外部電場印加による非コングルエント物質のコングルエント成長への変換

東北大・金研 宇田 聡、黄 新明、黄 晋二

宇宙航空研究開発機構 栗林一彦、長汐晃輔

1. はじめに

世の中でこれまで研究されてきた単結晶材料の中には非常に優れた特性を有するものの、育成段階で非コン グルエント性を示すため、引き上げ法による融液からの直接育成が適用できないものが少なくない。非コング ルエント性を示す物質では、その組成の融液を冷却しても初晶としてその固相は晶出せず、別の相が最初に出 現する。ほとんどの高温酸化物超伝導体材料は、非コングルエント性を示す。もし、何らかの方法で非コング ルエント性をコングルエント性に変換できれば、酸化物高温超伝導体材料を始め、これまで非コングルエント 性ゆえに育成が困難であった多くの優れた材料に再び息を吹き込むことができる。

我々はこれまで、非コングルエント性を示すランガサイト(La₃Ga₅SiO₁₄)に対し、その育成システムに 600V/cm程度の外部電場を印加し、相平衡関係を操作し、ランガサイトのコングルエント化に成功している。 LGS組成近傍の状態図を図1に示す。青色部分は無電場下でのLGSの初晶域を示し、LGSの化学量論組成点(図 1の赤点)を含まない。ここで、600V/cmの電場を印加すると、初晶域は赤色部分に移動し、LGS組成点を含 むようになり、LGSは調和融解することがわかる。

本研究では、さらに、この成果を押し進め、非コングルエント物質であるYBCO (YBa₂Cu₃O₇), B2212(Bi₂Sr₂CaCu₂O₈)の高温超伝導体を対象例とし、非コングルエント性物質のコングルエント成長への変 換技術の確立を目指す。同時に、外部電場の成長ダイナミックスに及ぼす影響も検討することにした。 YBa₂Cu₃O_{7-d} (123)を始めとするほとんどの高温酸化物超伝導体材料は、非調和融解性を示す。特に、100K以上

の高い超伝導体臨界温度T_cを持つBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} (2232) 相は、平衡共存する液相の組成範囲と温度範囲が非常に狭 く、これまでに利用されてきたセルフフラックス法やFZ (浮遊帯溶融法)、TSFZ (Traveling Solvent Floating Zone) 法などによる単結晶の育成は、極めて困難であるとされて いる。高品質の超伝導単結晶成長は、超伝導体物質の結晶 性質、超伝導性質およびメカニズムの解明に非常に役立つ と考えられる。実用の面においても、特にYBCO相の臨界 超伝導電流を向上させる研究も盛んに行われている。すな わち、メルトテクスチャー (MT)法で包晶反応による 211相を含むYBCO相の成長を利用し、211相の融解 プロセスおよびYBCO相の成長キネティクスを制御する ことで、YBCO相の組織構造に敏感に依存する臨界超伝導 電流を向上させることができる。

従来、結晶の引き上げ法による融液からの直接育成の可 能性は平衡状態図に支配されてきた。この限界を打破すべ く、外部電場により融液や固相の化学ポテンシャルに新た なエネルギー項を付加し、非コングルエント物質をコング ルエント性に変換する方法は、結晶成長の多様性について 新しい切り口を与えることになる。このように非コングル エント性を示す物質をその融液から直接成長させる方法



図1 電場による初晶域の移動 LGS が非調和融解性であるとは、LGS が初晶と して出現する組成範囲(初晶域:青色部)が LGS の組成点(赤点)を含まない状態をいう。 電場印加で調和融解性になると初晶域(赤色 部)は、LGS の組成点を含むようになる。

-50 -

が一般化できれば、これまで育成困難として埋もれてきた優れた材料の有効活用化が実現する。また、高温超 伝導体のコングルエント成長が可能になれば、超伝導体材料の開発・応用に対して画期的な進展が期待できる。

2. 研究経過

結晶成長における界面電場の影響は、熱力学的な影響と成長ダイナミックスの影響に分けられる。印加した外部電場は、結晶成長に関連する相の化学ポテンシャルを変化させることができ、相平衡関係を操作する事が可能になる。また、結晶成長に必要な駆動力の各要素を変化させることもできる。この駆動力は、物質移動、成長キネティックス、界面形成、欠陥形成の要素に分割される。このような基本的な考えをもとに我々は、表題のテーマを含め、電場が結晶成長に与える影響の研究を行っている。

① 電場印加による非コングルエント性融液のコングルエント化

融液や固相を構成する各化学種の化学ポテンシャルには、電場存在下で電場によるエネルギー修飾項が付加 される。これを利用すると非コングルエント物質であるYBCOやB2212の結晶---融液間で化学ポテンシャル、 及び、組成を同時に均しくすることができ、これらの物質のコングルエント化が可能となる。電場印加の効果 を、「その場観察装置」による融液の結晶化プロセスの調査、X線回折、EPMA測定による生成物の同定により 調べている。加熱及び電場印加用の電源は、融液内のイオン性溶質の方向性電場による移動を防ぐため交流を 用いる。垂直電場を印加し、YBCOの初晶域の挙動を調べ、コングルエント化に必要な電場強度を求めことを 考えた。しかしながら、YBCOの誘電率の組成依存性を検討した結果、Y₂O₃ poorに向けて増大するため、YBCO のコングルエント化は、困難であると予想している。

② 電場下でのYBCO相の浮遊帯溶融炉による育成

電場印加機構付き浮遊帯溶融炉を作製し、YBCOを電場下において育成する。浮遊帯溶融炉による育成では、 原料棒と成長結晶の間に自由表面を持つ溶融帯が存在する。ここに電場を印加し、電場の YBCO 結晶育成に 対する影響を調べる計画である。特に、電場の成長キネティックスに与える影響に着目する。現在、浮遊帯溶 融炉に対して最適な電極印加機構の構築について検討している。

③ 非コングルエント物質のコングルエント化メカニズムの解明

非コングルエント物質のコングルエント化を実現する上で、関連する相の自由エネルギー曲線の電場による 相対的変化を解析する必要がある。電場によるエネルギー曲線の変化は、関連する相の誘電率の組成に対する 変化率、構成化学種のモル体積等に依存する。これらから非コングルエント物質のコングルエント化を可能に

する条件と原理を一般化する。また、酸化物融液は一 般に電気的導体であるので、外部電場は、融液バルク にかからず、融液表面を通り抜ける。従って、融液内 に存在する電場は、非常に小さい。これについては 実験的に確認した。一方、定量的な解析によれば、非 コングルエント物質のコングルエント化には、10⁴-10⁵ V/cmの巨大な電場が必要となる。従って、600V/cmの 外部電場によりコングルエント化が行われた実験事実 を説明するには、例えば、白金容器と融液の境界に存 在する電気二重層に、こうした高電場が存在する可能 性を求めることが妥当であるといえよう。そこで、電 気化学的なアプローチを開始した。



図2電場印加機構付きその場観察装置

1. 研究成果

① 電場印加による非調和融解性融液の調和融解への変換

電場印加の効果を、その場観察装置(図2)による融液の結晶化プロセスの調査、X線回折、EPMA測定による晶出

物の同定により調べた。電場印加用電源は、電場による融液内のイオン性溶質の一方向性移動を防ぐため交流を用いた。試料の両側に設置された電極から水平方向に電場を印加し、高分解能ズームマイクロスコープにより、結晶化過程を早い段階で観察した。これをもとに電場強度、融液の温度と包晶点との関係を調べた。その結果、結晶形態、包晶温度について電場の影響は見られなかった。YBCO-211相--融液の熱力学的関係に及ぼす電場の影響は小さいと考えられる。

② 電場印加機構付き浮遊溶融帯炉の構築

浮遊溶融帯炉法では、成長結晶と原料棒の間に自由表面を持つ溶融帯が存在する。ハロゲンランプによる加熱方 式では、融液近傍において電場を遮蔽する加熱用ヒーターがないために、溶融帯に電場を印加することは比較的に 容易に実現できる。そのための電場印加機構装置の最適設計と装着を行った。

③ 電場印加による成長キネティクスの制御と高品質のYBCO単結晶成長法の確立

その場観察装置により、電場が結晶成長キネティクスへの影響を利用し、印加する電場強度、過冷却度などのパラメ ーターを制御し、融液から123相の核発生プロセスから、成長モードまで制御し、より高品質の123相単結晶の成長を 確立することを考えている。図 3 に示すように、我々は電場印加ができるその場観察装置付きの示差熱分析装置 (DTA)を開発した。白金線のヒーターから構成した小型の電気炉に、リファレンス試料と測定する試料に平 行して垂直方向に設置した電極より、外部電場を試料に印加する。電場を印加した状態で DTA の測定を行う と同時に、電気炉の上部に設置した高倍率のマイクロスコープにより測定する試料の状態を観察できる。この 装置を利用して、YBCO 相が 211 相と融液に分解する包晶温度を調べた結果は図4示している。1010 ℃ 近辺 に吸熱ピークが観察され、その温度が包晶温度と対応する。図 4 に示しているように、得られた包晶温度が DTA 測定における昇温速度に依存していることが分かった。これらの吸熱ピークのオンセットの温度を、DTA 測定における昇温速度を"ゼロ"に外挿することにより、約 1012 ℃の平衡状態での包晶温度が得られ、文献 値ともよく一致していることが分かった。



図3 電場印加ができるその場観察装置 付きの示差熱分析装置の模式図



24 電場印加は123 柏か211 柏と融級に万姓9つ 包晶温度に与える影響に関する測定結果

このDTA装置の電極に所定の電 圧を印加し、外部電場印加が包 晶温度を含む相転位温度などに 与える影響の測定が実現できる。 一方、メルトテクスチャー(MT) 法を利用し、YBCO相の化学量 論組成の試料から211相と融液と の包晶反応による YBCO 相のバ ルク結晶成長を1000-1009℃



図5 成長した正方形の123相の写真

の温度範囲でその観察により調べた。成長した YBCO 相の模様を図 5 の写真に示す。600V/cm の電場印加した場合

でも、電場印加なしの場合と同様に、ほぼ正方状のバルク結晶が成長する。しかしながら、同じ過冷却度に対する成長 速度は明らかに違うことが分かった。YBCO 相の成長速度と過冷却度との相関関係測定し、成長モードおよび電場印 加の影響を解析した。図6には、ある温度のもとに成長量(a-軸方向への伸びの量)を時間の関数として示すが、同じ 経過時間に対して電場印加を行った場合は、成長量が約 1/2 に減少する、すなわち、成長速度が 1/2 に減少したよう に見える。しかしながら、過冷却度に対して成長速度をとると、これらの関係を示す成長キネティックス(近似直線の傾 き)には電場が影響を与えていないことがわかる。一方、成長速度、V=0 に対する過冷却度を近似外挿線と横軸の交 点からみると、電場印加により、核発生に要する過冷却度が大きくなっていることがわかる。いわゆる核発生のための induction time が大きくなったことを示す。これは、核発生に要する駆動力に電場による静電エネルギーの項が付加さ れたためである。



図6 成長温度 1006 °C における、成長時間と成 長量の関係。成長量は、a-軸方向への成長長をと ってある。電場は、600v/cm。各近似直線の傾きが 成長速度を表すが、電場印加により、ある成長時 間における成長速度は、約 1/2 になることがわか る。

 $(S_{\text{OUT}})_{\text{A}}$ $(S_{$

図7 過冷却度と成長速度の関係を示 す。過冷却度は、準安定包晶点(状態図 上でYBCOの液相線を準安定的に211相 領域まで延長し、YBCO組成温度軸と持 つ交点)と融液温度の差をとってある。 同じ過冷却度に対しては、電場を印加し たものは、成長速度が約1/2になるが、 各近似直線の傾きは、ほぼ等しい。すな わち、電場印加により、成長キネティッ クスが変化することはない。一方、V=0 における、近似外挿線の横軸と交わる過 冷却度は、電場印加により大きくなる。

4. まとめ

外部電場の酸化物高温超伝導体の結晶成長に及ぼす影響についてYBCOを対象にして調べた。その結果、 YBCOの誘電率は、Y₂O₃ poorに向けて増大するため、YBCOの非コングルエント性のコングルエント化が不可 能であることがわかった。また、擬似二成分系においてYBCO-211-融液が共存する包晶点の温度も、少なくと も 600V/cm程度の外部電場の影響は受けないことがわかった。一方、電場の成長キネティックスに与える影響 に関して、過冷却度と成長速度の関係を示すキネティックス係数について調べたところ、電場の影響は認めら れなかったが、核形成について必要なエネルギーは、電場を印加すると増大することがわかった。その結果、 核形成のためのinduction timeは増大する。これは、核発生に要する駆動力に電場による静電エネルギーの項が付加 されたためである。

5. 発表(投稿)論文

- 1. "Transformation of the incongruent-melting state to the congruent-melting state via an external electric field for the growth of langasite", S. Uda, X. Huang, S. Koh, *J. Cryst. Growth* **281** (2005) 481-491.
- 2. 「外部電場印加による非調和融解状態の調和融解化—非調和融解ランガサイト結晶の調和融解成長—」、 宇田 聡、黄 新明、黄 晋二、日本結晶成長学会誌、32 (2005) 325-333.
- 3. "In situ observation of crystal growth process of YBCO superconductive oxide with imposition of an external electric field", Xinming Huang, Satoshi Ud, Xin Ya and Shinji Koh, submitted to J. Cryst. Growth
- 4. "The electric field-induced transformation of the melting state of langasite from incongruent into congruent", Satoshi Uda, Shinji Koh and Xinming Huang, submitted to J. Cryst. Growth.