報告番号	甲　第　14054　号

主　論　文　の　要　旨

論文題目　Vapor-Liquid-Solid 成長を利用した $YBa_2Cu_3O_y$ 高温超伝導薄膜の結晶成長機構と超伝導特性に関する研究
(Study on crystal growth mechanism and superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_y$ thin films using Vapor-Liquid-Solid growth technique)

氏　名　伊東　智寛

論　文　内　容　の　要　旨

1987 年に発見された $REBa_2Cu_3O_y$(REBCO)高温超伝導体は 90 K を超える高い超伝導転移温度 T_c を有することから安価な液体窒素を用いた運用が可能で、また高い磁場中においても優れた超伝導特性を有することから、様々な超伝導応用機器における REBCO 線材のニーズが高まっている。しかし REBCO 高温超伝導線材の作製において、超伝導電流の阻害要因となる *a* 軸配向粒が生成しやすいため、適切な作製条件で成膜することが重要である。この点が REBCO 線材の作製速度の律速となるため、線材作製時において単位時間あたりの線材作製長が短く、コストが高くなるという課題がある。また、*a* 軸配向粒は成膜速度が早いほど生じやすいため、REBCO 線材の作製手法において成膜速度と臨界電流 I_c はトレードオフの関係にある。そのため、REBCO 高温超伝導線材の普及には高い I_c 特性を維持しつつ成膜速度を向上させる必要がある。

本論文では成膜速度及び I_c 特性を同時に向上させるため、REBCO 膜の作製において従来の気相法とは異なる Vapor-Liquid-Solid(VLS)成長法に着目した。この VLS 成長法の特徴として、原料供給は気相法である Pulsed Laser Deposition(PLD)法で行うが結晶成長は液相-固相界面で起こり、その原理は液相成長法に類似しているため、高い成膜速度及び *a* 軸配向粒生成の抑制が可能と期待される。1996 年に REBCO 薄膜における VLS 成長が初めて観察されてから様々な研究結果が報告されており、結晶成長機構の解明が進んでいる。

一方、これらの報告例は成膜速度が 1-5 nm/sec 程度と低速であり、基板はサイズの小さなセラミックスの単結晶基板を使用している。今後 REBCO 高温超伝導体の幅広い普及には、成膜速度の更なる高速化、また機器応用に向けて柔軟性を有しており長尺化が可能な金属基板の使用が不可欠であるが、高速成膜及び金属基板上における REBCO 膜の VLS 成長法による結晶成長機構は明らかになっていない。

以上の研究背景を踏まえて、本論文では VLS 成長法を用いた REBCO 薄膜において、「更なる高速成膜及び金属基板上における結晶成長メカニズムの解明及び超伝導特性の向上」を目的とした。

本論文は、序論及び総括を含む 7 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、超伝導体発見の歴史と基本的な性質について述べ、REBCO 高温超伝導体の結晶構造、超伝導特性及び電気的性質について説明した。また、VLS 成長法の結晶成長メカニズムについて述べた。更に、VLS 成長法における REBCO 線材作製の現状を述べ、それらを踏まえて、本研究の目的及び検討内容について述べた。

第 2 章「実験方法」では、本研究における $YBa_2Cu_3O_y$(YBCO)薄膜作製に用いた PLD 法の原理と概要、装置の特徴及び成膜手順について説明し、更に成膜に用いた焼結体ターゲットの作製方法及び成膜基板について述べた。また、作製した YBCO 薄膜の各種評価方法を説明した。

第 3 章「高 I_c 化に向けた $YBa_2Cu_3O_y$ 線材の厚膜化の検討」では、VLS 成長を用いた YBCO 薄膜作製において、成膜速度が I_c に与える影響を明らかにすることを目的とした。そのために、酸素分圧、ターゲット-基板間距離及びレーザーエネルギーを変化させた時の成膜速度、a 軸配向粒生成の有無、及び I_c について検討した。その結果、酸素分圧の増大、ターゲット-基板間距離の短縮、及びレーザーエネルギー密度増大により、従来 2.29 nm/sec であった成膜速度が 26.0 nm/sec へ大幅に向上した。これは基板に到達するターゲットから放出された REBCO 量が増加し、収率が向上したためである。また、VLS 成長法を用いることで YBCO の a 軸配向粒の生成も抑制され、低過飽和度環境下における結晶成長が示唆された。また REBCO 薄膜の厚膜化が可能となり、従来の PLD 法では REBCO 膜厚が 1 μm 程度で a 軸配向粒が生成したが、VLS 成長では膜厚 10 μm の試料においても a 軸配向粒は生成しなかった。その結果、PLD 法では I_c が約 150 A/cm-w で飽和したが VLS 成長を用いることで I_c が約 600 A/cm-w へ向上した。これらの結果から、従来の PLD 法と比較して VLS 成長は成膜速度及び I_c の両方の向上に有効な手段であることが明らかとなった。

第 4 章「VLS 成長法を用いた $BaHfO_3$ 添加 $YBa_2Cu_3O_y$ 線材の諸特性」では磁場中超伝導特性向上のため、VLS 成長における REBCO 膜中 $BaHfO_3$(BHO)の成長機構を明らかにすることを目的とした。そのために、BHO 添加量を 1-20vol.%と変化させた試料を作製し BHO 添加量が、REBCO 膜中 BHO 形状や VLS 成長で用いる液相（$Ba_3Cu_7O_{10}$：BCO）に与える影響について検討を行った。断面 TEM 観察より、VLS 成長法を用いることで高速成膜時における BHO のナノロッド成長が観察された。一方、Ba 及び Hf の EDX 元素マッ

ピング像より、BHO が *ab* 面方向に広がった偏析層も確認した。これは従来の気相成長では観察されない微細組織である。BHO 偏析層生成の要因として、不純物が添加された溶液成長におけるステップ前進速度の式から、不純物である BHO による YBCO 結晶のステップ前進の抑制が挙げられる。成長界面にいて YBCO が低過飽和成長している場合、不純物によってステップの前進がピン止めされることが要因であると考えられる。この解決のためには、蒸着する液相膜厚を薄くすることで成長界面の YBCO を高過飽和にすることが有効と考えられる。また、BHO 添加量を 1-20vol.%と変化させた試料において、BHO 添加量増加に伴い *a* 軸配向粒が生成した。これは BHO 添加量が増加するに従い、BCO 液相における Ba 及び Cu の組成比変化による融点上昇により液相凝固が発生し、成長モードが低過飽和度成長の VLS 成長から高過飽和度成長の気相成長へ変化したためと考えられる。

第 5 章「$YBa_2Cu_3O_y$線材の酸素拡散速度の検討」では、VLS 成長法で作製された YBCO 薄膜の酸素拡散メカニズム解明を目的とした。VLS 成長を用いて作製された REBCO 薄膜は高 I_c を得るために長時間の酸素アニールが必須である。これは、YBCO 薄膜内において *a* 軸配向粒が生成せず高結晶配向性を有するため、薄膜内の酸素拡散経路が少なく拡散速度が低いことが理由として挙げられる。そのため、第 4 章において臨界電流密度 J_c 向上を目的として導入した BHO を YBCO 薄膜に添加することで多くの拡散経路を意図的に導入し、BHO 無添加試料及び BHO 添加試料の酸素拡散速度の違いについて検討を行った。その結果、酸素拡散速度を電気抵抗率の変化から算出した所、BHO 添加試料の酸素拡散速度が増加した。これは XRD 及び TEM を用いた微細構造観察より、BHO 無添加試料と比較して BHO 添加試料において多くの粒界が導入されたためと考えられる。以上から、酸素拡散速度は YBCO 薄膜内の粒界の多寡に依存することが明らかとなり、BHO 無添加試料と比較して BHO を添加することで、酸素拡散速度が最大 4 倍程度向上した。この結果は酸素拡散の活性化エネルギーからも示されており、BHO 無添加試料の活性化エネルギーが 1.08 eV であったのに対して、BHO 添加試料は 0.54 eV と活性化エネルギーは小さくなった。

第 6 章「Au イオン照射により欠陥導入した $YBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の諸特性」では液相の組成比に影響を及ぼさない APC 導入方法を明らかにすることを目的とした。第 4 章で述べた様に、VLS 成長法における BHO 導入では BHO が液相に溶解することで Ba 及び Cu の組成比変化によって融点上昇による液相の凝固が発生し VLS 成長から気相成長に変化することを述べた。そのため、BHO 材料以外の APC 導入の検討のため、低エネルギーイオン照射を行うことによる APC 導入を検討した。本論文では低エネルギーイオンとして Au イオンを選択し、Au イオンを低エネルギー照射した試料の磁場中超伝導特性を従来の BHO 材料添加試料と比較した。その結果、BHO 添加試料と比較し Au イオン照射を行うことで T_c が約 3 K 低下した。T_c 低下の要因として酸素欠損が挙げられるが、これは低イオンエネルギー照射が REBCO 内の酸素原子の弾き出しが支配であることが理由として挙げられる。また、酸素原子の弾き出しにより生じた酸素欠損部分がナノパーティクル形状の欠陥として寄与したため、BHO 添加試料と比較して低磁場側における J_c の等方性が大幅に改善した。以上

から、Au イオン照射を用いることで BHO 添加と異なり液相の組成変化の影響を受けずに APC 導入が可能となり、更に BHO 添加と比較して J_c の等方性が大幅に改善することが明らかとなった。

第 7 章「総括」では、本研究で明らかになった VLS 成長の特徴をまとめ、本研究を要約した。