

学位論文の要旨

氏 名

小林 裕希

学位論文題目

二硼化マグネシウム超伝導体の薄膜化と特性評価

本論文は、超伝導物質である二硼化マグネシウム (MgB_2) の薄膜作製について、パルスレーザー蒸着法 (PLD) を用いた成膜手法と最適成膜条件の確立、及び、作製した MgB_2 薄膜の超伝導特性について論じたものである。超伝導物質は低温で電気抵抗が完全にゼロとなる状態(超伝導状態)に転移する。この極めて優れた特性を利用することで電気機器の効率の大幅向上、省エネルギー、また通常の電気機器では達成不可能な超高性能な機器の実現が可能となる。

第1章では、実用超伝導材料の変遷を述べ、その後 MgB_2 の研究開発の現状について記述し、本研究で取りあげる PLD 法を用いた MgB_2 薄膜作製の研究開発状況、及び、研究目的について述べた。

第2章では、PLD を用いた Two-step プロセスによる MgB_2 薄膜の作製手法の確立、及び、良質な MgB_2 薄膜の安定な作製条件の確立を行った。PLD を用いた Two-step プロセスによる薄膜作製の各段階、即ち、前駆体薄膜の作製、及び熱処理過程の二つについて、良質な MgB_2 薄膜を得るための作製条件に関する詳細な検討を行った。その結果、先ず、均質、且つ好適に組成の制御された前駆体薄膜を再現性良く作製することを可能とした。本研究で取り上げた MgB_2 薄膜の作製手法では、熱処理中の前駆体薄膜の組成は常時変化する非平衡状態にあり、このため、熱処理条件の決定が非常に困難であるという克服すべき難点を有している。そこで本研究では、異なる二つの熱処理手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行うことにより、安定した熱処理環境の実現と、再現性よく良質な薄膜試料を得ることができる作製条件の確立を可能とした。第一の熱処理手法は、前駆体薄膜の抵抗値を測定しながら熱処理を行う手法である。物質はそれぞれ、物質固有の異なる抵抗値を有し、温度、相、その他様々な環境変数に依存して抵抗値が変化する。本手法は、熱処理を施すことによってマグネシウムと硼素からなる前駆体薄膜が MgB_2 に変化する過程を、抵抗値の変化から把握し、適切な熱処理条件を決定するに当たっての指針を得るものである。本手法を用いて前駆体薄膜における熱処理中の抵抗値の挙動を詳細に評価することで、マグネシウムの融点 ($650^\circ C$) 以上の温度領域において、 MgB_2 の合成反応が急速に進行することを明らかにした。更に、前駆体薄膜への均熱性と熱処理温度の安定性を実現した手法を用いて MgB_2 薄膜の作製を行うことにより、 $Mg : B$ の組成比が $3 : 2$ の前駆体薄膜を $665 - 690^\circ C$ で 15 分間熱処理を行うことによって、超伝導転移温度 T_c が $30 K$ を超え、且つ、均一で良質な MgB_2 薄膜を安定して作製できることを可能とした。又、同条件で MgB_2 薄膜を作製することにより、

別記様式第3号-2

温度4.2 K、外部磁場8 T の環境下において、臨界電流密度 J_c が 1×10^6 A/cm²を超える世界トップレベルのMgB₂薄膜を安定的に作製することを可能とした。

第3章では、PLD を用いたTwo-step プロセスによって作製したMgB₂薄膜について、薄膜内部での特性分布の存在についての評価と考察を行った。薄膜は厚みが数百nm と非常に薄いため、これを均一な厚みで削っていくような加工は極めて困難であり、又、その薄さ故に、これまで一般に厚み方向での特性の分布は存在しないとみなされている。第2章において、PLDを用いたTwo-step プロセスによって作製したMgB₂薄膜が面内方向に均質であることは確認した。しかし、熱処理過程を含んだTwo-step プロセスを用いてMgB₂薄膜の作製を行う場合、熱処理を行うことに伴い薄膜内部からマグネシウムの蒸発が生じており、その結果、MgB₂合成反応中における外部へのマグネシウムの蒸発が、薄膜内部にマグネシウムの濃度分布を引き起こし、この濃度分布に起因する厚み方向への特性分布が発生していることが懸念される。そこで本章では、薄膜の厚み方向への特性分布を評価可能とする手法を確立し、薄膜内部での特性の分布に関する評価を行った。これにはアルゴンイオンミリングと精密研磨フィルムを用いることによって、薄膜試料を±10 nm 以上の精度で100 nm 毎に厚さ方向に均一に削っていくような加工を可能にし、電気抵抗率測定、並びに磁場中での臨界電流特性の評価を行うことによって、従来は均質であると考えられていたPLD Two-step プロセスによって作製されたMgB₂薄膜に、作製手法に起因した厚み方向への特性分布が生じていることを初めて明らかにした。更に、厚み方向に生じている不均一性は薄膜表面付近にのみ存在しており、基板に近い薄膜内部の層では特性が均一であることを確認した。

以上のように、PLD を用いたTwo-step プロセスによるMgB₂薄膜作製手法について、前駆体薄膜、及び、熱処理手法を詳細に検討し、得られたMgB₂薄膜の超伝導特性を評価することによって、本手法を用いた均質で優れた特性を示すMgB₂超伝導薄膜の作製、及びその条件の確立に成功した。更に、薄膜のような極めて薄い試料に対する厚み方向への特性評価手法を確立することによって、PLD を用いたTwo-step プロセスにより作製されたMgB₂薄膜には、作製手法に起因する厚み方向への僅かな特性分布が生じていること、しかしながら薄膜表面近傍を除く内部においては、均質で特性の高いMgB₂層が形成されていることを明らかにした。

第4章では、以上の結果を総括し、今後の課題について議論を行った。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第269号	氏名	小林 裕希
審査委員	主査	土井 俊哉	
	副査	広岡 繁	白樂 善則
		北口 仁	

学位論文題目 二硼化マグネシウム超伝導体の薄膜化と特性評価
(Syntheses and characterizations of superconducting magnesium diboride thin films)

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、超伝導物質である二硼化マグネシウム (MgB_2) の薄膜作製について、パルスレーザー蒸着法 (PLD) を用いた成膜手法と最適成膜条件の確立、及び、作製した MgB_2 薄膜の超伝導特性について論じたものであり、全文4章より構成されている。

第1章では、実用超伝導材料の変遷を述べ、その後 MgB_2 の研究開発の現状について記述し、本研究で取りあげる PLD 法を用いた MgB_2 薄膜作製の研究開発状況、及び、研究目的について述べている。

第2章では、 MgB_2 薄膜作製について作製手法と最適条件の検討を行っている。 MgB_2 薄膜作製には広範なニーズに対応可能な PLD+2ステップ法を採用しているため、最初に前駆体薄膜の作製条件を検討し、前駆体薄膜の組成は $Mg:B=3:2$ が最適であることを見出している。次に前駆体薄膜の熱処理条件の検討に関しては、広範なパラメータ範囲を効率的に検討するために、前駆体薄膜に電極を取り付けて電気抵抗をリアルタイムでモニターしながら熱処理を行うといった手法を採用し、前駆体薄膜の反応過程を明らかにしている。そして、絞り込んだ熱処理パラメータの近傍の条件を詳細に検討して、 MgB_2 薄膜作製の最適条件を明確にしている。作製された MgB_2 薄膜は、 $T_c > 30$ K, 4.2 K, ゼロ磁場中での $J_c > 5.0 \times 10^6$ A/cm² と世界トップレベルの良好な特性を再現性良く示すことを確認している。

第3章では、作製した MgB_2 薄膜の詳細な特性評価を行い、その結果について論じている。薄膜形状の MgB_2 試料は幅及び長手方向が数mmから数cmであるのに対して厚さ方向は数百nmしかないため、従来は、幅及び長手方向の均質性についてのみ議論され、厚さ方向の特性は一定であると考えられていた。しかしながら、熱処理温度付近では Mg の蒸気圧が非常に高く、合成反応進行中に Mg は前駆体薄膜表面から離脱している。つまり、前駆体薄膜内に存在した過剰量の Mg は、反応合成中に薄膜表面から膜外へ蒸発している。これは薄膜内部に Mg 濃度の分布が生じている可能性を示唆している。そこで本研究では、 MgB_2 薄膜内部での厚さ方向の超伝導特性の分布を明らかにする為に、新しい評価手法を開発している。フォトリソグラフィと Ar イオンミリング及び精密研磨を併用し、数十nmの厚さで超伝導 MgB_2 薄膜を削りながら電磁気的特性を評価することで、薄膜試料の厚さ方向の特性分布を評価に成功している。その結果、PLD+2ステップ法により作製された MgB_2 薄膜は、最上位層の 100 nm の J_c が数10%程度低くなっているものの、最上位層を除く内部層では、ほぼ均一な MgB_2 相が形成されていることを確認している。

以上のように、 MgB_2 薄膜においては従来考慮されていなかった膜厚方向の特性分布が T_c 及び J_c が高い良質な薄膜試料においても存在することを初めて明らかにしている。これは合成温度領域で Mg の蒸気圧が非常に高く、薄膜中から蒸発することに起因して膜厚方向に組成分布が生じていることに起因すると推測されるが、逆の視点から見れば、膜厚方向の組成分布を抑制することで MgB_2 薄膜の J_c の一段の向上が可能であることを示唆している。

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ている。

以上本論文は MgB_2 超伝導物質の基礎的研究に不可欠な良質な薄膜試料を再現性良く作製する手法とその作製条件を明らかにし、その内部の特性分布を詳細に検討したものであり、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する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第269号	氏名	小林 裕希
審査委員	主査	土井 俊哉	
	副査	広岡 繁	白樂 善則
		北口 仁	
<p>学位申請者小林裕希氏による学位論文の発表会は、平成20年2月7日(木)16時より約1時間30分にわたり、審査委員4名とその他20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とは以下の通りである。</p> <p>【質問1】膜厚方向に100nm毎の抵抗率ρ、臨界温度T_c、臨界電流密度J_cを測定された結果、基板から表面に向かってρは低下、T_cは増加、J_cは低下していましたが、これらの挙動の間にはどのような意味があるのか？</p> <p>(回答1)本研究で試料作製に用いた手法では、熱処理中に表面からMgが表発しているため、基板界面付近のMg濃度は表面付近より高いと考えられます。しかし、これまでに報告されているMgB₂薄膜及びバルク体の結果では、化学量論組成のMgB₂薄膜に比べてMg濃度が低いMgB₂相ではT_cが低く、ρは高く、J_cは高くなっていて、本研究の結果とは異なります。これは、基板界面付近にはMg濃度が化学量論組成より高いMgB₂相が形成され、表面付近では化学量論組成に近いMgB₂相が生成していることを示していると思われれます。</p> <p>【質問2】膜厚方向に特性分布が存在していて、その理由はMg濃度分布が存在することにあると推測しておられますが、実際にMg濃度分布を測定されましたか。</p> <p>(回答2)膜全体の厚さが500nmと薄い上、必要となる空間分解能は100nm以下と非常に高分解能が要求されます。更に構成元素がMgとBという軽元素であるために濃度測定の分析精度が悪く、濃度分布が存在することを検出することは出来ませんでした。</p> <p>【質問3】MgB₂薄膜の厚さを減少させるとき、アルゴンイオンミリングと手研磨を行っておられますが、手研磨で平坦度が確保できたのですか。</p> <p>(回答3)作製した薄膜の幅は3mmで、ご指摘の通り3mm幅の試料をそのまま手研磨した場合には、右と左で削れる量が大きく異なってしまいます。しかしながら本研究では、フォトリソグラフィにより試料中央部に幅0.2mmのMgB₂薄膜部分だけを残して、0.2mm幅の部分の電磁気特性を評価しております。3mm幅の両端でガイドされた状態で中央部の0.2mm幅の部分研磨しておりますので、ブリッジ部分の平坦度は確保されております。</p> <p>【質問4】前駆体薄膜の電気抵抗を加熱しながら測定されたデータで、200℃から400℃の温度領域では試料温度の上昇に従って電気抵抗が低下していましたが、その理由は何でしょうか。</p> <p>(回答4)前駆体薄膜は大気にさらされておりましたので表面には絶縁体であるMgO層が形成されていたと思われれます。Mg過剰組成である前駆体薄膜の温度が上昇して試料がやわらかくなったことによって、絶縁膜が破れて金属状態のMgとの接触抵抗が低下したために、200℃から400℃の温度領域では温度が上昇するに従って電気抵抗が減少したものと考えております。</p> <p>上記のように、小林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、審査委員は小林裕希氏が博士(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。</p>			