

YBCO 超電導線材用の自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層 による高配向化と高速化に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、YBCO (YBa₂Cu₃O₇) 超電導線材の研究開発において、(1)臨界電流特性の向上が重要課題になっているが、同時に、(2)YBCO 超電導線材用の中間層において、その多結晶粒の 2 軸配向組織を作製する方法として IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法が、他の手法と比較して、2 軸配向性に優れていること、結晶粒が微細であること、表面平坦性に優れていること、低温成膜のため金属基板との反応性が低い、等で現在最も有望視されている。しかし、一方で、製造速度が非常に遅いという欠点が指摘されており深刻な問題となっている。IBAD 中間層膜の材料としては、GZO (Gd₂Zr₂O₇) や YSZ (イットリア安定化ジルコニア) が主流であるが、GZO や YSZ のようなジルコニア系の酸化物は、YBCO 層と化学反応を起こし臨界電流特性を低下させる原因となるため、第 2 の中間層 (キャップ層) が必要である。本研究では、キャップ層の候補として CeO₂ について検討を始め、その研究開発過程において「IBAD-GZO 中間層上へ PLD (Pulsed Laser Deposition) 法で CeO₂ キャップ層を成膜すると、その多結晶粒の ab 面内配向度が大幅に向上する」ことを発見した。この現象を「自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層 (Self-epitaxial PLD-CeO₂ cap layer)」と名付けた。本研究は、この自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を用いて、上記(1)及び(2)の課題を解決することを目的とし、更に、この自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を実用化のために長尺線材プロセスへ適用することを目的とした。

本論文は、以下の 5 章により構成される。

第 1 章は序論であり、先ず、超電導体の特徴及びその歴史について述べた後、YBCO 超電導線材における中間層の重要性を示した。そして、本研究において、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の発見に至るまでの従来の研究及び研究過程を述べた後、本研究の目的を明らかにした。

第 2 章では、IBAD-GZO 第 1 中間層 (金属基板上の中間層) 上へ PLD-CeO₂ キャップ層成膜の検討を行い、その研究過程において、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を発見したことについて述べた。自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が、多結晶粒の高度な ab 面内配向度を有することと同時に、線材適用化に欠かせない条件である表面状態 (平坦性、パーティクルの有無、クラックの有無、等) についても検討して線材へ適用可能であることを明らかにした。次に、材料の組み合わせの最適化を行い、PLD 法キャップ層は CeO₂、IBAD 法中間層は GZO が、多結晶粒の高度な 2 軸配向組織を形成する観点で最適であることを明らかにした。

また、TEM 観察により、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層は、IBAD-GZO 層との界面から「CeO₂ の多結晶粒が GZO 層の多結晶粒から連続的に成長している部分」と、「CeO₂ の多結晶粒が成長して拡大している部分」が混在しており、膜厚の増加と共に前者が徐々に消失している。前者の最大膜厚は、IBAD-GZO 層の多結晶粒の ab 面内配向度によって異なり、ab 面内配向度が低いほどその厚さは厚くなることを明らかにした。更に、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の結晶成長機構解明の手掛かりを得るために、ab 面内配向度の異なる 3 つの IBAD-GZO 第 1 中間層上へ成膜した自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の ab 面内配向度を規格化して比較検討した。その結果、PLD-CeO₂ キャップ層の自己配向メカニズムは、IBAD-GZO 中間層の ab 面内配向度に関係することなく、同

一であることを明らかにした。

第3章では、IBAD プロセスにおいて、製造速度が遅いという深刻な問題を解決するために、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を利用した新手法「短時間成膜の IBAD-GZO 層プロセス+厚膜の自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層プロセス」を提案し、それを実証して、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が YBCO 超電導線材用のオーバーオール中間層プロセスにおいて大きな貢献をもたらす重要なキーであることを明示した。

次に、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の多結晶粒の ab 面内の更なる高配向化と、成膜速度の更なる高速化のための検討を行い、以下の結果を得た。a) 成膜温度については、200～800℃の範囲（酸素分圧は 30mTorr）において約 500℃が、自己配向の程度（ab 面内配向度の最高到達値）、自己配向の速度、成膜速度全ての観点で最も効果的であること、b) CeO₂ ターゲットの焼結密度については、密度によって成膜速度が異なり、最適密度範囲が存在すること、c) 成膜圧力（酸素分圧）については、圧力が低い方が自己配向の程度に効果的であること、d) IBAD-GZO 中間層において c 軸に傾き（tilt）が存在する場合、PLD-CeO₂ キャップ層の自己配向の程度が低下すること、を明らかにした。

第3章の最後で、これまでの実験結果をもとに、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の結晶成長モデルについて議論し、次のようにモデル化した。「IBAD-GZO 層の多結晶粒表面のあらゆる所で、CeO₂ の核が形成し、ab 面内配向度を有する CeO₂ 結晶粒が成長する際、それらの CeO₂ 結晶粒はそれぞれ同一の方位を有する他の CeO₂ 結晶粒を次々に取り込みながら同一の ab 面内配向度を保ったまま成長して拡大していく。その後、その CeO₂ 結晶粒は、GZO の結晶粒界を越えて隣りの GZO 結晶粒の表面上へ、同一の ab 面内配向度を保ったまま成長し続けて粗大化していくことになる。」

第4章では、テープ走行機構を備えた PLD 装置を用いて、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が長尺線材プロセスに適用可能であることを明示した後、長尺線材作製において製造時間の効率化のために必要な条件である自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の最低必要膜厚（臨界膜厚）について、TEM 観察による断面微細構造の結果をもとに示した。次に、オーバーオール中間層の製造速度の高速化及びその多結晶粒の ab 面内の高配向化を、長尺線材プロセスにおいて実証した。

最後に、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の上へ YBCO 超電導膜を PLD 法で成膜して、多結晶粒の高度な ab 面内配向度を実現した自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が、YBCO 超電導線材の臨界電流特性を大きく向上させたことを明示した。

第5章では、本研究を総括した。

以上のように、本研究開発中に発見した自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層は、YBCO 超電導線材の実用化において必要不可欠であること、多結晶粒の高度な 2 軸配向化により YBCO 超電導線材の臨界電流特性を大きく向上させられること、又、IBAD プロセスにおいて深刻な問題であった製造速度を高速化させられることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 工 藤 昌 行

副 査 教 授 毛 利 哲 夫

副 査 教 授 高 橋 英 明

副 査 教 授 大 貫 惣 明

副 査 教 授 黒 川 一 哉

学 位 論 文 題 名

YBCO 超電導線材用の自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層 による高配向化と高速化に関する研究

YBCO (YBa₂Cu₃O₇) 超電導線材の研究開発で、臨界電流特性の向上が重要課題であるが、同時に、YBCO 超電導線材用の中間層が多結晶粒の 2 軸配向の良い組織を作製することが必要であり、その方法として IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法が、これまで提起されている他の手法と比較して、2 軸配向性に優れていること、結晶粒が微細であること、表面平坦性に優れていること、低温成膜のため金属基板との反応性が低い、等で現在最も有望視されている。しかし、製造速度が非常に遅いという欠点があり、実用化に大きな問題となる。IBAD 中間層膜の材料としては、GZO (Gd₂Zr₂O₇) や YSZ (イットリア安定化ジルコニア) が主流であるが、GZO や YSZ のようなジルコニア系の酸化物は、YBCO 層と化学反応を起こして臨界電流特性を低下させるため、第 2 の中間層 (キャップ層) が必要である。

本研究では、キャップ層の候補として CeO₂ について検討している過程で「IBAD-GZO 中間層上へ PLD (Pulsed Laser Deposition) 法で CeO₂ キャップ層を成膜すると、多結晶粒の ab 面内配向度が大幅に向上することおよび高速成膜の可能性」を見出した。著者は、この現象を「自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層 (Self-epitaxial PLD-CeO₂ cap layer)」と名付けている。本研究は、この自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を用いて、臨界電流特性の向上と 2 軸配向性の良い中間層を作製することを目的とし、更にこの自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を実用化のために長尺線材プロセスへ適用することを目的とした。

本論文は、以下の 5 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、超電導体の特徴とその開発の歴史について述べると共に、YBCO 超電導線材における中間層の重要性を示した。次いで、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の発見に至るまでの研究過程を述べた後、本研究の目的を示している。

第 2 章では、IBAD-GZO 第 1 中間層 (金属基板上の中間層) 上への PLD-CeO₂ キャップ層の成膜について検討している研究過程において、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を発見したことについて述べている。自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が、微細な多結晶粒の高度な ab 面内配向度を有すると同時に、表面状態 (平坦性、パーティクルの有無、クラックの有無、等) も良好であることから線材へ適用可能であることを明らかにした。次に、キャップ層と中間層材料の組み合わせの最適化を検討した結果、PLD 法キャップ層は CeO₂、IBAD 法中間層は GZO が微細な多結晶粒で 2 軸配向性の良い組織を形成することを明らかにした。また自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層は、IBAD-GZO 層との界面から「CeO₂ の多結晶粒が GZO 層の多結晶粒から連続的に成長している部分」と、「CeO₂ の多結晶粒が成長して拡大している部分」が混在して形成し、膜厚の増加と共に前者が徐々に消失している。前者の最大膜厚は、IBAD-GZO 層の多結晶粒の ab 面内配向度によって異なるが、ab 面内配向度が悪くなるほど厚くなることを明らかにした。さらに ab 面内配向度の異なる 3 つの IBAD-GZO 第 1 中間層

上へ自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を成膜して ab 面内配向度を規格化して比較検討した結果、PLD-CeO₂ キャップ層の自己配向機構は、IBAD-GZO 中間層の ab 面内配向度に関係することなく、同じであることを明らかにした。

第 3 章では、IBAD プロセスにおいて、製造速度が遅いという深刻な問題を解決するために、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層を利用した新手法「短時間成膜の IBAD-GZO 層プロセス + 厚膜の自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層プロセス」を提案し、それを実証した。この結果、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層は YBCO 超電導線材用のオーバーオール中間層プロセスにおいて重要なキーであることを明示した。次に自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の ab 面内の更なる高配向化と、成膜速度の更なる高速化のための操業条件を検討し、以下の結果を得た。a) 成膜温度は、酸素分圧、30mTorr において約 500℃が、自己配向の程度 (ab 面内配向度の最高到達値)、自己配向の速度、成膜速度全ての点で最適であること、b) CeO₂ ターゲットの焼結密度は、最適密度範囲が存在すること、c) 成膜圧力 (酸素分圧) は、圧力が低い方が自己配向の程度に効果的であること、d) IBAD-GZO 中間層において c 軸に傾きが存在する場合、PLD-CeO₂ キャップ層の自己配向の程度が低下すること等を明らかにした。さらにこれまでの実験結果をもとに、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の結晶成長モデルについて議論し、モデル化した。

第 4 章では、テープ走行機構を備えた PLD 装置を用いて、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が長尺線材プロセスでも実際に適用できることを示した後、長尺線材製造時間の効率化のために必要な自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の最低必要膜厚 (臨界膜厚) を TEM 観察による断面微細構造の結果をもとに示した。ついでオーバーオール中間層の製造速度の高速化及びその多結晶粒の ab 面内の高配向化を、長尺線材プロセスにおいて実証した。最後に、自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層の上へ YBCO 超電導膜を PLD 法で成膜して、多結晶粒の高度な ab 面内配向度を実現した自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層が、YBCO 超電導線材の臨界電流特性を大きく向上させたことを明示した。

第 5 章は、総括である。

以上のように、本研究開発中に発見した自己配向 PLD-CeO₂ キャップ層は、YBCO 超電導線材の実用化において必要不可欠であること、多結晶粒の高度な 2 軸配向化により YBCO 超電導線材の臨界電流特性を大きく向上させること、また IBAD プロセスにおいて深刻な問題であった製造速度を高速化できることを明らかにした。

これを要するに、著者は、YBCO 超電導線材の実用化のために多くの新知見をえたものであり、材料工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。