

「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

(物質・材料研究機構 材料研究所 材料基盤研究センター長)

「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、材料を溶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。平成12年度は、静電浮遊溶解炉、電磁浮遊炉、ガス音波浮遊炉、ドロップチューブ等の各種装置を用いて、金属、セラミックス、半導体の溶融、凝固実験を広範囲に行った。静電浮遊炉では、高融点遷移金属を用いた溶融実験を行い、今までで最高の融点であるMo(融点:2622)の溶融凝固に成功した。また、Nd123包晶化合物に引き続き、界面カイネティクスがより大きい $Y_3Fe_5O_{14}$ (YIG)についても過冷却融液からの相選択挙動を調べ、包晶相の直接晶出に関して総括的な検討を行うとともに、新たな半導体素子用材料として注目されているSi球状単結晶の作製条件についても検討を行った。また、Bi-2212のひげ状結晶の生成条件を検討し、さらに素子応用の基盤としてクロス型接合の接合特性の測定を行った。また、新たに発見され注目されているMgB₂金属間化合物超伝導についてもその基本的な電磁気特性をいち早く明らかにした。

2. 研究の内容

2.1 無接触溶解技術の開発

大きな過冷却度を得る技術開発として、静電浮遊炉およびドロップチューブ(落下管)を新たに開発し、さらに電磁浮遊炉、ガス音波浮遊炉に付属するスプラットクーリング装置の開発を行ってきた。

静電浮遊溶解炉は、上下の対向電極型で試料加熱は紫外線と4方向からのYAGレーザー加熱によって行う。容器は 10^{-8} Torrの高真空にすることが可能である。金属、酸化物、半導体試料で80mgまでの安定な浮遊に成功している。平成12年度は高融点遷移の溶融凝固実験を行った。その結果、Zr(融点:1857)、Nb(融点:2467)、Mo(融点:2622)についてリカレッセンス(再発光現象)を確認し、大きな過冷却を達成した。なお、Moは今までに静電浮遊炉で浮遊溶解に成功した最高の融点の材料である。図1はZrの浮遊と冷却曲線を示した。平成13年度は半導体についても静電浮遊炉による過冷却実験を行う予定である。

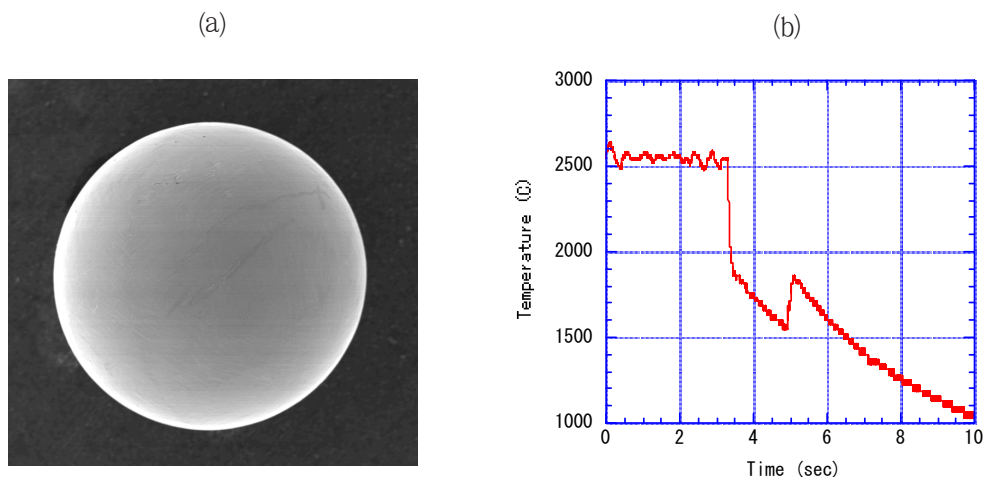


図1 静電浮遊溶解したZrの球状単結晶(a)と、冷却曲線(b)

一方、ドロップチューブの開発では、サブミリサイズの液滴を自由落下させることにより大過冷却状態からの準安定相の創成を目指している。平成11年度には、内径200mm、自由落下長さが12m、到達真空度 $\sim 10^{-6}$ Torrのドロップチューブを建設したが、平成12年度には引き続き25mに延伸させることにより、サブミリから数mmに至る広い範囲の液滴を対象とした大過冷却実験を可能とする装置の開発を行った。

2.2 過冷却現象と結晶成長機構に関する基礎的研究

(1) 大過冷却融液からの包晶相の直接晶出

平成11年度は典型的な包晶化合物のNd系酸化物超伝導体(Nd123)を無容器状態で溶融し、ほぼ単相に近い包晶相(体積率:98%以上)の生成に成功した。平成12年度はNd123より界面カインेटクスが大きいために包晶相の直接晶出が困難と思われる $Y_3Fe_5O_{14}$ (YIG)試料を用いて、過冷却融液からの相選択挙動を調べた。実験はスプラット急冷機構を組み込んだガスジェット音波浮遊炉(AAL)で行い、その結果、自発的に核生成した試料および種付けした試料のいずれにおいても、包晶反応によって生じたと思われる $YAlO_3$ (YIP)と FeO_x のみが観察されYIG相の体積率は低かった。これは、界面カインेटクスの効果によってYIPの成長速度がすべての温度でYIGを上回っているためである。しかし、スプラット急冷した試料ではYIG包晶相の体積率がほぼ100%の凝固組織が得られた。これは過冷却融液からの凝固過程では成長速度のもっとも大きな相が選択されるという、従来の相選択基準に替わって、成長速度が律速しない相選択過程、言い換えれば核生成が支配する相選択過程が、急冷により生ずることを意味する。

(2) シリコン過冷却融液から球状結晶の育成

最近半導体単結晶の大口径化とは正反対の発想として、～1 mmの球状単結晶の表面に集積回路を形成する試みがなされ、低価格次世代ICとしてマイクロマシン等への応用が検討され始めている。ただし問題はいかにして安価に単結晶を作るかであり、その方法は未だ確立していない。本研究では無容器溶融において、浮揚された過冷液滴からの凝固・結晶化過程の詳細を調べ、次いで単結晶生成を可能にするプロセスの条件を明らかにすることを目的とした。成長速度と過冷度の関係を詳細に調べた結果、過冷度の小さい方から界面形態が領域、領域に分けられ、領域では板状結晶、領域では粗なファセット dendrait、領域では密なファセット dendraitが観察された。

図2は、領域を利用して結晶面が{111}、エッジが<110>の薄板単結晶を種として特定方位の板状結晶を融液内に成長させた時の写真である。浮遊液滴を単結晶化するにはこのエピタキシャル成長条件を維持すればよいことは明らかである。平成13年度は臨界過冷度の試料サイズ依存性を調べ、ドロップチューブや電磁浮遊炉により直径1～3 mmの球状単結晶を効率的に生産する手法の確立を計画している。

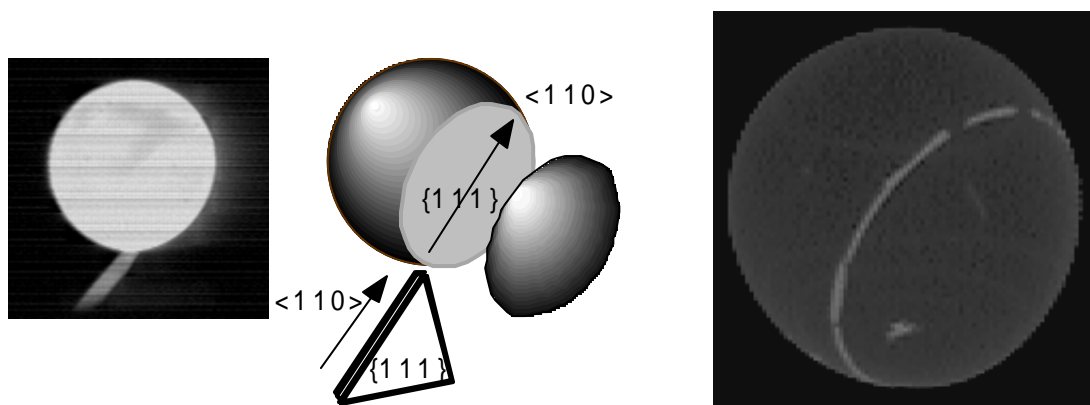


図2．板面方位{111}、エッジ方向<110>の板状の単結晶による種付けの写真と図面、および種結晶と平行に薄板状に結晶化が進行した様子。

2.3 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、機能材料のうちビスマス系 (BiSrCaCuO) 高温超伝導体を対象にした過冷却、溶融凝固の実験を行っている。まず前年度に引き続き、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) の過冷却状態から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た。銀基板上でBi-2212相を特定の条件で溶融凝固させると、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が、平成12年度は薄膜に近い形状を得るために、2次元的に成長させる手法について検討を行った。また、過冷却状態から急冷してアモルファス化した試料からBi-2212のひ

げ結晶の成長を試み、さらに二本のひげ結晶をクロスさせた接合が固有ジョセフソン現象を示すことを明らかにした。現在、クロス角と接合特性との関係を調べ、さらにデバイス応用の可能性を検討している。

また、金属間化合物超伝導体であるRE-TM-B-O (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急冷実験を行い、また、新たな高臨界温度金属間化合物超伝導体として注目されているMgB₂についても、いち早く高密度の試料を準備してその電磁気特性を明らかにした。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)

Y.Takano, H.Takeya, H.Fujii, H.Kumakura, T.Hatano, K.Togano, H.Kitou and H.Ihara, Superconducting Properties of MgB₂ Bulk Materials Prepared by High Pressure Sintering, *Applied Physics Letters*, Vol.78, No.19, pp.2914-2916 (2000)

T.Hatano, Y.Takano, A.Ishii, A.Fukuyo, S.Arisawa, K.Togano, Synthesis of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ + whiskers without oxygen stream, *Physica C*, 000 (2001)

T. Aoyama and K. Kuribayashi ; Rapid Solidification Processes of Semiconductors from Highly Undercooled Melts, *Materials Science and Engineering A304-306* (2001), 231-234.

K. Nagashio, K. Kuribayashi; Rapid Solidification of Y₃Al₅O₁₂ Garnet from Hypercooled Limit, *Acta mater.*, 49 (2001) 1947-1955.

K. Kuribayashi and K. Nagashio; Undercooled Rapid Solidification of Peritectic Compounds, *Proc. 1st International Symp. Microgravity Research & Application in Physical Science and Biothechnology*, 10-15 Sept. 2000, Sorrento, Italy, pp. 729-736.

K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Takamura; Direct Crystallization of Y₃Al₅O₁₂ Garnet by Containerless Solidification Processing, *Materials Transaction*, 42 (2001) 233-237.

K. Nagashio, W. H. Hofmeister, D. E. Gustafson, A. Altgilbers, R. J. Bayuzick and K. Kuribayashi; Formation of NdBa₂Cu₃O_{7-x} Amorphous Phase by Combining Aero-Acoustic Levitation and Splat Quenching, *J. Materials Research*, 16 (2001) 138-145.

T. Aoyama and K. Kuribayashi; Influence of Undercooling on Solid/liquid Interface Morphology in Semiconductors, *Acta mater.*, 48 (200) 3739-3744.

K. Nagashio, K. Kuribayashi and Y. Takamura; Phase Selection of Peritectic

Phase in Undercooled Nd-based Superconducting Oxides, *Acta mater.*, 48 (2000) 3049-3058.

T. Aoyama and K. Kuribayashi; Growth Velocity-Interface Figuration Relationships in Undercooled Semiconductors, *Proc. 12th Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, TMS, 2000, (CD-ROM)

M. Murata, T. Aoyama, I. Jimbo and K. Kuribayashi ; Solidification of Fe-Ni- Mo Alloy from the Undercooled Melt, *Proc. 12th Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, TMS, 2000,(CD-ROM)

K. Nagashio, Y. Takamura, K. Kuribayashi and Y. Shiohara ; Phase Selection on Nd-Based Superconducting Oxides under Free Growth Condition, *Proc. 12th Int. Symp. Experimental Methods for Microgravity Materials Science*, TMS, 2000, (CD-ROM)

K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Containerless Solidification of Peritectic and Eutectic Ceramics using Aero-Acoustic Levitator, *Materials Science Forum*, 329-330 (2000) 173-178.

K. Nagashio, Y. Takamura and K. Kuribayashi; Peritectic Coupled Growth in Nd-Based Superconducting Oxides from Highly Undercooled Melt, *Materials Science Forum*, 329-330 (2000) 197-202.