MgO 飽和溶液を用いた金属基板上 YBCO-LPE 膜の作製^{*1}

保原夏朗 柿本一臣^{*2} 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. 9 (2000), pp. 727-730
© 2000 The Japan Institute of Metals

Fabrication of YBCO-LPE Film on Metal Using MgO-Saturated Solution

Natsuro Hobara, Kazuomi Kakimoto^{*2}, Yuichi Nakamura, Teruo Izumi and Yuh Shiohara

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

The fabrication process of RE123 system superconducting tape on Hastelloy substrates was developed using the liquid phase epitaxy (LPE) process. To prevent reactions between metal substrates and the $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ solution, we selected an MgO buffer layer for the solution saturated with MgO. The Hastelloy substrate was completely dissolved into the melt without addition of MgO. However, the Hastelloy substrate survived in the MgO saturated solution. The modified LPE process was developed which is the Y123 LPE growth using the Y123 layer saturated with MgO as the second buffer layer to prevent dissolution of the first MgO buffer layer into the melt. Using the MgO single crystal substrates, we got the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ film on the $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_x/\text{MgO}$ substrates. Finally, the $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}$ layer was grown on MgO/Hastelloy substrates from the solution saturated with MgO.

(Received May 2, 2000; Accepted July 14, 2000)

Keywords: liquid phase epitaxy, MgO saturated solution, MgO buffer layer, Hastelloy substrates

1. は じ め に

気相成長法^{1,2)}に比べ高速成膜が可能で、厚膜化による高臨界電流が期待できる液相エピタキシー (LPE) 法³⁾を用いての RE 系超電導線材⁴⁾の開発が期待されている。

本開発においては、高温(約1000°C)で反応性の高い Ba-Cu-O 溶液を使用し、金属基板上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超電導膜(以下、Y123 膜と記す)を LPE 成長させる必要がある。このためには、まず金属基材と溶液との反応を抑制しなければならない。そこで $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液に対して比較的安定な MgO を中間層として選択した。本報告では金属基材として高強度・非磁性・安価であるハステロイを用い、MgO を中間層とした場合の LPE プロセスに関する検討結果を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 金属基板—Ba-Cu-O 溶液反応試験

反応試験は、気相法により MgO を 1 μm 程度の厚さに蒸着^{5,6)}したハステロイ基板(5 mm×10 mm)を Ba-Cu-O 溶液に浸漬する事により行った。融液としては、Ba-Cu-O 溶液と MgO を十分に添加した Ba-Cu-O 溶液を用いた。評価は断面の光学顕微鏡観察にて行った。

2.2 Ba-Cu-O 溶液中への MgO の溶解度

$\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液中の MgO 溶解度を調べるために、異なる温度において MgO 坩堝中昇降温時における各測定温度で十分に保持した $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液のサンプリングを行い、誘導結合高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) 分光分析装置にて MgO の溶解度を評価した。

2.3 MgO 単結晶基板上での育成実験

MgO 飽和溶液を用いたプロセスにおいては Y123 膜に MgO が混入し超電導特性が低下する事が予想される⁷⁾。そこで、同プロセスの線材開発への応用の可能性を確認する事を目的として MgO 単結晶上で以下に示す二段の LPE 成長を行った。Y₂O₃ 坩堝内で Y₂BaCuO₅ 層上に MgO を飽和させた $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液(液面1000°C、液底1010°C)へ Y123 種膜を付けた MgO 単結晶基板(10 mm×10 mm×0.5 mm)を垂直に浸漬する事により $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ 層を 5 分間成長させた。

次に MgO を添加していない Ba-Cu-O_x 融液を用いて上述の $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE 膜付基板を垂直に浸漬して10分間 LPE 成膜を行った。組織は断面を光学顕微鏡で観察し、超電導特性 T_c を超電導量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) を用いて評価した。

^{*1} 2000年3月29日日本金属学会春期大会において発表

^{*2} 現在：(株)フジクラ (Present address: Fujikura Ltd.)

2.4 金属基板上での育成実験

MgO 飽和 Ba-Cu-O 融液を用いて金属基板(Y123 種膜/MgO 中間層/ハステロイ基板)上に LPE 成膜を試みた. ハステロイ基板両面に電子ビーム蒸着法により厚さ約 $2\ \mu\text{m}$ の MgO を緻密に蒸着し, 片面に Y123 種膜を気相法により成膜した. この基板を用いて実験 3 と同様に MgO を飽和させた溶液から $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ 層の LPE 成長を行った. 評価は断面組織を電子線微小領域分析(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)を用いて観察し, 同時に組成分析を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 反応試験

Fig. 1 は $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液と MgO 添加 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液それぞれに10分間浸漬したハステロイ基板の実体顕微鏡写真(a), (b)と基板断面の光学顕微鏡写真(c)を示す. 同図より,

(a) $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ solution without MgO

(b) MgO saturated $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ solution

Fig. 1 MgO/Hastelloy/MgO substrate dipped into each oxide melt for 10 min. (a) and (b). Cross section of MgO/Hastelloy/MgO substrate dipped into the MgO-saturated solution for 10 min. (c).

MgO 無添加 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液との反応試験ではハステロイ基板は融液と反応し溶失していることが分かる. しかし MgO を飽和した融液に浸漬したハステロイ基板はその断面を見ると MgO 中間層がはっきりと残存しており, 融液とハステロイとの反応を抑制している事がわかった. 以上の結果より MgO 中間層と MgO 飽和融液との組合せが LPE 法における反応抑制に有効であることが分かった.

3.2 溶解現象

$\text{YO}_{1.5}$ 飽和による Mg 溶解度への影響および MgO 飽和による Y 溶解度への影響を調べた. Fig. 2 は Y_2BaCuO_5 が入っている場合と入っていない場合の $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液(Ba と Cu の組成 3:5 の粉末を溶解)中への MgO 溶解度である. 同図より MgO 溶解度は 0.3% 程度であるが, 融液中に溶解することが分かった. さらに, Y_2BaCuO_5 の有無に関わらず Mg 溶解曲線がほぼ一致した.

Fig. 3 は MgO が入っている場合と入っていない場合の $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液中への Y の溶解度を示す. 同図

Fig. 2 Solubility of Mg in $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ melt with Y_2BaCuO_5 powder.

Fig. 3 Solubility of Y in Y_2BaCuO_5 added $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ melt without MgO and saturated with MgO.

より, MgO の存在の有無にかかわらず Y の溶解度に殆ど差が見られなかった. また Y123 相の包晶温度 1005°C にも変化は確認できなかった.

これらの実験結果を基に MgO の溶解現象を Mg 元素と Y, Ba, Cu 元素との相互作用の観点から考察した.

まず, MgO が $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液へ溶解する時の自由エネルギー変化 ΔG および MgO が $\text{YO}_{1.5}$ 飽和 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液へ溶解する時の自由エネルギー $\Delta G'$ はそれぞれ下式で表される.

$$\Delta G = \Delta G_m^0 + RT \ln \gamma_{[\text{MgO}]}^0 \cdot \gamma_{[\text{MgO}]} \cdot x_{[\text{MgO}]} \quad (1)$$

$$\Delta G' = \Delta G_m^0 + RT \ln \gamma_{[\text{MgO}]}^0 \cdot \gamma'_{[\text{MgO}]} \cdot x'_{[\text{MgO}]} \quad (2)$$

ここで ΔG_m^0 は標準生成自由エネルギー変化量, $\gamma_{[\text{MgO}]}^0$ はラウル基準へ変換するための MgO の活量係数, $\gamma_{[\text{MgO}]}$ はヘンリー基準の MgO の活量係数, $x_{[\text{MgO}]}$ は MgO モル分率である. また, $\gamma'_{[\text{MgO}]}$ は $\text{YO}_{1.5}$ 飽和 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液中でのヘンリー基準による MgO の活量係数, $x'_{[\text{MgO}]}$ は $\text{YO}_{1.5}$ 飽和 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液中での MgO 濃度である. さらに式(1)および(2)の活量係数 $\gamma_{[\text{MgO}]}$ および $\gamma'_{[\text{MgO}]}$ は次式で示すことができる.

$$\ln \gamma_{[\text{MgO}]} = \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{MgO}]} \cdot x_{[\text{MgO}]} + \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{BaO}]} \cdot x_{[\text{BaO}]} + \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{CuO}]} \cdot x_{[\text{CuO}]} \quad (3)$$

$$\ln \gamma'_{[\text{MgO}]} = \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{MgO}]} \cdot x'_{[\text{MgO}]} + \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{YO}_{1.5}]} \cdot x'_{[\text{YO}_{1.5}]} + \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{BaO}]} \cdot x'_{[\text{BaO}]} + \varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{CuO}]} \cdot x'_{[\text{CuO}]} \quad (4)$$

ここで $\varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{MgO}]}$, $\varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{BaO}]}$, $\varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{CuO}]}$, $\varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{YO}_{1.5}]}$ は MgO に対する各要素の相互作用母係数であり, $x_{[\text{BaO}]}$, $x_{[\text{CuO}]}$, $x'_{[\text{YO}_{1.5}]}$, $x'_{[\text{BaO}]}$, $x'_{[\text{CuO}]}$ は融液中での各要素のモル分率である. 一方, 今回の実験条件より $x_{[\text{BaO}]} \approx x'_{[\text{BaO}]}$, $x_{[\text{CuO}]} \approx x'_{[\text{CuO}]}$, $x_{[\text{YO}_{1.5}]} \neq 0$ であることから MgO に対する $\text{YO}_{1.5}$ の相互作用は $\varepsilon_{[\text{MgO}]}^{[\text{YO}_{1.5}]} \approx 0$ であると考えられる. これより, Gibbs-Duhem の関係式より $\varepsilon_{[\text{YO}_{1.5}]}^{[\text{MgO}]} \approx 0$ が導かれる. これは Y の溶解度測定結果において, MgO の存在の有無にかかわらず Y の溶解度には違いが見られなかった事と一致する. 以上の結果より, 包晶温度も不変であることから, MgO 飽和溶液においても MgO 無添加の場合と同じ過飽和状態からの成長に対して同様の駆動力が期待でき, Y123 の成長条件に与える MgO 飽和の影響は

小さいと考えられる.

3.3 単結晶上 LPE 膜

Fig. 4 は MgO 飽和融液を用いて MgO 単結晶基板上に成長させた $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_y$ LPE 層上に MgO を添加していない $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 融液から Y-123 膜を成長させた LPE 膜の断面写真と臨界温度 T_c の測定結果を示す.

その結果 MgO 飽和融液中で 5 分間成長した LPE 膜と MgO の入っていない融液から 10 分間成長した LPE 膜は何れもその膜厚から 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. の成長速度であり, 前述の考察において MgO の添加が Y123 相の成長に大きな影響を与えない事と一致している. また, Mg が固溶した Y123-LPE 膜は T_c は低いものの本構造によって 90 K を越える T_c と $10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度 J_c を得る事が可能である事がわかり, 次世代線材の構造として有効である事を確認する事が出来た.

3.4 金属基材上 LPE 膜の育成

Fig. 5 にはハステロイ基板を用いて MgO 飽和溶液から 5 分間成長させた試料の断面組成像と EPMA による組成分析結果を示す.

ハステロイ上に MgO 層とその上に無配向ながら白い層が存在する事がわかる. この結晶の陽イオンを半定量分析した結果, Y : Ba : Cu $\approx 0.97 : 2.00 : 3.05$ である事が分かった. この結果より金属上で MgO 飽和プロセスにより Y123 相が成長可能である事を確認する事が出来た.

4. ま と め

$\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液とハステロイとの反応試験により MgO 飽和溶液を用いて金属基板上に YBCO を成膜する方法を開発した. MgO をコートしたハステロイ基板を $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液中に浸漬させると溶液とハステロイは反応し溶失した. その

Fig. 4 Cross section and superconducting property of Y123 grown from saturated with MgO solution and that without MgO on MgO(100) substrate.

Fig. 5 Cross section of $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_x$ grown by LPE from MgO saturated solution on Hastelloy substrate with MgO buffer layer; (a) Backscattering compositional image and (b) Schematic illustration of the sample.

原因は、 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 溶液中の MgO 溶解度測定により微量であるが有限の MgO の溶解度が存在するためであることが判明した。また、Y の溶解度が MgO の有無によらないことから MgO 飽和溶液を用いても Y123 結晶の成長に影響を与えないと考えられた。

MgO 単結晶基板を用いて MgO 飽和溶液での LPE 成膜を行った結果、MgO 飽和溶液から成長させた Y123 LPE 膜の T_c は低い、その上に MgO の入っていない溶液から成長させると臨界温度 T_c は 91 K であった。またその基板断面観察による Y123-LPE 膜の厚みから成長速度は $1 \mu\text{m}/\text{min}$ であり、MgO の有無による変化は見られなかった。MgO 飽和溶液を用いて Y123 種膜/MgO/金属基板上に LPE 成膜し、EPMA にて定量分析すると YBCO 結晶の存在を確認することが出来た。以上の結果より $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{Mg})_3\text{O}_x/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ が次世代線材に有効な構造である事を明らかにした。

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) A. Goyal, F. A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. P. Norton, C. Park, D. F. Lee, D. M. Kroeger, D. K. Christen, J. D. Budai and P. M. Martin: *J. of Superconductivity*, **11** (1998), 481-487.
- 2) M. Bauer, J. Schwachulla, S. Furtner, P. Berberich and H. Kinder: *Proc. EUCAS'97, Veldhoven The Netherlands*, (1997).
- 3) Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C*, **217** (1993), 182-188.
- 4) Y. Yamada and I. Hirabayashi: *J. Japan Inst. Metals*, **61** (1997), 937-941.
- 5) K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, T. Ohkuma, S. Honjo, H. Ishii and T. Hara: *Proc. 16th Int. Cryogenic Mater. Conf. (ICMC)*, Elsevier, (1997), pp. 1413-1416.
- 6) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 769-771.
- 7) W. M. Tiernan, R. B. Hallock, J. C. W. Chien and B. M. Going: *Phys. Rev. B*, **44** (1991), 4661-4663.