

審査の結果の要旨

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) 法が非常に有効な手法となる。本論文では、TEM 法を用いて、超伝導および酸化物機能材料の微構造観察を定量的に行い、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についての考察を行ったものである。本論文は7章からなる。

第1章は緒言であり、これまでの超伝導および酸化物機能材料の研究開発に関する背景について概説し、材料開発における微構造解析の必要性和重要性について述べている。また、その中で、本研究の役割、位置づけ、必要性について記述し、本研究の目的について述べている。

第2章では、超伝導 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (RE123, RE は希土類元素) 系線材の製法として最近特に注目されている塗布熱分解法 (MOD 法) における基板種類の影響について系統的な評価・解析を行っている。すなわち、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 上に Y123 および Yb123 膜を作製し、その界面構造や膜組織を TEM 法により詳細の観察・解析している。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、幾何学的に 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ことなどについて系統的に明らかにした。MOD 法により作製した膜では表面層に多結晶層が残ってしまうため、従来の X 線回折や走査電子顕微鏡 (SEM) では、定量的な解析・評価ができなかったが、本論文における断面 TEM 法によりはじめて膜組織制御に関する有効な情報を得ることが可能となった。

第3章では、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ている。その結果、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をナノメートルレベルではじめて明らかにした。また、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、ランダムな配向を有する多結晶膜が生成することについても明らかにした。さらに、Yb123 膜をエピタキシャル成長させるためには、本焼における昇温速度を速くする必要のあることを定量的に示した。

第4章では、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ロロ酢酸 (TFA) 塩を用いた MOD 法において、熱処理途中でクエンチした Y123 および Nd123 膜を TEM 法で詳細に

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ている。すなわち、Y123 膜では、本焼熱処理途中で析出した 10nm 程度の $Y_2Cu_2O_5$, 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 が結晶化しエピタキシャル成長することを時系列的に示した。一方、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 が結晶化することを明らかにした。また、一連の観察結果を基に、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を示した。

第 5 章では、超伝導線材の高特性化に関係する臨界電流密度のピーク効果と材料微構造の関係について述べている。すなわち、条件を変えて作製した双晶構造の異なる Y123 単結晶を作製し、その構造を TEM 法によって観察し、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ている。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によって解析し、酸素列が境界にある双晶境界の一種であるものと同定された。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際、急激に酸素が拡散していく時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た。すなわち、ピーク効果には、このようにして形成された酸素量の異なる T_c の低い相の分布が直接関与しているものと考えている。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、より高い臨界電流密度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。

第 6 章では、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 $Li(Nb,Ta)O_3$ (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を評価・解析した。その結果、原料溶液供給速度が 0.5~10ml/min の範囲内で、7ml/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分かった。これより供給速度が小さくなると、気孔が多く、配向性の低い多結晶膜が生成するが、これより供給速度が大きくなると、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する。これら一連の観察結果から、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すことが明らかとなった。すなわち、原料溶液供給速度を適当な速さに設定することで、基板上に堆積する結晶核の数と大きさを制御でき、結晶性の良い膜を得ることが可能になることを示した。

第 7 章は総括である。

要するに、本論文は、塗布熱分解法 (MOD 法) により系統的に作製された超伝導膜の微細構造を、主に透過型電子顕微鏡を用いて定量的に解析し、プロセス条件と膜微構造の関係、超伝導膜の成長メカニズム、臨界電流密度のピーク効果と超伝導体組織との相関性を明らかにするとともに、熱プラズマ CVD 法により作製した酸化物機能薄膜のプロセス条件と膜微細構造との関係を明らかにした内容をまとめたものである。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。