金属基板上への RE123 の LPE 成膜

泉 徹¹ Xin Yao¹ 甲斐正彦¹ 長谷川勝哉¹ 徳永義孝¹
浅田繁信¹ 中村雄一¹ 和泉輝郎¹ 渡部智則² 塩原 融¹

¹超電導工学研究所

²古河電気工業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 329-333
Special Issue on Advances in Superconducting Materials
© 2002 The Japan Institute of Metals

LPE Growth of RE123 on a Metal Substrate

Toru Izumi¹, Xin Yao¹, Masahiko Kai¹, Katsuya Hasegawa¹, Yoshitaka Tokunaga¹,
Shigenobu Asada¹, Yuichi Nakamura¹, Teruo Izumi¹, Tomonori Watanabe² and Yuh Shiohara¹

¹Superconductivity Research Laboratory, Tokyo 135-0062

²Furukawa Electric Co., Ltd., Nikko 321-1493

RE123 superconductive oxides are expected to be utilized for electric conductors due to its high superconducting performance at 77 K. The liquid phase epitaxy (LPE) process has an advantage to fabricate a thick superconducting layer at a high growth rate with high superconducting properties for realizing high J_c conductors. We tried two structures to fabricate in-plane aligned Y123 layer on textured Ni substrates with SOE-NiO. One was a double layered LPE structure and the other was a non-reactive buffered structure using a BaZrO₃ buffer layer. The in-plane aligned Y123 LPE layer was successfully grown on an NiO/Ni textured substrate for each structure and the T_c value of 90 K was achieved in the non-reactive buffered structure. The in-plane alignment of the seed layer was found to be a crucial factor for the double LPE process since the partial dissolution of worse aligned seed crystals caused formation of non-coverage regions on the surface of the NiO buffer layer, where the NiO buffer layer would react with the solution during the second LPE processing.

(Received October 23, 2001; Accepted February 6, 2002)

Keywords: liquid phase epitaxy, oxide superconductors, NiO, buffer layer, coated conductor, nickel tape

1. はじめに

金属テープ上に REBa₂Cu₃O_y (RE123: RE=Y, Sm, Nd...) 系超電導層を成膜した次世代超電導線材の開発が進められている¹⁻³⁾。その超電導層の成膜方法としては従来気相成長法が中心となって研究が行われてきた。しかし、気相法では成膜速度が遅く、厚膜化すると結晶性および配向性が悪くなるといった課題を有している。そこで RE123 相の成膜方法として、高速成膜が可能で厚膜化の容易な液相エピタキシャル成長(Liquid Phase Epitaxy: LPE)法を用いて、金属テープ上への適用を検討した。LPE 法においては Ba-Cu-O 融液が銀を除くほとんどの金属と反応するため、基板と融液との反応を抑制するための中間層の選択が重要である。金属基板上への LPE 法による超電導層の成膜においては、まず、このような反応を抑制する必要がある。この反応抑制法としては大別して 2 つの方法が試みられている。1 つは融液に BaF₂ や Ag を添加し、さらに低酸素分圧下で成膜することによる低温化 LPE 法であり、1 つは我々が従来進めてきた MgO や NiO 等の中間層と中間層元素飽和溶液の組み合わせによる反応抑制法を用いた 2 段 LPE 構造によるものである。

Fig. 1(a) に示す飽和型 LPE 構造においては 1 層目の中間

Fig. 1 Schematic constructions of saturated LPE type and non-reactive type.

層飽和融液から成長させた場合、生成した RE123 層には Mg もしくは Ni が Cu サイトを置換していることから、良好な超電導特性が得られない。そのため、MgO もしくは NiO を含まない融液から再度 RE123 層を LPE 成長させる必要がある。この 2 段 LPE 構造において、MgO 単結晶基板上ではあるが臨界温度 (T_c) が 90 K 以上、臨界電流密度 (J_c) が 10⁹ A/m² 以上の値が得られることが確認されている⁴⁻⁶⁾。また、飽和型 LPE 構造においては、各 LPE 層の RE 元素の組み合わせが重要となる。即ち 1 段目、2 段目とも同一の RE 元素を用いた場合、第 2 LPE 層成膜時に、第

1 LPE 層のメルトバックが起きることから、第 2 LPE 層の安定な成膜が困難となる．そこで第 1 LPE 層としては第 2 LPE 層より包晶温度の高い、RE 系を選択することにより第 1 LPE 層の再溶解を抑制できることが報告されている⁷⁾．また、特に NiO 飽和系においては融液への NiO の添加により、RE123 の包晶温度が低下し Ba-Cu-Ni-O 化合物の晶出温度が上昇することから、Y 系では単相での成長が困難となることから、第 1 LPE 層としては Y 系よりも包晶温度の高い Sm123 もしくは Nd123 が適切であることが報告されている⁶⁾．さらに最近新しい構造として、Fig. 1(b)に示すような Ba-Cu-O 融液に対して、化学的に安定な BaZrO₃ を用いる反応抑制中間層型が考えられる．BaZrO₃ 中間層が基板と融液の反応を抑制できれば、その上に直接超電導層の LPE 成膜が可能となる．よって飽和型 LPE 構造に比べ、BaZrO₃ を成膜する気相法プロセスが一つ増えるがその膜厚は薄く、比較的厚膜となる飽和 LPE プロセスを省略でき、オーバーオール J_c 向上の可能性のメリットがある．

一方、RE123 系線材では粒界弱結合の影響が大きいいため、結晶を 3 次元的に配向させる必要がある．配向性を得る手法としては Inclined Substrate Deposition (ISD), Ion-Beam Assisted Deposition (IBAD) 法等の中間層を配向させる方法や Rolling Assisted Bi-axially Textured substrates (RABiTS) や Surface-Oxidation Epitaxy (SOE) 等の配向金属基材を用いる方法などがある⁸⁾．本研究ではアニール処理により容易に配向した NiO 層が得られ、飽和 LPE プロセスに適用できる SOE 基板を採用した．

本研究では、SOE 法により NiO 層を形成した配向 Ni 基板を用い、金属基板上に飽和型 LPE 構造および反応抑制中間層構造を用いて、配向した RE123 を得ることを目的とし、それぞれの特性について評価を行った．

2. 実験方法

基板としては配向 Ni 基板を用い、SOE 法により中間層を形成し、その上に種膜として、Sm123 を Pulse Laser Deposition (PLD) によって成膜した．

飽和型 LPE 構造の第 1 LPE 層として Sm123 を選択した．Sm-Ba-Cu-O 融液として、Sm₂O₃ るつぼの底に Sm₂BaCuO_x 粉末を敷き、その上に溶媒として Ba/Cu 比が 3 : 5 の酸化物粉末を入れたものを電気炉で加熱、溶解した．その後 NiO 粉末を飽和するまで添加し、NiO 飽和溶液を得た．温度は液面を約 1323 K、液底を約 1338 K に保持し、これに基板を水平に 5~10 min 浸漬し成膜を行った．

第 2 LPE 層の成膜に際しては Y₂O₃ るつぼの底に Y₂BaCuO_x 粉末を敷き、プロセス温度の低温化、高成長速度を目的とし、Ba/Cu 比が 3 : 7 の酸化物粉末を装入し、電気炉で加熱、溶解した．温度は液面を約 1243 K、液底を約 1258 K に保持し、これに基板を水平に 5~10 min 浸漬し成膜を行った．

反応抑制中間層型構造においては、まず、SOE-NiO/Ni 基板上に BaZrO₃ を PLD 法により成膜し、箱型炉で BaZrO₃ と NiO の反応の有無を確認した．続いて MgO 単結晶基板

Fig. 2 XRD pole figure images of Sm123(103) of seed and LPE grown crystals.

上に BaZrO₃ を成膜し、BaZrO₃ 上に LPE 構造が形成できることと超電導特性の確認を行った．超電導層は飽和型 LPE 構造の 2 段目と同様の Y 系システムで Y123 を成膜した．次に NiO/配向 Ni 基板上に同様に BaZrO₃ 中間層および Sm123 種膜を PLD 法によって成膜し、超電導層を LPE 成膜した．

作製した試料は光学顕微鏡および Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) により、表面および断面の組織観察を行った．結晶の配向性は X 線回折装置 (XRD) を使って調査した．また、試料は酸素雰囲気中で 773 K, 200 h 酸素導入熱処理を行った後、直流 4 端子法で臨界温度 (T_c) の測定を行った．

3. 実験結果

3.1 飽和型 LPE 構造

Fig. 2 に NiO/Ni 基板上に成膜した Sm123 種膜および Ni-Sm123 LPE 膜の極点図を示す．Fig. 2(a)に示すように 4 回対称の配向を持つ Sm123 種膜上に、Ni-Sm123 膜がエピタキシャル成長していることがわかる．また、Fig. 2(b)から 8 回対称の Sm123 種膜からも 4 回対称性を示す Ni-Sm123 膜が成長できることがわかった．このことは MgO 単結晶上における LPE 成長で報告されてきた、種膜の初期成長過程における選択成長機構が NiO 上でも有効に働くことを示唆している^{9,10)}．これらの試料の断面写真を Fig. 3 に示す．Fig. 3(a)に示すように 4 回対称を示す種膜から得られた LPE 層はほぼ基板全面を覆っていたのに対し、同 Fig. 3(b)に示すように 8 回対称の種膜から成長させた試料は Ni-Sm123 LPE 膜で覆われていない部分が多く観察された．Fig. 4 に 4 回対称種膜から 2 段 LPE 成膜した試料の断面写真および極点図を示す．図から Ni-Sm123 層の上に Y123 層がエピタキシャル成長できることがわかった．この試料はアニール後、88 K の T_c を示した．

Fig. 3 Cross sectional view of LPE grown crystals (a) a good in-plane aligned Sm123 layer was grown on textured NiO/Ni substrate, and (b) a 4-fold symmetric Ni-Sm123 crystal could be also grown even from a 8-fold symmetric seed film.

Fig. 4 XRD pole-figure of Y123(103) and cross sectional image of double LPE layered sample grown on NiO/Ni textured substrate.

3.2 反応抑制中間層型

BaZrO₃ 層を蒸着した NiO/Ni 試料を箱型炉で 1333 K, 10 min 保持した後、XRD により異相の有無を確認した結果、異相の生成は認められず、NiO, BaZrO₃ 層ともに安定であることが確認でき、BaZrO₃ は NiO 上の中間層として、適用可能であることがわかった。

BaZrO₃ 中間層を成膜した単結晶基板上に Y123 の LPE 成長を試みた結果、BaZrO₃ 層がない場合と同様に成膜できることが確認できた。Fig. 5 に BaZrO₃ 中間層を有する試料と

Fig. 5 Results of resistivity measurements of Y123 grown on MgO single crystal substrate with and without BaZrO₃ buffer layer.

有さない試料の T_c 測定結果を示す。BaZrO₃ 中間層を有する場合はない場合に比べ、高い T_c を示すことがわかった。これは BaZrO₃ 中間層がない場合は基板からの MgO が Y123 層に拡散した結果、超電導層の特性が低下したものと考えられる。このことから BaZrO₃ 中間層は MgO 単結晶基板上においても、LPE 成膜中に基板と融液の反応抑制に有効であると考えられる。

Fig. 6 に配向 Ni 基板上に成膜した NiO, BaZrO₃, Sm123 種膜各層の極点図を示す。この図より SOE-Ni 層から最上層の Sm123 種膜まで cube on cube に 4 回対称の配向を受け継ぎ成膜できることがわかった。さらに、Sm123 種膜の配向性について複数の試料で確認した結果、NiO 上に直接成膜した場合よりも BaZrO₃ を配した方が良好な配向が容易に得られることがわかった。この BaZrO₃/NiO/配向 Ni 基板上に Y123 を成膜した試料の断面と XRD 極点図を Fig. 7 に示す。図のように BaZrO₃ 中間層が金属基板と融液の反応を抑制するとともに、Y123 が良好な配向を保ちエピタキシャル成長していることがわかった。この試料の T_c は Fig. 8 に示すように 90 K を示したことから、BaZrO₃ 中間層を用いることにより、基材の Ni の Y123 超電導層への拡散も抑制できるものと考えられる。

4. 考 察

Fig. 2, 3 に示したように、8 回対称膜から成長させた Ni-Sm123 層は 4 回対称性を示し、配向性の向上が認められた

Fig. 6 XRD pole figure images of (a) NiO, (b) BaZrO₃ buffer layer deposited on NiO, (c) Sm123 seed deposited on BaZrO₃ and (d) LPE grown Sm123 layers.

Fig. 7 (a) Cross sectional view of Y123 LPE grown sample on BaZrO₃/NiO/Ni textured substrate and (b) XRD pole-figure of Y123 (103).

ものの、NiO 表面を完全に被覆できなかった。これは飽和型 LPE 構造プロセスにおいて問題となる。なぜなら第 2 LPE 層の成膜時にこの領域において融液と NiO が反応し、基板全面での LPE 成長を困難にすると同時に、第 2 LPE 層に混入し成長した部分の超電導特性を低下させる原因ともなるからである。実際に Fig. 3(b)において NiO がセル状に変化しているが、これは Sm123 種膜に部分的な溶け出しが起こり、NiO が直接融液と接しその溶解によって、セル状に

Fig. 8 Result of resistivity measurement of Y123 grown sample on BaZrO₃/NiO/Ni textured substrate against temperature.

Fig. 9 Schematic image of initial growth from seed film showing 8-fold symmetry (a) before and (b) after preferential growth.

変化したものと考えられる。このように種膜が溶解する原因としては種膜の初期成長過程における選択成長によって引き起こされと考えられる。8 回対称性を示す種膜は、Fig. 9 に示すように NiO の[100]方位に対し cube on cube (0°成分)のものと[100]軸が 45°傾いたものとの 2 種類の配向性を持つ結晶粒からなる。このように面内配向性が異なる結果、基板となる NiO 結晶と Sm123 種膜との結合性に差が生じると考えられる。この結合性の違いにより、各々の結晶粒の自由エネルギーにわずかに違いが生じることから、0°配向と 45°配向を示す粒の一方が優先的に成長し、他方が溶解することが初期成長における選択成長機構であると考えられる。本実験における NiO 上の Sm123 に対しては、0°成分が NiO との結合性が強く、安定であると考えられる。さて、成長時に基板表面を完全に被覆するためには、選択成長によって生じた溶解領域を結晶の横方向の成長により、埋める必要がある。Y123 のステップの横方向への成長速度はホモ界面上に比べ、ヘテロ界面上では遅いことが MgO 基板上の成長において報告されている¹¹⁾。NiO 上においても Y123 の成長ステップはバンチングを生じ易く、Y123 結晶粒縁面の角度が

90°に近づくため、横方向への成長がバルク的になりやすい。第 1 LPE 層の厚さが十分厚いときには、LPE 膜は不完全な領域を含め基板全体を覆うことができる。しかし、LPE 中間層となる Ni-Sm123 層の厚さは数 μm 以下に抑える必要があるため、選択成長による溶解領域が大きくなると Fig. 9(b)に示すように全面をカバーしきれないと考えられる。このことは反応抑制型においても、123 層の結晶粒のつながった面積の低下をもたらすため、 J_c 特性の低下の要因となるが、特に飽和型 LPE 構造の場合、4 回対称の配向性の良い種膜が望まれる。

5. ま と め

金属基板上への LPE 法の適用として、まず飽和型 LPE 構造について、検討を行った。8 回対称の種膜から 4 回対称の Ni-Sm123 が成長したが、基板表面全体を覆うには至らなかった。これは Sm123 種膜の初期選択成長における部分的なメルトバックによって説明できた。このことから、2 段 LPE プロセスにおいてはより良い面内配向性を有する種膜が必要であることがわかった。4 回対称の種膜の上に 2 段 LPE 成長させた試料の配向性は 4 回対称を示し、その T_c は 88 K を示した。

反応抑制中間層型構造の線材においては、 BaZrO_3 中間層が下地からの拡散および基板と融液の反応を抑制できることを確認した。その上に成膜した Y123 層は良好な面内配向を示し、 T_c は 90 K に達した。

本研究は、超電導応用基板技術研究体の研究として、新エネルギー産業技術開発機構 (NEDO) の委託により、実施したものである。

文 献

- 1) A. Goyal, D. P. Norton, D. M. Kroeger, D. K. Christen, M. Paranthaman, E. D. Specht, J. D. Budai, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, E. Hatfield, P. M. Martin, C. E. Kabunde, J. Mathis and C. Park: J. Mater. Res. **12**(1997) 2924–2939.
- 2) K. Hasegawa, K. Fujino, K. Ohmatsu, Y. Sato, S. Honjo, N. Hobara and Y. Iwata: in *Advances in Superconductivity*, vol. 11, eds. N. Koshizuka and S. Tajima, (Springer, Tokyo, 1999) pp. 793–796.
- 3) Y. Iijima, K. Kakimoto, K. Kimura, K. Takeda and T. Saitoh: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11**(2001) 2816–2821.
- 4) N. Hobara, K. Kakimoto, Y. Nakamura, T. Izumi, T. Yuasa, Y. Takahashi, K. Fujino, K. Ohmatsu and Y. Shiohara: in *Advances in Superconductivity*, vol. 12, eds. T. Yamashita and K. Tanabe, (Springer, Tokyo, 2000) pp. 586–588.
- 5) K. Kakimoto, N. Hobara, Y. Nakamura, T. Izumi, K. Fujino, K. Ohmatsu and Y. Shiohara: Physica C **341–348**(2000) 2489–2490.
- 6) T. Izumi, X. Yao, N. Hobara, K. Kakimoto, K. Hasegawa, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11**(2001) 3481–3484.
- 7) T. Izumi, N. Hobara, K. Kakimoto, T. Izumi, K. Hasegawa, K. Kai, T. Honjo, X. Yao, H. Fuji, Y. Nakamura and Y. Shiohara: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11**(2001) 2917–2922.
- 8) K. Matsumoto, S. B. Kim, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno and M. Ikeda: Physica C **334**(2000) 150–154.
- 9) Y. Ishida, T. Kimura, K. Kakimoto, Y. Yamada, Z. Nakagawa, Y. Shiohara and A. Sawaoka: Physica C **292**(1997) 264–272.
- 10) K. Kakimoto, Y. Sugawara, T. Izumi and Y. Shiohara: Physica C **334**(2000) 249–258.
- 11) K. Nomura, S. Hoshi, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: in printing J. Mater. Res.