



本記事は, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 秀でた利用6大成果について紹介するものです.

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 秀でた利用 6 大成果 ナノワイヤ結晶成長のその場 TEM 観察

Complex Functional Materials Group, School of Chemistry, University of Bristol Bristol Centre for Functional Nanomaterials, Centre for Nanoscience and Quantum Information Rebecca Boston

国立研究開発法人物質・材料研究機構電子顕微鏡ステーション 根本 善弘



(左から) ブリストル大学 Rebecca Boston,物質・材料研究機構 根本 善弘



イットリウム系銅酸化物高温超電導体(YBCO)の固体 原料を TEM 内部において融点以下で加熱すると,固体原 料表面にナノワイヤが結晶成長する.その成長過程をそ の場観察した.



本研究は、当時、英国ブリストル大学の大学院生であった Rebecca Boston 氏が国立研究開発法人 物質・材料研 究機構の目義雄副部門長との共同研究のために来日され、物質・材料研究機構の微細構造解析プラットフォームを 利用されて行われた [1].

近年,非常に多彩な超電導物質が発見されて活発に研究が行われているが,依然として銅酸化物高温超電導体 が最も高い超電導転移温度を有する物質群である.物質・ 材料研究機構(旧金属材料技術研究所)の前田弘特別名 誉研究員によって発見されたビスマス系高温超電導体の うち Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x相は送電線として,もうまもなく実 用化される状況にある.ビスマス系高温超電導体はその 2次元的な電子状態ゆえに層状の結晶になりやすいため

に実用化研究が他の材料よりも早く進行した. ビスマス 系高温超電導体と同様に実用化が検討されている材料と してイットリウム系の高温超電導体がある. イットリウ ム系高温超電導体はその組成の頭文字をとって YBCO 超 電導体,或いは組成比をとって Y123 相などと呼ばれる. 米国ヒューストン大学の Chu 教授が最初に液体窒素温度 を超える相転移温度を有する物質として発見した. その 後, 東京大学が単相化に成功して, 物質・材料研究機構 (旧無機材質研究所)が結晶構造解析に成功した. イット リウム系高温超電導体は高温超電導体の中でも3次元的 な性質をもつために、液体窒素温度以上の温度でも比較 的高い不可逆磁界や通電特性をもつ. しかし3次元的な 性質ゆえに結晶配向した長尺線材や膜を作ることが難し かった. イットリウム系高温超電導体は, 現在, 超電導 マグネットの極低温部と液体窒素温度以上の部分を結ぶ 電流リードとして利用されている. これは電気抵抗ゼロ であるために発熱しないことと、低い熱伝導度ゆえに、 ヘリウム消費を抑えることができるからである. 高温超 電導の応用としては、この他にエレクトロニクスへの応 用が検討されている. 例えば、電波による通信のための フィルターを超電導で作ると、超電導体の電気抵抗はゼ ロなので,Q値の非常に高いフィルターを作ることができ, 近年の, 電波通信の更なる高速化の要望に応えることが できる. このように高温超電導体は非常に高い可能性を

持っているが,その高い特性を発揮するためには,結晶 成長方法を最適化して結晶組織を高度に制御することが 重要である.

本研究では Rebecca Boston 氏はイットリウム系高温超 電導体ナノワイヤの結晶成長を TEM 内部で行い,結晶成 長過程をその場観察することで,結晶成長機構を明らか にすることを目的とした. Rebecca Boston 氏の製法はイッ トリウム系高温超電導体の原料を液体状態で混合して, 乾燥させて粉末を得る際に,海草を原料としたバイオテ ンプレートを加えることで,原料が均一に混ざるように したものを出発原料とする.海草を原料とするものを用 いるのは環境負荷を減らすためである.このようにして 得た固体粉末を融点よりも低い温度で加熱して原料表面 にナノワイヤを成長させる.基板上に成膜したものをリ ソグラフィーで加工してナノワイヤを作る場合は,基板 による制約が大きいのに対して,本研究のような製法の 場合はそのような制約がない.



イットリウム系銅酸化物高温超電導体の原料は硝酸塩

水溶液を混合して,海草由来のテンプレート(アルギン 酸ナトリウム)を加えて,乾燥させるというバイオテン プレート法で作製した.そのように作製したイットリ ウム系高温超電導体の固体原料をエタノールで分散し, Protochips 社のカーボン支持膜つき加熱チップ(AHA-21) に塗布して乾燥させた.これを Protochips 社の試料加熱 ホルダー(Aduro)にセットして,TEM内で試料加熱し て,観察した.加熱は室温~800℃の範囲で行った.EDS 元素分析は室温に下げてから行った.結晶成長過程の動 画観察はTEMモードで行った.本研究に使用したTEM は日本電子社製のJEM-ARM200FとJEM-2100Fである. 加速電圧は 200kV で行った.



固体原料を加熱するとナノワイヤが表面に成長してく るのが見えた.まずどのような相が成長するのかを調べ た.その一例を図1に示す.この結晶はY₂BaCuO₅相(Y211 相)であることが分かった.この相は非超電導相である. 大気中で加熱すると超電導相である YBa₂Cu₃O₇₋₈ (Y123 相)が成長することが確認されていたが,TEM 内部は真



図1 微細坩堝法で成長させた Y_2BaCuO_5 相 (Y211 相)のナノワイヤの TEM 像. ナノワイヤの上部の TEM 像(A)、電子線回折像(B)、HRTEM 像(C)、ナノワイヤと固体原料の 界面の TEM 像(D).(A)(C)(D)のスケールバーは 5nm.(A)の図中の白い四角のエリアは(B) と(C)の分析エリア.(D)の結果から固体原料とナノワイヤの界面の結晶格子縞は均一ではな いので微細坩堝(ナノワイヤと固体原料の界面にありナノワイヤが成長する元となる部分)は結 晶成長の途中で大きな変化があり、単調に結晶成長した訳ではないことを示している.

空であるために超電導相は実験した範囲では確認できな かった.しかしY₂BaCuO₅相(Y211相)はYBa₂Cu₃O_{7,8} 相(Y123相)と同じY,Ba,Cu,Oの全ての元素を含む 相であるので,YBa₂Cu₃O_{7,8}相(Y123相)に最も近い相 として,Y₂BaCuO₅相(Y211相)のナノワイヤの成長過 程をその場観察した.図1に示したY₂BaCuO₅相(Y211 相)は単一のドメインからなることが格子像と電子線回 折像から確認できた.また結晶面が見えていることから, このナノワイヤの成長はVLS成長ではないことが分かる. 結晶成長時のノワイヤと固体原料の界面に格子像のない 領域があることが分かった.急冷後に観察するとアモル ファス相になっていることが分かったので,結晶成長し ていた温度では液相だったと思われる.

EDS を用いてナノワイヤと固体原料の界面近傍の元素 分布を調べた結果を図 2B に示す. Y₂BaCuO₅相(Y211 相)のナノワイヤと接するアモルファス領域には Y. Ba. Cu, 0の全ての元素が含まれることが確認できた. それ に接する部分には CuO 相と BaCO3 相が存在することが確 認できた. この分析結果は本研究の目的である結晶成長 メカニズムを説明するために非常に重要である. 最初の 原料混合の際に、液体原料を混合してテンプレートを用 いて混合状態を固定することで、なるべく均一に混ざる ように準備した固体原料であるが、10~30nmの大きさ の CuO 相や BaCO₃ 相などからなり,決して均一ではな い. 図には示されていないが,他にイットリウムを含む 相がある. これらが反応して Y₂BaCuO₅相(Y211相)に なるので、ナノワイヤが成長するためには、ナノワイヤ に直接接していて,ナノワイヤに元素を供給する液相(ア モルファス相)にはY, Ba, Cu, Oの全ての元素が含ま れることが、条件として絶対に必要だからである.また、 アモルファス領域と接する部分に BaCO3 相が存在するこ とも重要である.結晶成長温度は Y₂BaCuO₅相(Y211相)

の融点よりも低いので,固体原料の一部に液相ができる とすれば,低融点のBaCO₃相が液相の主体となり,そこ に周辺からYやCuが供給されて全ての元素が揃ったあと Y₂BaCuO₅相(Y211相)のナノワイヤが成長したと考え られるからである.



図3にナノワイヤの成長過程を動画撮影した結果を示 す.ナノワイヤは長手方向に成長するときと横方向に成 長する場合があるようである.例えば7分→8分におい ては長手方向に成長しているが,8分→9分においては 横方向に成長している.

それまで長手方向に成長していたナノワイヤが横方向 に成長するようになる理由について考察する.考えられ るモデルはナノワイヤと固体原料の界面に存在する液相 のサイズが変化することである.液相が同じサイズであ る場合は、ナノワイヤは長手方向に成長して、液相のサ イズが大きくなるとナノワイヤの側面にも元素が供給さ れて、ナノワイヤが太くなるように成長すると考えられ る.図4CとDはナノワイヤの成長過程を動画撮影した ものと同じ時間スケールでの界面の液相の変化とナノワ イヤの成長方向を説明したイラストである.

図 4A に長時間加熱後に固体原料が全て反応して大きな 結晶になったものを示す. 長時間加熱後の結晶は単結晶で はあるが端部が部分的に突き出たり引っ込んだりしたよう な形状になっている. 最初に成長が始まった頃のナノワイ ヤの形状と全ての原料と反応し尽くした後の結晶の形状を 比較すると単純に成長した訳ではないことが推測される. 図 4B はこのような形になることを時間変化で示す説明イ ラストである. ナノワイヤが段々成長していくと,隣のナ



図 2 Y₂BaCuO₅相(Y211相)のナノワイヤの結晶成長温度から急冷した後の TEM 像. 固体原料の全体像 (A), 急冷後に EDX で元素分析したナノワイヤと固体原料の界面の構造 (B). (A)のスケールバー は 200nm, (B)のスケールバーは 5nm. (A)の図中の赤い四角のエリアは分析したナノワイヤの位置で (B)に 対応する. (B)に EDX 分析から分かった固体原料とナノワイヤの界面に存在する物質名を示した.赤= Y₂BaCuO₅ 相(Y211相)のナノワイヤ.緑= BaCO₃相.黄= CuO 相.青=アモルファス相(Y, Ba, Cu, Oを含有).

ノワイヤとの距離が近くなってきて、やがて界面の液相が 接触して1つになる.その後は太い単結晶が成長するので ステップつきツインタワーのような形状になり、図4Aに 示したような結晶の形状になったと思われる.



Rebecca Boston 氏はこの結晶成長機構を微細坩堝法 (Microcrucible 法)と名づけた. 固体である原料表面に ナノワイヤが成長するが,ナノワイヤの結晶成長時の原 料は固体で,ナノワイヤとの界面には成長するナノワイ ヤに供給される液体の原料が存在する.これが坩堝を用 いた溶融法による単結晶育成に形状が似ていることが名 前の由来である.これまでは,この様な成長機構であろ うという推測に基づいて研究が行われてきた.その名の 通り,固体原料の表面に微小な液相ができて,この液相 から原料を供給されながら液面に垂直にナノワイヤが成 長するという結晶成長メカニズムが,本研究で初めて明 らかにされた.



図 3 Y₂BaCuO₅相(Y211 相)のナノワイヤの結晶成長の初期を動画撮影した TEM 像. 図中(0min)のスケールバーは 100nm. 結晶成長温度は 500℃.



図4 微細坩堝法による Y₂BaCuO₅相(Y211相)のナノワイヤの長手方向⇔横方向の結晶成長の変化. ステップ付きツインタワー型の結晶成長をしたナノワイヤの TEM 像(A).同結晶成長の原理を時間変化 で説明するイラスト(B).微細坩堝(界面の液相)の拡大によるナノワイヤの長手方向から横方向に成長 が変化する過程を動画撮影した TEM 像(C).同現象の原理を時間変化で説明するイラスト(D).(A)の スケールバーは 100nm,(C)のスケールバーは 200nm.結晶成長温度は 500℃. 本研究成果の今後を予想すると,高温超電導体のナノ ワイヤの成長機構のみならず,微小な液相を伴う場合と 伴わない場合など様々な固相反応において生じる様々な 物質の結晶成長のメカニズムを見ることができるのでは ないかと,個人的には思っている.関心のある方は是非, 物質・材料研究機構の微細構造解析プラットフォームに 来て,皆さまが研究されている物質の結晶成長を観察し ていただきたいと思う.



Rebecca Boston 氏の共同研究者の英国バーミンガム大 学の Schnepp Zoe 氏,英国ブリストル大学の Simon Hall 教授,物質・材料研究機構の目義雄副部門長に感謝いた します.また試料を加熱チップに塗布して頂いた松尾明 子氏他,物質・材料研究機構 電子顕微鏡ステーションの 皆様に感謝いたします.その場 TEM 観察のテクニックや 条件などのご助言を頂き,また高品質で使いやすいハー ドウェアとソフトウェアを選別し、ナノテクノロジープ ラットフォームを通じて多くの方にご利用頂けるように して頂いている物質・材料研究機構の竹口雅樹電子顕微 鏡ステーション長に感謝いたします.また、このような 機会を下さいましたナノテクノロジープラットフォーム の皆様に感謝いたします.

Rebecca Boston 氏は現在,英国シェフィールド大学で BaTiO₃の研究をされています. Rebecca Boston 氏の研究 の今後ますますの発展を祈念いたします.



 In-situ Observation of a Microcrucible Mechanism of Nanowire Growth, Boston, R., Schnepp, Z., Nemoto, Y., Sakka, Y., Hall, S. R., Science 344, 623 (2014)

(物質・材料研究機構 根本 善弘)

