マイクロ波デバイス用各種バッファ層上の YBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜の結晶性

向田昌志 *1,*7,†, 山崎裕弥 *1,*7, 新海優樹 *1,*7, 楠 正暢 *2, 松本 要 *3,*7
吉田 隆 *4,*7, 一瀬 中 *5,*7, 堀井 滋 *6,*7, 齊藤 敦 *1, 大嶋重利 *1

*1 山形大学工学部 米沢市城南 4-3-16 († E-mail: mukaida@yz.yamagata-u.ac.jp)

*2 近畿大学生物理工学部 和歌山県那賀郡打田町西三谷 930

*3 京都大学大学院工学研究科 京都市左京区吉田本町

*4 名古屋大学大学院工学研究科 名古屋市中種区不老町

*5 電力中央研究所 狛江市岩戸北 2-11-1

*6 東京大学大学院工学系研究科 文京区本郷 7-3-1

*7 科学技術振興事業団 川口市本町 4-1-8

(2003 年 6 月 13 日受理)

Crystallinity of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films on Various Buffer Layers for Microwave Devices

Masashi MUKAIDA,*1,*7 Yuya YAMAZAKI,*1,*7 Yuki SHINGAI,*1,*7 Masanobu KUSUNOKI,*2
Kaname MATSUMOTO,*3,*7 Yutaka YOSHIDA,*4,*7 Ataru ICHINOSE,*5,*7 Shigeru HORII,*6,*7
Atsushi SAITO,*1 Shigetoshi OHSHIMA*1

*1 Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510

*2 Kinki University, 930, Nishimitani, Uchida, Naga, Wakayama 649-6493

*3 Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

*4 Nagoya University, Furocho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

*5 Central Research Institute of Electric Power Industry, 2-11-1 Iwato-kita, Komae, Tokyo 201-8511

*6 University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

*7 Japan Science and Technology Corporation, 4-1-8, Honmachi, Kawaguchi, Saitama 332-0012

(Received June 13, 2003)

Synopsis: Buffer layer materials for growing YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films on MgO substrates are examined from the viewpoint of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin-film crystallinity. The buffer layers were grown using an excimer laser. Crystallinity of the buffer layers grown on MgO substrates and the YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films on the buffer layers were evaluated by X-ray diffraction, X-ray rocking curves and X-ray ϕ -scan methods. One of key points to obtain YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films of the highest quality on the MgO substrates is the usage of BaZrO₃ buffer layers that are lattice matched to the MgO substrates. However, every buffer layer examined here showed the result of high-quality YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films with a T_C of around 89K and low surface resistance.

Keywords: buffer layer materials, YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films, in-plane scattering, II-IV perovskite compound, surface resistance

1. はじめに

昨今、携帯電話の加入者数が急激に増えており、2003 年現在で移動体通信の加入者数が 8000 万件を越えて、

いまだ増え続けている。現在の日本の全人口 1.2 億人に対しての普及率は約 68%と非常に高い。この急速に発達している携帯電話に対し、通信の高品質化と高速通信を目指して、2001 年に次世代移動体通信 IMT-2000

が発足している。

この通信の高品質化と省電力化の最右翼と目されている高周波デバイスが超伝導マイクロ波デバイスである。超伝導体の高周波領域での表面抵抗は、金属のそれに比べて数桁低いことから、超伝導体は金属に比べてマイクロ波デバイス応用に有利である。超伝導薄膜を薄膜フィルタに用いれば、挿入損失がほとんどないため、多段化が可能であり、超小型の急峻な帯域外遮断特性を持つフィルタを作製することができる。アメリカではこの超伝導薄膜フィルタの累計設置台数が一社だけでも1000台を上回り、累積稼働時間も1300万時間を達成しようとしている。しかし、より多段の受信用フィルタや送信用フィルタを実現するためには、超低表面抵抗を有する超伝導薄膜の実現が不可欠である。そのため、廉価で耐電力特性に優れるフィルタ用超伝導薄膜の実現が望まれている。

我々はこれまで、MgO基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を直接成長させると発生する 45° 結晶粒界をバッファ層を用いることにより、排除することに成功し、その結果として、表面抵抗を約一桁低減した¹⁾。その後、我々は各種のバッファ層を提案し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の面内配向制御に成功してきた²⁾。ここで、MgO基板と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ とは格子定数に大きな隔たりがあり、バッファ層はこれまでその中間の格子定数を持つものを選択してきた。しかしながら、バッファ層の選択条件として格子定数は基板と薄膜のどちらに整合すべきかの決定的な判定はまだ行われていない。

本報告では、これまで提案されてきた格子定数の異なるバッファ層の上に成長させる超伝導薄膜の結晶性が、バッファ層との格子整合性にどのように依存するかを明らかにする。

2. 実験方法

2.1 バッファ層材料

MgO基板上のバッファ層材料を選択するにあたって、我々はBaをエンドメンバーに持つ、II-IV族立方晶系ペロブスカイトの BaTiO_3 、 BaFeO_3 、 BaMoO_3 、 BaPbO_3 、 BaPrO_3 、 BaSnO_3 と BaZrO_3 を候補に考えた³⁾。なかでも BaTiO_3 はその格子定数が $d = 0.401\text{nm}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に近いため、有力な候補と考えられたが、このバッファ層を用いた高周波素子考えた場合、 BaTiO_3 の誘電損失の大きさから、大きなロスが考えられるため候補を見送った。次に格子定数が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に近い材料として、 BaFeO_3

と BaMoO_3 が有る。これらの材料のそれぞれの格子定数は BaFeO_3 と BaMoO_3 順に対して 0.401nm と 0.404nm である。しかしながら BaFeO_3 と BaMoO_3 においては、そのエンドメンバーであるFeイオンやMoイオンの価数を ABO_3 と表されるペロブスカイト構造中で+4に制御することが難しいという問題点がある。また、同様にPbイオンやPrイオンにおいても、その価数を+4に制御することは難しい。それに引き替え、 BaSnO_3 や BaZrO_3 では、SnイオンやZrイオンの価数は常に+4と安定であり、その格子定数もそれぞれ 0.4116nm と 0.4194nm となっている。さらに、 BaSnO_3 や BaZrO_3 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶作製用のルツボ材^{4,5)}として用いられている材料であり、高温で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ との相互拡散⁶⁾がないことが知られている。そのため、ここでは、 BaZrO_3 と BaSnO_3 、また、 BaSnO_3 よりも格子定数を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に近くするために、アルカリ土類金属をイオン半径の小さなものに換えた SrSnO_3 と CaSnO_3 を選んだ。 BaZrO_3 は BaSnO_3 をバッファ層に選択した時¹⁾に、最後まで候補に残った材料である。一方我々とは独立に、長谷川等⁷⁾は、金属テープ上への $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜作製時のNi等の拡散を防止する目的で使用しており、相互拡散防止に有効であるとの報告がある。

Table 1に、選択したバッファ材料の結晶系、格子定数を示す。ここで、MgO基板の格子定数は 0.420nm であり、結晶系はNaCl構造となっている。そのため、この表で CaSnO_3 の格子定数は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に近く、 BaZrO_3 の格子定数はMgOに近い。また次節で説明するエキシマレーザー蒸着法によるバッファ層と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製条件を、Table 2に示す。ここで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製条件は、これまで実績のある BaSnO_3 バッファ層上で最適化された条件である。

Table 1 Crystal structures and lattice constants of several buffer materials.

Buffer materials	crystal structure	lattice constant (nm)
CaSnO_3	psudocubic	0.399
SrSnO_3	psudocubic	0.403
BaSnO_3	cubic	0.4116
BaZrO_3	cubic	0.4194

Table 2 Growth conditions of buffer layers and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on them.

conditions	buffer layer	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
growth method	ArF PLD	ArF PLD
frequency	2Hz	2Hz
growth period	10 min.	60 min.
temperature	730 °C	720 °C
oxygen pressure	40mTorr	400mTorr

Fig. 1 An ArF excimer pulsed-laser deposition apparatus with a load-lock chamber.

2.2 薄膜作製

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜とバッファ層は MgO 基板上に Fig. 1 に示すエキシマレーザー蒸着 (ArF PLD) 装置を用いて作製する。蒸着チャンバーの背圧は 3.4×10^{-10} Torr である。ターゲット材料は化学量論組成で調合したそれぞれの焼結体を用いた。BaZrO₃ ターゲットは通常の焼結法では作製できないため、TEP 社製の高密度ターゲットを用いた。エキシマレーザー光の波長は 193nm、パルスパワーは 300mJ/pulse 一定とした。レーザー光はターゲットに 45° の入射角で照射される。入射されたレーザー光はレンズによりターゲット上に集光され、ターゲット材料をプラズマ化する。蒸着時、蒸着チャンバー内は 40mTorr の酸素に満たされており、この雰囲気中でプラズマ化した蒸着材料は酸化されながら、対向した位置にある 730 °C に加熱された MgO 基板上に堆積される。このようにしてバッファ層の堆積された MgO 基板を得ている。

2.3 薄膜評価

バッファ層の配向性は X-線回折法により基板面に垂直方向の格子定数を測定することにより同定した。バッファ層の結晶性はロッキングカーブにより評価した。ただし、BaZrO₃ バッファ層のみ MgO 基板からのピークと重なるため、ロッキングカーブは評価していない。面内方位の評価は X-線 ϕ -スキャン法により行った。通常 ϕ -スキャンでは X-線強度を高くとれる 202 ピークを用いるところであるが、通常通り、強度の高い 202 ピークを用いると BaZrO₃ バッファ層からのピークはまたもや MgO の 202 ピークと重なり、評価できない。ところがここで、強度は弱い 101 ピークを用いることにより、MgO の 101 ピークが X-線の消滅則から、観測されないことを用いて BaZrO₃ バッファ層の評価を行うことができるからである。

また、それらのバッファ層上に同時に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を成長させ、その結晶性から、最適バッファ層を選出した。ここで用いた評価法も X-線回折法と X-線 ϕ -スキャン法である。ここで、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製条件は、基板温度 720 °C、酸素圧力 400mTorr である。通常、この条件でこれらのバッファ層上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を成長させると、ほぼ 89~90K の超伝導薄膜が得られることがわかっている²⁾。

3. 結果と考察

3.1 バッファ層による面内配向制御

我々はこれまで超伝導薄膜の表面抵抗を増加させる要因である傾角粒界を格子定数が MgO と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の中間の値を持つ BaSnO₃ バッファ層を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ /BaSnO₃/MgO 構造薄膜を作製することにより低減してきた⁸⁾。その時、我々は MgO と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の中間の格子定数を持つ材料として BaSnO₃ を選択したが、格子定数が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に近づけば、そのバッファ層上に成長する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜への歪みが少なくなる可能性はある。そのため、スズ酸化物をエンドメンバーに持ち、BaSnO₃ よりも格子定数の小さい ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に近い) II-IV 系ペロブスカイトの SrSnO₃ と CaSnO₃ を取り上げ、バッファ層の作製条件の最適化、その上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製を行い、表面抵抗のバッファ層材料依存性を調べた。

Fig. 2 A typical X-ray diffraction pattern of II-IV perovskite family buffer layers. The peak on the high-angle side of the peak from the MgO substrate is the peak from the buffer layers.

Fig. 2 に典型的な MgO 基板上に BaSnO₃ バッファ層を成長させたときの X-線回折パターンを示す。MgO 基板のピークのすぐ横に強いバッファ層からのピークが観察されることから、バッファ層が基板に配向して成長していることが分かる。基板のピークと薄膜のピーク以外のピークが全く観察されないことから、非常に強く配向した薄膜が成長できていると判断できる。ピーク位置から Nelson-Riley (*N-R*) 関数を用いて計算したバッファ層の格子定数はバルクの格子定数よりも少し長くなっていることが分かった。全てのバッファ層が BaSnO₃ バッファ層の最適作製条件で作製したためであり、それぞれの最適条件を用いれば、バルクの格子定数に近くなると考えられる。次に、バッファ層の面内方位を評価した。**Fig. 3** に典型的な MgO 基板上に BaSnO₃ バッファ層を成長させたときの X-線 ϕ -スキャンを示す。基板を傾けて 360° 回転させた時、図のように 4 本の回折ピークが観測されることから、基板面内で BaSnO₃ が 4 回対称で成長していることが分かる。BaSnO₃ が立方晶であることと、基板の回転位置と薄膜からのピークが観測される回転角度から、BaSnO₃ の $\langle 100 \rangle$ が MgO の $\langle 100 \rangle$ 方位に沿って成長していることが確認された。BaSnO₃ のほかに、BaZrO₃, SrSnO₃ と CaSnO₃ とも MgO 基板上で cube on cube で成長していることが、同様な測定から分かった。以上により、BaSnO₃, BaZrO₃, SrSnO₃ と CaSnO₃ とも、MgO 基板上でエピタキシャ

Fig. 3 A typical X-ray ϕ -scan diffraction pattern of II-IV perovskite family buffer layers. This ϕ -scan pattern was obtained from BaSnO₃ buffer layers. Four peaks appear every 90°, indicating the buffer layer has a four-fold symmetry in in-plane rotation.

Fig. 4 A typical X-ray diffraction pattern of YBa₂Cu₃O_{7- δ} thin films grown on BaSnO₃ buffer layers on MgO substrates. Every peak is assigned to 00 l peaks of YBa₂Cu₃O_{7- δ} , showing the film preference of c -axis orientation.

ル成長していると判断できた。

次に、それら BaSnO₃, BaZrO₃, SrSnO₃ と CaSnO₃ バッファ層上に YBa₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜を同時に成長させ、そのバッファ層依存性を調べた。**Fig. 4** に、典型的な例として、MgO 基板上に作製した BaSnO₃ バッファ層上に成長させた YBa₂Cu₃O_{7- δ} 薄膜の X-線回折パターンを示す。**Fig. 4** に示すように、YBa₂Cu₃O_{7- δ} の 00 l ピークとバッファ層

Fig. 5 A typical X-ray ϕ -scan diffraction pattern of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films grown on BaSnO_3 buffer layers on MgO substrates. Four peaks appear every 90° , indicating the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film has a four-fold symmetry in in-plane rotation.

の 200 ピークのみが観察され、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜が c -軸配向していることが分かる。その他のピークがないことから、バッファ層と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜との間で相互拡散や反応生成物がないと判断できる。また、**Fig. 4** に示した BaSnO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜と同様に、 BaZrO_3 、 SrSnO_3 と CaSnO_3 バッファ層上のすべての $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜は、基板面に c -軸配向して成長することが分かった。 N - R 関数を用いて、外挿した c -軸の格子定数はすべての膜で $1.168 \sim 1.169 \text{ nm}$ であり、十分酸素を含んだ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜であると評価された。しかしながら、 CaSnO_3 上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜は、X-線回折強度が他のバッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜に比べて弱かったため、 CaSnO_3 はバッファ層としては最適ではないと判断した。そのため、これ以降は、 BaSnO_3 、 BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層について、検討を行った。

Fig. 5 は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の (102) 面を用いた ϕ -スキャンの結果である。**Fig. 5** より、強いピークが 90° 毎に 4 本現れており、102 ピークが 4 回対称していることが分かる。このことから、バッファ層も $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜も、MgO 基板上にエピタキシャル成長していると判断できる。

以上、エピタキシャル関係をまとめると、以下のよ

Fig. 6 Full width at half maximums of rocking curves ($\delta\omega$) and X-ray ϕ -scan peaks ($\delta\phi$) of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on BaSnO_3 , BaZrO_3 and SrSnO_3 buffer layers as a function of lattice constants of buffer layers. The narrowest peaks are obtained by the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on BaZrO_3 buffer layers.

うになる。

$$\begin{aligned} & (001)_{\text{YBCO}} \parallel (001)_{\text{buffer}}, \\ & \langle 100 \rangle_{\text{YBCO}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{buffer}}, \\ & (001)_{\text{buffer}} \parallel (001)_{\text{MgO}} \text{ と } \\ & \langle 100 \rangle_{\text{buffer}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{MgO}}. \end{aligned}$$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の高周波特性に大きく影響を与える薄膜の結晶性に、配向性と面内配向性がある。配向性は薄膜のロッキングカーブの半値幅 (配向揺らぎ) から、面内配向性は X-線 ϕ -スキャンの半値幅 (面内配向揺らぎ) から評価できる。その観点から、 BaSnO_3 、 BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜について調べた。 BaSnO_3 、 BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のロッキングカーブと面内配向性のバッファ層の格子定数依存性を **Fig. 6** に示す。ここで、図中の点は十数個のサンプルの平均値、バーは分散の大きさを示している。 BaZrO_3 や SrSnO_3 の結果では、バラツキがほとんど無く、再現性がよいことが分かる。この格子定数依存性の結果から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のロッキングカーブ (着目した回折面は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (005)) では、 BaZrO_3 、 BaSnO_3 、 SrSnO_3 の順に結晶揺らぎが小さくなり、この順で結晶性が向上していることが分かった。同様に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の面内配向揺らぎ (着目した回折

面は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (102)) は, SrSnO_3 バッファ層上では $\delta\phi=1.26^\circ$ であり, BaSnO_3 バッファ層上では $\delta\phi=1.45^\circ$, BaZrO_3 バッファ層上では $\delta\phi=1.11^\circ$ と面内配向性が BaZrO_3 , SrSnO_3 , BaSnO_3 バッファ層の順でよいことが分かった。

これらの薄膜の表面形状を AFM により観察した。Fig. 7 はそれぞれ MgO 基板上に, 成長させた BaSnO_3 , BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上に成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の AFM 像である。表面の高低差を示す peak to valley はそれぞれ, 41nm, 50nm, 31nm であり, BaSnO_3 , BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜ともほぼ同じような表面荒さを持っている。中でも, SrSnO_3 上は平滑である。若干平滑度は劣るが, これらのバッファ層とその上に成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の面内配向揺らぎから, 今回選んだ中で BaZrO_3 が MgO 基板上バッファ層として最適であると判断した。

Fig. 6 に示した結果は, 下地の結晶性に関係がある可能性が高いため, 次に, バッファ層のみの結晶性を詳しく調べた。ここで, 着目した結晶面はロッキングカーブについては, ABO_3 の (200) 面, 面内配向を調べる ϕ -スキャンについては (101) 面を用いた。Fig. 8 に, MgO 基板上に成長させた BaSnO_3 , BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層のロッキングカーブと ϕ -スキャンの半値幅の結果を示す。バッファ層のロッキングカーブの半値幅は, 概ね 0.4° ほどであり, Fig. 6 で示したように $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のロッキングカーブの値, $0.5^\circ \sim 0.7^\circ$ に比べると小さく, 結晶性良いことが分かる。しかしながら, 面内回転の結晶性の揺らぎについては, Fig. 6 で示した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜がほぼ $1.1^\circ \sim 1.3^\circ$ と一定であるが, バッファ層の面内結晶性の揺らぎはバッファ層の格子定数に強く依存し, $2.8^\circ \sim 0.9^\circ$ と変化している。

最後に, BaSnO_3 , BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上に成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性について調べたので報告する。まず, それぞれの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の電気抵抗の温度依存性を Fig. 9 に示す。常伝導状態の抵抗率の金属的な温度変化, シャープな転移温度ともこれらの MgO 基板上 BaSnO_3 , BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上に成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の抵抗値の温度依存性は同じような傾向を示し, 転移温度は 89K で, 三者のパラツキは 0.5K 以内に収まっていた。このことから, 選択候補に挙げた三バッファ層はどれも, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Fig. 7 AFM images of SrSnO_3 , BaSnO_3 and BaZrO_3 buffer layers.

Fig. 8 Full width at half maximums of rocking curves ($\delta\omega$) and X-ray ϕ -scan peaks ($\delta\phi$) of buffer layers as a function of lattice constants.

Fig. 9 Typical resistivity curves of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on BaSnO_3 , BaZrO_3 and SrSnO_3 buffer layers on MgO substrates as a function of temperature. The curves are normalized by resistivity at 290K to clarify the differences.

薄膜の超伝導転移温度に悪影響を与えるような、相互拡散や異相の出現等が無いことが分かった。

次に、 MgO 基板上に、成長させた BaSnO_3 、 BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の 22GHz での表面抵抗を調べた。Fig. 10 に MgO 基板上に、成長させた BaSnO_3 、 BaZrO_3 と SrSnO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の 22GHz での表面抵抗の温度特性を示す。超伝導転移温度から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の表面抵抗は急激に下がり、80K 付近から温度に対してゆっくり低下する特性を示した。

Fig. 10 Typical surface resistances of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films grown on BaSnO_3 , BaZrO_3 and SrSnO_3 buffer layers on MgO substrates as a function of temperature measured at 22GHz. Every film showed a surface resistance of one order of magnitude lower than that directly grown on MgO substrates.

面内回転の結晶性から考えると、 BaZrO_3 バッファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜が最も低い表面抵抗を示すと期待されたが、結果は選択候補に挙げた三バッファ層はどれも同じような特性であった。しかしながら、これらの表面抵抗の結果は、 MgO 基板上に直接成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の表面抵抗¹⁾ より約一桁良いことは言うまでもない。

4. まとめ

熱膨張係数が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ よりも大きいために、超伝導薄膜中にクラックが入りにくいという特徴のある MgO 基板を選択し、その基板上 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜を作製するためのバッファ層を検討した。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性は下地バッファ材料に大きく依存し、非常に興味深いことに、面内配向は、 BaSnO_3 をピークにして SrSnO_3 と BaSnO_3 とで面内揺らぎが小さくなるが、ロッキングカーブ(配向性の揺らぎ)では BaZrO_3 、 BaSnO_3 、 SrSnO_3 の格子定数の MgO に近い順で、その上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性が良くなるという、面内と配向で依存性が異なることが分かった。総合的に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性を見ると、下地バッファ層が BaZrO_3 、 BaSnO_3 、 SrSnO_3 の順に、良いことが分かった。パッ

ファ層上の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向性は結晶構造の異なる MgO 基板とバッファ層間の格子不整合に強く影響を受け、結晶構造が異なるときは、格子整合が特に重要な役割を担っていることが理解できた。我々の発表のあと、これらのバッファ層を高温超伝導体のデジタル回路に用いることにより、特性の良い回路ができるという報告⁹⁾が出てきており、我々の提案した材料の新たな進展となっている。

本研究の一部は (財) テレコムセンタ機技術研究支援センター (SCAT) の研究助成による成果である。また、 BaZrO_3 バッファ層の開発は、日本板硝子の研究助成による成果である。京都大学工学研究科の星野勉先生には、本論文のスタイルファイルを作成して頂きました。感謝致します。

参 考 文 献

- 1) M. Mukaida, Y. Takano, K. Chiba and T. Moriya: Jpn. J. Appl. Phys. **38**(1999)L926
- 2) K. Chiba, S. Makino, M. Mukaida, M. Kusunoki and S. Ohshima: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11** (2001) 2734
- 3) M. Mukaida, Y. Takano, K. Chiba, M. Kusunoki and S. Ohshima: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 1945
- 4) Y. Hidaka: private communications
- 5) R. Liang, D. A. Bonn and W. N. Hardy: Physica C **304** (1998) 105
- 6) T. Komatsu, O. Tanaka, K. Matsushita and T. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1686
- 7) K. Hasegawa, K. Fujino, K. Ohmatsu, K. Sato, Y. Sato, S. Honjo, N. Nobara and Y. Iwata: Springer-Verlag Tokyo, **11** (1999)793
- 8) M. Mukaida, Y. Yakano, K. Chiba, T. Moriya, M. Kusunoki and S. Ohshima: Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 890
- 9) 上谷 愛, 若菜裕紀, 安達成司, 菅野 剛, 田辺圭一: 応用物理学会学術講演会, **63** (2002) 210