

解説

フラックス法における高温溶液とるつぼの反応

宍戸統悦^{1,2,*}, 野村明子¹, 菅原孝昌¹, 湯蓋邦夫¹, 神津 薫³, 山崎 貴³,
林 好一⁴, 田中雅彦⁵, 岡田 繁³, 森 孝雄⁶, 吉川 彰^{1,2}

¹ 東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

² 東北大学未来科学技術共同研究センター, 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10

³ 国士館大学理工学部理工学科, 154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1

⁴ 名古屋工業大学物理工学専攻, 466-8555 名古屋市昭和区御器所町

⁵ 物質・材料研究機構 中核機能部門, 高輝度放射光ステーション, 679-5148 兵庫県佐用郡佐用町
光都 1-1-1

⁶ 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点, 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

Reaction between High-Temperature Solution and Crucible in the Flux Growth Method

Toetsu SHISHIDO^{1,2,*}, Akiko NOMURA¹, Takamasa SUGAWARA¹, Kunio YUBUTA¹, Kaoru KOUZU³,
Takashi YAMASAKI³, Koichi HAYASHI⁴, Masahiko TANAKA⁵, Shigeru OKADA³, Takao MORI⁶,
Akira YOSHIKAWA^{1,2}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, 6-6-10 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai,
Miyagi 980-8579

³Department of Science and Engineering, School of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1
Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

⁴Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku,
Nagoya, Aichi, 466-8555

⁵Synchrotron X-ray Station at Spring-8, National Institute for Materials Science, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-
gun, Hyogo 679-5148

⁶Materials Nanoarchitectonics Center, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki
305-0044

Received May 18, 2017; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Compatibility between high-temperature solution and crucible in the flux growth method is discussed. Two examples are described below. (i) Single crystals of Pt-containing new complex oxides, $[Ba]_x[(Pt,Cu)O_3]$ ($x = 1.317$), $R_2Ba_2CuPtO_8$ ($R = Er, Ho, Y$) and $R_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ ($R = Er, Ho, Y$) have been extracted as by-products during the single crystal growth of high- T_c oxide superconducting compounds $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = Er, Ho, Y$) by the molten-CuO flux method using a Pt crucible. (ii) Single crystals of Al-containing intermetallic compound $Rh_{50}Al_{38}Cu_5\Box_7$ were extracted during the single crystal growth of intermetallic magnetic and superconductive compounds RRh_4B_4 ($R = Nd, Sm, Gd-Lu$) by the molten-Cu flux method using an Al_2O_3 crucible. These by-products contain large amount of atom from crucible materials through the flux growth method. Growth mechanism, crystal structure and physical properties of these by-products are declared.

Key Words: Flux Growth, Crucible Material, High-Temperature Solution, $R_2Ba_2CuPtO_8$ ($R = Er, Ho, Y$),
 $R_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ ($R = Er, Ho, Y$), $[Ba]_x[(Pt, Cu)O_3]$ ($x = 1.317$), $Rh_{50}Al_{38-x}Cu_x$

1. はじめに

フラックス法による単結晶育成[1,2]において, フラックス剤自体に起因する結晶の汚染は大きな関心事である。著者らは, 例えば層状化合物の単結晶の育成の際のフラックス剤の取り込みに関して, 詳しく調べて報告した[3-7]。一方, フラックス剤と溶質元素で形成される高温溶液が, 反応容器のるつぼと長時間にわたって接触するため, るつぼ材に起因する結晶の汚染にも注意を払う必要がある。本稿では, 後者の高温溶液とるつぼの反応に焦点を当てた。

著者らはこれまでにフラックス法を用いて多くの結晶の育

成を試みてきたが, その過程で, 目的の単結晶に加えて, るつぼを構成する元素を多量に含む化合物の単結晶が析出する現象に幾度か遭遇した。

本稿では, 酸化物と金属間化合物の単結晶を得る過程で遭遇した, 各一例ずつを選んで取り上げてみた。まず, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 型の高温酸化物超伝導体[8]の単結晶を CuO をフラックスとし, Pt るつぼを用いて育成した際, 目的とする化合物の単結晶と共に, Pt るつぼ由来の新しい白金複合酸化物が析出した例を挙げる[9-12]。もう一つ, 磁性と超伝導の面で興味のもたれる RRh_4B_4 ($R = Nd, Sm, Gd-Lu$)[13]の単結晶を

熔融 Cu をフラックスとし、 Al_2O_3 りつぼを用いて育成する過程で、目的の化合物に加えて、りつぼ由来の Al を含む三元系の金属間化合物の単結晶が析出した例を挙げる[14]。

得られた、りつぼ由来の元素を構成元素に含む新化合物の単結晶の結晶構造を調べた。これらのうち、特徴的な結晶構造を有する化合物に関しては物性をも調べた。更に、これらの化合物の単結晶が析出するに至った、高温溶液とりつぼの間の反応を考察した。

2. 実験方法

【酸化物 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の単結晶育成】

りつぼ材を Pt, フラックスに CuO を用いて、大気中で行った。粉末状の、99.9 % Er_2O_3 , 99.9 % BaCO_3 , 99.9 % CuO を原料として用いた。これらの試薬を順に 1 : 4 : 6 モルとなるように秤量し、混合した後、一旦 SSA-S アルミナりつぼに入れて空气中で 1273 K まで加熱し、同温度で 20 h 保持、そこで得られた焼成物を粉砕し、粉砕物に CuO (フラックス) を 10 重量倍加えて混合し、最終的に Pt りつぼ (内径 50 mm 深さ 50 mm 厚さ 1 mm) に充填した。混合粉末の入った Pt りつぼを抵抗炉中に挿入して、アルゴン中にて $573 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ の速度で昇温加熱し、1373 K に到達させ、同温度で 1 h 保持した。その後、全体を $10 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ で 1173 K まで徐冷し、最後に炉冷した。Pt りつぼの内壁の近くを注意深く観察し、目的の $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶に対して、明らかに異なる外形を有する単結晶を、フラックス除去用の薬品を使用せず、物理的に直接取り出した。

【金属間化合物 RRh_4B_4 の単結晶育成】

りつぼ材を Al_2O_3 とし、溶解した金属 Cu をフラックスに用い、不活性ガス中で行った。99.9 % R (Ho, Er, Y) 切片, 99.9 % Rh 粉末, 99.0 % 結晶質 B 粉末を原料として用いた。これらを原子比 1 : 4 : 4 に秤量し、更にフラックス剤として 99.999 % Cu 切片を溶質原料に対し重量で 10 倍になるように加えた。これらを混合した後、SSA-S アルミナりつぼに挿入し、不活性ガス中で $673 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ で 1673 K まで昇温し、その温度で 10 h 保持した後、 $1 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ で 1353 K まで徐冷し、その後炉冷した。得られた凝固塊を加温した希硝酸に浸漬し、Cu フラックスを溶解除去し、単結晶を取り出した。目的の RRh_4B_4 単結晶に対して、明らかに異なる外形を有する単結晶を取り出した。

上で得られた、目的単結晶とは異なる外形の単結晶を最初に走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。化学組成の決定は誘導結合プラズマ・原子発光分光分析 (ICP・AES) 法の分析結果に基づき行った。単結晶の構造解析は Mo を線源とする単結晶 X 線回折 (XRD) 法により行い、結晶学的パラメーターを決定した。電気抵抗を 4 端子法で、磁性を超伝導量子干渉素子 (SQUID) 法で調べた。

3. 結果と考察

3.1 りつぼ由来の Pt を含む新複合酸化物の単結晶の析出

まず、Pt りつぼを使用し、CuO 自己フラックス法で酸化物 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R = Er, Ho, Y) の単結晶を得る過程での事例について述べる。La-Ba-Cu-O 系[15], Y-Ba-Cu-O 系[8]に代表される酸化物超伝導体の結晶育成に、しばしば CuO 自己フラックス法が適用されるが、Pt りつぼを用いると溶液内に Pt が溶解込み、良質な単結晶を得る際の妨げとなる[16]。しかしながら、Pt りつぼが侵食を受ける詳しいメカニズムに関しては調べられていない。著者らの実験によれば、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R = Er, Ho, Y) の単結晶を CuO をフラックスとし、Pt りつぼを用いて育成する過程で、目的化合物の単結晶の他に、Pt

を含む新しい複合酸化物の単結晶が少なくとも三種類析出した[12]。一般に、白金複合酸化物は合成しづらく、高温・高圧の付与を必要とする場合が多い[17]。しかしながら、本例では、塩基性の強い Ba^{2+} が反応に関わっており、このことが常圧下での白金複合酸化物の生成が可能となった理由と推量された。

得られた単結晶を Fig.1 に示す。 Ba^{2+} を含む (a) $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3]$ ($x = 1.317$), Ba^{2+} と R^{3+} の双方を含む (b) $\text{Er}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$, (c) $\text{Ho}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ を例示する。これまで、(b), (c) のタイプについては、R = Er, Ho, Y で化合物が得られた。次に、白金複合酸化物の結晶構造について述べる。Fig.2 に $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3]$ ($x = 1.317$) の結晶構造を示す。構造内において、白金は Pt^{2+} の形で存在している。Table 1 にこの化合物の結晶学的パラメーターを示す。表中に示す二つの超空間群 (superspace group) で記述できる構造をもつ[18]。Fig.3 に $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$ (R = Er, Ho, Y) の結晶構造を示す。直方晶の b 軸に沿って貫通している $-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Pt}^{4+}-\text{O}^{2-}$ の一次元ジグ

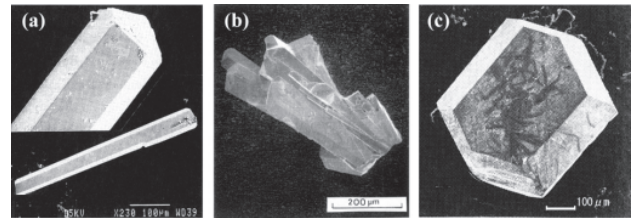


Fig.1 SEM photographs of Pt complex oxides; (a) $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3]$ ($x = 1.317$), (b) $\text{Er}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$, (c) $\text{Ho}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$.

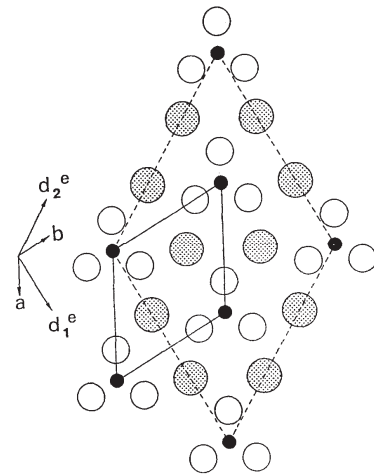


Fig.2 A view of the fundamental structure along the c-axis of $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3]$ ($x = 1.317$). Dotted, filled and open circles represent Ba, Pt/Cu and O atoms respectively.

Table 1 Crystallographic data of $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3]$ ($x = 1.317$).

	First subsystem	Second subsystem
Molecular form	[Ba]	[(Pt, Cu)O ₃]
Crystal system	Trigonal	Rhombohedral
Superspace group	$R_{111}^{21}c$	P_{1s}^{R3m}
a (nm)	0.5817(2)	1.0075(3)
c (nm)	0.4233(1)	0.2787(1)
k	$(a^*b^*)/3+1.519(1)c^*$	0.658(1)c*
V (nm ³)	0.124	0.2450
Z	2	3
μ (MoK α)(mm ⁻¹)		42.9
Dx (Mg m ⁻³)		7.46
R		0.075

ザグ鎖を有していることが特徴である。この化合物においては、白金は Pt^{4+} の形で存在している。Table 2 の左端行にこれらの格子定数を示す。Fig.4 に $Ho_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ の結晶構造を示す。更に、Table 3 に $R_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ の格子定数を示す。白金は Pt^{4+} の形で存在している。Fig.5 に $CuO(PtO_2)$ - $RO_{1.5}$ - BaO の擬三元系状態図を示す。 $CuO(PtO_2)$ - BaO の擬二元系の稜線上に、 Ba^{2+} を含み、 R^{3+} を含まない複合型構造の化合物 $[Ba]_x[(Pt,Cu)O_3]$ ($x = 1.317$) が存在する。更に、三角図の内側に目を転じると、直方晶系(空間群 ; $Pcmm$) の $R_2Ba_2CuPtO_8$, 単斜晶系(空間群 ; $C2/m$) の $R_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ が存在する。これらは強塩基性の Ba^{2+} と、それに順ずる強さの塩基性を有する R^{3+} の双方が加わって形成される Pt 複合酸化物である。記してきたように、三種類の Pt 複合酸化物の形成には共通して塩基性の強いイオンが関わっている。 CuO フラックスと Pt するつばの両立性は溶液内に強い塩基性のイオンが存在することによって大きな影響を受ける。

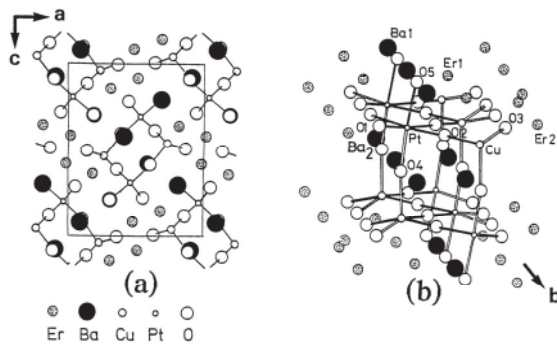


Fig.3 (a) Crystal structure of $Er_2Ba_2CuPtO_8$. (b) Double-zigzag chain of Cu, O and Pt along the b -axis and the surrounding Er and Ba ions.

Table 2 Crystallographic data and physical properties of $R_2Ba_2CuPtO_8$ ($R = Er, Ho, Y$).

R	Crystal structure	Electrical properties	E_g	Magnetic ordering
Er	Orthorhombic $a = 1.0287(3)$ nm $b = 0.5659(1)$ nm $c = 1.3157(3)$ nm $V = 0.7659$ nm ³ $Z = 4$ $Pcmm$	Semi-conductive $\sigma \propto \exp\left(-\frac{1}{\sqrt{T}}\right)$	~ 0.1 eV	AF at 60 K (Cu^{2+}) only in $H // b$ AF at 7 K (Er^{3+})
Ho	Orthorhombic $a = 1.0303(2)$ nm $b = 0.5668(1)$ nm $c = 1.3178(3)$ nm $V = 0.7696$ nm ³ $Z = 4$ $Pcmm$	Semi-conductive $\sigma \propto \exp\left(-\frac{1}{\sqrt{T}}\right)$	~ 0.1 eV	AF at 2 K (Ho^{3+})
Y	Orthorhombic $a = 1.0321(2)$ nm $b = 0.5680(2)$ nm $c = 1.3201(2)$ nm $V = 0.7739$ nm ³ $Z = 4$ $Pcmm$	Semi-conductive $\sigma \propto \exp\left(-\frac{1}{\sqrt{T}}\right)$	~ 0.15 eV	

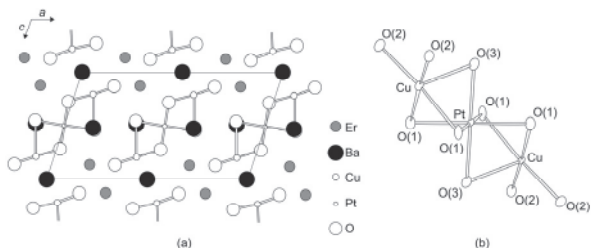


Fig.4 (a) Projection of the atomic arrangement of $Er_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ along the b -axis, (b) CuO_5 - PtO_6 - CuO_5 unit.

Table 3 Crystallographic data of $R_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$.

R	Er	Ho	Y
C.S.	monoclinic	monoclinic	monoclinic
S.G.	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$
a / nm	1.2465(3)	1.2516(3)	1.2520(3)
b / nm	0.5795(1)	0.5813(1)	0.5817(1)
c / nm	0.7326(1)	0.7350(3)	0.7357(1)
β (°)	105.54(2)	105.54(2)	105.53(2)

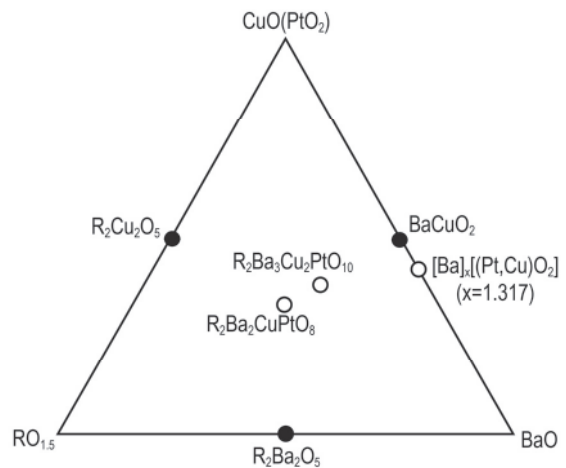


Fig.5 Phase diagram of pseudo ternary $CuO(PtO_2)$ - $RO_{1.5}$ - BaO system.

Pt を含む新複合酸化物の工学的用途や性質について記す。 $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ は歴史上で初めて、超伝導臨界点が液体窒素の沸点を超えた高温酸化物超伝導体であるが、この化合物の焼結体の作製時に、少量の Pt 微粉末を添加すると、結果的に Fig.6 に示すように超伝導の臨界電流値 (J_c) が向上する。この場合に鍵となる物質は、ここに見出された $[Ba]_x[(Pt,Cu)O_3]$ ($x = 1.317$) とされる [19-23]。Pt 微粉末の少量添加は超伝導相 $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ に共存する非超伝導相 R_2BaCuO_5 (211 : green phase) の析出時におけるサイズを大幅に小さくすると共に、それを母相中に均一に分散させる。 $[Ba]_x[(Pt,Cu)O_3]$ ($x = 1.317$) は微細組織を改良し、フラックスピン止めによる磁気ヒステリシス性を増加させるため、高磁場、高電流に耐える超伝導体を調製する電気工学の面に重要な進歩をもたらした。Fig.7 に $R_2Ba_2CuPtO_8$ ($R = Er, Ho, Y$) の電気的性質を示す。導電率の対数値は温度の $-1/2$ 乗に比例しており半導体的である。直方晶の b 軸に沿って貫通している $-O^2-Cu^{2+}-O^2-Pt^{4+}-O^2-$ の一次元ジグザグ導電鎖に基づく可変域ホッピング伝導モデルおよび格子振動を考慮したバンドモデルで説明できる [24]。

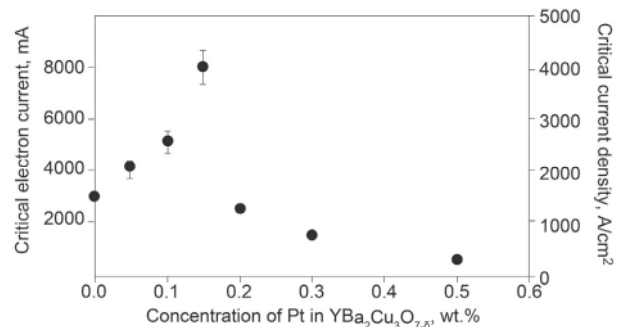


Fig.6 Critical electron current as a function of concentration of Pt in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Table 2 に $R_2Ba_2CuPtO_8$ ($R = Er, Ho, Y$) の電気的性質をまとめる。 $R_2Ba_2CuPtO_8$ ($R = Er, Ho, Y$) の磁化率の温度変化に注目すると、予想された Er^{3+} による磁気秩序の大幅な変化が認められた (Fig.8)。一方、 Y を含む化合物においては Cu^{2+} に起因すると考えられる極く小さな磁気秩序の変化が観測された [25]。 $R_2Ba_3Cu_2PtO_{10}$ ($R = Er, Ho, Y$) は全て絶縁体であった。

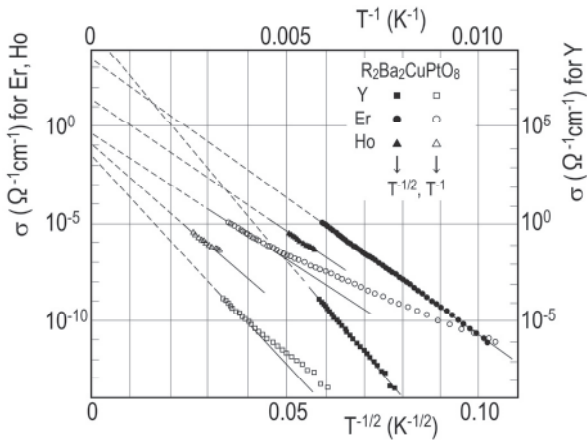


Fig.7 Temperature dependence of conductivity $R_2Ba_2CuPtO_8$ plotted as logarithmic conductivity against inverse temperature (open symbols) and inverse square-root temperature (full symbols). The straight lines are guides to the eye.

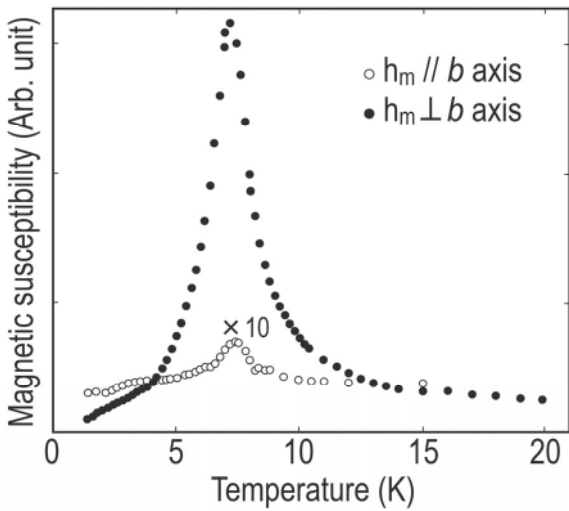


Fig.8 Magnetic susceptibility as a function of temperature for $Er_2Ba_2CuPtO_8$.

3.2 るつぼ由来の Al を含む金属間化合物単結晶の析出

次に、 Al_2O_3 るつぼを使用し、熔融 Cu をフラックスとして、金属間化合物 RRh_4B_4 の単結晶を得る過程での事例について記す。この場合、高温フラックス溶液中には原料としての B (ホウ素)、 R が存在するが、これらはいずれも強い還元力を有するため、 Al_2O_3 るつぼの内壁を攻撃し、アルミニウムが Al^{3+} から金属 Al^0 へと還元されて、溶液に取り込まれる。Fig.9 に析出した金属間化合物 $Rh_{50}Al_{38}Cu_5□_7$ の単結晶を示す。Fig.10 に $Rh_{50}Al_{38}Cu_5□_7$ の結晶構造を示すが、CsCl 型に属し、格子定数は 0.2971 nm である。Al のサイトは一部 Cu により置換を受け、更に欠陥を含んでいる。参考のために、 Cu フラックスに対し、最初から Rh と Al を混じて単結晶の育成を試みた。出発組成により得られる結晶の外観は Fig.11 に示す

ように大きく変化した。Table 4 に $Rh_{50}Al_{50-x}Cu_x$ の結晶学的パラメーターと密度を示す。これらの結晶は空孔サイトを含まなかった。 $CsCl$ 型の $Rh-Al-Cu$ 系金属間化合物は化学面における触媒材料として用いられている [26]。

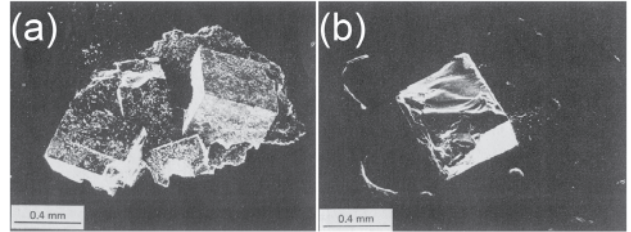


Fig.9 SEM photographs of $Rh_{50}Al_{38}Cu_5□_7$: (a) as grown, (b) fractured.

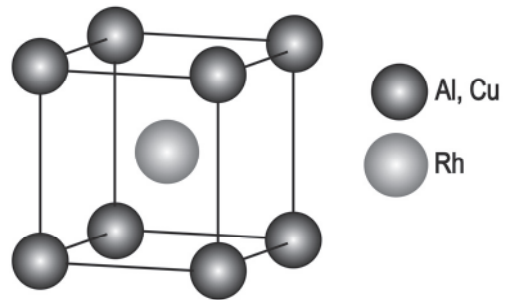


Fig.10 Crystal structure of $Rh_{50}Al_{50-x}Cu_x$ ($0 \leq x \leq 9$).

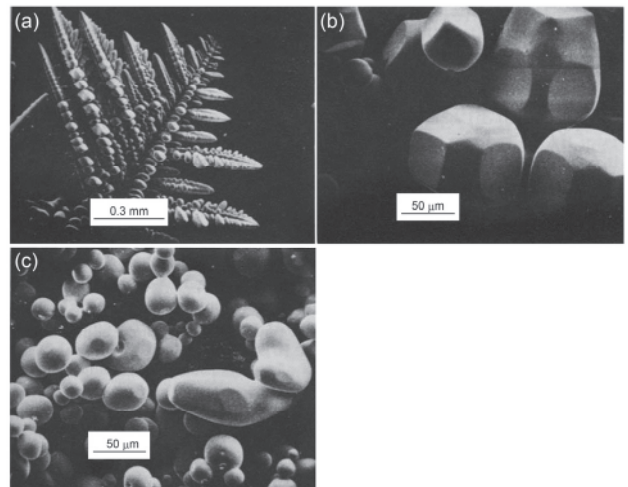


Fig.11 SEM photographs of the ternary crystals grown from copper flux: (a) $Rh : Al = 90 : 10$, (b) $Rh : Al = 50 : 50$, (c) $Rh : Al = 30 : 70$ (atomic ratios). Copper was added to the mixture of rhodium and aluminum in the ratio $10 : 1$ by weight.

Table 4 Starting composition and properties of $Rh_{50}Al_{50-x}Cu_x$ crystals obtained.

Starting composition ^a Rh : Al (atomic ratio)	Appearance	Chemical formula	Lattice parameter (nm)	Density ($g \text{ cm}^{-3}$)
30 : 70	Sphere	$Rh_{50}Al_{27}Cu_3$	0.2973(4)	8.1
40 : 60	Sphere	$Rh_{50}Al_{24}Cu_6$	0.2974(7)	8.1
50 : 50	Cube, sphere	$Rh_{50}Al_{21}Cu_9$	0.2973(9)	8.4
60 : 40	Cube, sphere	$Rh_{50}Al_{18}Cu_{12}$	0.2970(7)	8.5
70 : 30	Sphere	$Rh_{50}Al_{15}Cu_{15}$	0.2970(3)	8.4
80 : 20	Sphere, dendrite	$Rh_{50}Al_{12}Cu_{18}$	0.2969(5)	8.5
90 : 10	Dendrite	$Rh_{50}Al_9Cu_{21}$	0.2968(5)	8.6

^aCopper was added to the mixture of rhodium and aluminium in the ratio $10 : 1$ by weight.

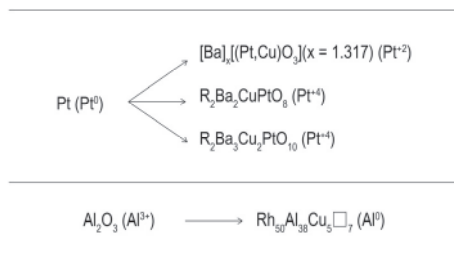
ところで、熔融金属フラックス法では、取扱いが容易でないアルカリ金属、アルカリ土類金属などを溶質成分とする場合に、敢えてこれらの酸化物を出発原料として用いる場合がある。溶液内の B(ホウ素)や R の還元力を利用して、金属成分を合金ないし金属間化合物の構成元素として組み込ませることをしばしば行う[27-29]。従って、高温のフラックス溶液がセラミックスのつぼ(今回の場合、 Al_2O_3)の内壁を攻撃することは容易に想像できる。

4. 酸化数の変化からみたるつぼの浸食

高温溶液によるつぼの浸食は、高温溶液自体の直接的な汚染を招く。今回、二つの事例を取り上げて紹介した。

CuO フラックスと Pt りつぼの両立性は、高温溶液内に塩基性の強いイオンである Ba^{2+} が存在することによって強い影響を受けた。また、Cu フラックスと Al_2O_3 りつぼの両立性は、高温溶液内に強い還元力をもつ B(ホウ素)、R が存在することによって大きな影響を受けた。Table 5 に、Pt りつぼと Al_2O_3 りつぼが、高温溶液に晒される前と後で、酸化数がどのように変化するかを示す。Pt りつぼの場合、 Pt^0 から $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3] (x = 1.317)$ では Pt^{2+} に、 $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$ (R = Er, Ho, Y) および $\text{R}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ (R = Er, Ho, Y) においては Pt^{4+} にそれぞれイオン化した。従って、高温溶液中には少なくとも Ba^{2+} 、 R^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pt^{4+} が共存していると考えられた。このうち特に高電位の Pt^{4+} は放電電子を他のイオンに与えて、それを低価数にする還元能力を有するので、溶液内で起こる酸化還元反応は複雑であると考えられる。固相反応法で、 $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3] (x = 1.317)$ 、 $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$ 、 $\text{R}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{PtO}_{10}$ 各結晶相の熱力学的、速度論的安定性を主に結晶化学の立場から検討することも行ってきた。速度論的には $[\text{Ba}]_x[(\text{Pt,Cu})\text{O}_3] (x = 1.317)$ が最も生成しやすく、平衡論的には $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{CuPtO}_8$ が最も安定であるとの初歩的な知見をこれまでに得ている[30,31]。

Table 5 Changes of oxidation number of crucible and by-product materials.



一方、 RRh_4B_4 単結晶の育成の際に用いた Al_2O_3 りつぼでは、Al が主に高温溶液中の B、R の還元力によって、 Al^{3+} (りつぼ)から Al^0 へと変化し、溶液中に移動し、金属 Al として三元系金属間化合物 $\text{Rh}_{50}\text{Al}_{38}\text{Cu}_5\text{O}_7$ の形成に加わった。

5. 結言

フラックス剤-溶質原料-りつぼ材を決定し、最高保持温度を定め、徐冷法やフラックス蒸発法を適用すると、高温溶液中に様々な化学種が生じ、それらが結びついて化合物を形成する。具体的にどのような化合物が析出して成長するのかわかることは、関連する化合物の標準生成エネルギーのデータが必ずしも完備しておらず、容易ではない。

高温溶液とりつぼの間に“過度の反応”が生じてしまった場合、すなわち、りつぼが浸食を受け、その成分が溶液内に

溶け出して、目的とする化合物の単結晶を汚染してしまった場合には、より適合するつぼを探し、それに置き代えて育成実験を進めることになる。

今回取り上げた、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶を育成する際に用いたりつぼ材の Pt の場合は、高温溶液中の Ba^{2+} が Pt に作用し Pt^0 から Pt^{2+} 、 Pt^{4+} へのイオン化が起こり、溶液がそれらを吸い込み、目的結晶 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ が汚染を受けた。これまでに、Pt 粉末と BaO_2 (Ba^{2+}) を混合し大気中で 1273 K に加熱すると BaPtO_3 [32]、 $\text{Ba}_3\text{Pt}_2\text{O}_7$ [33] が形成されることが報告されている。一般に、白金複合酸化物の形成には高温・高圧を必要とするが、塩基性の強いアルカリやアルカリ土類のイオンが関わりと反応は常圧下で容易に進行する。著者らは、Pt による汚染を避けるため、イオン化傾向で Pt よりも貴な Au をりつぼ材に用いることで対処した。その後、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶を育成する専用の酸化物系 BaZrO_3 のりつぼが開発された[16]。 ZrO_2 が既にすぐれたりつぼ材ではあるが、 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中に含まれる Ba を共通にもつ複合酸化物 BaZrO_3 に着目して熱的、化学的耐食性の向上が図られている。一方、 RRh_4B_4 単結晶の育成の際に用いた Al_2O_3 りつぼでは、Al が、高温溶液中に存在する B、R による還元を受けて、 Al^{3+} (りつぼ)から Al^0 へと変化し、それが溶液中に移動した。しかし、 RRh_4B_4 単結晶は Al による直接的な汚染を受けていないことが確認されたため、この場合、りつぼ材を変えることなく使用した。

著者らは、より適合するつぼを探索し、それに置き換えることと並行して、実際に遭遇した高温溶液とりつぼの間の“過度の反応”の中身を解析することに努めてきた。あるフラックス剤と溶質原料から成る溶液に対して、如何なるりつぼが適合するのかを判断する指針を構築するために必要な鍵が隠されていると考えるからである。今回、高温溶液の活性の強さと、溶液内に起こっている反応の複雑さの一端を紹介させていただいたが、本稿がフラックス法に取り組んでおられる方々に少しでも参考になれば幸いである。

謝辞

フラックス法の全般にわたって常に有意義な討論をたまわっている南信工科短期大学校長の大石修治教授、物性測定で協力いただいた(元)東北大学理学部の豊田直樹教授、東北大学金属材料研究所の佐々木孝彦教授およびオランダ・ライデン大学、カメルンオンネス研究所の J. A. Mydosh 教授にお礼申し上げる。東北大学金属材料研究所の村上義弘、伊藤俊、戸澤慎一郎、小原和夫の各氏に技術面で、同所・材料分析研究コアのスタッフ諸兄に化学分析で協力いただいた。記して謝す。

References

- 1) S. Oishi, T. Shishido, K. Teshima, “*Hurakkusu-kessyou-seicho no Hanashi*”, Nikkan-kogyo-sya, **2010**.
- 2) T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2009**, 4, 58.
- 3) M. Oku, T. Shishido, T. Fukuda, K. Hirokawa, *Bunseki-kagaku*, **1991**, 40, 735.
- 4) T. Shishido, M. Oku, I. Higashi, S. Okada, K. Kudou, K. Asami, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1999**, 107, 1087.
- 5) T. Shishido, *J. Flux Growth*, **2011**, 6, 119.
- 6) T. Shishido, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2014**, 9, 99.
- 7) T. Shishido, A. Nomura, K. Yubuta, T. Mori, M. Tanaka, S. Okada, T. Yamasaki, K. Kouzu, T. Sugawara, S. Tozawa, R. Sahara, K. Hayashi, Y. Kawazoe, A. Yoshikawa, *J. Flux Growth*, **2016**, 11, 119.

- 8) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Thorng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, 908.
- 9) T. Shishido, T. Fukuda, "Sankabutu-chodendoutai-no kagaku", Koudansya Saientifiikku, **1988**.
- 10) T. Shishido, T. Fukuda, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **1987**, 85, 599.
- 11) T. Shishido, Y. Saito, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki, T. Fukuda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 184, 177.
- 12) T. Shishido, Y. Saito, T. Fukuda, N. Toyota, T. Sasaki, H. Iwasaki, K. Ukei, *Jpn. J. Appl. Phys., Series 7, Special Issue on Mechanism of Superconductivity*, **1992**, 45.
- 13) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 82.
- 14) T. Shishido, H. Takei, *J. Less-Common Metals*, **1986**, 119, 75.
- 15) J. G. Beddnorz, K. A. Muller, *Z. Phys.*, **1986**, B64, 189.
- 16) M. Murakami, K. Inoue, S. Kobayashi, M. Muralidhar, *J. Flux Growth*, **2013**, 8, 76.
- 17) R. Boshin, "Kikinzoku no hanasi", Nikkan Kogyo Shinbunsha, **1987**.
- 18) T. Shishido, K. Ukei, T. Fukuda, *J. Alloys Compds.*, **1996**, 237, 89.
- 19) N. Ogawa, I. Hirabayashi, S. Tanaka, *Physica C*, **1991**, 177, 101.
- 20) M. Yoshida, N. Ogawa, I. Hirabayashi, S. Tanaka, *Physica C*, **1991**, 185-189, 2409.
- 21) M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto, K. Sawano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, 30, 813.
- 22) H. J. Park, H. W. Kim, T. Song, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, **1993**, 4, 77.
- 23) J. B. Langhorn, "Platinum Metals Review", Johnson Matthey Public Limited Company, **1996**.
- 24) N. Toyota, P. Koorevar, J. van der Berg, P. H. Kes, J. A. Mydosh, T. Shishido, Y. Saito, N. Kuroda, K. Ukei, T. Fukuda: *J. Phys. Condens. Matter*, **1989**, 1, 3271.
- 25) N. Toyota, C. van den Beek, J. A. Mydosh, P. Koorevar, J. van den Berg, P. Kes, Y. Nishihara, K. Murata, T. Shishido, Y. Saito, K. Ukei, T. Sasaki, H. Iwasaki, T. Fukuda, *J. Magn. Mater.*, **1990**, 90-91, 237.
- 26) P. Kuhn, A. Reller, H. R. Oswald, *J. Less-Common Metals*, **1988**, 137, 231.
- 27) S. Okada, T. Tanaka, A. Sato, T. Shishido, K. Kudou, K. Nakajima, T. Lundström, *J. Alloys Compds.*, **2005**, 395, 231.
- 28) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Iizumi, K. Kudou, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **2008**, 458, 297.
- 29) S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, K. Yubuta, T. Mori, *Solid State Phenom.*, **2011**, 170, 150.
- 30) T. Shishido, Y. Saito, T. Fukuda, N. Toyota, T. Sasaki, H. Iwasaki, K. Ukei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, L1926.
- 31) Y. Saito, T. Shishido, N. Toyota, K. Ukei, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **1991**, 109, 42.
- 32) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr., E. M. Vogel, G. K. Wertheim, F. J. Schnettler, *J. Solid State Chem.*, **1977**, 21, 277.
- 33) M. G. Rousseau, *Compt. Rend.*, **1899**, 109, 144.