

「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。平成 13 年度は、前年度に引き続いて静電浮遊溶解炉、電磁浮遊炉、ガス音波浮遊炉とその急冷装置、ドロップチューブ等を用いて、金属、セラミックス、半導体の熔融、凝固実験を広範囲に行った。静電浮遊炉では、Zr, Nb, Mo 等の高融点遷移金属の浮遊実験を行い球状の単結晶の作製に成功するとともに、過冷却状態の比熱測定を行うなど基礎的な物性値の測定法についても検討を行った。また、前年度に引き続き過冷却状態を利用した包晶反応系機能材料の高品質化の研究を行っている。前年度の Nd123、 $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG)に引き続き、平成 13 年度は $Nd_2Fe_{14}B(2-14-1)$ について浮遊と急冷を組み合わせた過冷却実験を行い、単相化に成功した。また、Bi-2212 のアモルファス状態から生成したひげ状結晶を用いたクロス型ジョセフソンの接合特性を詳細に調べ、応用の可能性を検討した。

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 13 年度は前年度に引き続き、Zr, Nb, Mo などの高融点遷移金属の熔融凝固実験を行った(図1)。特に冷却曲線から過冷却状態における比熱を計算で求めることに成功した。また Si の浮遊溶解にも成功し、現在金属間化合物の浮遊溶解実験に着手している。

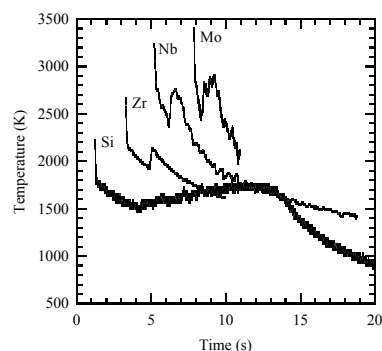


図1 各種高融点材料および Si 半導体を静電浮遊溶解した時の冷却曲線

2.2 過冷却現象と結晶成長機構に関する基礎的研究

(1) 大過冷却液からの包晶相の直接晶出

機能材料の多くは包晶反応によって生成される。包晶反応の速度は初晶中の固相拡散に律速されるため極めて遅く、したがって多くの場合初晶が残存し高品質な包晶相を生成するのが困難な問題がある。本研究では、過冷却状態を利用した高品質包晶化合物の生成について研究を進めてきた。H12年度までは、超伝導酸化物 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Nd123) および $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YIG) について浮遊実験を行い、体積率が 100%に近い包晶相を生成するための条件は、1) 凝固時の界面温度が包晶反応温度 T_p 以下であること、2) T_p における包晶相の成長速度が初晶の成長速度よりも大きいこと、3) 液体急冷の適用が上記条件を満足しやすくする、等のことが分かった。これらの知見をもとに H13 年度は近年磁石材料として注目されている $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2-14-1) 合金の浮遊溶解および急冷実験を行い、2-14-1 相の体積分率向上について検討を行った。また、応用を考慮し、メルトから直接急冷によって球状試料を作製することも試みた。実験は電磁浮遊炉にスプラット急冷機構を組み込んだ装置を用いた。図 2 は種々の温度から急冷した 2-14-1 薄膜の断面組織写真である。一連の実験から液相線 T_L 以下 γ -Fe の核生成前の温度からの急冷によって、初晶 γ -Fe の晶出をほぼ完全に抑えられることが分かった。さらに現在応用を目指して上記条件によるバルク試料の作製を試みている。例えば Ti を添加した $\text{Nd}_8\text{Fe}_{82}\text{B}_{8.1}\text{Ti}_{1.94}$ では、初晶 γ -Fe の生成が大幅に抑止され、直径 5mm の 2-14-1 単相球状バルク試料の作製に成功した。

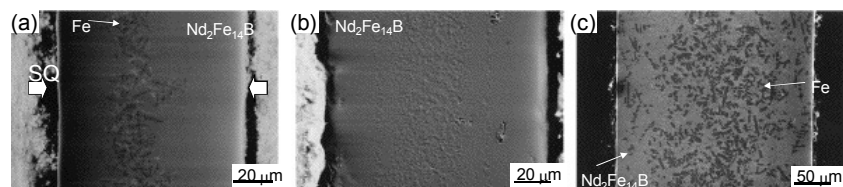


図 2. スプラット急冷した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2-14-1) 試料の断面写真、(a) 液相線温度 (T_L) 以上から急冷した試料、(b) T_L 以下 γ -Fe の核生成温度以上から急冷した試料、(c) γ -Fe の核生成後に急冷した試料 78

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、熔融凝固の実験を行っている。まず平成 12 年度に引き続き、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) の非晶質状態を利用したひげ状結晶 (ウィスカー) 成長に関して条件の適正化を図った。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、クロス角と接合特性との関係を詳細に調べた (図 3)。その結果臨界電流密度と接合

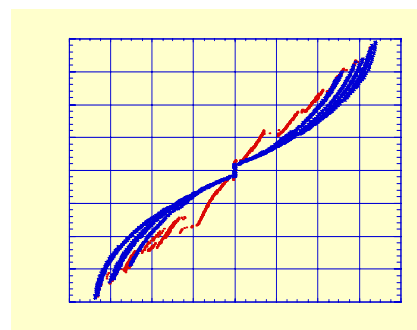


図 3 Bi-2212 ひげ結晶のクロス型接合の電流—電圧特性

角との間に顕著な相関があることを明らかにし、この現象が d-波超伝導を説明出来ることを明らかにした。現在、クロス型接合のさらに詳細な特性を調べ、デバイス応用の可能性を検討している。

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が、さらに現在そのピンニング特性を明らかにし、臨界電流密度を実用レベルにまで高める研究を行っている

3. 研究実施体制

- (1) 金材研グループ長: 戸叶一正 (物・材機構 材料研 センター長)

研究項目: グループの総括

- (2) 宇宙研グループ長: 栗林 一彦 (宇宙研宇宙基地利用研究センター センター長、教授)

研究項目: グループの総括

4. 研究成果の発表

4.1 誌上発表

- Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshihiko Takano, Yoshimasa Satoh, Akira Ishii, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano, Growth Mechanism of Bi-2212 Ribbon-like Thin Films, *Physica C*, 362(2001)301-304
- Shunichi Arisawa, Hanping Miao, Yoshimasa Satoh, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano, Kazumasa Togano, Study on the Growth Mechanism of the Ribbon-like Thin Films of Bi-2212, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11(2001)2696-2699
- Yeon Soo Sung, Hiroyuki Takeya, and Kazumasa Togano, Containerless solidification of Si, Zr, Nb, and Mo by electrostatic levitation, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 4419 (2001)
- Y. S. Sung, H. Takeya, A. Tanji, K. Uematsu, K. Takashima, and K. Togano, Development of an electrostatic levitation system for containerless solidification, 2nd Pan Pacific Basin Workshop on Microgravity Sciences, CG-1137 (2001)
- Takano Y, Takeya H, Fujii H, Kumakura H, Hatano T, Togano K, Kito H, Ihara H, Superconducting properties of MgB₂ bulk materials prepared by high-pressure sintering, *APPL PHYS LETT* 78 (19): 2914-2916 MAY 7 2001
- Takano Y, Hatano T, Fukuyo A, Ishii A, Arisawa S, Tachiki M, Togano K, A cross-whiskers junction as a novel fabrication process for intrinsic Josephson junctions, *SUPERCOND SCI TECH* 14 (9): 765-769 SEP 2001
- Takano Y, Hatano T, Ishii A, Fukuyo A, Sato Y, Arisawa S, Togano K, Fabrication of Bi2212 cross-whiskers junction, *PHYSICA C* 362: 261-264 SEP 2001
- Yanjing Su, Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano and Kazumasa Togano, Synthesis of Bi-2212 ribbon-like thin films on flat Ag substrates, *Physica C*: 367(2002) 67-72
- Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Akihiro Fukuyo, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi

Hatano, Kazumasa Togano, Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O ribbon-like thin films on sputter deposited Ag film, *Physica C*, 363(2001)130-139

- Yoshimasa Satoh, Shunichi Arisawa, Akihiro Fukuyo, Yoshihiko Takano, Akira Ishii, Takeshi Hatano, and Kazumasa Togano, Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O ribbon-like thin films on Ag Substrates, *Trans. of the Mat. Res. Soc. Jpn.* 26(2001)1057-1060
- K. Nagashio and K. kuribayashi; Splat Quenching of Undercooled Melt in Peritectic System, *Proc. 2nd Pan -Pacific Basin Workshop on Microgravity Science*, May 1-4,2001, Pasadena, CA,(CDR).
- 青山智胤、栗林一彦;無容器法による過冷却融液からの半導体成長メカニズム、*日本マイクログラビティ応用学会誌*, 18 (2001), pp. 252-257.

4.2 口頭発表

- Y.Sung, H.Takeya, A.Tanji, K.Uematsu, K.Takashima, K.Kuribayashi, K.Togano, Development of electrostatic levitation system for containless solidification, 2nd Pan-Pacific Basin Workshop on Microgravity Science
- (Y. Takano, M. Xu, H. Kitazawa, H. Kumakura, S. Arisawa, A. Ishii, T. Hatano and K. Togano①NIMS,crest), (H. Kito and H. Ihara②AIST), Superconducting Properties of MgB₂ and Related Materials, ANN2001 招待, Artificial and Natural Nanostructures, 10-12 Dec. 2001, Roma, Italy.
- Y. Takano^{1,2}, T. Hatano^{1,2}, A. Fukuyo^{1,2,3}, M. Ohmori^{1,2,3}, A. Ishii¹, S. Arisawa^{1,2}, K. Togano^{1,2} and M. Tachiki^{1,2} (1 National Institute for Materials Science, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan. 2 CREST, Japan Science and Technology Corporation, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan. 3 Fac. of Sci&Tech, Science Univ. of Tokyo, Yamazaki, Noda 278-8510, Japan.), D-like Symmetry of the Order Parameter in Bi₂212 Cross-Whiskers Junction, EASSE2001, First East Asia Symposium On Superconductive Electronics, 26-28 November 2001, Sendai.
- 福代明広, 大森昌, 高野義彦, 石井明, 有澤俊一, 羽多野毅, 戸叶一正, 立木昌, Three Excited States in Bi-2212 Tri-Whisker Junction, EASSE2001, First East Asia Symposium On Superconductive Electronics, 26-28 November 2001, Sendai.
- 羽多野毅, 高野義彦, 福代明広 (東理大), 大森昌 (東理大), 有澤俊一, 石井明, 立木昌 (CREST), 戸叶一正, Bi-2212 Twist Junction, 第8回酸化物エレクトロニクス国際ワークショップ 2001.9.27-9.28 銀杏会館, 大阪大学
- 羽多野毅, 高野義彦, 福代明広 (東理大), 大森昌 (東理大), 石井明, 有澤俊一, 戸叶一正, 立木昌 (CREST), Bi-2212 cross whiskers Josephson, 国際超電導シンポジウム 2001 2001.9.25-9.27 まで神戸国際会議場, 神戸
- Y. Takano^{1,2}, T. Hatano^{1,2}, A. Fukuyo^{1,2,3}, M. Ohmori^{1,2,3}, A. Ishii¹, S. Arisawa^{1,2}, K. Togano^{1,2} and M. Tachiki^{1,2} (1 National Research Institute for Metals, Sengen, Tsukuba

- 305-0047 Japan. 2 CREST, Japan Science and Technology Corporation, 2-1-6, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan 3 Fac. of Sci&Tech, Science University of Tokyo, Yamazaki, Noda 278-8510 Japan.), Intrinsic Josephson Effects in Bi2212 Cross-Whiskers Junction, EUCAS2001, 5th European Conference on Applied Superconductivity, 26-30 August 2001, Copenhagen.
- Y. Takano*, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, S. Arisawa, A. Ishii, T. Hatano and K. Togano(National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan. CREST, Japan Science and Technology Corporation, 2-1-6, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan), H. Kito and H. Ihara (Electrotechnical Laboratory, 1-1-4, Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan), Superconducting Properties of MgB₂ Prepared by a High-Pressure Technique, EUCAS2001, 5th European Conference on Applied Superconductivity, 26-30 August 2001, Copenhagen.
 - Y. Takano (招待), H. Kumakura, H. Abe, H. Kitazawa, S. Arisawa, A. Ishii, T. Hatano and K. Togano (National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan. CREST, Japan Science and Technology Corporation, 2-1-6, Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan), H. Kito and H. Ihara(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan), Preparation and Superconducting Properties of MgB₂, ICMAT2001 招待, International Conference on Materials for Advanced Technologies, 1-6 July 2001, Singapore.
 - Yoshihiko Takano a,b,c, Takeshi Hatano a,b,c, Akihiro Fukuyo a,b,d, Masashi Ohmori a,b,d, Akira Ishii a,b, Shunichi Arisawa a,b,c, Kazumasa Togano a,b,c, and Masashi Tachiki a,b,c (a NIMS, b NRIM, c CREST, d Fac. Sci&Tech, Science Univ. of Tokyo, Yamazaki, Noda 278-8510 Japan), Angular Dependence of Critical Current Density in Cross-Whiskers Junction, SDP2001, Superconducting Device Physics, 25-27 June 2001, Tokyo.
 - 羽多野毅, 高野義彦, 福代明広 (東理大), 大森昌 (東理大), 有澤俊一, 石井明, 立木昌 (CREST), 戸叶一正, Synthesis of Bi-Sr-(Ca,Y)-Cu-O superconducting whiskers and their intrinsic Josephson effects, SDP2001, Superconducting Device Physics, 25-27 June 2001, Tokyo.
 - Yoshihiko Takano a,b,c, Takeshi Hatano a,b,c,d, Akihiro Fukuyo a,d, Akira Ishii a,b, Shunichi Arisawa a,b,c, Masashi Tachiki a,b,c and Kazumasa Togano a,b,c (a NIMS, b NRIM, c CREST, d Fac. Sci&Tech, Science Univ. of Tokyo, Yamazaki, Noda 278-8510 Japan), Angular dependence of intrinsic Josephson properties in Bi2212 cross-whiskers junction, ISEC01, 8th International Superconductive Electronics Conference, 19-22 June 2001, Osaka
 - T. Yokoyama¹, S. Tsuda¹, A. Chainani², T. Kiss¹, K. Hirata³, Y. Takano³, K. Togano⁴, H. Kito⁴, H. Ihara⁴, and S. Shin^{1,5}
(¹Institute for Solid State Physics (ISSP), University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan, ² Institute for Plasma Research, Bhat, Gandhinagar 382 044, India, ³ NIMS, ⁴ AIST,

5 The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Sayo-gun, Hyogo 679-5143, Japan), Photoemission results of intermetallic superconductors: Nb₃Al and MgB₂, SNS2001, Spectroscopies of Novel Superconductors, 13-17 May 2001, Chicago, USA.

- Yoshihiko Takano, Takeshi Hatano, Akihiro Fukuyo*, Akira Ishii, Shunichi Arisawa, Masashi Tachiki, Kazumasa Togano(National Research Institute for Metals and CREST-JAPAN, *National Research Institute for Metals & Science Univ. of Tokyo), Angular dependence of intrinsic Josephson properties in Bi₂212 cross-whiskers junction, APS, American Physical Society March Meeting 12-16 Mar. 2001, Seattle, USA.
- 高野義彦, 竹屋浩幸, 藤井広樹, 熊倉浩明, 羽多野毅, 戸叶一正, 鬼頭聖 (電総研), 伊原英雄(電総研), Superconducting Properties of MgB₂ Bulk Materials Prepared by High Pressure Sintering, APS, American Physical Society March Meeting 12-16 Mar. 2001, Seattle, USA.
- 高野義彦, 羽多野毅, 福代明広 (東理大), 大森昌 (東理大), 石井明, 有澤俊一, 山下努, 戸叶一正, 立木昌, ウィスカークロスジャンクションの J_c の角度依存性 II, 2002 年春期 第 49 回 応用物理学会講演会 2002.3.27 から 2002.3.30 まで 東海大学, 平塚市
- 羽多野毅, 大森昌), 福代明広, 高野義彦, 石井明, 有澤俊一, 山下努, 戸叶一正, Te 添加 - 前駆体からの Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} 超伝導ウィスカーの合成, 2002 年春期 第 49 回 応用物理学会講演会 2002.3.27 から 2002.3.30 まで 東海大学, 平塚市
- 高野義彦, 羽多野毅, 福代明広 (東理大), 大森昌 (東理大), 石井明, 有澤俊一, 戸叶一正, 立木昌, クロスウィスカージャンクションの J_c の角度依存性, 2001 年秋期応用物理学会講演会 2001.9.11 から 9.14 まで 愛知工業大学, 豊田市
- 羽多野毅, 福代明広, 大森昌, 高野義彦, 石井明, 有澤俊一, 立木昌 (JST), 戸叶一正, Bi₂Sr₂(Ca,Y)Cu₂O_{8+d} 超伝導ウィスカーを用いた十字型固有ジョセフソン接合, 2001 年秋期応用物理学会講演会 2001.9.11 から 9.14 まで 愛知工業大学, 豊田市
- 有澤俊一, 宿彦京, 佐藤吉正 (筑波大学), 石井明, 高野義彦, 羽多野毅, 戸叶一正, 銀薄膜上に部分溶融法で成長させた Bi 系超伝導体の成長過程の直接観察, 2001 年秋期応用物理学会講演会 2001.9.11 から 9.14 まで 愛知工業大学, 豊田市
- 有澤俊一、宿彦京、佐藤吉正、石井明、高野義彦、羽多野毅、戸叶一正, In-situ observation of the growth of Bi-based superconductors fabricated on Ag thin films 銀薄膜上に部分溶融法で成長させた Bi 系超伝導体の成長過程の直接観察, 2001 年秋季応用物理学会 愛知工業大学
- 東大院工, 物材機構 A, 産総研 B, CREST-JSTC 施智祥, A.K.Pradhan, 徳永将史, 為ヶ井強, 高野義彦 A, C, 戸叶一正 A, C, 鬼頭聖 B, 伊原英雄 B, 単結晶および高密度多結晶 MgB₂ の磁気特性
- 東大院工, 物材機構 A, 産総研 B, CREST-JSTC A.K.Pradhan, ○為ヶ井強, 施智祥, 徳永将史, 高野義彦 A, C, 戸叶一正 A, , C, 鬼頭聖 B, 伊原英雄 B, 単結晶および高密度多結晶 MgB₂ の輸送特性

- K. Nagashio and K. kuribayashi; Splat Quenching of Undercooled Melt in Peritectic System, *The 2nd Pan -Pacific Basin Workshop on Microgravity Science*, May 1-4,2001, Pasadena, CA.
- K. Nagashio and K. Kuribayashi; Hypercooling of Y₃Al₅O₁₂ Garnet, *The 13th International Conference on Crystal Growth*, 30 July-4 August, 2001, Kyoto, Japan.
- K. Kuribayashi and T. Aoyama; Containerless Crystallization of Silicon, *The 13th International Conference on Crystal Growth*, 30 July-4 August, 2001, Kyoto, Japan.
- K. Tsukamoto, K. Nagashio, H. Kobatake, H. Satoh and K. Kuribayashi; Crystallization of cosmic Materials in Microgravity, *The 13th International Conference on Crystal Growth*, 30 July-4 August, 2001, Kyoto, Japan.
- 長汐晃輔、栗林一彦; YFeO₃ の無容器凝固における成長形態、*日本金属学会 2001 年秋期(第 129 会)大会*, 2001 年 9 月 22 日~24 日,九州産業大学、福岡
- 佐々木 純、長汐晃輔、栗林一彦; Y₃Al₅O₁₂ の無容器凝固過程における相制御、*日本金属学会 2001 年秋期(第 129 会)大会*, 2001 年 9 月 22 日 24 日,九州産業大学、福岡
- 栗林一彦、他 6 名; パラボリックフライトを使ったシリコンの無容器プロセッシング実験、*日本マイクログラビティ応用学会第 17 会学術講演会(JASMAC-17)*, 平成 13 年 10 月 29 日 31 日、秋保、仙台
- 浦部 晃、長汐晃輔、栗林一彦、神保 至; Splat Quench による Fe-RE 系磁歪材料の急速凝固、*日本マイクログラビティ応用学会第 17 会学術講演会(JASMAC-17)*, 平成 13 年 10 月 29 日~31 日、秋保、仙台
- J. Sasaki, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Phase selection in undercooled Y₃Al₅O₁₂ melt, *The 40th AIAA*, January 14-17, 2002, Reno NV.
- M. Li, K. Nagashio and K. Kuribayashi; Containerless Solidification of Undercooled Mullite: Crystallization, Microstructure and Phase Selection, *The 40th AIAA*, January 14-17, 2002, Reno NV.
- 堅 増雲、長汐晃輔、栗林一彦; Direct Observation of the Crystal Growth Transition in Undercooled Melt of Silicon、*日本金属学会 2002 年春期(第 130 会)大会*, 2002 年 3 月 28 日 30 日, 東京理科大学、東京
- 李明軍、長汐晃輔、栗林一彦; Containerless Solidification of Al₂O₃-ZrO₂ Eutectic in an Aero-acoustic Levitator、*日本金属学会 2002 年春期(第 130 会)大会*, 2002 年 3 月 28 日 30 日, 東京理科大学、東京
- 長汐晃輔、M. Li、栗林一彦; 無容器凝固における Fe₁₄Nd₂B の包晶凝固過程、*日本金属学会 2002 年春期(第 130 会)大会*, 2002 年 3 月 28 日 30 日, 東京理科大学、東京
- 夏井正頼、長汐晃輔、栗林一彦、広沢 哲; Ti 添加 Fe-Nd-B 合金の過冷急速凝固、*日本金属学会 2002 年春期(第 130 会)大会*, 2002 年 3 月 28 日 30 日, 東京理科大学、東京
- Fe₂RE 合金の無容器凝固における相選択; 浦部 晃、長汐晃輔、栗林一彦、神保 至、*日本金属学会 2002 年春期(第 130 会)大会*, 2002 年 3 月 28 日 30 日, 東京理科大学、東京