

# 超過冷却状態の実現と新機能材料創製

—物質・材料開発の新たなブレークスルーを目指す—

戸叶 一正 (物質・材料研究機構  
材料基盤研究センター長)

## 1. はじめに

結晶が融液から晶出するためには、核発生と結晶成長の駆動力として大なり小なり過冷却（融液の温度が融点より低い状態）を必要とする。通常の坩堝を用いた溶解・凝固では、坩堝壁を優先サイトとするいわゆる不均一核生成のため、わずかの過冷却でも結晶核が生じ、それが成長することによって全体が結晶化する。しかし、坩堝を用いない浮遊溶解凝固すなわち無容器プロセスでは通常では得られないような大きな過冷却が生ずる。このような大過冷却状態から凝固させた場合、それこそ通常では得られないような相の生成、あるいは全く新しいプロセスが可能となる。本研究ではこのような超過冷却状態の実現と、そこからの凝固による新物質の創成及びそれらに関わる新しいプロセスの確立を目指している。研究は、(独)物質・材料研究機構と文部科学省宇宙科学研究所（栗林一彦教授）との共同で分担しながら行っている。

過冷却を得る手段として、電磁浮遊炉、ガスジェット音波浮遊炉、スプラットクールなどの既存装置や技術を活用するとともに、静電浮遊炉および落下管装置を新たに開発し、過冷却状態に関する幅広い実験データの蓄積と幅広い視野からの解析を進めている。また材料としては、超伝導、半導体、光学材料、磁性料等幅広い分野の材料を対象にしている。以下、最近現在までに得られている成果の一部を紹介する。

## 2. 無接触溶解技術の開発

前述したように、大きな過冷却度を得るためには清浄な空間で不均一核発生を抑えながら冷却する必要がある、そのための最も有効な手段は坩堝壁に無接触な浮遊溶解を行うことである。そのため、既存の電磁浮遊炉に加えて本研究では静電浮遊炉およびドロップチューブ（落下管）を新たに開発した。また、大きな過冷却を得るもう一つの手段は液体状態からの急速冷却である。そのため電磁浮遊炉、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も行ってきた。

本研究で開発した静電浮遊溶解炉は、高真空（ $10^{-8}$ Torr）対応で試料加熱を4方向からのYAGレーザー加熱によって行うため、高融点材料の浮遊溶解に適している。したがって、本研究ではまずZr（融点：1857℃）、Nb（融点：2467℃）、Mo（融点：2895℃）について浮遊溶

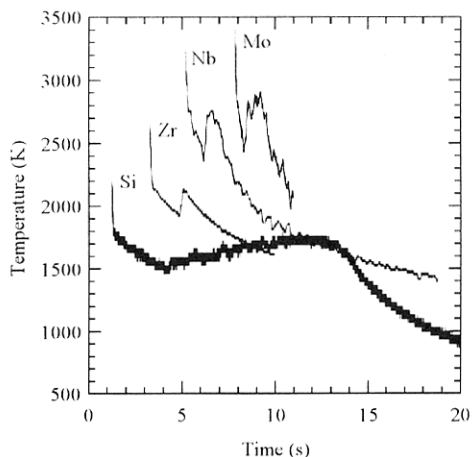


図1 高融点金属(Zr.Nb.Mo)を静電浮遊炉で熔融・凝固させた時の過冷却冷却曲線。Siの曲線も示した。

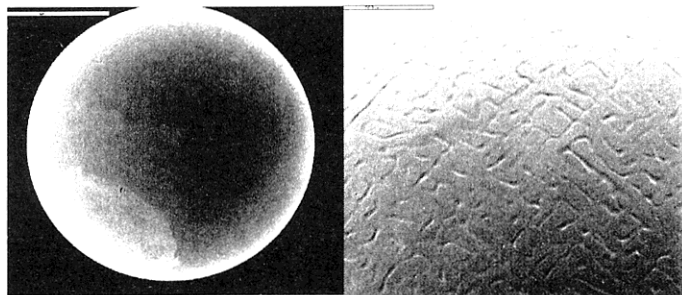


図2 静電浮遊炉で熔融・凝固させたMoの球状単結晶(直径約3mm)(左)。表面にはセル状組織の様相がでている(右)。

解実験を行い、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(図1)。得られた試料は球状の単結晶試料で、表面のセル組織の様相からも単結晶であることは確認できる。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2)。現在半導体についても静電浮遊炉による過冷却実験を行っており、Siの浮遊実験にも成功した。

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。本研究では、内径200mm、自由落下長さが25m、到達真空度 $\sim 10^{-6}$ Torrのドロップチューブを建設した。現在これを用いて、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行っている。

### 3. 過冷却現象と結晶成長機構に関する基礎的研究

#### (1) 過冷却液からの包晶相の直接晶出

超伝導材料、光学材料、磁性材料などの機能材料では包晶反応で目的とする相が生成される場合が多い。この包晶反応は、目的とする相( $\beta$ )と異なる組成をもった液相(L)と別固相( $\alpha$ )の反応によって $\beta$ 相が生成される( $L+\alpha \rightarrow \beta$ )非調和的な反応である。したがって反応には物質輸送過程を伴い、そのため反応や組成の制御が難しい問題がある。もし、液相から直接目的相が晶出する非平衡的な調和反応( $L \rightarrow \beta$ )が実現出来れば、より品質の高い機能材料を生成することが期待できる。本研究では、過冷却液相からこのような包晶相( $\beta$ )の直接晶出が可能であるかを調査している。今までに、超伝導材料としてNd-123系酸化物高温超伝導体( $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ )、光学材料として $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)、磁性材料として $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を対象にして過冷却液体からの結晶化実験を行った。

その結果、Nd系-123に関しては、無容器処理により包晶温度(1359 K)

以下1207 Kまで過冷却し、そこから自発的に核生成・成長させることによってほぼ単相(98%以上)の、また化学量論組成に近いNd-123超伝導相( $T_c=95.1\text{K}$ )を生成させることに成功した(図3)。この結果は、Nd-123超伝導相が包晶温度以下まで過冷却することにより、融液から包晶反応を経由しないで調和的に直接晶出したことを示している。

一方、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)および $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の場合は、過冷却液体からの自発的な核生成・成長あるいは単純な種付けのみでは包晶反応を抑止することは困難なことが分かった。しかしこれらの材料でも、過冷却状態から高速急冷(スプラットクール)することによって、融液から直接調和成長させることに成功した。特に $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG)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。

## (2) シリコン過冷融液から球状結晶の育成

最近半導体単結晶の大口徑化とは正反対の発想として、 $1\text{mm}\phi$ 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球状単結晶を作るかであり、その方法は未だ確立していない。静電浮遊溶解に加えて、種付けが可能な電磁浮遊炉等を用い、過冷液滴からの凝固・結晶化過程の詳細を調べ、過冷度と成長挙動との関係を解明しながら球形単結晶を得るための条件の確立を図っている。

本研究は無容器装置として種付けが可能な電磁浮遊炉を用い、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ている。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から領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅲに分けられ、領域Ⅰでは

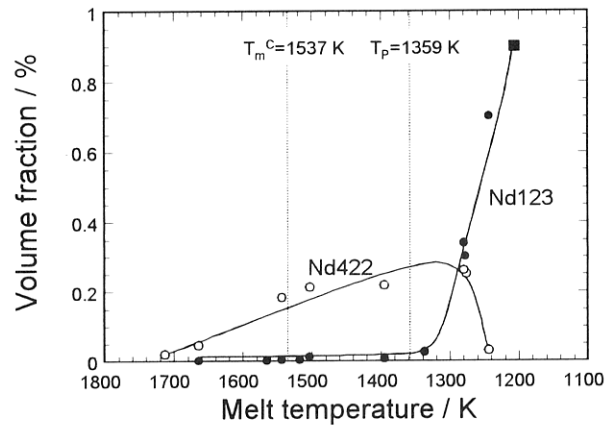


図3 Nd123組成の試料を浮遊溶解によって過冷却・凝固させた時の過冷度と生成する相の関係。大きな過冷却状態からは、包晶反応を経由せず、融液から直接Nd123相が晶出することが分かった。

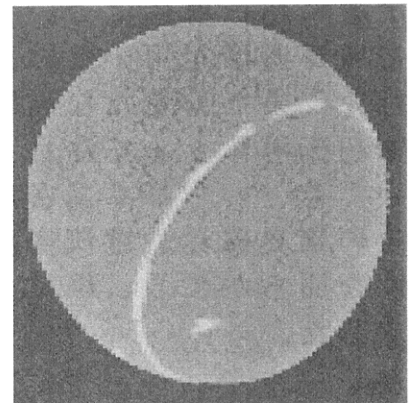


図4 球状のSi液滴の中を成長する板状<111>単結晶。この板状結晶のエピ成長を継続することによって球状単結晶の作製が期待できる。

板状結晶、領域Ⅱでは粗なファセットデンドライト、Ⅲでは密なファセットデンドライトが観察された。したがって、浮遊液滴を単結晶化するためには、領域Ⅰ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（図4）。現在、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1.3mmの球状単結晶を効率的に生産する手法の確立を目指している。

#### 4. 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、機能材料のうち特にビスマス系(BiSrCaCuO)高温超伝導体を対象にした過冷却、熔融凝固実験を行い、さらに得られた試料を使った素子等への応用基盤の研究を行っている。まず $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (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。その際、成長が2次元的に行われるため薄膜に近い形状が得られる。

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た（図5）。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する。

また、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 $\text{MgB}_2$ についても、いち早く高密度の試料を準備してその臨界磁界や電流密度特性等の電磁気特性を明らかにし、線材化のための基盤を確立した。

#### 5. おわりに

大きな過冷却状態を得るのに有効な各種浮遊溶解炉およびそれに付属する急冷装置を開発した。また、これらの装置を使って、超伝導材料、光学材料、磁性材料などの機能特性の改善を試みている。

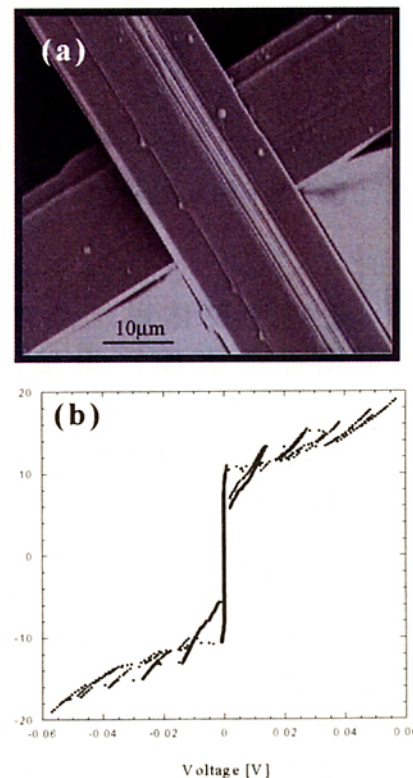


図5 Bi-2212 ひげ結晶を交差(a)して得られた固有ジョセフソン特性(b)。ひげ結晶は過冷却によって得られたアモルファス相を利用して作製した。