

論文の内容の要旨

論文題目 透過型電子顕微鏡による超伝導および酸化物機能材料の微構造解析

氏名 柴田 潤子

最近の超伝導体を含む酸化物機能材料の研究開発においては、超伝導特性、圧電性、電気光学特性、強誘電性等の機能特性を向上させるために、粒界や異質材料界面、格子欠陥などの局所領域の組織制御が必要になってきている。こうしたナノレベルの材料組織制御を行うには、材料の成長メカニズム（結晶化メカニズム）を理解し、プロセス条件を最適化することが重要であり、その際、ナノ領域の構造解析・組成分析および状態分析を行うことのできる透過型電子顕微鏡（TEM）法は非常に有効な解析手法である。

本研究では、TEM法を用いて、超伝導および酸化物機能材料の微構造解析を行い、プロセス条件と材料組織の関係、および材料の成長メカニズムを解明することを目的とした。

超伝導材料については、その応用開発において、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ （RE123）系材料を線材として実用化する研究が広く行われている。RE123系材料は、磁場中での高特性が期待できるが、弱結合により特性が低下しやすいため、ある基板（中間層）の上に配向性の高い膜を作ることが必要になっている。超伝導線材の作製方法としては、真空装置が必要でなく、コストの低い塗布熱分解法（Metal Organic Deposition, MOD法）が広く注目されている。このMOD法では、原料溶液を基板上に塗布した後、まず低温で熱処理し、溶液中の有機金属塩を熱分解させる。次に、高温で熱処理し、超伝導体を結晶化させる。この熱処理過程において、結晶核の過飽和度を制御し、エピタキシャル成長を優先的に起こさせることが課題となっている。しかしながら、このMOD法においては、超伝導体の結晶化メカニズムが明らかにされておらず、プロセス条件と膜組織の関係についての研究もあまり行われていなかった。また、MOD法により作製した膜においては、必ず表面層に多結晶層が残ってしまうため、X線回折や走査電子顕微鏡（SEM）などでは、超伝導特性に寄与

する界面付近の生成相や配向性を観察することができない。したがって、膜の特性を制御する上で、TEM 法による断面観察を行い、膜組織を評価することが必要である。

本研究では、この MOD 法により作製した超伝導膜において、基板種類や熱処理条件などのプロセス条件と膜微構造の関係を明らかにすること、また、MOD 法における超伝導膜の結晶化メカニズムを解明することを目的とした。また、超伝導線材の特性として重要な、臨界電流密度の磁場特性について、単結晶をモデルとして、超伝導体組織との関係を明らかにし、高特性の超伝導線材を作るための指針を得ることを目的とした。

まず、MOD 法における基板種類の影響を評価した。ナフテン酸塩を用いた MOD 法により、格子定数や化学反応性の異なる各種基板 (SrTiO_3 (STO), LaAlO_3 (LAO), MgO , CeO_2 , YSZ , Y_2O_3) (中間層) 上に Y123 および Yb123 膜を作製し、その断面を TEM 法を用いて観察した。その結果、格子ミスフィットが 3%以下の LAO, STO, CeO_2 , Y_2O_3 基板上では、 0° 配向 ($[100]_{\text{Y123}}/[100]_{\text{MgO}}$) または 45° 配向 ($[110]_{\text{Y123}}/[100]_{\text{MgO}}$) の超伝導膜がエピタキシャル成長するが、ミスフィットの大きい (8.2%) MgO 基板においては、超伝導膜の配向が乱れる様子が観察された。また、反応性の高い YSZ 基板においては、溶液の Ba 成分と基板の Zr が反応することにより、界面に BaZrO_3 反応層が形成され、膜中の成分比が超伝導相からずれると同時に、 BaZrO_3 反応層表面が完全に平滑でないことが影響し、超伝導膜の配向性が乱れることが明らかになった。さらに、LAO, STO, CeO_2 , Y_2O_3 基板上に成膜した場合は、電気抵抗が 90K 付近で速やかにゼロ抵抗になり、超伝導特性も良好であることが確認された。また、有機金属塩原料としてナフテン酸塩を使用した場合、 Y_2O_3 や CeO_2 などは、Y123 膜との反応性が比較的低く、YSZ など反応性の高い基板との間の中間層として用いることが可能であることが明らかになった。

また、同じくナフテン酸塩を原料とした MOD 法において、超伝導膜の微構造と特性に対する熱処理条件の影響を評価した。超伝導膜は、ナフテン酸 MOD 法の場合、a 軸配向結晶が生成しにくい Yb123 膜とし、基板はミスフィットパラメータの小さい STO, LAO を用いた。仮焼温度は TG-DTA 測定により、原料溶液の金属塩がすべて熱分解すると考えられる 425°C とした。その上で、仮焼の熱処理条件を急加熱急冷とすると、アモルファスの仮焼膜が生成し、徐加熱徐冷で行うと、膜中にランダムな配向を持った微結晶が多数析出することが明らかになった。これらの仮焼膜を超伝導膜が結晶化する温度で熱処理すると、前者は、エピタキシャル膜として成長するが、後者の場合は、析出した微結晶が核となり、ランダムな配向をもつ多結晶膜が生成することが明らかになった。また、本焼条件については、Yb123 膜がエピタキシャル成長するためには、昇温速度を速くする必要のあることがわかった。これらの結果から、熱処理中に膜中で生成した結晶核が、ランダムに成長す

ることなく、エピタキシャル成長が優先的に起こるようにするために、仮焼は急加熱急冷で行うことが必要であり、同様に、本焼での昇温速度を大きくすることが必要であると考えられる。

以上のように、ナフテン酸塩を原料溶液とする MOD 法においては、昇温速度や保持時間などの熱処理条件を制御することにより、結晶核の過飽和度を制御することが可能であることがわかってきている。しかしながら、カーボン成分の残留がなく、より高特性が期待できるトリフルオロ酢酸塩 (TFA) を用いた MOD 法においては、塩の熱分解反応と超伝導膜の結晶化に、 H_2O が関わるため、成長のメカニズムがより複雑になる。これまでは、TFA-MOD 法においては、液相が Y123 の結晶化に関与していると報告されているが、詳しいことは明らかになっていない。そこで、本研究では、熱処理途中でクエンチした Y123 および Nd123 膜を TEM で観察することにより、超伝導膜の結晶化メカニズムを明らかにした。Y123 膜では、本焼熱処理途中で析出した 10nm 程度の $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, BaF_2 , CuO の微結晶が互いに拡散・反応することにより、Y123 と同じ組成をもつアモルファス層が生成し、その後、Y123 が結晶化およびエピタキシャル成長することを示した。Nd123 膜では、始めに、Nd-rich 相 (Nd201) が生成し、これが BaF_2 , CuO と反応して Nd123 が結晶化することが明らかになった。この結果から、Nd123 膜では、Nd201 相の生成を抑制すれば、特性の高い膜が得られる可能性のあることがわかった。

さらに、超伝導線材の高特性化に関係する Y123 のピーク効果と双晶境界の関係について着目し、TEM 法を用いた観察を行った。試料は、モデル材として、無双晶化処理条件を変えて作製した、双晶構造の異なる Y123 単結晶を用いた。その結果、数十 nm 間隔の逆位相境界 (APB) の存在が、高磁場中のピーク効果と関係あることを明らかにした。APB は、制限視野電子回折パターンや、高分解能像と合わせた像シミュレーション結果から、酸素列が境界にある双晶境界の一種であると考えられる。このような APB は、as-grown の Y123 単結晶を酸素中でアニールした時、急激に酸素が拡散していく際に生成したものと考えられ、Y123 中の酸素分布と関係しているものと推定される。すなわち、ピーク効果には、酸素量の異なる T_c の低い相が直接関与しているものと考えられる。このことは、超伝導線材においても、熱処理条件を変えることにより、磁場中で有効なピンニングサイトを導入し、より高い J_c を持つ材料を作製することが可能であることを示唆しているものと考えられる。

酸化物超伝導材料の他、一般にデバイス等として使われるセラミックス機能材料の中には、単結晶育成が困難なものがあり、こうした材料は、ある基板の上に配向性の高い厚膜を作る必要がある。このような材料中には、格子定数・熱膨張率・化学反応性など様々な特性の異なるヘテロ界面が存在し、膜の組織・構造だけでなく、物性値にも影響を与える。

TEM 法は、このような界面の構造を評価するのも効果的な手法である。本研究では、ヘテロ界面を持つ材料として、超高速・大面積成膜が可能な熱プラズマ CVD 法により作製した $\text{Li}(\text{Nb,Ta})\text{O}_3$ (LNT)膜をとり上げ、プロセス条件と膜の界面付近の配向性との関係性を評価した。基板温度や原料溶液供給部と基板との距離は、最適化された条件で成膜した。その結果、原料溶液供給速度が $0.5\sim 10\text{ml}/\text{min}$ の範囲内で、 $7\text{ml}/\text{min}$ 付近の条件で成膜した場合、高配向のエピタキシャル膜が成長することがわかった。これより供給速度が遅くなると、気孔が多く、配向性の低い多結晶膜が生成し、これより供給速度が速くなると、双晶が多くなったり、組成のずれた異相が混入していたりした。この結果から、LNT 膜の成長においては、基板上に堆積する結晶核の数と大きさが大きな役割を果たし、原料溶液供給速度を適当な速さにし、基板上に堆積する結晶核の数・大きさを制御することにより、結晶性の良い膜が得られるものと考えられる。

また、この LNT 膜については、堆積初期の膜の断面を TEM 観察し、基板に付着した結晶核の大きさや配向性等を調べた。その結果、堆積初期においては、エピタキシャル成長する条件で成膜しても、界面エネルギーの点で安定であると考えられるもの以外の配向性を持つ結晶核も存在していることがわかった。さらに、LNT 結晶核の形態と結晶性との関係も明らかになり、アモルファスで半球状の結晶核は、Ta がより多く固溶した核であることが明らかになった。このことから、原料溶液供給速度が遅く、LNT 結晶核の大きさが小さい時など、Nb/Ta 比の組成ずれの影響が大きくなったときは、膜の結晶性が低下するものと推察される。しかし、このような状態が局所的なものであるならば、膜成長過程において、いろいろな配向性を持つ結晶核も、安定な界面エネルギーを持つ結晶核に取り込まれ、エピタキシャル成長するものと考えられる。