液相エピタキシ法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の 高品質化*

野村 克己 星 三郎 Xin Yao 中村 雄一
和泉 輝郎 塩原 融

財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 5 (2000), pp. 323-326
Papers from JIM Fall Meeting (1999)
© 2000 The Japan Institute of Metals

High Quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Film Prepared by Liquid Phase Epitaxy

Katsumi Nomura, Saburo Hoshi, Xin Yao, Yuichi Nakamura,
Teruo Izumi and Yuh Shiohara

Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo 135-0062

We have investigated the in-plane homogeneity of the large LPE (liquid phase epitaxy) crystals in microstructure and the growth mode in order to clarify the growth mechanism. The growth rate distribution dependence on the crystal rotation was observed in $20 \times 20 \text{ mm}^2$ LPE films. In the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system the higher rotation rate caused a larger growth rate distribution. It was considered that the distribution of both the growth interface temperature and the solute diffusion boundary layer thickness was existed. In this paper, we have focused the effect of the heat flux from the bottom of the crucible (hot region) during the LPE growth. Investigation of the growth rate distribution in the $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (NdBCO) system was effective in order to confirm the influence of the heat flux, since the influence was negligible for the LPE growth in the NdBCO system. The higher rotation rate in the NdBCO system caused a smaller growth rate distribution. These phenomena could be explained by the difference in the crystal rotation effect on the growth interface temperature.

(Received December 20, 1999; In Final Form February 2, 2000)

Keywords: liquid phase epitaxy, in-plane homogeneity, crystal rotation, growth rate, interface temperature, heat flux, oxide superconductor, yttrium system

1. 緒 言

酸化物超電導体を用いた電子デバイスの研究が数多く行われている¹⁻³⁾。電子デバイスの研究において積層技術や回路形成技術などの技術開発には、結晶性や表面平坦性が高く、かつ大面積の単結晶基板の存在が前提となる。現在、酸化物超電導体の単結晶作製も精力的に研究されているが⁴⁾、大型化への対応は容易ではない。また、単結晶酸化物超電導ウェハは機械的強度が低いなどの問題も発生している⁵⁾。

数ある結晶成長方法の中で、液相エピタキシ(Liquid Phase Epitaxy, LPE)法は高品質で大きな単結晶膜が作製できる手法の一つである。近年、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)膜の作製においてもLPE法が応用されるようになり^{6,7)}、次のような特徴的な結果(利点)が報告されている。成膜速度(結晶成長速度)が $1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{min}$ と非常に高く、一般的な気相成長法の場合と較べて $1 \sim 3$ 桁ほど高い⁶⁾。LPE結晶膜は高い結晶性を保ちながらの厚膜化が可能であり、一般的な機械研磨を施すことで単位格子レベル粗さ($R_{\text{max}} \approx 1 \text{ nm}$)の高い平坦性が得られる⁷⁾。また、機械的強度の高い基板上にLPE成長させることにより、膜全体としての機械的強さが確保でき

るという利点もある。

これまで筆者らはYBCO膜の大型化を検討し、従来の4倍の大型化($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$)に成功してきた⁸⁾。大型LPE膜育成の場合、面内における結晶品質の均一性が求められる。本研究では、LPE法によるYBCO結晶膜の高品質化を目的として、大型LPE膜の面内均一性を調査し、結晶成長条件がLPE成長膜の組織や成長モードに与える影響を検討した。

2. 実験方法

LPE成膜用の基板としては、 c 軸配向した多結晶YBCO種膜を蒸着した $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板を選択した。サイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ の小型の基板および、 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の大型基板(厚みは共に 0.5 mm)を用いた。

本LPE法はSRL-CP(Solute Rich Liquid Crystal Pulling)法⁹⁾と同等の手法であり、模式図をFig. 1に示す。内径 50 mm 、高さ 50 mm の Y_2O_3 ルツボ中に溶質供給源となる Y_2BaCuO_5 粉末と溶媒となる $3\text{BaO}-5\text{CuO}$ 粉末を充填し、約 1303 K まで加熱、この温度で $3\text{BaO}-5\text{CuO}$ 粉末が完全に溶融するまで十分に保持した。その後、溶液表面温度が約 1273 K 、溶液底面温度が約 1293 K になるように降温して上

* 1999年11月21日日本金属学会秋期大会において発表

下方向に温度勾配を形成させ、溶液表面を過飽和状態に調整した(YBCOの包晶温度は約 1278 ± 5 K)¹⁰⁾。LPE成膜では引上軸に対して基板面を垂直に固定し、種膜を過飽和溶液表面に着液させ、回転させながら保持することによりYBCO結晶をLPE成長させた。実験パラメータとして、成膜時間を10~60 min、成膜時の基板回転数を20~80 min⁻¹とした。

比較試料として上記と同様な方法でNdBa₂Cu₃O_x(NdBCO)のLPE膜も用意した。このときNdBCOのLPE成長においては溶液を約1353 Kまで昇温、十分保持した後、ルツボ内の上下方向に温度勾配を形成しない同じ温度(溶液表面温度=溶液底面温度=1333 K)に調整した。NdBCOの場合、YBCOと較べて包晶温度付近での液相線勾配が低く、かつ溶解度が大きいことから、溶液表面での過剰な過飽和を抑制するために上下方向の温度勾配を形成させないで成長させる。NdBCO結晶の成長のための溶質はNd₂O₃ルツボから供給され、駆動力となる過飽和は、昇温時の温度(約1353 K)と成膜時の温度(約1333 K)との温度差(溶解度差)によって与えられる。(NdBCOの包晶温度は約 1343 ± 5 K)¹¹⁾

得られた試料は光学顕微鏡および原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)により組織を観察した。またX線回折による(005)の半値幅により結晶性を評価した。本研究におけるX線回折は集中法により測定した。

3. 実験結果および考察

作製したLPE膜の厚さ方向の結晶成長速度の面内分布を調査したところ、小型の基板(10 mm×10 mm)を用いたLPE膜の場合にはエッジ近傍を除いてほぼ均等であり、面内の均質性が確保されていることが確認された。一方、大型の基板(20 mm×20 mm)を用いたLPE膜の場合には面内に分布があることがわかった。大型基板を用いたLPE膜における結晶成長速度と面内位置の関係をFig. 2に示す。結晶成長速度は結晶厚さを成長時間で除して求めた。80 min⁻¹で成長させたLPE膜においてエッジ近傍がほぼ一定の成長速度を示したのに対し、中心を通る線上では大きな速度分布が存在した。これはLPE成長膜が全体としてすり鉢状になっていることを示している。一方、20 min⁻¹で成長させたLPE膜では結晶成長速度分布が80 min⁻¹の場合に較べると小さかった。中心部の成長速度とエッジに外挿した成長速度との比率を取ると、80 min⁻¹で約2.3であるのに対し、20 min⁻¹は約1.9であった。このことからYBCOのLPE膜の結晶成長速度および成長速度分布は、成長時の回転数に影響を受けることがわかった。また、20 min⁻¹で30 min成長さ

せたLPE膜の結晶成長速度と20 min⁻¹で60 min成長させたLPE膜の結晶成長速度がほぼ同一の線上に乗ることから、本研究の成長条件では少なくとも60 minまでは定常成長していると言える。

80 min⁻¹で成長させたLPE結晶(YBCO)表面のノーマルスキ式微分干渉像とAFM観察像をFig. 3に示した。中心部が小さな山(ヒルロック)の集合体であるのに対し、エッジ近傍では大きなヒルロックを形成していた。AFM観察像から中心部のステップ高さはYBCO結晶の単位格子高さと同等であり、シングルステップ成長していた。エッジ近傍では10~20ステップがパンチングしたマクロステップ成長であった。一方、20 min⁻¹で成長させたLPE結晶は中心部およびエッジ近傍ともに80 min⁻¹の中心部に類似したシングルステップ成長を示した。(005)の半値幅を評価したところ、シングルステップ成長部分が 0.133° であったのに対し、パンチングしたマクロステップ成長部分は 0.148° と結晶性が劣っていた。これらのことから、80 min⁻¹で成長させたLPE結晶膜は面内に異なる成長モードが存在し、結晶性においても中心部と端部に分布を有することが確認された。これはデバイス用基板として好ましくないことであり、その原因について検討した。

YBCOの結晶成長速度は、バルク液相から成長界面への溶質供給速度と界面における成長カイネティクス(界面過飽和度)により決定される¹²⁾。YBCOのLPE膜において結晶成長速度に分布が生じたことから、本プロセスでは成長界面への溶質供給速度(溶質拡散流束)や界面過飽和度に径方向の分布があったと考えられる。分布を生じる要因としては、基板の回転で生じる強制対流に伴うルツボ底部(高温域)からの熱流束による成長界面温度の上昇や、回転や温度に起因する成長界面近傍の流れ分布による拡散境界層厚みの変化などが挙げられる。本研究ではルツボ底部(高温域)からの熱流束の影響を確認するために、NdBCOのLPE膜における結晶成長速度分布との比較を行った。NdBCOのLPE成長においては、前述したようにルツボ内の上下方向に温度勾配を有しないことから、強制対流に伴う高温域からの熱流束の影響を無視できる。

Fig. 4にNdBCOのLPE膜における中心を通る線上の結晶成長速度と面内位置の関係を示す。80 min⁻¹で成長させ

Fig. 1 Schematic image of LPE apparatus.

Fig. 2 Relationship between crystal growth rate and position of LPE film in YBCO system.

Fig. 3 Nomarski and AFM images of YBCO LPE surface grown under 80 min⁻¹.

Fig. 4 Relationship between crystal growth rate and position on center line of LPE film in NdBCO system.

た LPE 膜の成長速度分布は 20 min⁻¹ で成長させた LPE 膜の分布に比して均一であることがわかった。NdBCO 結晶膜においても径方向に成長速度分布が認められたが、NdBCO ではルツボ上下に温度差を設定していないことから強制対流による熱流束の影響は少ないと考えられる。このことから NdBCO における成長速度分布は溶質拡散境界層厚みの分布によるものと考えられる。しかし、有限の大きさの四角い結晶を回転させることによる流れの分布に関しては、結晶端部付近の流れの影響をはじめ考慮すべき点が多く、定量的な評価を行うためには今後さらなる検討が必要である。

Fig. 4 と 2 の結果を比較してみると、NdBCO の場合は回転数を高くすると成長速度分布が小さくなるのに対し、YBCO では NdBCO とは逆に回転数を上げることにより成長速度分布が大きくなることがわかった。反対の挙動を示した要因を YBCO と NdBCO とのプロセス上の差異を基に考えてみると、高温域からの熱流束の有無を挙げるができる。ここで次のようなモデルを考えた。YBCO の LPE 成長においてはルツボ上下に温度差を付けることから、回転に伴

う強制対流によりルツボ底部から高温の融液が試料中心付近に上昇する。高温の融液が試料に接することで中心部の成長界面温度が上昇する。温度上昇はその温度で平衡する溶液中の Y 濃度を増加させるため、成長のための過飽和度が小さくなり結晶成長速度が低下する。

そこで熱流束により、成長界面における中心部の温度上昇を評価した。並川らによると YBCO 単結晶の引上成長に関して、成長界面温度と各種無次元数との間に次式のような関係が報告されている¹³⁾。

$$T_{\text{interface}} = (0.47Re^{0.028}Pr^{0.041}Gr^{0.019}D_{\text{sc}}^{0.064} + 0.11)(T_{\text{bot}} - T_{\text{top}}) + T_{\text{top}} \quad (1)$$

式(1)を本研究の LPE 成長条件に当てはめて計算するための無次元数、定数およびパラメータを Table 1 に示す。結晶の回転数を増加させるにつれて結晶中心部の成長界面温度は上昇し、20 min⁻¹ に較べて 80 min⁻¹ の場合は約 4 K の温度上昇が生じ、1277.1 K と計算された。

得られた成長界面温度を基にして YBCO 結晶の成長速度を計算してみる。計算のための定数およびパラメータを Table 1 に示す。Pick の第一法則と質量保存則より YBCO の定常成長速度(R)は次式のように表せる。

$$R = \frac{D}{\delta} \frac{C_L(T_b) - C_i}{C_{123} - C_L(T_s)} \quad (2)$$

ここで本研究では結晶中心部の溶質拡散層の厚み(δ)を便宜的に Cochran 流が存在している場合の次式¹⁴⁾から求めた。

$$\delta = 1.6D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (3)$$

Fig. 3 に示したように YBCO の LPE 結晶はスパイラル成長していることから、成長カイネティクスは BCF 理論¹⁵⁾により次式のように表せる。

$$R = k \left\{ \frac{C_i - C_L(T_s)}{C_L(T_s)} \right\}^2 \quad (4)$$

式(2)および(4)から未知数である成長界面の Y 濃度(C_i)を消去すると次式が得られる。

$$\frac{\delta R}{D} \frac{C_{123} - C_L(T_s)}{C_L(T_s)} + \left(\frac{R}{k} \right)^{1/2} = \frac{C_L(T_b) - C_L(T_s)}{C_L(T_s)} \quad (5)$$

Table 1 Dimensionless number, coefficient and parameters for calculation.

Reynolds number	$Re = \omega (D_{\text{sub}})^2 / 2\nu$
Prandtl number	$Pr = \nu / \alpha$
Grashof number	$Gr = g \beta \Delta T R_c^3 / \nu^2$
Rotation rate	$\omega = 20\text{--}80 [\text{min}^{-1}]$
Substrate diameter	$D_{\text{sub}} = 28 [\text{mm}]$
Crucible inner diameter	$D_{\text{cru}} = 50 [\text{mm}]$
Dia. ratio between sub. and cru.	$D_{\text{sc}} = D_{\text{sub}} / D_{\text{cru}} = 0.56$
Crucible inner radius	$R_c = (1/2) D_{\text{cru}} = 25 [\text{mm}]$
Kinematic viscosity	$\nu = 7.3 [\text{mm}^2/\text{s}]$
Thermal diffusivity of liquid	$\alpha = 6.90 \times 10^{-1} [\text{mm}^2/\text{s}]$
Gravity	$g = 9.80 \times 10^4 [\text{mm}/\text{s}^2]$
Volume expansion coefficient of liquid	$\beta = 2.60 \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$
Undercooling	$\Delta T = 20 [\text{K}]$
Temperature of crucible bottom	$T_{\text{bot}} = 1308 [\text{K}]$
Temperature of crucible top	$T_{\text{top}} = 1148 [\text{K}]$
Interface temperature	$T_{\text{interface}} [\text{K}]$
Crystal growth rate	$R [\mu\text{m}/\text{min}]$
Diffusion coefficient	$D = 2.6 \times 10^{-2} [\text{mm}^2/\text{s}]$
Solute boundary layer thickness	$\delta [\mu\text{m}]$
Y concentration in YBCO crystal	$C_{123} = 16.7 [\text{at}\%]$
Y concentration in liquid at surface temperature ¹⁰⁾	$C_L(T_s) [\text{at}\%]$
Y concentration in liquid at temperature of bottom of liquid ¹⁰⁾	$C_L(T_b) [\text{at}\%]$
Y concentration in liquid at interface	$C_i [\text{at}\%]$
Kinetic coefficient	$k = 1.3 \times 10^{-1} [\text{mm}/\text{s}]$

式(5)を用いて YBCO 結晶膜の中心部の成長速度を求めると、 20 min^{-1} で $0.83 \mu\text{m}/\text{min}$ 、 80 min^{-1} で $0.99 \mu\text{m}/\text{min}$ となる。Fig. 2 に示した実験結果は 20 min^{-1} の中心部で $0.68 \mu\text{m}/\text{min}$ 、 80 min^{-1} の中心部で $0.92 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、計算で得られた結晶成長速度は実験結果とほぼ一致した。これらのことから YBCO と NdBCO における成長時の回転数を上げた際の結晶成長速度分布の変化が逆になった現象が説明できる。工学的には、強制対流によるルツボ底部からの熱流束の影響を小さくする(例えば、ルツボ上下の温度差を小さくすることにより、YBCO においても NdBCO の場合と同様に 80 min^{-1} での結晶成長速度の分布が小さくなることが期待される。また、並川らに報告¹³⁾されているようにルツボ径を大きくし、 $D_{\text{sc}} = D_{\text{sub}} / D_{\text{cru}}$ を小さくすることにより成長界面温度($T_{\text{interface}}$)の変化を小さくできる可能性も考えられる。ただし、Fig. 3 に示したようなパンチングしたマクロステップ成長は結晶性低下の要因となることから、結晶成長速度の制御等を含めた成長条件の最適化が必要になる。

4. 結 言

LPE 法における YBCO 膜の高品質化のために、大型化に伴う面内均一性の変化を調査し、結晶成長条件が LPE 成長膜の組織や成長モードに与える影響を検討した。その結果、小型 LPE 膜($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)では見られなかった結晶成長速度の面内分布が、大型 LPE 膜($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$)で観察された。また、結晶成長速度の面内分布は成長時の回転数の影響を受けており、回転数の増加に伴って成長速度分布が大きくなった。この原因として、成長界面温度(過飽和度)や拡散境界層厚みに分布があることが考えられた。本研究ではそれらの要因の一つとして、ルツボ底部(高温域)からの熱流束の影響に関して検証した。LPE 成長プロセス中の熱流束が YBCO と異なる NdBCO について調査したところ、成長時の回転数を高めるにつれて成長速度分布が小さくなり、YBCO の場合と逆の傾向を示した。この現象を高温域からの熱流束の影響ととらえ、成長界面温度の上昇とそれに伴う結晶成長速度を計算したところ、実験結果とよく一致し、LPE 成長における熱流束の影響を明らかにすることができた。

本研究は、通商産業省工業技術院のニューサンシャイン計画のもと、超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて実施したものである。

文 献

- 1) T. Hato, H. Aso, Y. Ishimaru, A. Yoshida and N. Yokoyama: *Advances in Superconductivity XI*, ed. by N. Koshizuka and S. Tajima, Springer-Verlag, Tokyo, (1999), pp. 1155-1158.
- 2) W. Hattori, T. Yoshitake and S. Tahara: *Advances in Superconductivity XI*, ed. by N. Koshizuka and S. Tajima, Springer-Verlag, Tokyo, (1999), pp. 1263-1266.
- 3) M. Becht, J. G. Wen, F. M. Saba, S. Miura and K. Tanabe: *Advances in Superconductivity XI*, ed. by N. Koshizuka and S. Tajima, Springer-Verlag, Tokyo, (1999), pp. 1075-1078.
- 4) X. Yao, T. Mizukoshi, M. Egami, H. Zama, M. Nakamura and Y. Shiohara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), 2126-2132.
- 5) K. Tanabe: private communication.
- 6) M. Yoshida, T. Nakamoto, Y. Yamada, A. Tsuzuki, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and S. Tanaka: *Advances in Superconductivity VI*, ed. by T. Fujita and Y. Shiohara, Springer-Verlag, Tokyo, (1994), pp. 815-818.
- 7) N. Tanaka, K. Hashimoto, H. Zama, S. Miura, T. Morishita and H. Yamamoto: *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **9**(1999), 1634-1637.
- 8) S. Hoshi, K. Nomura, A. Hayashi, T. Izumi and Y. Shiohara: *Extended Abstracts, 1999 International Workshop on Superconductivity*, co-sponsored by ISTE and MRS, (1999), pp. 74-75.
- 9) Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C*, **217**(1993), 182-188.
- 10) Ch. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada and Y. Shiohara: *Z. Phys. B*, **96**(1994), 207-212.
- 11) M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara and T. Umeda: *Physica C*, **275**(1997), 127-134.
- 12) Y. Shiohara and A. Endo: *Materials Science & Engineering*, **R19**(1997), 67.
- 13) Y. Namikawa, M. Egami and Y. Shiohara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996), 6029-6037.
- 14) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: *J. Chem. Phys.*, **21**(1953), 1987-1991.
- 15) W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank: *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**(1950-1951), 299-358.