

論文の内容の要旨

論文題目 酸化物中間層材料の面内配向化と $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導体薄膜のエピタキシャル成長に及ぼす効果

氏名 長谷川勝哉

Y123 を中心とした RE123 は、液体窒素温度で利用可能な超電導体として最も研究が進んでいる物質である。またその薄膜は高い臨界電流密度 (J_c) を有するため、超電導線材として利用することが期待されている。実際、多結晶体であっても高度に結晶配向させた Y123 膜は線材として非常に優れた性能を示す。しかしながら、これを実現する上では、RE123 の材料としての複雑性の理解はもとより、その結晶配向の制御、テンプレートとなる面内配向した中間層/基板の作製技術の開発など、種々の問題点を克服してはじめて、この物質の持つ優れた性能を引き出すことができる。したがって、これらの物質についてプロセス技術の開発と共に、高 J_c 化のための基礎となる配向結晶成長機構を解明する必要があった。

本論文は、基板傾斜 (ISD) 法および表面酸化エピタキシー (SOE) 法により酸化物中間層の面内結晶配向化を行い、これを利用した高い J_c を持つ RE123 系超電導体薄膜による線材化に関する基礎研究をまとめたものである。

本研究の要約

第 1 章「序論」では、本研究の背景を、酸化物高温超電導体の特徴と、応用面、特に線材開発における課題と共に概観した。代表的な酸化物超電導体の中で、臨界温度 (T_c) が高くかつ液体窒素温度・高磁界下においても利用が可能な高温超電導体として、RE123 の特徴を述べた。また、RE123 の中でも、Sm123 や Nd123 のバルク結晶において、プロセス技

術の開発によって Y123 よりも高い Jc-B 特性が見いだされたことを示し、本研究において、Y123 に加え、Sm123 を選択した理由について述べた。次に、高 Jc 化のためには面内結晶配向の導入が必須であること、そのために提案されている各種の手法とその問題点を示し、本研究において基板傾斜法および表面酸化エピタキシー法を選択した理由について述べた。最後に、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第 2 章「基板傾斜法による面内配向 YSZ 及び MgO 膜の作製と面内配向化機構」では、特定の結晶配向を持たない金属基板上であっても、人工的に三次元的な結晶配向を導入することができる ISD 法を用いて、RE123 線材に適用可能な面内配向した酸化物中間層結晶を作製した結果について述べた。材料として YSZ と MgO を選択し、前者はレーザ蒸着法、後者は電子ビーム蒸着法により作製した。YSZ においては、ISD 法による面内配向膜の特徴的な配向組織である、基板入射方向に傾いた柱状結晶からなることを見出した。これは一方向、特に基板面に対して斜め方向から蒸着粒子が基板上に供給された時に形成される薄膜結晶の組織であって、主に磁性金属膜において提案されていた self-shadowing 効果による組織と類似していることを明らかにした。また MgO においては、結晶配向化の過程をより詳細に調査することにより、成長した膜の初期において、蒸着粒子の入射方向に傾いた一軸配向が現れ、その後、面内の配向化が進むことを明らかにすると共に、その配向方位選択の起源について結晶成長の素過程から考察した。更に、MgO と YSZ の両方について比較・評価することによって、基板傾斜法による面内結晶配向化について、この二つの材料を同じ原理で説明できる配向成長モデルを提案した。すなわち、YSZ と MgO の何れの材料においても成長した膜の初期において、蒸着粒子の入射方向に傾いた一軸配向が現れること確認した。その結晶面は MgO では(100)、YSZ では(110)であった。この一軸配向の傾き角度は、早い結晶粒が遅い結晶粒の上を成長して生き残るという競合成長選択則の考え方により、成長速度の基板垂直な成分が最大となる角度関係を計算で求めた結果とよく一致した。更に、低指数面で囲まれた結晶の形と基板傾斜による幾何学的配置を基にして、面内の結晶成長速度の異方性に拡張することにより、同じ原理で YSZ と MgO の面内配向化を説明した。

第 3 章「表面酸化エピタキシー法による面内配向 NiO 膜の作製とその面内配向性向上」では、配向 Ni 基板の表面を酸化することによって面内配向 NiO 膜を作製した結果について述べた。酸化の条件・過程を詳細に調査することにより、高配向化の方法として、低温かつ低酸化雰囲気により、成長速度を低く制御した熱処理が有効であることを見出した。

更に、薄膜の結晶成長方法との類推から、二段階の熱処理、すなわち、第一段階として前記低温低酸素熱処理を、第二段階として高温高酸素熱処理を施すことによって、十分な成長速度を確保し、かつ高い面内配向度を実現できる方法に発展させた。

第4章「BaZrO₃中間層がSmBa₂Cu₃O_y膜のエピタキシャル成長に及ぼす効果」では、RE123膜のヘテロエピタキシャル成長に適した、新しい中間層としてBaZrO₃ (BZO)を提案し、その効果を異種界面における界面エネルギーの概念を導入することによって説明した。RE123のテンプレートとして面内配向した中間層/基板を作製しても、そのままではRE123のプロセスに適合しない場合は、第二中間層が必要となる。実際、ISD-MgO膜は第一中間層として高い面内配向度が得られたが、この上へ直接形成したSm123膜では良好な配向を示さなかった。BZOを第二中間層としてISD-MgO上に挿入することにより、Sm123膜の高い面内配向を実現できることを見出した。MgOとBZOの格子定数はほぼ同じであるため、単純な格子整合ではこのようなBZOによるSm123膜の面内配向性向上を説明できない。そこで、BZOとSm123の結晶構造と界面エネルギーに着目して、BZOがSm123のエピタキシャル成長に有効な理由を説明した。さらに界面の微細構造の観察、および第一原理計算によって、このモデルを検証した。

第5章「RE123膜の作製とc/a軸配向制御」では、第2章から第4章において述べた各種の基板/中間層の上にRE123膜を作製し、その結晶配向制御と結晶配向機構をまとめた。これまでにほとんど報告例のないSm123膜については、MgO単結晶基板を用いて成長条件について調査するとともに、Y123、Nd123との違い、c/a軸配向変化の振る舞いについて、界面エネルギーの効果を含めて議論した。線材構造においては、単結晶の場合の議論に加えて、多結晶性が付加された基板上への成長を扱う必要がある。RE123膜を線材構造へ適用するために、まず、ISD-YSZ基板を用いてY123膜を形成し、約3μmの厚膜において半値幅15°の面内配向度と緻密な組織を有することを確認した。次に、ISD-MgO基板を用いてBZO中間層を介したSm123膜を形成し、面内・面外配向性を評価した。半値幅は11.5°と面内配向度は比較的高いものの、a軸配向が一部残存することが判明した。その原因としてISD-MgO基板のtiltが考えられたため、20° off-MgO単結晶基板の実験結果を比較・参照することにより、基板ステップがc/a軸配向変化に及ぼす影響を議論した。更に、tiltがなく、かつ面内配向した基板としてSOE-NiO/配向Niを用いることにより、BZO中間層を介した構造において、面内・面外とも高度に配向したSm123膜の成長に成功した。

第6章「RE123膜の超電導特性」では、第5章において各種の基板/中間層の上に作製したRE123膜の超電導特性を評価した結果について述べた。RE123の中でも、優れた高磁場特性が期待されるSm123膜について、MgO単結晶基板上に形成したBZO中間層を用いることによって、その基礎特性を調査した。その結果、BZO中間層を形成しないMgO単結晶基板上的Sm123膜と比較して、膜厚の薄い段階から高い T_c を示すこと、膜厚を1 μm 程度に増加させても高い J_c を維持すること、液体窒素温度においてY123膜を凌ぐ高い $J_c\text{-B}$ 特性が得られること等、第4章において採用したBZO中間層が、ヘテロエピタキシー性の向上に加え、超電導特性においても顕著な効果をもたらすことがわかった。また、金属基板上に面内配向した中間層を介して形成したRE123膜の J_c 特性について、面内配向度との関係を考察した。接合角度 θ としたバイクリスタル基板上的Y123膜について得られている $J_c\text{-}\theta$ 特性から、面内で配向角度のばらつきを持つ結晶粒の集合体として評価できることがわかり、面内配向度が J_c の重要な指針となることを示した。

第7章「総括」では、本研究を要約し、今後の展望について述べた。