レーザ蒸着法による $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の作製とその面内配向性向上

長谷川勝哉 保原夏朗 中村雄一 和泉輝郎 塩原 融

財団法人 国際超伝導産業技術研究センター超伝導工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 320-328
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

Preparation of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films with Improved In-plane Alignment by Pulsed Laser Deposition

Katsuya Hasegawa, Natsuro Hobara, Yuichi Nakamura, Teruo Izumi and Yuh Shiohara

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

Preparation of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Sm123) and BaZrO_3 (BZO) films by pulsed laser deposition was investigated using MgO single crystalline substrates. Highly *c*-axis oriented Sm123 films with a four-fold symmetry were successfully deposited on MgO single crystals, which had a T_c onset of 93 K and a zero resistance at 89 K. The BZO buffer improved in-plane alignment of the Sm123. In addition, highly textured BZO and Sm123 films were realized on in-plane aligned MgO films grown by inclined substrate deposition. The FWHM (full width at half maximum)'s of in-plane and out-of-plane alignment for the textured Sm123 in the combination were reached 10.5° and 4.0°, respectively. The reason that the BZO was effective on the epitaxial growth of Sm123 films can not be explained only by the idea of a simple lattice match, since the lattice constant of BZO is close to that of MgO. The effect of the BZO buffer was discussed in view of the interface energy based on crystallographic consideration. It was found that a chemical bonding at the interface is important for interface energy as well as the lattice match. Further, the conception of the interface energy on hetero-epitaxial growth was applied for the *c/a*-axes orientation behavior of RE123.

(Received October 24, 2001; Accepted December 26, 2001)

Keywords: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, BaZrO_3 , MgO, pulsed laser deposition, inclined substrate deposition, liquid phase epitaxy, in-plane alignment

1. 緒 言

近年, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123: RE=Y, Sm, Nd 等の希土類元素) 線材の実用化をめざした研究開発が世界中で進められている. RE123 の高 J_c 化のためには, その結晶方位を揃えること (*c* 軸配向かつ *a-b* 軸の面内配向) が重要である. 線材の基本構成とプロセスの観点から, RE123 線材の開発を例えば次の 3 つに分けることができる. (1) 基板あるいは中間層に面内配向を導入する, (2) (1) をテンプレートとして, 面内配向した超伝導層を形成する. (3) (1) の上に直接 (2) を行った時に十分な特性が得られない場合は, (1) と (2) の間に適切な層を設ける. これら (1) と (2), あるいは (1)~(3) により, 面内配向した RE123 を作製し, 超伝導特性が得られて初めて線材の形となる.

我々は (2) の手法のうち, 成膜速度が速く高 J_c 特性を維持したまま厚膜化が可能である LPE (Liquid Phase Epitaxy) 法を適用するために検討を行っている. LPE 法では, 基板上に直接の成長が可能な NdGaO_3 を除いて, 種膜が必須である. また種膜の結晶配向性 (*c* 軸配向かつ面内 4 回対称) がその上に成長した LPE 膜の品質に大きな影響を及ぼすことは認識されている¹⁾. さらに線材では長尺化が可能な金属基板

に, 反応性の高い Ba-Cu-O 融液に対して安定な材料を使って中間層を形成する必要がある. したがって, LPE プロセスとの適合性を考慮して, 上記 (1) と (3) について, 材料の選定から組み合わせた場合の特性確認まで行う必要がある. これまでに, Ba-Cu-O 融液に対する安定性の観点から, 金属基板上の中間層材料として BaZrO_3 (BZO) を用いた線材構造を提案した²⁾. しかしながら, この時点では反応抑制に関する研究が主体であり, 結晶配向制御や超伝導特性に関する結果は十分でなかった.

そこで, 面内配向した LPE 膜の成長を可能とするため, 面内配向した MgO 中間層上に *c* 軸配向かつ面内 4 回対称の Sm123 種膜を形成することを, 本研究の第一の目的とし, 併せて中間層として BZO を試作し, Sm123 の結晶配向に及ぼす影響を調査した.

次に本研究で採用した材料 (MgO, BZO, Sm123) について, その特徴や選択した理由などを簡単にまとめる. MgO は LPE 成長用の単結晶基板として最も信頼性が高い. また高温において金属基板と反応せず, 中間層として安定な材料である. 更に上記 (1) の手法の一つである基板傾斜 (inclined substrate deposition, ISD) 法により, 特定の配向を持たない金属基板上に面内配向した MgO を形成することができ³⁾. BZO は, Ba-Cu-O 融液を保持する坩堝材として優れ

るとの報告があり⁴⁾, これを中間層として適用することを考えた⁵⁾. Sm123 は, Y123 よりも高い包晶温度 T_p を有し, Nd123 などと同様に高 J_c - B 特性が期待される, RE/Ba 置換による固溶体を形成する RE123 の一つである⁶⁾. また LPE 法における Sm123 の結晶成長速度は約 $7 \mu\text{m}/\text{min}$ であり, Y123 の場合よりも 3 倍程度大きい⁷⁾. 2 段 LPE 成長を行う際に高 T_p 材料が望まれている⁸⁾ こと, Nd123 は T_p が低い (Nd123 より低温での形成が可能である) ことから, 種膜として Sm123 を選定した. ちなみに T_p はそれぞれ, Y123 : 1273 K , Sm123 : 1333 K , Nd123 : 1363 K である. 結晶構造と格子定数はそれぞれ, MgO : 岩塩型構造 (0.421 nm), BZO : ペロブスカイト型構造 (0.419 nm), Sm123 : 層状ペロブスカイト型構造 (0.388 nm , 但し a 軸) である.

以下, 本稿では LPE プロセスを適用した線材 (LPE 線材) を念頭に置いた, 中間層・種膜の開発の成果について述べる. しかし, 中間層・種膜の段階では LPE 以外の薄膜線材²⁾の一つであり, 上記(1)~(3)の要素技術として, LPE 線材以外への適用も考えられる. また基礎検討のために使用した, MgO 単結晶基板上的中間層・種膜は, デバイス向け LPE ウエハーの中間層・種膜そのものである. 更に言えば, 中間層・種膜のエピタキシャル成長の検討結果は, 線材に限らず, デバイス用薄膜も含めた基礎技術として重要である.

2. 実験方法

基板は次の 2 種類を用いた. (1) MgO (100) 単結晶基板, (2) ISD 法により面内配向 MgO を形成した MgO (100) 単結晶基板. (2) の面内配向 MgO は, $[100]$ が基板垂直から約 25° 傾き, 面内の半値幅は約 12° であった. (2) は金属基板上に形成した面内配向 MgO を想定しており, 今回は LPE 成長に便利な MgO 単結晶基板を使用した. ISD 法による MgO 膜の結晶配向性は, 金属基板の場合⁹⁾ と同様であることを確認している. 以降では, (1) を bare- MgO 基板, (2) を ISD- MgO 基板と略することとする.

BZO および Sm123 薄膜は, レーザ蒸着法 (pulsed laser deposition, PLD) 法により作製した. レーザ源には KrF エキシマレーザ (248 nm , Lambda Physik LPX300) を用いた. ターゲットにはそれぞれの焼結体, BaZrO_3 (TEP 焼製) および $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (同和鉱業焼製) を用いた. 試料を固定するステージの温度について熱電対でモニターしており, 本報ではこの値をそのまま基板温度 T_s として使用した. 試料に熱電対を取り付けて測定した温度は, T_s よりも約 100 K 低かった. 酸素ガス圧力 $P(\text{O}_2)$ は $1.33 \sim 133 \text{ Pa}$, T_s は $1033 \sim 1153 \text{ K}$, 成膜速度は $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}/\text{min}$ まで変化させた. また bare- MgO 基板上 BZO 中間層との比較として, ISD 法を用いない電子ビーム蒸着法により膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ の MgO 中間層を形成した MgO (100) 単結晶基板にも, PLD 法により Sm123 薄膜を形成した.

X 線回折 (XRD, θ - 2θ および極点図) により, 面外, 面内の結晶配向性と c 軸長を調査し, 走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面・断面の観察を行った. 面内の結晶配向性の評価

においては ϕ スキャンの半値幅を用いた. この半値幅としての測定精度は 0.1° 以下である. また直流 4 端子法により電気抵抗-温度依存性を測定した.

3. 結果

3.1 bare- MgO 基板上 Sm123 膜の作製と c/a 軸配向方位

これまでにいくつかのグループが PLD 法による単結晶基板上的 Sm123 薄膜の作製について報告している^{10,11)}. そして Y123 種膜¹⁰⁾ や SrTiO_3 (STO) 中間層¹¹⁾ がその上の Sm123 の成長に効果があると述べている. 本研究では, 先ず中間層や種膜を用いることなく, 種々の条件下で MgO (100) 単結晶基板に Sm123 薄膜を作製し, その結晶配向方位の制御について検討した.

RE123 の c 軸/ a 軸配向制御はその後の LPE 成長にとって重要である. しかし, 上の報告では c 軸/ a 軸配向の領域 ($P(\text{O}_2)$ および T_s) や Y123 との違いについて明確にされていない. 実際, 我々の Y123 の c 軸配向の標準的な条件, $P(\text{O}_2) = 26.6 \text{ Pa}$, $T_s = 1133 \text{ K}$ ではほとんど a 軸配向した膜となった. そこで T_s と $P(\text{O}_2)$ を広く変化させ, XRD (θ - 2θ) から見積もった c 軸/ a 軸配向を Fig. 1 に示す. Fig. 1 において, それぞれの円の面積は XRD のピーク強度を示す. c 軸配向は (006), a 軸配向は (200) を使用した. c 軸配向した Sm123 薄膜は次の二つの異なる条件において成長した. 領域 A: 低 $P(\text{O}_2)$ かつ高 T_s , 領域 B: 高 $P(\text{O}_2)$ かつ低 T_s . 領域 A において, $P(\text{O}_2) = 26.6 \text{ Pa}$ では, Sm123 が c 軸配向する T_s が Y123 よりも約 60 K 高くなった. これは T_p の差が 60 K であることと対応している. 領域 B については, Y123 では報告がなく, Nd123 において報告されている^{12,13)}. Sm123 においても, 高 $P(\text{O}_2)$ かつ低 T_s の領域で c 軸配向が可能であることを確認した.

MgO 単結晶基板上 Sm123 薄膜は高い c 軸配向であるだけでなく, 4 回対称性の高い面内配向を示した. XRD 極点図測定から, Sm123 は MgO 単結晶基板と cube on cube の関係にあり, ϕ スキャン半値幅 ($\Delta\phi$) は 1.6° であった. この値は同じ装置で作製した Y123 の値 2.0° よりも小さく, Sm123 が Y123 よりも面内の結晶配向性が高いことがわかる. これは Sm123 を選択するもう一つのメリットである. この要因

Fig. 1 Orientation behavior of Sm123 films on MgO (100) single crystal substrate summarized by substrate holder temperature and oxygen pressure. Solid circles and hollow circles represent c -axis and a -axis orientation, respectively. Area of the circles indicates each XRD intensity.

Fig. 2 Oxygen pressure dependence of c -axis lattice constant for c -axis oriented Sm123 films on MgO(100) substrate.

Fig. 3 Temperature dependence of resistivity for a Sm123 film on MgO(100) substrate.

として、次の二つが考えられる。(1)表面での結晶成長過程を考えた場合、Sm123 では Y123 よりも T_s が高いために、吸着分子の平均滞在時間は減少する。これによる表面濃度の減少は、結晶性の低下につながる付着成長を抑制し、下地との整合性の因子が相対的に強くなるため、エピタキシーが向上する。(2) Sm123 は固溶体を形成できるために、組成ずれによる不純物の析出を抑制する余裕を持つ。

超伝導特性を得るためには、Sm123 膜への酸素の取り込みが重要である。Fig. 2 に示すように Sm123 薄膜の c 軸長は PLD 成長時の $P(O_2)$ に大きく依存することがわかった。 $P(O_2)$ が 1.33 から 26.6 Pa まで増加するにしたがって、 c 軸長は減少し、1.173–1.174 nm に到達した。この値は高い T_c を示す LPE 膜の c 軸長と一致している。 $P(O_2) = 13.3$ Pa, $T_s = 1153$ K で成膜し、 c 軸長 = 1.174 nm、膜厚 0.4 μm の c 軸配向 Sm123 薄膜について、酸素アニール後の電気抵抗–温度依存性を Fig. 3 に示す。オンセット $T_c = 93$ K、ゼロ抵抗 $T_c = 89$ K であり、良質な Sm123 膜であることを示唆している。

3.2 BZO 中間層による Sm123 の面内配向性向上

BZO は MgO の格子定数と近いこと、MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長することが期待された。山際らは化学溶液法における各種材料の組合せ研究の中で、MgO 単結晶基板上に BZO がエピタキシャル成長することを報告してい

る¹⁴⁾。また最近、我々と同時期に Koster らも、BZO の拡散防止層としての機能から、MgO 単結晶を含めた各種基板上へ PLD 法による BZO の形成を報告している¹⁵⁾。しかしながら、Sm123 を BZO 上に形成した報告例はなく、BZO が Sm123 の成長に及ぼす影響は未知であった。

bare-MgO 基板上に BZO および Sm123 を形成した試料の XRD の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a)の θ -2 θ パターンより、Sm123(00 l)ピークおよび BZO(h 00)ピークのみが観察され、その方位関係は、Sm123(00 l)//BZO(h 00)//MgO(h 00)であることがわかる。また Sm123 の a 軸配向は見られず、その c 軸が強く基板垂直に配向している。文献⁵⁾で報告されている、超伝導層の成長には不適当な BZO の(110)配向も見られない。また Fig. 4(b)では、bare-MgO 基板の $\langle 110 \rangle$ を $\phi = 0^\circ$ に合わせて、BZO(110)および Sm(103)について、 ϕ スキャンした時の結果を示している。4 回対称の強いピークのみからなり、その方位関係は、Sm123(h 00)//BZO(h 00)//MgO(h 00)、いわゆる cube on cube であることがわかる。BZO および Sm123 が bare-MgO 基板上にエピタキシャル成長していることを確認した。

ここで再び面内配向性を $\Delta\phi$ により評価した。比較のために、次の 3 つの構成について調査した。(1) Sm123/bare-MgO 基板(中間層なし)、(2) Sm123/BZO 中間層/bare-MgO 基板、(3) Sm123/MgO 中間層/bare-MgO 基板。ここで、(3)の MgO 中間層は次節で述べる cap 層と同様に作製したものであり、bare-MgO 基板上にエピタキシャル成長していることを期待した。いずれの Sm123 も 4 回対称であったが、 ϕ スキャン半値幅に差が現れた(Fig. 5)。MgO(220)から求めた bare-MgO 基板の $\Delta\phi$ は 0.9° であった。(2)の構成において、BZO の $\Delta\phi$ は 1.0° と bare-MgO 基板よりも少し大きくなっているにもかかわらず、その上の Sm123 の $\Delta\phi$ は(1)よりも小さくなっている。更に、参照用の(3)と比較するとその効果が大きいことがわかる。Fig. 5 に矢印で示したように、BZO 中間層を設けることによって、Sm123 の面内配向性が改善される傾向を示した。また次節において示すように、ISD-MgO 基板の場合にも、BZO 中間層が Sm123 の面内配向性向上に有効である結果が得られている。

bare-MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長した Sm123/BZO 膜の表面 SEM 写真を Fig. 6 に示す。析出物はあるものの、そのマトリックスは非常に緻密であり、方位の揃った、粒径 0.2 μm 程度の矩形の結晶粒からなることがわかる。

3.3 ISD-MgO 基板上への BZO/Sm123 の作製

3.1 節および 3.2 節の結果を基にして、ISD-MgO 基板上へ Sm123 を形成することを試みた。以前に報告したように¹⁶⁾、LPE 成長時に高温の Ba-Cu-O 融液との反応を抑制するために、ISD-MgO 中間層上には、膜厚が約 0.2 μm の MgO の cap 層を設けている。cap 層の形成後、XRD 極点図の形に変化はなく、強度は増加していた。したがって、この cap 層は第一層目の ISD-MgO の上にエピタキシャル成長していることが期待される。bare-MgO 単結晶基板上における c 軸配向に適切な成膜条件を用いて、ISD-MgO 基板上に

Fig. 4 XRD patterns of Sm123/BZO/MgO; (a) θ - 2θ and (b) ϕ -scan for Sm123(103) and BZO(110). The vertical axis of (a) was logarithmic scale and solid circles represent diffraction peaks of Sm123(00 l), $l=1, 2..7$.

Fig. 5 Comparison of in-plane FWHM evaluated from XRD ϕ -scan for MgO substrate, buffer and Sm123 films with the following constructions. ($\triangle$): Sm123/MgO; ($\diamond$): Sm123/BZO/MgO; ($\blacksquare$): Sm123/MgO (buffer)/MgO.

Sm123 膜を形成した時の Sm123(103) 極点図を Fig. 7 に示す。参照のために ISD-MgO 基板の MgO(200) 極点図を併せて示す。Sm123 の(103)あるいはこれとはほぼ同じ面間隔をもつ(110)の極点が、MgO(200)と同じ位置に現れ、さらに MgO(200)の位置以外にも現れた。前者については、傾斜した MgO(100)上に垂直に Sm123 の<110>が配向したと考え

Fig. 6 Surface SEM image of Sm123 films epitaxially grown on BZO/MgO.

られ、後者については、何らかの優先方位を持っているが、下地との方位関係は特定できていない。bare-MgO 単結晶の場合には見られなかった Sm123<110>配向や特定できない配

Fig. 7 XRD pole figures of Sm123 films on ISD-MgO without BZO buffer; (a) MgO(200) and (b) Sm123(103).

Fig. 8 XRD pole figures of Sm123 films on ISD-MgO with BZO buffer; (a) ISD-MgO(220), (b) BZO(110) and (c) Sm123(103).

向が混在した膜となった。ISD-MgO の構造は、単結晶 MgO の構造と較べて、結晶配向の程度、表面粗さ、MgO [100] の傾き、密度等の点で大きく異なるため、ISD-MgO 上の Sm123 のエピタキシーが十分ではない理由をここで特

定することは難しい。単結晶 MgO と ISD-MgO の中間的な構造として、表面酸化エピタキシー(SOE)法による NiO¹⁷⁾ を挙げることができる。SOE-NiO は、比較的高い面内配向を有し、その[100]は基板垂直であり傾いていない。加えて、

MgO と NiO は同じ岩塩型の結晶構造とほとんど同じ格子定数を持つ。甲斐らの報告¹⁸⁾による、比較的平坦な SOE-NiO 基板上に c 軸配向かつ cube on cube の関係で面内配向した Sm123 膜が PLD 法により得られた結果と較べると、 ISD-MgO における $\text{MgO}[100]$ の傾きと表面粗さがこの上の Sm123 膜の配向成長に悪影響を及ぼしていると考えられる。

次に、 bare-MgO 単結晶基板で効果が認められた BZO を適用することにより、 ISD-MgO 基板上への Sm123 の面内配向化を検討した。Fig. 8(a)~(c)に、 ISD-MgO 基板の $\text{MgO}(220)$ 極点図、 ISD-MgO 基板に形成した BZO の (110) 極点図、およびこの上に形成した Sm123 の (103) 極点図を示す。この $\text{MgO}(220)$ 極点図は Fig. 7 の $\text{MgO}(200)$ 極点図と同様の試料であり、測定した面が異なるだけである。 $\text{MgO}[100]$ の 25° の傾きと対応して、 $\text{MgO}(220)$ の通常の 4 回対称のピークが全体にシフトすると共に、その傾きが無い場合には測定できない低角側に位置するピークが、 25° シフトすることによって極点図に現れる (Fig. 8(a)中に矢印で示

した)。 BZO および Sm123 は ISD-MgO 基板上に cube on cube の関係で成長しており、 BZO を挿入しなかった場合のような、異なる配向は見られない。Fig. 9 に $\Delta\phi$ と $\Delta\omega$ 半値幅の変化を示す。 ISD-MgO 基板から、 BZO , Sm123 と積層するにしたがって、 $\Delta\phi$ と $\Delta\omega$ は共に減少する傾向を示し、それぞれ 10.5° , 4.0° まで到達した。 bare-MgO 基板の場合に少し増加した結果とは異なっている。

ISD-MgO 基板上にエピタキシャル成長した Sm123/BZO 膜の表面および断面の SEM 写真をそれぞれ Fig. 10(a), (b) に示す。 Sm123 は、表面写真から矩形の結晶粒の方位が比較的よく揃った形態であり、断面写真からその矩形の結晶粒は良く結合されていることがわかる。 また ISD-MgO は柱状晶から成り空隙が認められるが、この上の MgO の cap 層および BZO は緻密な構造となっていることがわかる。

4. 考 察

4.1 Sm123 の c/a 軸配向制御

RE123 の c/a 軸配向制御は、応用を考えた時に重要な技術である。特に線材応用では、 a 軸配向粒は電流経路を遮断する原因となるため、これを低減することが高 J_c 化に必要である。これまでに Y123 薄膜を中心として、各種の製法による様々な実験結果が存在し、これらを酸素分圧と基板温度でまとめた Hammond の状態図がよく知られている。この図に c/a 軸配向の変化を付加することによって、その傾向がわかる¹⁹⁾。すなわち、 T_s を上げる、あるいは $P(\text{O}_2)$ を下げることによって、 a 軸配向を低減し、 c 軸配向を増加させることができる。今回の Sm123/bare-MgO 基板の実験結果も、確かにこの傾向を示しており、領域 A では広い範囲において c 軸配向することがわかる。

ところが、これとは全く逆の方向である、高 $P(\text{O}_2)$ かつ低 T_s において、 Nd123 膜が STO 単結晶基板上で c 軸配向する (すなわち先の Hammond の状態図において酸素分圧-

Fig. 9 Trends of in-plane FWHM, $\Delta\phi$, and out-of-plane FWHM, $\Delta\omega$ from ISD-MgO to Sm123 (($\blacklozenge$): $\Delta\phi$; ($\blacksquare$): $\Delta\omega$). The $\Delta\phi$ and $\Delta\omega$ reached 10.5° and 4.0° , respectively.

Fig. 10 Morphology of Sm123 films epitaxially grown on ISD-MgO with BZO buffer; SEM images of (a) surface and (b) cross-section.

基板温度が大きくずれた位置にも c 軸配向成長する領域がある)ことが座間らによって報告された¹²⁾。今回の Sm123/bare-MgO 基板の結果における領域 B に相当し, RE 元素および基板材料が異なっても起こる現象であることが確認された。この T_s は Y123 の場合と同程度の温度であり, 高 T_p の Sm123 や Nd123 を T_s を上げることなく作製できるメリットがある。このような c/a 軸配向方位の振る舞いについて, 座間らは速度論的な機構と基板の影響²⁰⁾を用いて定性的に説明している。但し, STO 基板上の Nd123 では, この領域において比較的広い範囲で c 軸配向し, T_s の上昇と共に c 軸配向から a 軸配向(c から a)へ変化した。これに対し, 今回の結果では, c 軸配向が見られる温度範囲は狭く, a 軸配向の領域に囲まれた一部の温度において c 軸配向した。したがって, 温度によって配向が c から a へ変化するという単純な記述はできず, その機構についてもより総合的な解釈が必要である。

我々は, LPE 法の選択成長機構について界面エネルギーを導入することを提案している²¹⁾。また次節では, BZO が Sm123 のエピタキシャル成長に及ぼす効果について, 界面エネルギーの重要性を指摘している。これを拡張することによって, c/a 軸配向方位の変化についても説明が可能と思われる。併せて次節において述べる。

4.2 BZO 中間層が Sm123 エピタキシャル成長に及ぼす効果

本研究において, 基礎検討として用いた bare-MgO 基板および線材構造を想定した ISD-MgO 基板の両方の場合に, BZO と Sm123 のエピタキシャル成長を確認した。特に ISD-MgO 基板の場合, BZO を MgO と Sm123 の間に挿入

することによる, Sm123 のエピタキシャル成長に及ぼす効果が顕著である。その理由について, MgO と BZO は格子定数がほぼ同じであるため, 単純な格子整合では説明できないことから(ちなみに Sm123 との格子定数の差から計算されるミスフィットパラメータ f は, いずれも 8% 程度である), BZO と Sm123 の結晶構造と界面エネルギーに着目した。

種類の異なる固相間の境界においては, 界面エネルギーに対する次の二つの寄与を考えることができる²²⁾。(1)境界をはさむ結合の不適合による化学的エネルギー, (2)境界の転位構造による幾何学的エネルギー。二つの固相がそれぞれ, 同じ結晶構造と格子定数を持っていても, 物質が異なる時には, 界面は内部とは別の結合となるため, (1)が存在する。また, 結晶構造が同じであって, 格子定数が異なる場合には, (2)が存在する。種類の異なる固相間における全界面エネルギーは(1)と(2)の和として与えられる。

Fig. 11 (a)~(c)に MgO, BZO および Sm123 の結晶構造の模式図を実際のエピタキシャル成長の方位関係に合わせて表示した((a)と(b)は文献 22)から引用した。また(c)は Sm123 の構造図としているが, RE123 は RE の種類が変わっても同様の構造をとる)。ここで特徴的なことは, BZO がペロブスカイト型構造であり, Sm123 の層状ペロブスカイト型構造と類似し, Sm123 が c 軸配向して成長する場合の方向を考えれば, BZO 自体を ZrO_2 層と BaO 層の繰り返しによる層状構造と見なすことができる。加えて, Sm123 と BZO に共通して BaO 層が含まれており, かつエピタキシャル成長の方向に垂直な面で一致している。したがって BZO 上に Sm123 を積層した時, 界面においてはこの BaO 層を共有する, すなわち界面が同じ層からなる可能性がある。こ

Fig. 11 Schematics of crystal structure of (a) MgO, (b) BZO and (c) Sm123. It is noted that the BaO layer is included for both BZO and Sm123.

の時, BZO/Sm123 における界面エネルギーのうち, 格子定数差による幾何学的なミスマッチは残るものの, 化学的な項が非常に小さくなる. 一方, MgO/Sm123 の場合は, 格子定数差より幾何学的なミスマッチは BZO/Sm123 と同程度と考えられ, かつ化学的な項が必ず存在する. したがって, BZO/Sm123 の全界面エネルギーは, MgO/Sm123 と較べて常に小さくなる. この低い界面エネルギーが BZO による Sm123 エピタキシャル成長への効果の要因と考えられる.

BZO/MgO の場合も界面エネルギーについて同様に考えることができる. BZO と MgO は格子定数が非常に近い ($f = 0.5\%$) ことに加えて, 結晶構造についても, MgO の岩塩型構造を Fig. 11(a) における中心の配位多面体の稜を連結したものと見なせば²³⁾, Fig. 11(b) の BZO のペロプスカイト構造における配位多面体と稜同士で連結できるという類似性がある. この時, 界面エネルギーのうち幾何学的な項は非常に小さくなり, 化学的な項が Sm123/MgO の場合と同程度であれば, 全界面エネルギーは MgO/Sm123 と較べて常に小さくなる. すなわち BZO/MgO のエピタキシャル成長にとって有利であり, このことは Fig. 5 において BZO の面内半値幅が Sm123/MgO より小さいことと符合している.

以上, これらの系における界面エネルギーについて Table 1 にまとめた. 全界面エネルギーのうち, 化学的・幾何学的それぞれの寄与を正の値の意味で+印を使って概念的に表現した. Sm123/BZO/MgO の構成では, Sm123/BZO および BZO/MgO のそれぞれの界面において, その界面エネルギーが Sm123/MgO の場合よりも小さくなり, 良好なエピタキシャル成長ができたことを支持している.

界面の構造は, 菅原らによって, LPE 法による Y123 膜と単結晶基板の界面における微細構造が高分解能 TEM 観察により解析されており, 界面の格子像とその元素の特定まで報告されている²⁴⁾. 上述のような界面エネルギーの観点および結晶学的考察から, 今回の Sm123/BZO/MgO について, 界面の構造モデルの例を描くことができ, 実際の界面微細構造に反映されているかどうか興味深い.

前節における RE123 の c/a 軸配向方位の変化についても, 界面エネルギーを使って, 以下のように説明することができる. ここまでは Sm123 が BZO 上に c 軸配向したエピタキシャル成長の場合について議論してきた. 次に Sm123 が BZO 上に a 軸配向した場合を考える (BZO/MgO の方位関係は固定した). この時, Fig. 11(b), (c) からわかるように, Sm123 に含まれる BaO 層は, BZO の BaO 層と垂直な関係となり, 線で接することになる. c 軸配向 Sm123/BZO

において BaO 層を平面で共有した時の界面と較べると, a 軸配向 Sm123/BZO においては BaO による結合の数が減少し, 界面エネルギーのうち化学的な項が増加する. 幾何学的な項について, a 軸配向の場合と c 軸配向の場合を単純に比較することはできないが, ここでは同程度であると仮定する. この時, c 軸配向 Sm123/BZO の全界面エネルギーは, BaO 層の方位の違いにより化学的な項に差が生じた分だけ, a 軸配向 Sm123/BZO よりも小さくなる. すなわち, BZO がある場合, a 軸配向よりも c 軸配向の方が有利となる. Sm123/MgO の場合の領域 B において, a 軸と c 軸が同程度存在する T_g と $P(\text{O}_2)$ の条件があるが (Fig. 1), 同じ条件下でも BZO/MgO 上の Sm123 では c 軸配向が増加し, 結果として, c 軸配向の条件範囲が広がることが予測される. 同様にすれば, Nd123/STO の報告例も含めて, c 軸あるいは a 軸配向 RE123 と下地である基板あるいは中間層について, その界面エネルギーを考慮することによって, RE123 の c/a 軸配向方位の振る舞いをより一般化して解釈することが可能となる.

本研究における BZO に関する結果・考察を基にすれば, 次のような展開が考えられた. (1) BZO/Sm123 界面の BaO 層の共有によれば, BZO は Sm123 に限らず, 他の RE123 超伝導体のエピタキシャル成長にも効果がある. (2) MgO と同じ結晶構造・近い格子定数をもつ NiO 中間層上への BZO/RE123 のエピタキシャル成長が可能である. (3) Ba-Cu-O 融液に安定な BZO を, 金属基板を用いた線材だけでなく, MgO 単結晶基板を用いたデバイス用 RE123 の LPE ウェハに適用すれば, LPE 成長時における MgO 基板の溶解による膜中への MgO 混入を抑制することが期待できる. (4) LPE 法だけでなく, 他の高温プロセスにおいても, RE123 の生成時に反応性の高い Ba-Cu-O が関与する場合に, BZO が反応防止と RE123 のエピタキシャル成長に有効である. 実際, (2) についての試作の結果, 良好な結晶配向性を示し²⁵⁾, (3) の基礎となる, LPE 成長と BZO による超伝導特性の向上を確認している²⁶⁾.

5. 結 言

PLD 法により BZO および Sm123 薄膜を作製し, 以下のような結果が得られた.

(1) MgO 単結晶基板を用い, 基板温度・ガス圧力の検討により, $T_c(\text{zero}) = 89 \text{ K}$, c 軸配向かつ面内 4 回対称の Sm123 膜を得た. また BZO バッファー層が Sm123 膜の面内配向性向上に効果があることを見出した.

(2) 高 J_c 化に重要な面内配向を導入できる ISD 法により作製した MgO 中間層を用い, BZO および Sm123 のエピタキシャル成長に成功した.

(3) MgO と BZO の格子定数はほぼ同じであるため, 単純な格子整合では BZO による Sm123 膜の面内配向性向上を説明できない. BZO と Sm123 の結晶構造と界面エネルギーに着目して, BZO が Sm123 のエピタキシャル成長に有効な理由を説明した.

Table 1 Comparison of interface energy for Sm123/BZO, BZO/MgO and Sm123/MgO. The interface energy consists of chemical and geometrical factors. Each contribution was expressed using the symbol(+) with positive values.

Constitution	Interface energy	
	Chemical	Geometrical
Sm123/BZO	~0	+++
BZO/MgO	+++	~0
Sm123/MgO	+++	+++

本研究は、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)の委託により実施したものである。

文 献

- 1) K. Nomura, S. Hoshi, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **16**(2001) 2947-2958.
- 2) Y. Nakamura and Y. Shiohara: *ISTEC Journal* Vol. 12 No. 3 (1999) pp. 30-33.
- 3) M. Bauer, J. Schwachulla, J. Egly, P. Berberich and H. Kinder: *Advances in Superconductivity X*, eds. K. Osamura and I. Hirabayashi, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998) pp. 979-982.
- 4) A. Erb, E. Walker and R. Flükiger: *Physica C* **258**(1996) 9-20.
- 5) K. Kakimoto, Y. Ishida and Y. Shiohara: *Advances in Superconductivity X*, eds. S. Nakajima and M. Murakami, (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) pp. 805-808.
- 6) N. Chikumoto, S. Ozawa, S. I. Yoo, N. Hayashi and M. Murakami: *Physica C* **278**(1997) 187-191.
- 7) A. Hayashi, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: in *Extended Abstracts of 1999 International Workshop on Superconductivity* (1999) pp. 76-77.
- 8) N. Hobara, S. Asada, M. Kuznetsov, T. Izumi, X. Yao, M. Kai, C. Krauns, K. Hasegawa, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001) 799-802.
- 9) K. Hasegawa, N. Hobara, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *Physica C* **354**(2001) 424-428.
- 10) C. Kwon, L. R. Kinder, Y. Gim, Y. Fan, J. Y. Coulter, M. P. Maley, S. R. Foltyn, D. E. Peterson and Q. X. Jia: *IEEE Transaction on Applied Superconductivity* **9**(1999) 1575-1578.
- 11) K. Sudoh, Y. Yoshida, N. Matsunami and Y. Takai: *Physica C* **357-360**(2001) 1358-1359.
- 12) H. Zama, K. Ishikawa, T. Suzuki and T. Morishita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**(1999) L923-935.
- 13) K. Ishikawa, H. Zama, T. Morishita and T. Suzuki: Technical Report of IEICE. SCE2000-3(2000)13-18.
- 14) K. Yamagiwa, K. Matsumoto and I. Hirabayashi: *J. Mater. Res.* **15**(2001) 2547-2557.
- 15) G. Koster, W. Jo, M. Huijben, R. Feenstra, C. V. Hamilton Jr, T. H. Geballe, M. R. Beasley and R. H. Hammond: in *Extended Abstracts of 2001 International Workshop on Superconductivity* (2001) pp. 118.
- 16) K. Hasegawa, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: *Physica C* **357-360**(2001) 967-970.
- 17) K. Matsumoto, S. B. Kim, J. G. Wen, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno and M. Ikeda: *Advances in Superconductivity XI*, eds. N. Koshizuka and S. Tajima, (Springer-Verlag, Tokyo, 1999) pp. 773-776.
- 18) M. Kai, N. Hobara, K. Hasegawa, T. Izumi, S. Asada, Y. Nakamura, T. Izumi, T. Watanabe and Y. Shiohara: in *Extended Abstracts of 2001 International Workshop on Superconductivity* (2001) pp. 150-152.
- 19) S. Miyazawa and M. Mukaida: *OYO BUTURI* **64**(1995) 1097-1103.
- 20) C. P. Burmester, L. T. Wille and R. Gronsky: *Advances in Superconductivity V*, eds. Y. Bando and H. Yamauchi, (Springer-Verlag, Tokyo, 1993) pp. 883-888.
- 21) T. Izumi, K. Kakimoto, K. Nomura and Y. Shiohara: *J. Crys. Growth* **219**(2000) 228-236.
- 22) R. A. Swalin: *Kotai-no-Netsurikigaku*, (Corona Publishing, Tokyo, 1965) pp. 209-213.
- 23) K. Tanabe, T. Seiyama and K. Fueki: *Kinzokusankabutsu-to-Fukugosankabutsu*, (Kodansha, Tokyo, 1978) pp. 418-420.
- 24) Y. Sugawara, Y. Ikuhara, T. Kitamura and I. Hirabayashi: *J. Japan Inst. Metals* **61**(2001) 942-950.
- 25) M. Kai, N. Hobara, K. Hasegawa, T. Izumi, S. Asada, Y. Nakamura, T. Izumi, T. Watanabe and Y. Shiohara: submitted to *Physica C*.
- 26) T. Izumi, M. Kai, N. Hobara, K. Hasegawa, T. Izumi, S. Asada, Y. Nakamura, T. Watanabe and Y. Shiohara: submitted to *Physica C*.