

## 学位論文の要旨

氏名	李 南振
学位論文題目	配向銀基板上への $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導膜形成に関する基礎的研究

超伝導とは、ある種の物質（超伝導物質）がある温度( $T_c$ )以下で特殊な量子状態に移り、超伝導現象を示す。電気抵抗ゼロ、(2) 完全反磁性、(3) 磁束の量子化、(4) ジョセフソン効果などの特異な性質を示す。電気抵抗がゼロになる性質を利用すると非常に高い安定度のマグネットの作製が可能であり、医療用MRI、核磁気共鳴装置などに利用されている。また、モータ、発電機、変圧器などを非常に高効率にすることが可能であることから、現在、盛んに研究が行われている。これらの超伝導現象を利用した装置には、現在、Nb-Ti合金、もしくは $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 金属間化合物が使用されている。しかしながらこれらの超伝導物質は $T_c$ が20K以下であるため、装置の運転の際には沸点温度が4.2Kの液体ヘリウムで冷却する必要がある。装置内部の超伝導物質を4.2Kの極低温に保つためには、非常に高価な液体ヘリウムを必要とするだけでなく、多重の断熱構造を必要とし、装置の運転費用だけでなく製造費用も非常に高いものとなる。

1987年に発見された高温超伝導物群の中には、液体窒素の沸点77K以上の $T_c$ を有する物質がある。これらの超伝導物質を利用した超伝導機器が実用化されれば、高価な液体ヘリウムの代わりに安価な液体窒素で冷却を行うことが出来るようになる。また、装置の断熱構造が簡単になるので、機器の価格も大幅に低下して一般への普及が促進される。しかしながら、高温超伝導物質は複数の元素を含む酸化物であり、作製に高度な技術を必要とする。更に、コヒーレンス長が極めて短いため、実用に際しては超伝導部物質の結晶の結晶軸を単結晶のように全て揃える必要がある。このように、高温超伝導物質の実用化にはまだ克服すべき大きな課題が残されている。

超伝導物質を超伝導機器に使用するための第一歩は、超伝導物質で電線（以下、線材と呼ぶ）を作製することである。高温超伝導線材を作製するためには、1 km程度の長い線材の全長に渡って高温超伝導物質の結晶を、単結晶のように2軸とも揃えた状態(2軸配向)にしなければならない。通常の方法で線材を作製しても、超伝導の結晶が自発的に揃うことは決して起こらないので、基板のテンプレート効果を用いて超伝導結晶を揃える手法が考案されている。具体的には、下記の3つの手法がこれまでに提案されている。

- (1) 特定の方向に結晶が揃っていない耐熱合金テープ上に、イオンビームを照射しながら酸化物を形成することで2軸配向した酸化物層を形成し、その上に超伝導物質をヘテロエピタキシャル成長させることで、線材の全長に渡って超伝導物質が2軸配向した超伝導線材を作製する方法。
- (2) 圧延と熱処理で結晶の方向を2軸とも揃えたニッケルテープを作製し、その上にニッケルテープと超伝導物質の反応を防止するために3種類の酸化物を順番にヘテロエピタキシャル成長させ、その上に超伝導物質をヘテロエピタキシャル成長させることで、2軸配向超伝導線材を作製する方法。
- (3) 圧延と熱処理で結晶の方向を2軸とも揃えた銀テープを作製し、その上に超伝導物質をヘテロエピタキシャル成長させることで、2軸配向超伝導線材を作製する方法。

ところで、(1)の方法ではイオンビームを照射しながら成膜する工程が必須であり、線材の

生産速度が現実的ではない、或いは極めて高コストになることが予想される。また(2)の方法では複数の酸化層を形成しなければならないため、製造工程数が多くなり、高コストである。更に反応防止のために挿入する層は絶縁体であるため、電気的な安定性を確保するために超伝導物質層の上に更に銅や銀などの低抵抗金属層を形成する必要がある。一方、(3)の方法では絶縁体である酸化層を必要とせず、しかも超伝導安定化層の役割も同時に果たす銀テープの上に超伝導物質相を形成するため線材の構造が非常に単純で、工程数も少ないので低コスト化が見込める。しかしながら、(3)の方法の開発状況は他の方法に比べて遅れている。

そこで本研究では、超伝導物質として $T_c$ が92 Kであり、現在最も広く研究されている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)を採用し、結晶方位の揃った銀テープ(配向銀テープ)の上に、超伝導物質をヘテロエピタキシャル成長させるための基礎的な研究を行った。

第一章では、本研究の目的を明らかにするため背景を紹介し、目的を記述した。高温超伝導体の特性、配向銀テープの開発状況、高温超伝導線材の状況全般についてまとめた。最後に本研究の構成と流れを概説した。

第二章では、YBCO層を形成する手法として有機酸塩塗布熱分解法(MOD法)を採用して、配向銀テープ上に2軸配向させることを試みた。結晶成長メカニズムに留意しながら、組成、作製温度、酸素分圧などを変化させて試料を作製し、配向銀テープ上でのYBCO膜の結晶成長メカニズム、配向メカニズムについて検討を行った。

第三章では、パルスレーザー蒸着法(PLD法)によってYBCO膜を作製した。配向銀テープ上にYBCO膜を作製するに先立って、複雑な現象が起こらないことが確認されている $\text{SrTiO}_3$ (100)単結晶、 $\text{MgO}$ (100)単結晶基板上にYBCO膜を作製し、結晶構造、配向性、電気的特性を評価し、PLD法によるYBCO膜の作製条件を確立した上で銀基板上に様々な条件でYBCO層を形成し、配向銀テープ上で2軸配向させる条件を検討した。 $\{100\}\langle 001\rangle$ 配向銀基板上に直接YBCO層を作製した場合、良好な2軸配向が得られないので、まず最初の層としてはYBCOのYサイトを同じ希土類元素であるNdで置換した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (NBCO)を形成しなければならない。種々の条件で $\{100\}\langle 001\rangle$ 配向銀基板上にNBCO層を形成し、基板温度を $650^\circ\text{C}$ 以下とした場合にはa軸が基板に垂直方向を向いた結晶(a軸配向結晶)とc軸が基板に垂直方向を向いた結晶(c軸配向結晶)が混在するが、それ以上の温度ではa軸配向結晶はNBCO膜中には存在しないことが分かった。しかし、 $650^\circ\text{C}$ 以上の基板温度で作製したNBCO膜中には、c軸配向かつa軸が銀のa軸と平行な方向に揃った結晶と、c軸配向かつa軸が銀のa軸と $45^\circ$ の角度をなす方向に揃った結晶の2種類が混在していた。現状では、 $\{100\}\langle 001\rangle$ 配向銀基板上にNBCO層を2軸配向させる条件は見つかっていない。次に、NBCO層の上にYBCOをヘテロエピタキシャル成長させる条件の検討を行った。基板温度 $750 \sim 770^\circ\text{C}$ 、酸素分圧35 Paの条件でYBCOを成膜することで、NBCO上にYBCOをヘテロエピタキシャル成長させることに成功した。

現状では、 $\{100\}\langle 001\rangle$ 配向銀基板上にNBCO層を完全に2軸配向させる条件は見つかっていないが、その条件を確立できれば、配向銀テープを用いた高温超伝導線材が実用化できることを明らかにした。

第四章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の課題について議論した。配向銀テープ上にYBCO超伝導薄膜を2軸配向させて形成して作製するテープ状の超伝導線材を開発する為の研究を行い、

- (1) MOD法でYBCO層を形成する事は技術的に困難である事、
  - (2) PLD法を用いて、YBCO/NBCO/ $\{100\}\langle 001\rangle$ 集合組織銀基板の構造とする事で、実用化が可能である事、
  - (3) 残された課題は、集合組織銀基板上にNBCO結晶を2軸配向させられる成膜条件の探索だけである事、
- を明らかにした。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第220号	氏名	李南振
審査委員	主査	土井 俊哉	
	副査	堀江 雄二	白樂 善則

学位論文題目 配向銀基板上への $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超伝導膜形成に関する基礎的研究  
(A basic study of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting films on textured Ag substrates)

## 審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は92K以下の温度で電気抵抗が0になる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導物質を電線形状に加工するための基礎的検討を行ったものであり、全文4章より構成されている。

第1章では、研究の目的及び背景が述べられている。高温超伝導物質の特性と開発状況、結晶方位の揃った金属テープ（配向金属テープ）の開発状況、高温超伝導線材の開発状況全般について国内外の研究の現状と問題点を解説し、本研究の目的及び方向性について述べている。

第2章では、有機酸塩塗布熱分解法を用いて配向銀基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導膜の作製を行い、組成、熱処理温度、酸素分圧などの作製条件と、生成する結晶相及びそれらの基板との成長方位関係についての検討を行っている。配向銀基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ をエピタキシャル成長させるためには、液相の共存が不可欠であるが、その液相の存在が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導膜の組成コントロールを非常に困難なものにすることを明らかにしている。

第3章ではパルスレーザー蒸着法を用いて配向銀基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導膜の作製を行い、配向銀基板上で単結晶的に結晶が2軸配向した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導膜をどのようにすれば得られるかについての検討を行っている。まず最初に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜が2軸配向することが確認されている $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶、 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜を作製し、パルスレーザー蒸着法による作製条件を確立した。2軸配向が得られやすいように $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜のYをNdで置換した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜をバッファー層に用いる方法を考案し、2軸配向 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜の上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜がエピタキシャル成長する条件を見出した。この $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜上にエピタキシャル成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜には77Kで $1.5 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ と非常に高い電気抵抗0の電流を流すことが可能であった。次に、基板を銀単結晶、配向銀基板に変え、種々の条件で配向銀基板上に $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜を作製し、基板温度を650℃以下とした場合にはa軸が基板に垂直方向を向いた結晶(a軸配向結晶)とc軸が基板に垂直方向を向いた結晶(c軸配向結晶)が混在するが、それ以上の温度ではa軸配向結晶は成長しないことを示し、更に650℃以上の基板温度で作製された $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜中には、c軸配向かつa軸が銀のa軸と平行な方向に揃った結晶と、c軸配向かつa軸が銀のa軸と45度の角度をなす方向に揃った結晶の2種類が混在していること示した。また、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜中の $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 結晶の成長方位はレーザー出力、基板温度、酸素分圧によって敏感に変化することを明らかにした。以上のことから、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 膜の成膜条件の探索を行って2軸配向させる条件を確立することで、実用的な超伝導線材を開発できることを示した。

第4章では以上の結果を総括し、今後取り組むべき研究の方向性を示した。

以上本論文は92K以下の温度で電気抵抗が0になる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導物質を電線形状に加工するための基礎的検討を行い、配向金属銀基板上の成長条件と方位関係を明らかにしており、学術的にも工学的にも高く評価できる。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定した。

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第220号	氏名	李南振
審査委員	主査	土井 俊哉	
	副査	堀江 雄二	白樂 善則

学位申請者李南振氏による学位論文の発表会は、平成18年2月1日(水)15時より約1時間30分にわたり、審査委員3名とその他24名の参加者のもとで行われた。学位論文申請者による1時間の論文発表の後、論文内容ならびに関連事項について約30分間の質疑応答が行われた。質疑応答の主要なものは以下の通りである。

【質問1】有機酸塩塗布熱分解法を用いて作製した $YBa_2Cu_3O_7$ 膜について、 $SrTiO_3(100)$ 単結晶上に作製した試料と配向銀基板上に作製した試料の表面状態が異なっている理由は？

(回答1) これらの試料は、 $YBa_2Cu_3O_7$ の液相生成温度より低い温度で液相を生成させるために、組成を $Y:Ba:Cu=1:2:3$ ではなく、 $1:2.9:4.5$ とBaとCuを過剰にした原料溶液から作製したものです。従って、本焼時には多量の液相が試料表面に生成しています。 $SrTiO_3(100)$ 単結晶は生成した液相との濡れ性が悪いようで、液相は基板上に留まっていたと思われ、その結果、 $YBa_2Cu_3O_7$ 結晶が大きく成長し、過剰なBaとCuを主体となるBa-Cu-Oの複合酸化物相が不純物相として観察されています。一方、銀基板上では、膜が非常に薄くなっている、銀基板の結晶粒界が明確に見えていて、また $YBa_2Cu_3O_7$ 結晶の粒径は小さく、不純物相はBaとCuが少ないYリッチな結晶相が多く観察されています。これは、銀基板と液相との濡れ性が良かったために、生成した液相は銀基板の表面を伝って基板表面から基板裏側に流出してしまったことを示していると考えられます。つまり、表面状態が異なっている理由は、生成した液相が基板上に留まっていたか、流出してしまったかの差によって、結晶成長状態、基板の膜組成が異なったことによるものと考えられます。

【質問2】 $J_c$ の温度依存性は調べたか。

(回答2) 測定温度を変えて磁化ヒステリシス曲線を測定し、そのヒステリシスの大きさから、ビーンモデルを用いて $J_c$ を求めています。低温になるに従って $J_c$ は大幅に上昇しましたが、通常の $YBa_2Cu_3O_7$ 膜の $J_c$ の温度依存性と同様な結果でした。

【質問3】Caなどをトープして、特性を向上させようとしたか？

(回答3) 4年ほど前に、YサイトをCaで置換することにより、結晶粒界部分を通過する超伝導電流を向上させることが出来るという報告が学会でなされていましたが、現在では下火になっています。本研究では、 $YBa_2Cu_3O_7$ 結晶の2軸配向性を向上させることに主眼を置いて研究を行いましたので、Caドーピングについては検討いたしませんでした。Caドーピングが効果があるのであれば、2軸配向させた後にCaドーピングすることで、より $J_c$ が向上すると考えています。

【質問4】c軸配向した成分が9割もあれば、高い $J_c$ がえられるのではないかと？

(回答4) この試料は約90%の結晶がc軸配向していますが、 $\beta$ スキャン測定から分かるようにa軸の方向が揃っていません。 $YBa_2Cu_3O_7$ 結晶は2軸配向させない限り、結晶粒界を超えて多くの超伝導電流が流ることが出来ないため、 $J_c$ は低いままです。

上記のように、李氏は与えられた質問に対して適切な回答を行った。これらの質疑応答のレベルは高いものであったので、審査委員は李南振氏が博士(工学)の学位を与えられるに足る十分な学力を有しているものと判断し、最終試験を合格と判定した。