

## 審査の結果の要旨

氏名 長谷川 勝哉

液体窒素温度で利用可能な酸化物高温超電導線材の実用化は幅広い分野で革新的な進歩をもたらすと期待されている。中でも  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{RE123}$ ,  $\text{RE}$  は希土類元素) 系の薄膜は高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有するため、その潜在能力は非常に高い。しかしながら、これを実現する上では、 $\text{RE123}$  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。本論文では、 $\text{RE123}$  超電導体薄膜を用いた高  $J_c$  線材を作製するための基礎研究を行っている。本論文は 7 章からなる。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景として、酸化物高温超電導体の特徴と線材開発における課題を概説している。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、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基板傾斜法 (ISD 法) を用いて、面内配向した酸化物中間層結晶  $\text{YSZ}$  と  $\text{MgO}$  を作製している。これら二つの材料について比較・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機構として、同じ原理で説明できる成長モデルを提案した。すなわち、 $\text{YSZ}$  と  $\text{MgO}$  の何れの材料においても成長初期に蒸着粒子の入射方向に傾いた一軸配向が現れ、その結晶面は  $\text{MgO}$  では(100)、 $\text{YSZ}$  では(110)であった。この一軸配向の傾き角度は、成長速度が早い結晶粒が遅い結晶粒の上を成長して生き残るといった競合成長選択則の考え方をを用いて、成長速度の基板垂直成分が最大となる角度関係を求めた計算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の幾何学的配置を基にして、面内の結晶成長速度の異方性を適用することにより、成長後期における面内配向化を説明できることを示した。

第 3 章では、低コストの面内配向化手法として、配向  $\text{Ni}$  基板の表面を酸化させる表面酸化エピタキシー法 (SOE 法) を用い、面内配向  $\text{NiO}$  を作製している。従来法では  $\text{NiO}$  の面内配向度が十分ではなかったため、酸化の条件・過程を詳細に調査し、第一段階として低酸素雰囲気での熱処理が有効であることを見出した。そして、第二段階として高温高酸素熱処理を施すことによって、十分な成長速度を持ち、かつ高い面内配向度を実現できる方法に発展させている (改良 SOE 法)。更に、この改良 SOE 法が微細組織の向上に有効であること、および従来の SOE 法とは酸化速度が異なることを明らかにし、これらの関係が粒界における高速拡散の考慮によって説明できることを示した。

第 4 章では、 $\text{RE123}$  膜のヘテロエピタキシャル成長に適した中間層として  $\text{BaZrO}_3$  ( $\text{BZO}$ ) 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ている。 $\text{ISD-MgO}$  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  $\text{Sm123}$  膜では良好な配向を示さなかった。 $\text{BZO}$  を第二中間層として  $\text{ISD-MgO}$  上に挿入することにより、 $\text{Sm123}$  膜の高い面内配向を実現できることを見出した。 $\text{SOE-NiO}$  の場合にも同様の効果を確認し

た。BZO の格子定数は MgO や NiO と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たモデルを立て、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観察、および第一原理計算によって、このモデルを検証し、低い界面エネルギーがエピタキシャル成長の重要な因子であることを明らかにした。この概念は、従来の格子整合性に加えて、化学結合性を考慮したものであり、中間層材料の選択方法やヘテロエピタキシャル成長制御の指針として、超電導体に限らず、他の材料においても適用できることを示唆している。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章において作製した各種の基板/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について述べている。Sm123 膜について 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、 $c/a$  軸配向変化の振る舞いについて議論した。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、比較的高い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 膜を形成した結果、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 tilt に伴う基板ステップが  $c/a$  軸配向変化に及ぼす影響を議論した。更に、tilt がない基板として SOE-NiO/配向 Ni を用いて、BZO 中間層を介して、高度に  $c$  軸配向かつ面内配向した Sm123 膜が得られることを示した。

第 6 章では、第 5 章において作製した RE123 膜の超電導特性を評価している。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 単結晶基板上の 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  $1\mu\text{m}$  に増加させても高い  $J_c$  を維持すること、および液体窒素温度において高い  $J_c$ - $B$  特性が得られたことから、BZO 中間層が結晶配向性向上に加えて超電導特性においても顕著な効果をもたらすことを明らかにした。また SOE-NiO 基板上に BZO を用いた低界面エネルギー積層構造からなる Sm123 薄膜線材において高  $J_c$  特性が得られることを明らかにした。更に、金属基板上に面内配向した中間層を介して形成した RE123 薄膜線材を面内で配向角度のばらつきを持つ結晶粒の集合体と見なすことによって、面内配向度に対する線材  $J_c$  の傾向が導かれることを示した。

第 7 章は総括である。

要するに、本論文は、RE123 超電導体薄膜を用いた高い臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有する線材を開発するために、テンプレートとなる第一中間層、RE123 超電導層との適合性を高める第二中間層、および RE123 超電導層を作製し、各々の層についてプロセス条件に対する結晶配向性や微細組織を評価することによって配向結晶成長機構を明らかにするとともに、これら異種材料間の適合性について界面エネルギーの観点から検証した内容をまとめたものであり、マテリアル工学の発展に寄与するものである。

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。