

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760007

研究課題名(和文)物性評価を目指した機能性酸化物針状単結晶(ウィスカー)育成法の開発

研究課題名(英文)Development of growth method for functional oxide whiskers

研究代表者

長尾 雅則(NAGAO, Masanori)

山梨大学・医学工学総合研究部・助教

研究者番号：10512478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：R-123酸化物高温超伝導体ウィスカーにおいてR=Pr,Ndの場合、特異な結晶成長が起こることが明らかとなった。従来R-123ウィスカーは、a/b軸方向に成長することが知られているが、R=Pr,Ndにおいてのみ、これがc軸になることが明らかとなった。しかしながら、当初の目的であったR=La,Luについては、R-123ウィスカーの育成には、成功しなかった。

研究成果の概要(英文)：We found that R-123(R=Pr,Nd) whiskers were grown along the c-axis. In general, R-123(R is except Pr,Nd) whiskers are grown along the a- or b-axis. That growth direction is special in Pr and Nd case. However, R-123(R=La,Lu) whiskers could not be grown by that growth method.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用生物・結晶工学

キーワード：単結晶ウィスカー 機能性酸化物 酸化物高温超伝導体 希土類元素

1. 研究開始当初の背景

機能性酸化物には、超伝導、熱電変換、非線形光学、マルチフェロイックさらに次世代不揮発性メモリへの応用が期待されるスピントロニクスなど様々な機能を発現する物質が数多く知られている。銅酸化物である酸化物高温超伝導体は、安価な冷媒である液体窒素の沸点(77K -196)近傍の温度域でゼロ抵抗(電気抵抗がゼロ)や完全反磁性・磁束の量子化といった巨視的量子現象である超伝導現象を引き起こす物質群である。また、コバルト酸化物では、大きな熱起電力の発現、マンガン酸化物では、巨大磁気抵抗の観測など酸化物には、優れた特性を有する物質が数多く存在する。しかしながら、これらの物質の多くは、4 元素以上の多元素から構成されているため、欠陥の少ない高品質な単結晶の育成が困難である。その中、酸化物高温超伝導体には、ウイスカーと呼ばれる針状の単結晶が存在しており、欠陥が極めて少なく完全結晶に近い単結晶である。この育成には、特別な装置を必要とせず、熱処理のみで育成することが可能である。具体的な育成法としては、酸化物高温超伝導体の原料に Te や Sb といった元素を添加した前駆体粉末を圧粉成形体(ペレット)化したものを熱処理するだけで育成される。研究代表者は、この方法により、Bi 系酸化物高温超伝導体 (Bi-2212, Bi-2223), Y 系酸化物高温超伝導体(Y-123)についてウイスカー育成に成功しており、Y-123 において Y を希土類元素 R(La,Pr,Nd,Sm, Eu,Gd,Dy, Ho,Er,Tm,Yb,Lu)に置換した R-123 相ウイスカーの育成についても R が Pr-Yb について成功している。一方、R=La,Lu については、未だ R-123 相ウイスカーの育成には成功しておらず育成条件の確立が必要である。特に R=Lu については、単結晶育成の報告例自体が少なくウイスカーの育成が切望されている。

多くの優れた特性を有する機能性酸化物において、その真の特性を評価するに当たり、欠陥の極めて少ない高品質な単結晶が必要不可欠である。これを簡便に得る手法として、本ウイスカー育成法は、極めて有効であると考えられる。実際に、本育成法を用いて、Bi-Sr-Co-O 系酸化物熱電変換材料の単結晶ウイスカーの育成に成功した報告や最近、研究代表者は、In 系酸化物においても同様に単結晶ウイスカーの育成を確認した。これらの報告から本育成法が酸化物高温超伝導体に限らず様々な機能性酸化物に応用できることは明瞭である。これを用いることで機能性酸化物単結晶ウイスカーの育成法として確立することが可能であり、単結晶を簡便に得られるという面からも大きな意義がある。

2. 研究の目的

研究代表者は、酸化物高温超伝導体に Te

や Sb といった元素を添加した前駆体を熱処理するだけで高品位針状単結晶(ウイスカー)が得られる結晶育成法を見出した(特願2004-231319)。この結晶育成法を用いて、酸化物高温超伝導体をはじめとする、機能性酸化物材料の高品位針状単結晶であるウイスカーの育成方法を確立するとともに、各種酸化物材料に適した原料組成の選択や熱処理条件の最適化を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、ウイスカーの育成に関して、以下に示す2つの項目に焦点を置き研究に取り組んだ。

(1) R=La,Lu における R-123 相酸化物高温超伝導体ウイスカーの育成と超伝導特性の評価。これは、未だ育成に成功していない R-123(R=La,Lu)相について従来までの方法の延長で単結晶ウイスカーの育成を試みる。特に単結晶育成の報告が少ない Lu-123 に関して、集中的に行う。また、ウイスカーが得られた際には、その超伝導特性(臨界温度、臨界電流密度)の評価を行う。

(2) 酸化物高温超伝導体以外の機能性酸化物単結晶(マルチフェロイック材料 BiFeO₃ および巨大磁気抵抗物質 CaMnO₃)ウイスカーの育成。これは、本育成法の拡張が目的であり、Bi-Sr-Co-O 系や In 系酸化物における単結晶ウイスカー育成の知見を元に新たな機能性酸化物においてウイスカーの育成を試みる。現時点でのターゲットとして近年物性研究が盛んなマルチフェロイック材料である BiFeO₃ および YMnO₃、また、巨大磁気抵抗が観測されている CaMnO₃ についてもウイスカーの育成を試みる。

(1)(2)の項目について図 1 に示す流れで研究を行った。

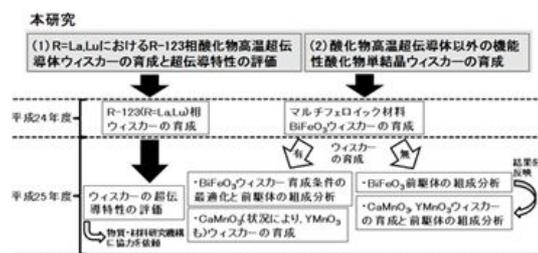


図 1 本研究の流れと概要

4. 研究成果

(1)に関しては、主に R-123 酸化物高温超伝導体(R:希土類元素)の R=La,Lu について単結晶ウイスカーの育成を行い、その超伝導特性の評価を行う予定であった。しかし、これまで研究を行ってきた R=Pr,Nd のウイスカーに関して、特異な結晶成長が起こることが明らかとなり、これに関する研究を推進した。従来 R-123 ウイスカーは、a/b 軸方向に成長することが知られているが、R=Pr,Nd においてのみ、これが c 軸になることが明ら

かとなった。本来R-123 酸化物高温超伝導体は、結晶成長速度が a/b と c 軸方向で大きく異なり、a/b 軸が圧倒的に早いことから、ウイスキーの場合も成長方向(長手方向)が a/b 軸になるのが、妥当であると考えられていた。しかし、本研究において、本来結晶成長速度が遅い c 軸がウイスキーの成長方向(長手方向)になったことから、これまでの知見では説明できない現象が見出された。この現象は、R が Pr, Nd で確認されており、これらはイオン半径が大きいという特徴から、R サイトのイオン半径がこの現象に関わっていると考え、イオン半径が Nd の次に大きく R-123 ウイスキーの育成が確認されている Sm について、Nd と Sm を固溶した系の R-123 ウイスキーを育成し、成長方向を調べた。Sm の仕込み量が、67%以下の領域で、c 軸成長を X 線回折(XRD)によって確認した。(図2参照)

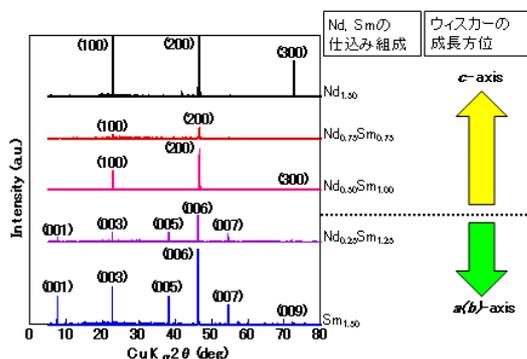


図2 RサイトをNdとSmで固溶したR-123 ウイスキーのXRDパターン

これを電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)によって、実際の Sm 固溶量を調べたところ、約 73%固溶していることがわかった。さらに、Sm よりイオン半径の小さい希土類元素として Y において同様の実験を行ったところ上述の Sm の場合と比べて少ない約 67% 固溶した段階で、a/b 軸成長となった。これは、ウイスキーの育成方位が、R サイトのイオン半径に依存していることを示唆している。これらの結果から、R サイトのイオン半径が 0.97 以上の領域で c 軸成長することが明らかとなった。(図3参照)

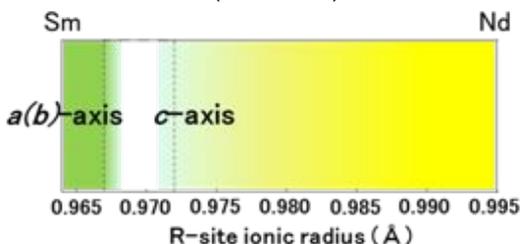


図3 R-123(R=Sm+Nd)ウイスキーの成長方位と R サイトのイオン半径の関係

R のイオン半径が最も大きな La については、本育成法で育成を試みたが、育成を確認することはできなかった。また、当初の予定

であった最もイオン半径の小さい Lu についても R-123 ウイスキーの育成を試みたが、本育成法では育成が確認できなかった。

本育成法では、R のイオン半径が 0.858-1.013 の領域で R-123 ウイスキーの育成が確認された。また、この領域外のイオン半径を持つ、La および Lu では、R-123 ウイスキーの育成は確認されなかった。(図4参照)

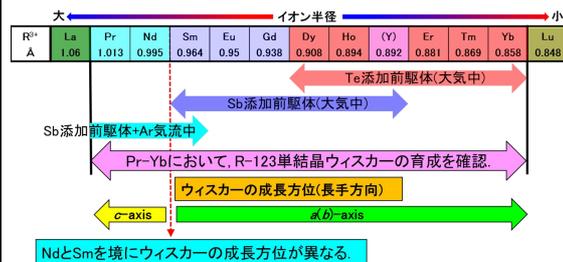


図4 本育成法によるR-123 ウイスキーの育成状況

(2)に関しては、BiFeO₃ および CaMnO₃ について Te および Sb 添加した前駆体を用いてウイスキーの育成を試みたが、ウイスキーの育成は確認できなかった。そこで、ウイスキー育成に用いた前駆体について X 線回折および EPMA による分析を行った結果 BiFeO₃ や CaMnO₃ の目的物質の生成は確認できたが、ウイスキー状の結晶成長は確認できなかった。YMnO₃ に関しては、期限内に育成を試みることはできなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計4件)

長尾雅則, 綿打敏司, 田中功 "(NdSm)-123 単結晶ウイスキーの成長方位制御" 2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会 2013年 03月 28日 (神奈川工科大学) 28a-PB1-7

長尾雅則, 綿打敏司, 田中功 "Ba₃In₄Cu₃O₁₂ ウイスキーの育成" 第7回日本フラックス成長研究発表会 2012年 12月 7日 (物質・材料研究機構 NanoGREEN / WPI-MANA 棟大会議室) 1009

M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, Y. Takano "Growth of c-axis oriented Nd-123 single-crystal whiskers" IUMRS-ICEM2012 2012年 09月 26日 (パシフィコ横浜) B-4-I26-006 (Invited)

M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, Y. Takano "Growth and crystallographic characterization of c-axis oriented Nd-123 high-T_c cuprate superconducting single-crystal whiskers." Fourth European Conference on Crystal Growth (ECCG4) 2012年 06月 18日 (University of Strathclyde,

Glasgow, UK) P089

6 . 研究組織

(1)研究代表者

長尾 雅則 (NAGAO, Masanori)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部

・助教

研究者番号：10512478