

「極限環境状態における現象」

平成9年度採択研究代表者

戸叶 一正

(金属材料技術研究所 総合研究官)

## 「超過冷却状態の実現と新機能材料創製」

### 1. 研究実施の概要

本研究の目的は、材料を熔融凝固させる際に従来に無い大きな過冷却状態を実現させ、この状態から非平衡状態で存在する新たな物質や材料を創製することにある。そのために材料を無容器、無接触で熔融、凝固させる静電浮遊溶解炉や落下管装置の開発を行うと同時に、ガスジェット音波浮遊炉等の既存設備を活用した材料実験を行っている。静電浮遊溶解炉は平成10年度に完成した。材料実験に関しては、NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (Nd123)、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (Bi-2212)、RE-TM-B-C (RE=希土類、TM=遷移金属) 等の超伝導体を主な対象にして、熔融、凝固実験を行った。その結果、Nd123 結晶の融液からの直接成長（調和成長）に初めて成功し、また Bi-2212 への高濃度 Pb 添加に成功するなど、過冷却状態からの凝固が非平衡状態の実現に有効なことを示した。平成11年度からは、超伝導材料以外にも、磁性、光学材料を含め、また新たな実験手段も駆使して、さらに幅広い研究を行っていく。

### 2. 研究の内容

#### (1) 無接触溶解技術の開発

試料を静電力によって浮遊させ、紫外線とレーザー加熱によって熔融凝固させる静電浮遊溶解炉の開発を進めている。装置は、帯電させた試料（約100mg）を上下の対向電極への高圧印可によって安定的に浮遊させ、これを紫外線と4方向からのYAGレーザー加熱によって熔融、凝固させる。容器は $10^{-8}$ Torrの高真空にすることが可能である。これによって極めて清浄な空間での無接触熔融凝固を可能とさせ、それによって大きな過冷却度を達成する。装置は平成11年度に完成し、金属合金や酸化物等の種々の材料について予備的な実験を行って、浮遊、熔融のための条件の適正化を図っている。平成11年度以降は、静電浮遊溶解炉による本格的な実験を開始するとともに、落下管装置の開発に着手し、さらに幅広い材料について過冷却実験を行う。

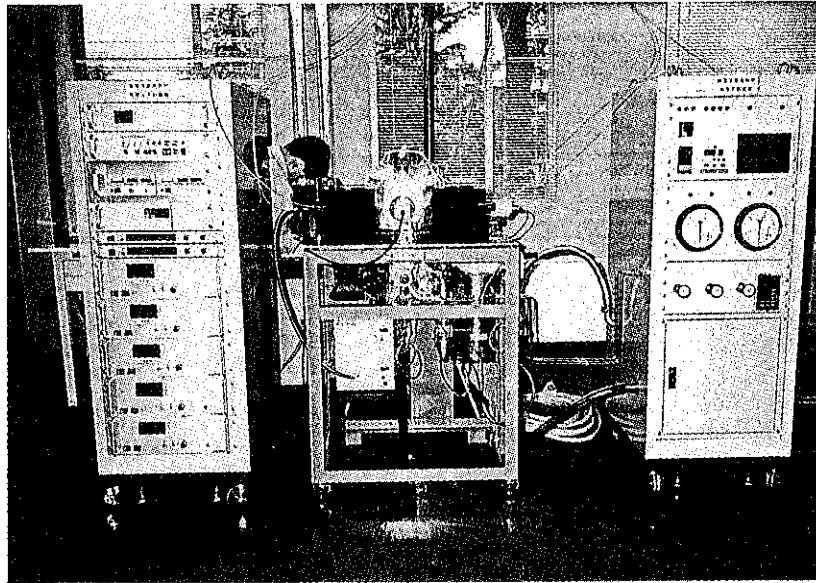


図1 静電浮遊溶解炉の外観

## (2) 過冷却現象と結晶成長機構に関する基礎的研究

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (Y123)等酸化物超伝導体の単結晶育成は、半導体に比べて極めて長時間を必要とする難点がある。それは酸化物超伝導体が非調和融点を有するため、包晶反応温度で高温安定相が融解し液相内拡散により包晶相が晶出する物質輸送過程を伴うからである。もしもRE123(RE=Y, Nd, etc.)相の融液を包晶点以下まで過冷させることができれば、融液から直接 RE123 相を結晶化させることが可能となり、従来とは根本的に異なったプロセスが誕生する。このような観点から、平成10年度も前年度に引き続いてガスジェット音波浮遊炉を用いた NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> (Nd123)酸化物超伝導体の結晶化の研究を行っている。

実験としては、まず Nd-Ba-Cu-O 系の球形試料(約 3mm 径)を準備し、この一連の試料を溶解、凝固させた。浮遊、溶解はガスジェット音波と CO<sub>2</sub>レーザーで行い、溶融後急冷し自発的に核生成・成長させた。また、凝固後酸素焼鈍した試料について、SQUID による臨界温度 T<sub>c</sub> の測定を行った。その結果、1) Nd123 試料は包晶温度(1359 K)以下 1207 K まで過冷し、リカレッセンスを生じて正方晶 Nd123 に結晶化する、2) Nd123 相はデンドライト成長する、3) 通常大気中で生成する Nd123 は Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> の固溶体形成により 92K の比較的低い T<sub>c</sub> を示すのに対し、本研究で得られた Nd123 はほぼ化学量論組成で T<sub>c</sub> も 95.1 K と高い、等の結果が得られた。これらの結果は、Nd123 超伝導相が包晶温度以下まで過冷することにより、融液から調和的に直接晶出したことを示している。

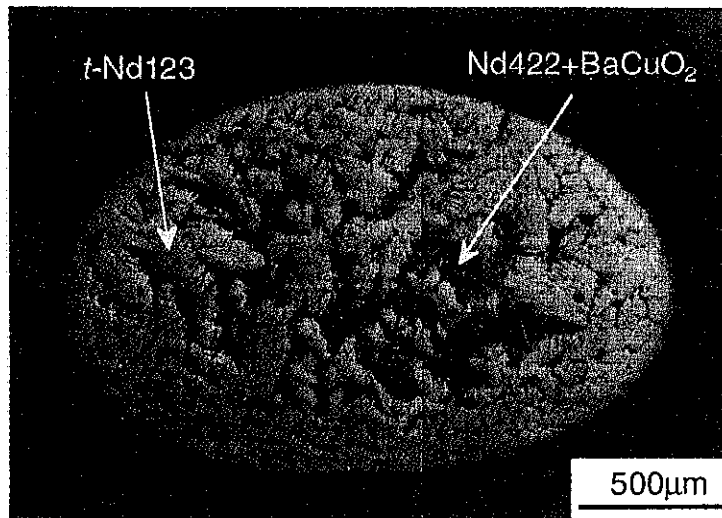


図 2.  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  のデンドライト組織

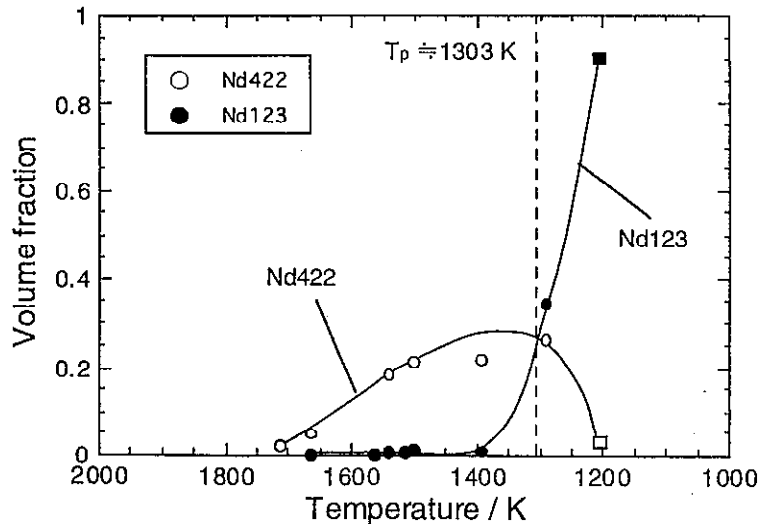


図 3. Nd123 および Nd422 の体積率と種付け温度の関係

次に成長機構を解明する目的で、Nd123 融液を様々な温度に保持し、Nd123 単結晶により種付けして強制的に核生成・成長を誘起させる実験を行った。その結果、1)  $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Nd422) 初晶の体積率が包晶温度付近で減少し、包晶温度以下で Nd123 相の体積率が急激に増加すること、2) 包晶温度以下で種付けした場合のみカレッセンスが観察され、試料全体に Nd123 相が成長したこと、3) 包晶温度以上では、種付け部分にのみ種付けの急冷効果によると思われる Nd123 相の成長が確認されたこと、等の結果が得られた。以上から、Nd422 相の成長速度が Nd123 相に対して遅く、Nd123 相の成長の駆動力の働く包晶温度以下まで過冷されることによって調和成長が達成されたといえる。

以上の一連の結果から、Nd 系酸化物超伝導体を一般的な包晶反応( $\text{Nd} + 422\text{L} \rightarrow \text{Nd123}$ )を経過せず、無容器凝固の大過冷融液から  $\text{L} \rightarrow \text{Nd123}$  の反応で調和成長を

させることが可能であることが明らかになった。次年度以降は他の系についても調和成長の可能性を検討していく予定である。

### 3) 機能材料の生成および特性評価に関する研究

本研究項目では、機能材料のうちピスマス系  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212) 高温超伝導体を対象にした過冷却、熔融凝固の実験を行っている。平成9年度の実験では、無容器の熔融凝固によってアモルファス状態が形成され、 $800^\circ\text{C}$ 以上の結晶化によって Bi-2212 相に復帰すること、またこの過程を利用することによって Bi-2212 相への Pb の固溶が可能であることを示した。この Pb の固溶は、Bi-2212 超伝導体の弱点である高温、磁界中の特性を大幅に改善する可能性があるため、平成10年度は、浮遊熔融凝固、および結晶化プロセスの適正化による Pb 固溶量のさらなる増加を試みた。

実験は、粒子状試料を熔融させながら放物運動させる方法と、バルク試料を熔融後自由落下させる方法を用いた。これらの試料を種々の酸素分圧で結晶化させた結果、アモルファス化の度合いが Pb の固溶に影響を与えること、また酸素分圧  $\text{Po}_2$  を 0.01 まで低めることによって  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$  の表示で  $x=0.6$  まで固溶量を高めることに成功した。また、このような Pb の Bi-2212 構造への固溶は変調構造の変化によっても確認され、また磁化曲線の測定から不可逆磁界が改善されることが分かった。また、Bi-2212 については、研究項目2)の調和成長に関連して銀基板上での帯状結晶の成長の研究を行っている。銀基板上で Bi-2212 相を特定の条件で熔融凝固させると、銀基板上に濡れた融液から直接 Bi-2212 の帯状結晶が生成される。このとき、不純物相は生成されず過冷却状態からの調和成長的な挙動を示す。成長した帯状結晶は、c-面が基板に密着した特異な状態で成長するため、デバイス素子としての応用が考えられる。今後は、成長機構の解明やデバイスとしての基本特性の確認等を行う予定である。

また、新たな金属間化合物超伝導体である RE-TM-B-C (RE=希土類、TM=遷移金属) の硼素炭素系超伝導体についても、温度勾配制御帯域浮遊炉を用いた結晶育成や種々の基礎物性測定を行い、基盤データの収集を行っている。次年度以降はさらに幅広い材料を対象にして過冷却実験を行っていく予定である。

### 3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

○S. Arisawa, H. Miao, H. fuji, A. Ishii, S. Labat, T. Hatano, K. Togano;  
"Preparation and Superconducting Properties of Extremely Thin  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  ribbon-like Films on Silver Substrates", Physica C 314, (1999) 155-162

○Miao H., Kitaguchi H., Kumakura H., Togano K., Hasegawa T., Koizumi T.;

Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/Ag multilayer tapes with J<sub>c</sub> (4.2K 10T) > 500,000 A/cm<sup>2</sup> by using PAIR process, Physica C.303:81-90(1998)

○Miao H., Kitaguchi H., Kumakura H., Togano K., Hasegawa T., Koizumi T.; Optimization of melt-processing temperature and period to improve critical current density of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>/Ag multilayer tapes", Physica C 320: 77-86(1999)

他 9 件