

審査の結果の要旨

氏名 元木貴則

元木貴則氏が提出した学位請求論文「塩素添加によるフッ素フリーMOD法 YBCO 薄膜の結晶化促進と高機能化」の審査結果を以下に記す。

YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$) に代表される REBCO (RE: 希土類) 系高温超伝導薄膜のテープ導体は、高い臨界温度と臨界電流密度 (J_c) を示し、かつ数百 m の長尺材料作製技術が確立されたことから、様々な高温超伝導機器に試用され始めている。 10^6 A/cm^2 を超える高い J_c の実現には、薄膜面に平行な方向に ab 軸、垂直な方向に c 軸が揃った 2 軸配向組織の形成が不可欠である。この配向制御により、銅酸化物超伝導体共通の性質である大きな異方性、短いコヒーレンス長、超伝導の d 波対称性の影響が低減される。線材の作製には、2 軸配向した表面層を有する金属基板表面上に REBCO 薄膜をエピタキシャル成長させる方法が採用されている。REBCO の成膜方法には PLD 法、MOCVD 法、MOD (有機金属塗布熱分解) 法などがある。なかでも MOD 法は高速成膜が可能な方法として注目されている。MOD 法では、トリフルオロ酢酸塩を用いる製法が主流であるが、フッ化物の分解反応を伴う結晶成長に時間を要すること、表面が不純物で覆われるという問題がある。

元木氏はフッ素を含まない原料を用いた MOD 法による高機能 YBCO 薄膜の研究開発に取り組んできた。フッ素を含まないことにより、エピタキシャル薄膜の成長速度が極めて大きく、膜表面が平坦で清浄であることが、この方法の特徴である。しかし、磁場下での J_c の低下が顕著であること、結晶成長に適するプロセス領域 (温度、酸素分圧) が狭いこと、および金属基板との反応抑制のため結晶成長温度を低下させる必要があることが材料開発のネックとなっていた。これらの課題の解決に向けて、世界の多くの研究機関で様々な試みが行われてきたものの、有効な手段が見出せていなかった。

元木氏は塩素を原料溶液に適量添加することが、全ての課題の解決に有効であることを発見した。塩素添加効果は、膜中にエピタキシャル成長した酸塩化物 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ の微結晶が生成し、2 軸配向 YBCO 薄膜の成長をアシストすることで、結晶成長のプロセス領域の大幅拡大、低温化、さらにピン

ピンニングセンターとしてのペロブスカイト型酸化物微結晶の導入が可能になった。この発見は、フッ素フリーMOD法 REBCO 薄膜材料の実用化研究を劇的に促進するもので、世界的に注目されている。

本論文では、フッ素フリーMOD法 YBCO 薄膜における塩素添加効果について、 SrTiO_3 (STO) 単結晶基板上および実用線材に用いられるテープ状金属基板上での薄膜成長とその超伝導特性を、微細組織の系統的な評価を通じて明らかにしている。論文は全8章から構成されている。

第1章では序論として、超伝導現象の一般論、REBCO 超伝導体の特徴、 J_c の決定因子とピンニングセンターの定性的な性質、REBCO 薄膜線材開発動向とMOD法の特徴、結晶成長機構が研究の背景としてまとめられている。

第2章では、本研究における標準的な薄膜作製方法とその評価方法が示されている。

第3章では、ハロゲンドープの研究例に触れた後、STO 単結晶基板上でのYBCO 薄膜作製における塩素添加効果の発見、具体的には Ba2342 微結晶の生成とその結晶化学的特徴が記述されている。配向した酸塩化物結晶が、銅酸化物超伝導体中に微細に分散した事例は過去に無く、慎重な検討・解析がなされている。なお、本発見は成膜プロセスの精査と微細構造観察の連携の帰結であること、および Ba2342 相は低温・低酸素分圧下での結晶成長により、分解することなく膜中に残存したことが示されている。

第4章では、塩素添加による薄膜の結晶成長機構が詳述されている。従来のエピタキシャル成長の概念では、基板の結晶方位に倣って薄膜が成長する。一方、本研究で開発した成膜プロセスでは、焼成時の昇温過程でYBCO 結晶が膜全体に成長する温度よりも低温で Ba2342 結晶が基板の結晶方位に従って成長する。基板と Ba2342 の結晶面がともにYBCO の形成に寄与する新規な結晶成長機構が、薄膜の高い2軸配向性を可能としている。

第5章では、塩素添加YBCO 薄膜中へのペロブスカイト型酸化物微結晶のピンニングセンターとしての導入効果が示され、磁場中の J_c 特性が劇的に改善することが述べられている。

第6章では、YBCO 薄膜への塩素添加が、STO 基板上よりも金属基板上での成膜において、より顕著な2軸配向効果が得られること、および優れた J_c 特性が得られる成膜プロセス領域(温度、酸素分圧)が低温側で大きく広がることが述べられている。

第7章では、研究過程において得られた補足的な成果として、GdBCO 薄膜の作製や、ハロゲン元素として Br を添加したYBCO 薄膜作製の試みがまとめられている。

第8章では、一連の研究成果の総括と今後の展望が記されている。

以上本論文は、添加した不純物が薄膜の結晶性を乱すことなく結晶化を促進するという点で前例がない結晶成長プロセスの有用性、得られた薄膜の線材応用としての可能性および実用化へ向けた課題を詳述している。加えて、複数の結晶面が協奏的にエピタキシャル成長を促進する結晶成長のメカニズムを解明し、金属基板上でも高い J_c 特性が実現できることを実証した成果は、結晶化学の進展に貢献し、YBCO 線材を実用化が見通せるフェーズにまで発展させたものとして高く評価できる。

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。