

(論文内容の要旨)

本論文は、metal organic deposition (MOD:有機金属堆積)法を用いてサファイア基板上に各種酸化物膜を作製し、エピタキシャル性に及ぼす熱処理条件の検討を行ったものである。MOD法は化学溶液法の一つで、金属有機化合物の熱分解を利用するため、反応が複雑で制御が難しい。特に、基板と膜の結晶構造が異なる場合や格子定数のミスマッチが大きい場合には、基板と膜の結晶構造の本質的な理解と酸素分圧を制御した熱処理が必要であり、本論文では良質なエピタキシャル酸化物膜作製法について詳しく述べられている。本論文は、5章から成っている。

第1章は序論であり、背景と本論文の目的が述べられている。機能性酸化物のエピタキシャル膜作製に主として用いられている気相法は、真空、高電場を用いるなど高価な手法であるのに対し、溶液法であるMOD法は、金属有機化合物溶液を基板に塗布して、熱処理するだけの低コストな方法であることを述べている。機能性酸化物の代表である超電導体の応用例として電力系統において事故電流を抑制する限流器を挙げている。このため、大面積の高臨界電流密度をもつ超電導膜を用い、低コストで大型の単結晶基板が得られるサファイア基板上にc軸配向のエピタキシャル膜を得ることが必要とされている。しかしながら、サファイアとY123超電導体は反応しやすく、結晶構造が異なるため、Y123超電導膜を直接堆積させるのは困難であり、中間層を必要とするが、通常、中間層として用いられるCeO₂は気相法で作製される。以上のような背景から、サファイア基板上に、結晶構造の異なる、あるいは、ミスマッチの大きい酸化物のエピタキシャル膜をMOD法という簡便な方法で作製することは、学術的だけでなく応用上も重要であることを論じている。また、膜のエピタキシャル性の評価に用いるX線回折測定についてもまとめている。

第2章では、エピタキシャル酸化鉄膜の結晶化挙動について議論している。熱分析、赤外線吸収、X線回折測定により、有機成分の熱分解が終了した後の微結晶が析出する前の条件で仮焼を行うことで、最終生成膜の配向性が高くなることを見出している。また、有機成分が分解する過程で還元状態になることを考察し、最終熱処理条件もエピタキシャル性に影響を及ぼし、酸素分圧および温度を最適化する必要があることを明らかにしている。さらに、鉄イオンの酸化還元を積極的に利用した新規なプロセス(postepitaxial topotaxy:PET)を提案し、サファイアと同じ結晶構造をもつ α -Fe₂O₃のエピタキシャル膜をあらかじめ作製したあと、それをトポタクティックに還元することで、これまで化学溶液法では作製困難だった面内配向性のFe₃O₄膜の作製に成功している。

第3章では、エピタキシャル酸化バナジウム膜を作製し、膜成長挙動について酸化鉄膜との相違を議論している。すなわち、 V_2O_3 膜では、一軸配向成分や 180° ドメインが混在することを確認し、これは、仮焼時のバナジウムの価数(4または5)を3価へと還元する必要がある、ガス層との反応が必須となることより、膜表面から成長しやすいと考察している。また、エピタキシャル V_2O_3 膜をトポタクティックに酸化する PET プロセスを利用することで、連続した平坦なエピタキシャル VO_2 膜の作製に成功し、金属-絶縁体転移を確認している。トポタクティックな酸化還元反応を利用した本研究の Fe_3O_4 や VO_2 膜の新しい作製法は、PET プロセスが化学溶液法によってエピタキシャル膜を得る有効な方法のひとつであることを示している。

第4章では、サファイア基板上に Y123 超電導膜を作製する場合において、中間層の候補のひとつと期待される $REAlO_3$ 層の作製について議論している。この場合、基板と膜のミスマッチが大きいために、 $EuAlO_3$ 結晶が2方向に傾いて成長することを X 線回折により確認している。この $EuAlO_3$ /サファイア基板上に作製した Y123 膜も傾いて成長しており、臨界電流密度の低化の原因となる。そのため、まず、サファイアのオフカット基板上に MOD 法により $NdAlO_3$ 中間層を作製し、その上に Y123 膜の作製を試みたところ、 c 軸が基板表面に垂直な成分が、傾いた成分と比較して2倍多い膜を作製することに成功している。これは、MOD 法で得た $REAlO_3$ 中間層を用いることで、サファイア上のエピタキシャル Y123 超電導膜がより低コストで作製できる可能性を示している。

第5章では、気相法で得た CeO_2 中間層上に、ロータリーポンプを用いた減圧下で酸素分圧を制御する方法により、高性能な Y123 膜を作製している。全圧が高く、ガス流量が小さい場合には、残留カーボンの影響により酸素分圧が低下しやすく、Y123 の結晶性が低下することと、全圧が低い場合には、結晶成長が速いため a 軸配向が混在することを見出している。減圧下の本焼は、新鮮なガスが導入され、残留カーボンの燃焼により生じる CO_2 を迅速に除去する効果があるために、高性能な Y123 膜が得られると考察している。この方法を用いて、大面積膜全面にわたって均一な高臨界電流密度 ($J_c \sim 3MA/cm^2$) をもつ高性能な膜が得られることを実証している。

最後にまとめとして、本論文で得られた成果を要約し、MOD 法という化学溶液法、すなわち、純粋化学的な方法においても、本論文で用いた手法を用いることで、基板と膜の結晶構造が異なる場合やミスマッチが大きい場合にも、高性能なエピタキシャル膜が得られると結論づけている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、metal organic deposition (MOD:有機金属堆積)法を用いてサファイア基板上に各種酸化物膜を作製し、エピタキシャル性に及ぼす熱処理条件の検討を行ったものである。MOD法は化学溶液法的一种で、金属有機化合物の熱分解を利用するため、反応が複雑で制御が難しい。特に、基板と膜の結晶構造が異なる場合や格子定数のミスマッチが大きい場合には、基板と膜の結晶構造の本質的な理解と酸素分圧を制御した熱処理が必要であり、本論文では良質なエピタキシャル酸化物膜作製法について詳しく述べられている。得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 遷移金属酸化物膜の配向性や均一性は、熱分解が終了した後に微結晶が析出する少し前の条件で仮焼を行い、ついで酸素分圧および温度を最適化した条件で焼成することで、エピタキシャル性が高くなることを明らかにした。
2. エピタキシャル酸化物膜をトポタクティックに酸化還元する postepitaxial topotaxy(PET)プロセスを提案し、これまで、化学溶液法では作製困難だった面内配向性の酸化鉄と酸化バナジウム膜の作製に成功した。
3. サファイアのオフカット基板上に積層させた REAlO_3 中間層を用いることで、 c 軸配向性の高い Y123 超電導膜をすべて MOD 法により作製することに成功し、サファイア上に Y123 超電導膜が、より低コストで作製できる可能性を見いだした。
4. ロータリーポンプを用いて低真空にする方法により酸素分圧を制御して、 c 軸配向エピタキシャル Y123 膜を得ることに成功し、高均一性、かつ高臨界電流密度をもつ大面積の超電導膜が作製可能なことを実証した。

以上、本論文は、MOD 法という溶液法、すなわち、純粹化学的な方法において、結晶構造の本質的な理解のもとに酸素分圧を制御した熱処理を行うことで、高性能なエピタキシャル膜が得られることを見いだした。また、低コストな方法で、様々なエピタキシャル酸化物膜が作製できることを実証しており、これらの研究成果は、電磁氣的に有用な特性をもつエピタキシャル酸化物膜を設計するための重要な知見を提供しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 21 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。