁場である有限のエネルギーを与えてやる必要がある。言い換えると、鎖のスピン励起スペクトルには、有限のギャップ（スピンギャップとよぶ）が開いている。スピン 1/2 反強磁性鎖を 2 本並べ、

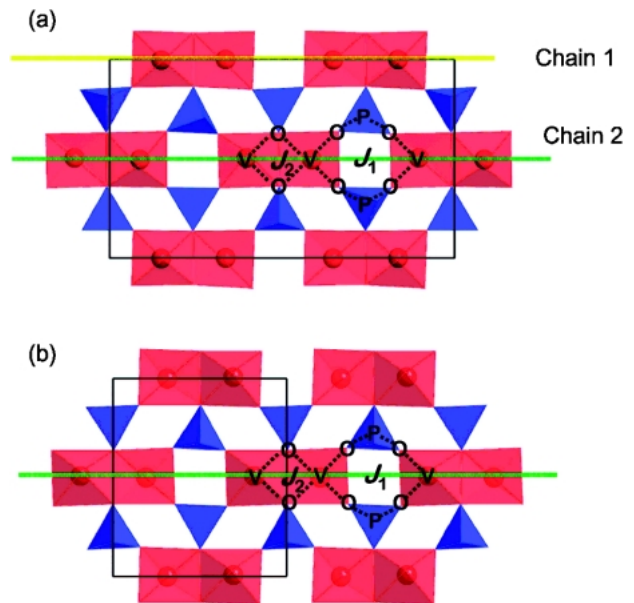


Fig. 3 Ambient-pressure (a) and high-pressure (b) phases of (VO)₂P₂O₇. Lines correspond to the unit cells.

その間を同じく反強磁性相互作用でつないだ 2 本脚梯子格子においても同様にスピンギャップが存在することが知られている。ところでこの化合物には Fig. 3(a) に示すようにバナジウムサイトが 4 つあり、それに伴って 1 次元鎖も 2 種類存在する。そのため、中性子散乱や NMR、強磁場磁化過程では二つのスピンギャップが観測される。一方この (VO)₂P₂O₇ を 2 GPa、700°C 程度の条件で処理すると、似てはいるけれどもっと対称性の高い構造を持つ高压相 (Fig. 3(b)) が得られる⁷⁾。ここではバナジウムサイトは一つしかなく、従って 1 次元鎖も 1 種類しか存在しない。2 GPa という、我々にとっては低い圧力で合成できること、同じ組成の常圧相が存在するので純度を高く保ちやすいことなどから、圧力下での単結晶育成の研究を始めるにあたって、先ずはこの物質に着目した。

前述の通り、結晶育成に先立って高压下での粉末 X 線回折実験を行い、フラックス必要の有無（一致熔融か部分熔融か）と融点を調べた。Fig. 4 は 3 GPa での粉末 X 線回折パターンである。一番下は原料の常圧相で、加圧に従って結晶子がつぶれるためにピークがブロードになり、同時に格子定数の減少を反映して低エネルギー側にシフトする。昇温すると結晶性が回復するため、ピークはややシャープになり、また、格子の膨張のために高エネルギー側へと動く。500°C に達したところで新しいピークが出現し、常圧相から高压相への転移が起こったことが分かる。さらに温度を上げていくと、1150°C では全ての回折線が消失し、一致熔融していることが分かる。この融液を徐冷すれば結晶が得られると期待されたので、3 GPa の圧力下、1200°C から 600°C までを 60 時間かけて徐冷したところ、Fig. 5 のような単結晶試料を得ることができた⁸⁾。緑色に

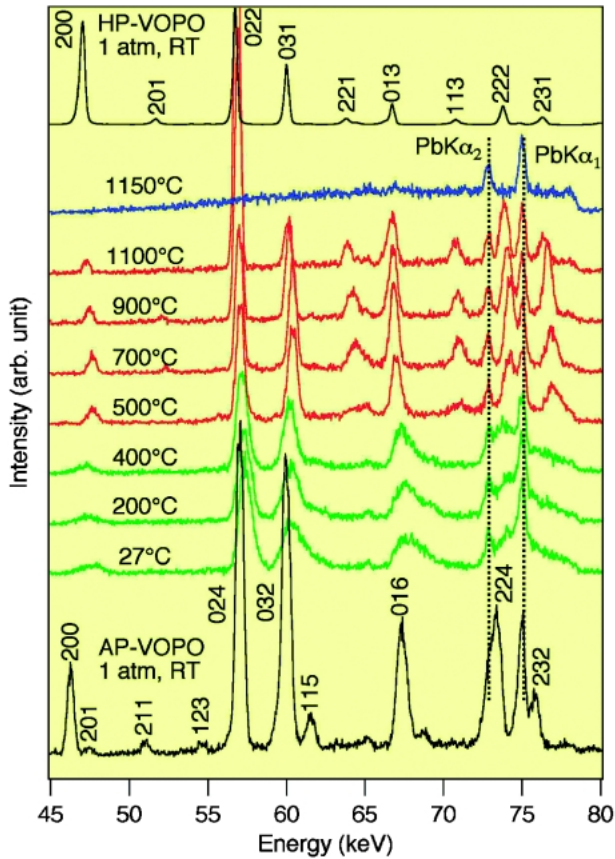


Fig. 4 Synchrotron X-ray powder diffraction patterns of $(VO)_2P_2O_7$ at 3 GPa and various temperatures.

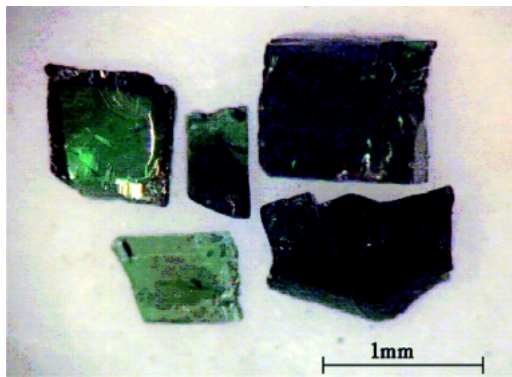


Fig. 5 Single crystals of $(VO)_2P_2O_7$ high pressure phase.

着色した透明なこの試料は、イメージングプレート X 線回折装置を用いて結晶軸を決定した後、ESR や異方性帯磁率の測定を行うに十分な大きさであった。

3.2 PrNiO₃

ペロブスカイト構造は密度が高いために、高圧下でその構造をとる遷移金属酸化物の範囲は圧力上昇とともに広がる。また、高圧下では、逃げやすい酸素を閉じこめて、酸素欠損を抑制することも出来る。興味深い電子物性を示す

物質として、PrNiO₃ の単結晶育成を行った。

RNiO₃ (R: 希土類元素) は、希土類元素の種類によって系統的に金属-絶縁体 (M-I) 転移の温度を変える。小さい希土類元素である R=Lu-Ho の場合、室温では単斜晶絶縁体で、高温で斜方晶金属となる。絶縁体化は、 $2N^{3+} \rightarrow Ni^{3+\delta} + Ni^{3-\delta}$ と表される電荷不均化のためであると考えられている。M-I 転移温度 (T_{MI}) は R が大きくなるに従って低下して行き、NdNiO₃ では 200 K, PrNiO₃ では 135 K である。これらでは T_{MI} において明確な構造相転移は見つかっていなかった。3d 遷移金属酸化物においては結晶場の効果のために 5 つの d 軌道は 3 つの t_{2g} 軌道と 2 つの e_g 軌道に分裂している。Ni³⁺ は d^7 であるので、6 つの電子が t_{2g} 軌道を完全に埋め、残った 1 つが e_g 軌道に入ることになる (厳密には Jahn-Teller 歪みのため、 t_{2g} , e_g という表記は正しくない)。この e_g^1 という電子配置は元素置換で巨大磁気抵抗効果を示す LaMnO₃ の Mn³⁺ と同様である。LaMnO₃ では $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ の軌道が市松模様状に占有された状態が実現しており、NdNiO₃, PrNiO₃ においても同様の軌道秩序のために金属絶縁体転移が起こっているのではないかとされていた。

我々は、粉末試料の合成に酸素発生剤として KClO₄ を用いることが多いのだが、KClO₄ と NaClO₄ の混合物を用いれば酸素を放出した後の KCl+NaCl が共晶のために低融点になり、フラックスとして機能するのはないかと考えた。実際、Pr₆O₁₁ + 6NiO + 0.5KClO₄ + 0.5KCl + 0.5NaClO₄ + 0.5NaCl を 4.5 GPa の圧力下、1450°C から 1250°C までを 7 時間かけて徐冷することで単結晶を得ることができた⁹⁾。ここで注意が必要なのは、酸化剤の量である。KClO₄(NaClO₄) と KCl(NaCl) を半分ずつ使っているのはカプセル内の酸素圧を調節するためで、全量を KClO₄(NaClO₄) にすると爆発が起こり、高価なアンビルトップを破壊する事になる。また、酸素が発生する 600°C 近辺をゆっくりと昇温する事も大切である。PrNiO₃ は空気中でも水中でも安定なため、蒸留水で洗浄してフラックスを取り除くことを許してくれる。

Fig. 6(a) がこうして得られた単結晶である。電気抵抗の温度変化には Fig. 6(b) の様に 130 K でヒステリシスを伴った飛びが観測され、金属-絶縁体転移を起こすことが確認された。この結晶について放射光 X 線回折の実験を行ったところ、斜方晶 (金属)-単斜晶 (絶縁体) の構造相転移が起こっていることが分かった。Fig. 7(a), (b) は PF の BL-1B で測定した X 線回折写真である。転移温度上下の 140 K と 90 K のデータを見比べると、斜方晶 Pbnm では禁制の (036) 反射が、90 K では観測されている。これは単斜晶 P2₁/n への転移を表しており、Ni のサイトが金属相では 1 つだったのが、低温の絶縁体相では 2 つに増えていることを示している。実際、ここで得られた単結晶試料をすりつぶし、良質の粉末試料を用意して、SPring-8 の BL02B2 に設置された大型デバイシェラーカメラで粉末回

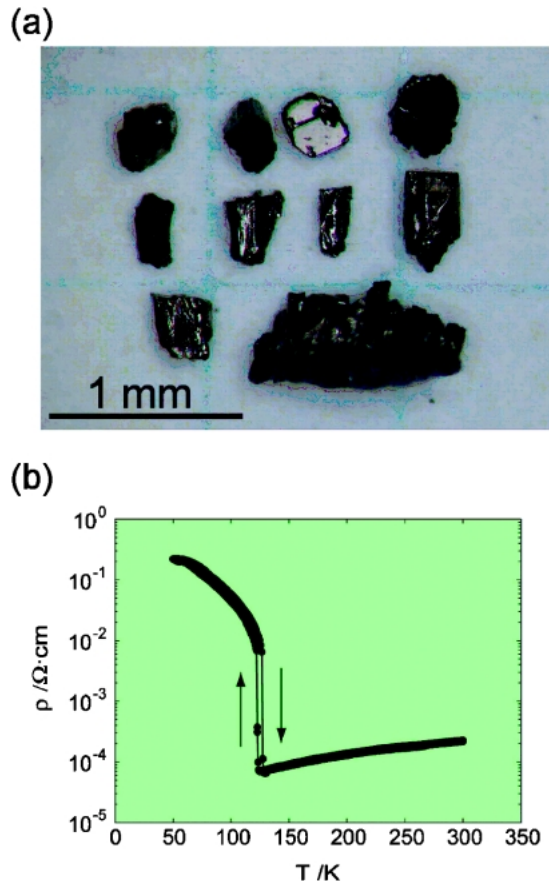


Fig. 6 Single crystals of PrNiO_3 (a) and the temperature dependence of resistivity.

折パターンを測定，リートベルド法とMEM (Maximum Entropy Method) 解析を行うことで結晶構造を精密化，Fig. 7 (c), (d)に示すように，電荷不均化が生じて2種類の NiO_6 八面体の大きさに差が出来ることを確かめた¹⁰⁾。配位数と結合長から価数を見積もる Bond Valence Sum を計算すると，2種類のNiは2.6価と3.4価に電荷不均化していることになる。Fig. 8はMEMで見積もった電荷密度分布で，300 Kでは全てのNi-O結合が等価であるのが，90 Kでは電荷不均化を反映して，Ni1-O結合は弱く，Ni2-O結合は強くなっている様子が分かる。

3.3 BiMnO_3

ペロブスカイトの研究例をもう一つ紹介したい。強磁性強誘電体 BiMnO_3 である。磁性と誘電性を併せ持つ物質はその相関を利用したセンサー材料など，多くの応用が考えられる。しかしながら現実の磁性強誘電体は少なく，しかもそのほとんどは自発磁化の小さな反強磁性体である。磁性は部分占有された d 軌道の存在によるが，それと結合する結晶歪みは反転対称を有するのが普通であるのに，強誘電特性は反転対称を持たない構造によるものだからである。ところで Bi^{3+} を含む遷移金属ペロブスカイトで

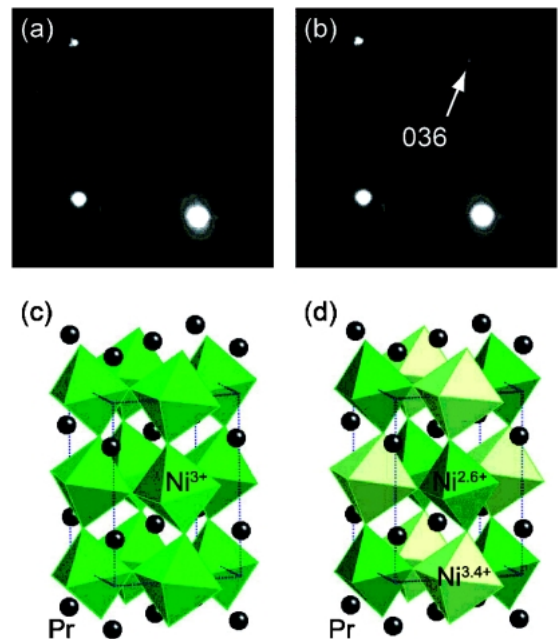


Fig. 7 Synchrotron X-ray diffraction images of PrNiO_3 single crystal taken at 140 K (a) and 90 K (b). The crystal structures at the corresponding temperatures are shown in (c) and (d).

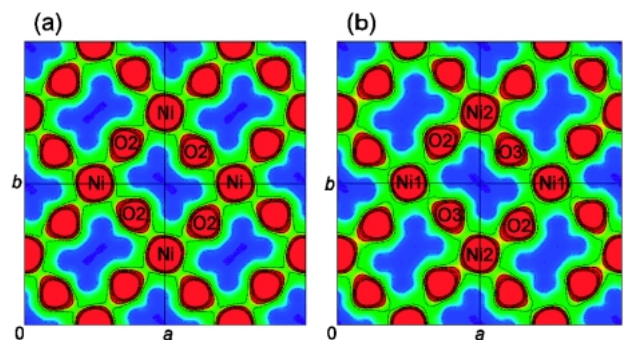


Fig. 8 Electron density maps of PrNiO_3 at 300 K (a) and at 90 K (b) determined by MEM analysis of synchrotron X-ray powder diffraction data.

は，それらの持つ $6s^2$ 孤立電子対の存在が反転対称のない局所的な歪みを生み，遷移金属による磁性と強誘電性が共存することが期待される。

残念ながら常圧で合成可能なビスマス-3d 遷移金属ペロブスカイトは BiFeO_3 だけだが，実際これは $T_N=650$ K, $T_C=1100$ Kの反強磁性強誘電体であることが知られており，盛んに研究されている¹¹⁾。高压合成の手法を用いることで， BiMO_3 として， $M=\text{Sc, Cr, Mn, Co, Ni}$ を得ることが出来るのだが，この中でも BiMnO_3 は，強磁性体強誘電体であるとして注目を集めている¹²⁾。 BiFeO_3 の単結晶育成には過剰の Bi_2O_3 と B_2O_3 がフラックスとして用いられていることと¹³⁾， MgSiO_3 においては水をフラックスとした27 GPaでの単結晶育成が報告されていること¹⁴⁾などを参考に， B_2O_3 と H_3BO_3 をフラックスとした BiMnO_3

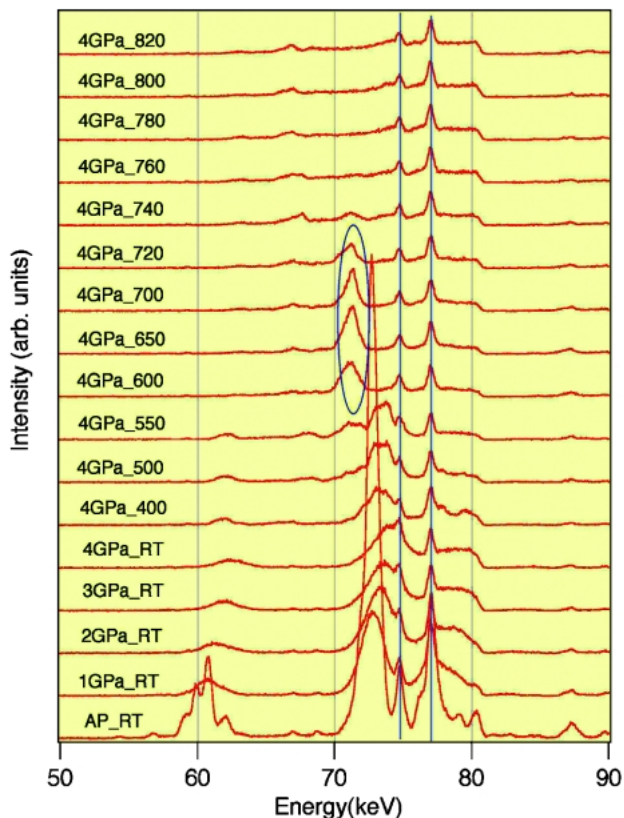


Fig. 9 Synchrotron X-ray powder diffraction patterns of $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2.6/3\text{B}_2\text{O}_3 + 0.8/3\text{H}_3\text{BO}_3$ at 3 GPa and various temperatures.

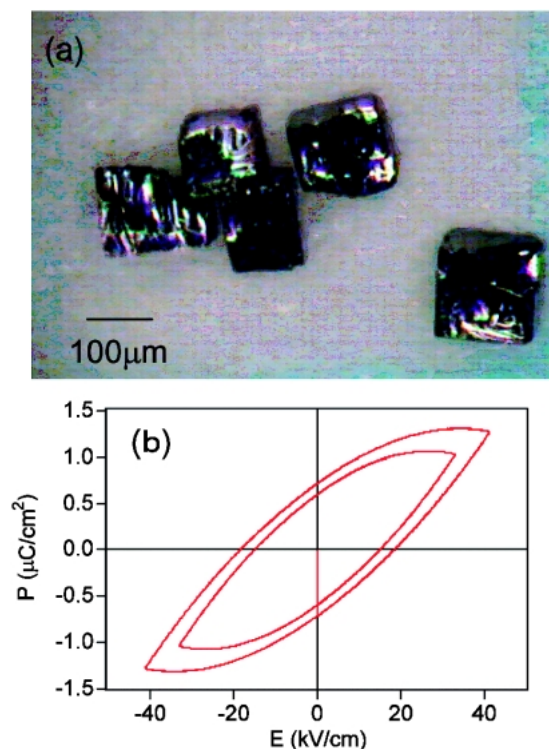


Fig. 10 Single crystals of BiMnO_3 (a) and the P-E hysteresis loop measured at 30 K (b).

の単結晶育成に取り組んだ。Fig. 9 は $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2.6/3\text{B}_2\text{O}_3 + 0.8/3\text{H}_3\text{BO}_3$ ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + 0.4\text{H}_2\text{O}$) の 4 GPa での回折パターンで、700°C で BiMnO_3 が生じ、760°C で融解する様子が分かる。

こうした結果を元に、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.9\text{B}_2\text{O}_3 + 0.2\text{H}_3\text{BO}_3$ ($\text{BiMnO}_3 + 0.5\text{B}_2\text{O}_3 + 0.15\text{H}_2\text{O}$) の組成から出発し、4 GPa の圧力下、800°C から 600°C を 20 時間徐冷して得た単結晶が Fig. 10 (a) である¹⁵⁾。ペロプスカイト構造を反映して、きれいにエッジが出た立方体の結晶が得られていることがわかる。Fig. 10 (b) は 30 K で測定した分極履歴曲線で、この物質が強誘電体であることが確認できる。

ビスマスを含むペロプスカイトにはこのほかにも、巨大な誘電分極を持つ BiCoO_3 ¹⁶⁾ や、A サイトで Bi^{3+} と Bi^{5+} への電荷不均化が生じている BiNiO_3 ¹⁷⁾、B サイトを占める 2 種類のイオンが岩塩型に配置することで強磁性が生じている強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 、 $\text{Bi}_2\text{CoMnO}_6$ ¹⁸⁾ など、興味深い化合物が多い。順次単結晶化を試みている。

3.4 オキシクロライド超伝導体 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

Fig. 11 (a) に示す、 K_2NiF_4 の型の頂点酸素が塩素で置き換わった構造を持つこの超伝導体は、1994年、広井らによって高圧下で合成された¹⁹⁾。代表的な銅酸化物超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La214系) においては、母物質の La_2CuO_4 は反強磁性絶縁体で、 La^{3+} を Sr^{2+} で置換することで CuO_2 面にホールキャリアが入り、超伝導が起こる。この際超伝導転移温度 (T_C) は最初 Sr 置換量に伴って上昇するが、最適組成である $x=0.15$ で極大をとった後、減少に転ずる。 $x < 0.15$ の領域をアンダードーピング領域、 $x > 0.15$ をオーバードーピング領域と呼ぶ。1990年の固体物理誌10月号は高温超伝導の特集号で、そこには「キャリアドーピングが難しい単層 CuO_2 面構造」として、 $\text{Ca}_{0.86}$

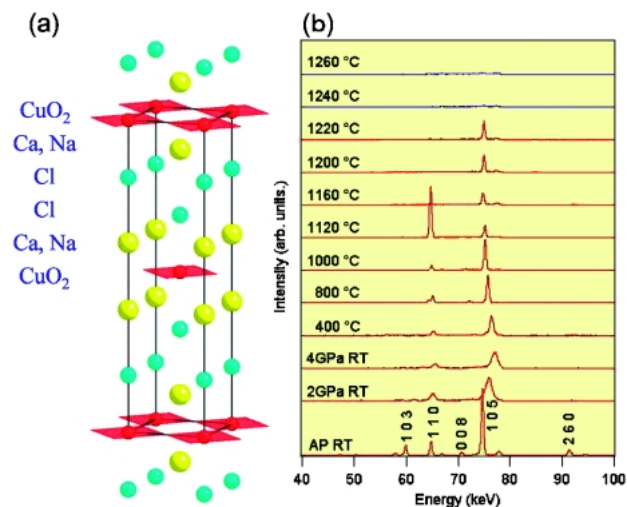


Fig. 11 Crystal structure of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (a) and Synchrotron X-ray powder diffraction patterns of $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2 + 0.2\text{NaClO}_4$ at 4 GPa and various temperatures (b).

$\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ (CuO_2 面とアルカリ土類の面が積層した、いわゆる無限層構造)と、この $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ が挙げられている²⁰。「はじめに」で取り上げた通り、前者はその後すぐに、高圧合成の手法を用いて超伝導化が達成された¹⁾のだが、後者にはさらに4年が必要だったわけである。

反強磁性絶縁体から超伝導体へと移り変わる際の、電子状態の変化を解明するために、角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy: ARPES) やトンネル分光 (Scanning Tunneling Microscopy/Scanning Tunneling Spectroscopy: STM/STS) といった、表面状態を観測する研究が精力的に行われている。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は Na 置換量を調節することで、絶縁体の母物質から過小ドーピング、最適ドーピングに至る試料を得ることができる上、塩素の面が2枚重なっているために、劈開性が良く、清浄な表面が得られるという特長を持つ。さらに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系で問題になる斜方晶への構造転移や、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}2212$) で問題になる変調構造とも無縁である。このため、この物質は ARPES やトンネル分光測定のための舞台として最適と期待されたので、単結晶の育成を試みた²¹⁾。

Fig. 11(b) は $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2 + 0.2\text{NaClO}_4$ の 4 GPa での粉末 X 線回折パターンである。ここで NaClO_4 は、Na 源と酸素発生剤とフラックス (融剤) を兼ね備えた働きをする。この実験から、試料は $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 構造を保ったまま、分解することなく、 1240°C で溶融することがわかる。取り出した試料には $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の微結晶が含まれており、 NaClO_4 をフラックスとしての結晶育成が可能であることが分かったので、引き続き実験室の高圧合成装置を用いて結晶の大型化を行った。ここでは NaClO_4 と NaCl の混合物をフラックス・Na 源・酸素発生剤として用いた。 PrNiO_3 の項で述べたように、単結晶育成に用いる大型の高圧セルでは装置にかかる負荷が大きく、カプセル内の酸素圧が高すぎると爆発が起こる可能性があるためである。

この物質においては Na の固溶限が圧力に伴って増えるため (常圧下ではゼロ)、合成時の圧力で結晶中の Na 量を調整することができる。**Fig. 12 (a)** は $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2 + 0.2\text{NaClO}_4 + 0.2\text{NaCl}$ を 4 GPa の圧力下、 1230°C から 1050°C まで 30 時間かけて徐冷し、カプセルから取り出した試料である。高圧セル内には 100°C 程度の温度勾配がつけてあり、温度が低い試料の両端 (写真では左右) から結晶成長が始まる。融液中の Na 濃度はその圧力での固溶限よりも高いため、結晶成長に伴ってフラックス中の Na 濃度は上がっていく。残ったフラックス (主に NaCl) が中央部にたまっているのが分かる。

こうして得られた試料から結晶を取り出し、劈開した表面が **Fig. 12(b)** である。期待通りの平坦な表面が得られている。得られた試料については電子線マイクロアナライザ (Electron Probe X-ray Micro Analyzer: EPMA) による化学分析で組成を決定した。粉末 X 線回折 (真空中で測定)

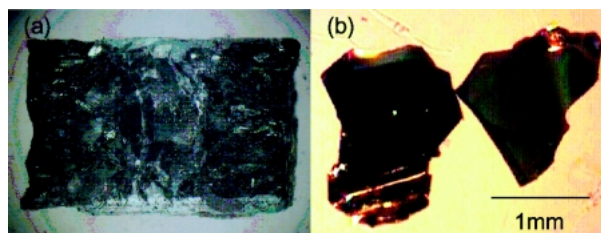


Fig. 12 As grown chunk of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (a) and cleaved surfaces of single crystals.

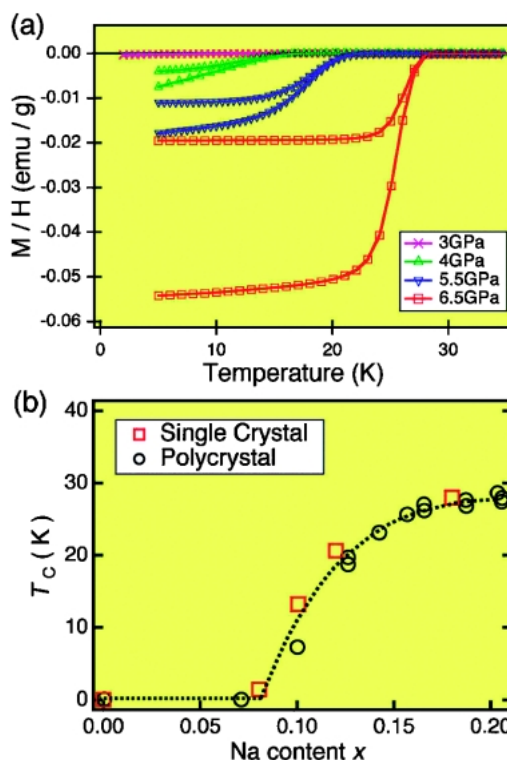


Fig. 13 Temperature dependence of magnetic susceptibility of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ crystals grown at various pressures (a) and the superconducting phase diagram (b).

から求めた格子定数、そして超伝導転移温度 (T_c) の組成依存性は、粉末試料について報告されているものと良い一致を示した。**Fig. 13(a)** は帯磁率の温度変化で、合成時の圧力によって T_c 、体積分率共に上昇 (増加) している様子が分かる。現在までに単結晶が得られている組成範囲を **Fig. 13(b)** の図中に示す。 T_c が最大値をとる最適ドーピング組成までの試料までで、オーバードープ組成の試料は得られていない。これは合成時の圧力が足りないためで、粉末試料においても 10 GPa 以上の高圧下で合成することでオーバードープの試料が得られることがわかっている。さらなる高濃度単結晶の育成のため、現在 15 GPa 程度まで合成圧力を拡大することを計画中である。

この単結晶試料については、東大新領域、理研、スタンフォード大学、コーネル大学の研究チームによって、光学

測定, ARPES, STM/STS の測定が精力的に進められて、「電子結晶」と呼ばれるチェッカーボード状の電荷秩序が見つかるなど、非常に興味深い成果が得られている²²⁻²⁴。今後最適ドーピング組成、オーバードーピング組成の試料についても研究を進めることで、この電荷秩序が超伝導発現に必須なのか、それとも超伝導を抑制しているのかを明らかにしたい。

3.5 陽イオン欠損オキシクロライド超伝導体

$\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$

前述のオキシクロライド超伝導体に関連して、興味深いことを発見したので紹介したい。上記の通り、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ においては Ca^{2+} を Na^+ で置換することで正孔キャリアが導入され、超伝導が発現する。しかしながら、合成実験の過程で、Na を含まない試料においても超伝導が起こり、しかも T_C が最高で 38 K にも達することに気がついた。この場合、キャリアの起源として、1) $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+d}$ の様に格子間位置に過剰塩素が取り込まれる、2) 同じく過剰酸素が取り込まれる、3) 頂点 Cl^- イオンが一部 O^{2-} イオンで置換される、4) Ca 欠損が導入される、の 4 通りが考えられる。

放射光 X 線および中性子線粉末回折を用いた構造解析の結果、超伝導相は 4), すなわち Ca が一部欠損した

$\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ であることがわかった²⁵。 Ca^{2+} を Na^+ で置換するとホールが一つはいるのに対し、Ca を一つ欠損させると二つのホールが生み出される。このため、 $\text{Ca}_{1.9}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と $\text{Ca}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ のキャリアー濃度は同じはずである。にもかかわらず、 T_C は前者の 28 K に対し、後者は 39 K と、10 K 以上も高い。

さて、この物質についても最近単結晶の育成に成功した²⁶。 Fig. 14 (a) は 5.5 GPa の圧力下で育成した単結晶の写真、(b) は 4 GPa と 5.5 GPa で育成した試料の帯磁率温度依存性で、それぞれ格子定数、 T_C の値から $x=0.06, 0.08$ の結晶であると考えられる。ナトリウム置換の試料と同様に、育成時の圧力で Ca 欠損量をコントロール出来ていることがわかる。今後、これらの結晶を用いて ARPES や STM/STS の測定を行い、その電子状態を調べると共に、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ との比較を行い、構造の乱れが少ないこれらの系で、何が T_C を決定づけているのかを明らかにしたい。

4. まとめ

放射光 X 線回折に基づく、圧力下の単結晶育成の研究例をご紹介した。こうした手法は我々独自のものというわけではなく、原研の内海らによって GaN の単結晶が育成されている²⁷。また、酸化物についても $\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$ の単結晶育成が報告されたり²⁸、いくつかのグループがオキシクロライド超伝導体の育成を試みるなど、圧力下での遷移金属酸化物単結晶育成は盛んになりつつある。放射光 X 線が身近になることで、効率よく単結晶が育成できるようになったと同時に、PrNiO₃ の項でご紹介したように、わずかな試料で精度の高い構造解析を行えるようになった。こうした技術を生かし、今後も興味深い物質を生み出していきたい。

謝辞

この研究は多くの方々の協力の元におこなわれています。PrNiO₃ は産総研の浦野千春博士との共同研究で、PF での単結晶 X 線回折は筑波大の有馬孝尚助教授（現東北大多元研教授）のお世話になりました。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の単結晶育成は東大新領域の高木英典教授と幸坂祐生博士（現 Cornell 大学）との共同研究です。圧力下での X 線回折実験では日本原子力研究所放射光科学研究センター（現日本原子力研究開発機構 経営企画部）の内海 渉博士のお世話になりました。また、BL02B2 での粉末 X 線回折は名大工の西堀英治助教授、坂田 誠教授、JASRI の高田昌樹主席研究員と加藤健一氏の協力を得て行っています。この研究の一部は科学研究費補助金と科学技術振興機構戦略的基礎研究推進事業（さきがけ研究）の補助を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

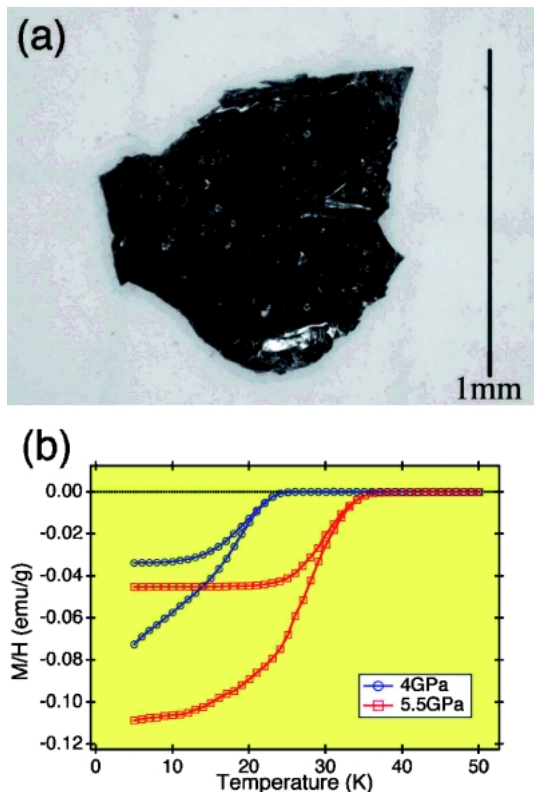


Fig. 14 Single crystal of $\text{Ca}_{1.92}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (a) and the temperature dependence of magnetic susceptibility of $\text{Ca}_{1.94}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ and $\text{Ca}_{1.92}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ crystal grown at 4 and 5.5 GPa, respectively.

参考文献

- 1) M. G. Smith, A. Manthirman, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert: *Nature* **351**, 549 (1991).
- 2) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida and Y. Kitaoka: *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3463 (1994).
- 3) Z. Hiroi and M. Takano: *Nature* **377**, 41 (1995).
- 4) M. Medarde: *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- 5) 島田昌彦: 化学総説 No22, 超高压と化学 第10章 日本化学会編 (1979).
- 6) 内海 涉, 片山芳則, 水谷 剛, 下村 理, 山片正明, 東正樹, 斎藤高志: 日本結晶学会誌 **42**, 59 (2000).
- 7) M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi and K. Kindo: *Phys. Rev. B* **60**, 10145 (1999).
- 8) T. Saito, T. Terashima, M. Azuma, M. Takano, T. Goto, H. Ohta, W. Utsumi, P. Bordet and D. C. Johnston: *J. Solid State Chem.* **153**, 124 (2000).
- 9) T. Saito, M. Azuma, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, T. Arima, T. Kimura, C. Urano and M. Takano: *Physica B* **329-333**, 866 (2003).
- 10) T. Saito, M. Azuma, H. Kanda, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, N. Nakayama, C. Urano, A. Asamitsu, T. Arima and M. Takano: *submitted to Phys. Rev. B*.
- 11) G. A. Smolenskii and I. Chupis: *Sov. Phys. Usp.* **25**, 475 (1982).
- 12) T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi and Y. Shono: *J. Solid State Chem.* **145**, 639 (1999); T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **67**, 180401(R) (2003).
- 13) F. Kubel and H. Schmid: *J. Crystal Growth* **129**, 515 (1993).
- 14) E. Ito and D. J. Weidner: *Geophys. Res. Lett.* **13**, 464 (1986).
- 15) M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano: *Physica C* **392-396**, 22 (2003).
- 16) A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi: *Chem. Mater.* **18**, 798 (2006).
- 17) S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and K. Kato: *J. Mater. Chem.* **12**, 3733 (2002).
- 18) M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8889 (2005).
- 19) Z. Hiroi, N. Kobayashi and M. Takano: *Nature* **371**, 139 (1994).
- 20) 十倉好紀: 固体物理 **25**, 623 (1990).
- 21) Y. Kohsaka, M. Azuma, I. Yamada, T. Sasagawa, T. Hanaguri, M. Takano and H. Takagi: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12275 (2002).
- 22) Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano and H. Takagi: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097004 (2004).
- 23) K. M. Shen, F. Ronning, D. H. Lu, F. Baumberger, N. J. C. Ingle, W. S. Lee, W. Meevasana, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, M. Takagi and Z.-X. Shen: *Science* **307**, 901 (2005).
- 24) T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi and J.C. Davis: *Nature* **430**, 1001 (2004).
- 25) I. Yamada, A. A. Belik, M. Azuma, S. Harjo, T. Kamiyama, Y. Shimakawa and M. Takano: *Phys. Rev. B* **72**, 224503 (2005).
- 26) I. Yamada, M. Azuma, Y. Shimakawa and M. Takano: *submitted to Physica C*.
- 27) W. Utsumi, H. Satoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki and O. Shimomura: *Nature Mater.* **2**, 735 (2003).
- 28) E. Gilioli, F. Licci1, G. Calestani, A. Prodi, A. Gauzzi and G. Salviati: *Cryst. Res. Technol.* **40**, 1072 (2005).

● 著者紹介 ●

**東 正樹**

京都大学化学研究所助教授
e-mail: masaki@scl.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学

【略歴】

1995年3月，京都大学大学院理学研究科博士後期課程研究指導認定退学，同大学化学研究所助手，京都大学博士(理学)，2001より科学技術振興事業団さきがけ研究兼務，2004年より現職

**島川祐一**

京都大学化学研究所教授
e-mail: shimak@scl.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学

【略歴】

1987年3月，京都大学大学院理学研究科修士課程修了，1993年京都大学博士(理学)，日本電気株式会社を経て，2003年より現職

**齊藤高志**

京都大学化学研究所助手
e-mail: saito@msk.kuicr.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学

【略歴】

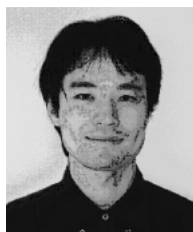
2002年3月，京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了，日本学術振興会特別研究員，2004年より現職

**高野幹夫**

京都大学化学研究所教授
e-mail: takano@scl.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学

【略歴】

1972年3月，京都大学大学院理学研究科博士課程修了，甲南大学理学部助手，同講師・助教授を経て，1983年京都大学化学研究所助教授，1993年より現職

**山田幾也**

京都大学化学研究所研究員
e-mail: ikuya@msk.kuicr.kyoto-u.ac.jp
専門：固体化学

【略歴】

2006年3月，京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了，4月より現職

Single crystal growth of transition metal oxides at high-pressure of several GPa based on in-situ synchrotron X-ray diffraction studies

Masaki AZUMA

Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

Takashi SAITO

Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

Ikuya YAMADA

Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

Yuichi SHIMAKAWA

Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

Mikio TAKANO

Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji, Kyoto-fu 611-0011, Japan

Abstract High-pressure synthesis is a powerful technique in searching for new materials. Generally speaking, however, it used to be almost impossible to obtain single crystal samples of these high-pressure phases. To be reported here is the single crystal growth of various transition metal oxides by means of flux method at high pressures of several GPa based on the synchrotron X-ray powder diffractions studies. This technique enables efficient crystal growth leading to various physical property measurements.