BaZrO₃ バッファ層による MgO 基板上 SmBa₂Cu₃O_y 膜の面内配向性向上機構

長谷川勝哉¹   和泉輝郎¹   塩原 融¹   菅原義弘²
平山 司²   大場史康³   幾原雄一³

¹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

²財団法人ファインセラミックスセンター

³東京大学工学部総合研究機構

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 6 (2003), pp. 295–301

© 2003 The Japan Institute of Metals

Mechanism for Improvement of In-Plane Alignment of SmBa₂Cu₃O_y Films by BaZrO₃ Buffer Layer on MgO Substrate

Katsuya Hasegawa¹, Teruo Izumi¹, Yuh Shiohara¹, Yoshihiro Sugawara²,
Tsukasa Hirayama², Fumiyasu Oba³ and Yuichi Ikuhara³

¹Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo 135-0062

²Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587

³Engineering Research Institute, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8586

A BaZrO₃ (BZO) buffer layer improved in-plane alignment of SmBa₂Cu₃O_y (Sm123) films on MgO substrate. The reason for the effect of the BZO on the 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. Then, a qualitative model of interfacial energy including a chemical contribution was introduced based on crystallographic consideration. The interface structure of the Sm123/BZO was observed by high-resolution transmission electron microscopy. The results indicated that the terminate plane consists of the BaO layer which is included in common both for the BZO and the Sm123 crystal structures. Further, the interfacial energies were investigated through the first-principles method. The calculated interfacial energy for a model of the Sm123/BZO interface with the BaO terminate plane was fairly lower than that of the Sm123/MgO one. Additionally, the effect of interfacial energies for hetero-epitaxial growth was discussed in view of heterogeneous nucleation. Thus, it was revealed that the BZO buffer layer plays an important role to reduce interfacial energy which leads to high possibility of the better hetero-epitaxial relationship.

(Received January 7, 2003; Accepted April 8, 2003)

Keywords: SmBa₂Cu₃O_y, BaZrO₃, MgO, interfacial energy, hetero-epitaxy, transmission electron microscopy, first-principles calculation

1. 緒 言

REBa₂Cu₃O_y (RE123 : RE = Y, Sm, Nd...) 超電導体を線材やデバイスとして利用する上では、多くの場合、この超電導体を単独ではなく、強度などを備えた別の物質からなる基板上に形成することが必要となる。しかも優れた超電導特性を引き出すためには、結晶方位を三次元的に揃えることが不可欠である。そのためには基板や中間層の結晶配向を引き継いで超電導膜を成長させること、すなわちヘテロエピタキシーが重要な技術となる。しかしながら、複雑な結晶構造を持つこれらの物質についてヘテロエピタキシーの機構は十分には理解されていない。

我々は、前報¹⁾において、MgO 基板上に反応抑制の観点から採用した BaZrO₃ (BZO) バッファ層が、Sm123 超電導膜の面内配向を促進する効果があることを実験によって見出

し、その要因を結晶構造と界面エネルギーに着目した定性的モデルによって説明した。この効果は、MgO 単結晶上だけでなく、基板傾斜法により形成した面内配向 MgO 上でも認められた。本研究では、BZO バッファ層による Sm123 膜の面内配向性向上機構を解明することを目的とし、前報で仮定した界面の構造について、実際の試料断面を TEM を用いて観察・解析し、更に界面エネルギーを定量化することによって、前記モデルを検証するとともに、界面エネルギーがヘテロエピタキシーに及ぼす影響について議論した。尚、BZO バッファ層は、面内配向性の向上だけでなく、Sm123 膜の臨界温度と臨界電流密度の向上にも効果があることを確認しており、本研究において注目した薄膜/基板界面の性質は、界面のごく近傍だけでなく、続いて形成される厚さ 1 μm 程度の薄膜の組織と特性にも影響を及ぼすと考えられる²⁾。したがって、この配向性向上機構を解明することは工学的に重要である。加えて、以下で述べるような、第一原理

計算によるアプローチを含めた考察は、薄膜形成一般に関する問題として重要であると考えられる。

2. 方 法

薄膜の形成方法・条件は前報¹⁾と同様であり、レーザ蒸着法により MgO(100)単結晶基板上に BZO バッファー層および Sm123 膜を形成した。BZO および Sm123 の膜厚、成膜速度は、いずれも 0.2 μm , 0.02 $\mu\text{m}/\text{min}$ とした。成膜後に酸素雰囲気中で冷却することにより、超電導化に必要な酸素を Sm123 膜に導入した。X 線回折(XRD, θ - 2θ および極点図)により結晶配向性を調査した。薄膜/基板界面の観察には、高分解能透過型電子顕微鏡(HREM, 日本電子製 JEM-2010)を用いた。また、界面構造の像計算には Tempas ソフトウェア³⁾を用いた。更に、平面波基底第一原理擬ポテンシャル法⁴⁾により界面エネルギーを算出した。HREM 観察の結果に基づいて界面スーパーセルを構築し、構造最適化の後、完全結晶との全エネルギー差から界面エネルギーを求めた。交換相関ポテンシャルとしては generalized gradient approximation(GGA)⁵⁾を、擬ポテンシャルとしてはウルトラソフト型⁶⁾を用いた。また、平面波基底打ち切りエネルギーを 420 eV, プリルアンゾーン内の数値積分点(k 点)を 16 点とした。計算には CASTEP プログラムコード⁷⁾を用いた。

3. 結果および考察

3.1 界面エネルギーの定性的モデル

エピタキシーという現象そのものは、薄膜と基板の境界における界面エネルギー σ を用いて説明されている⁸⁾。薄膜結晶と基板結晶の方位関係を表す角度(誤配向角度)を φ とおき、 σ が φ に対してシャープな極小値を持てば、薄膜の結晶が特定の方位を持ちやすく、したがってエピタキシーが起きやすい、というものである。この文献では、同種界面についての界面エネルギーを基にしているが、これを拡張して、異種界面について界面エネルギーを見積もることができれば、より一般化したヘテロエピタキシーの議論が可能になる。

XRD の結果より、実際に得られている方位関係は、BZO バッファー層を形成した Sm123/BZO/MgO の場合、

$$(00l)_{\text{Sm123}} \parallel (00l)_{\text{BZO}} \parallel (00l)_{\text{MgO}} \quad (1)$$

$$[h00]_{\text{Sm123}} \parallel [h00]_{\text{BZO}} \parallel [h00]_{\text{MgO}} \quad (2)$$

と表される、いわゆる cube on cube の関係であった。BZO バッファー層を形成しない Sm123/MgO の場合も同様の方位関係であり、基板面内で 45°回転した方位関係は観察されなかった。よって、本研究では、この cube on cube の方位関係のみを取り扱う。Sm123/BZO と Sm123/MgO とで方位関係は同じであるが、基板面内の結晶配向性の程度を示す XRD の ϕ スキャン半値幅($\Delta\phi$)に差が現れた。BZO バッファー層を導入することによって、Sm123 の $\Delta\phi$ が減少し、面内配向性の向上がみられた。MgO と BZO の格子定数がほぼ同じであるため、Sm123/BZO の格子定数差は、

Sm123/MgO と同じ 8%程度である。したがって、単純な格子整合では BZO による Sm123 の面内配向性向上を説明できない。しかし、以下に示すように、異種界面における界面エネルギーの概念⁹⁾を導入すれば、この両者の違いを定性的に表すことが可能である。

まず、固体-固体間の界面エネルギー σ としては、エントロピー項 ΔS^b の寄与は小さいとして、エンタルピー項 ΔH^b を中心に考察することとする。すなわち、 $\sigma \simeq \Delta H^b$ とする。これにより、原子間の結合のエンタルピーを基にした単純化したモデルとなる。また、後述する第一原理計算においても、絶対零度を前提としているので、エントロピー項を無視することに相当する。異種界面では、境界をはさんだ原子間の結合は、内部の結合とは異なった状態となるため、過剰なエネルギーが存在する。これを界面エネルギーのうち、化学的な項として ΔH_c^b とおく。次に、界面を形成する二つの物質は、一般には格子定数が異なるため、歪みや転位の形成に伴うエネルギーが存在し、これを幾何学的な項として ΔH_g^b とおく。そして、全界面エネルギー ΔH^b を化学的な項と幾何学的な項の和として、次のように近似する。

$$\Delta H^b \simeq \Delta H_c^b + \Delta H_g^b \quad (3)$$

この表式は、転位構造を持った半整合界面であって、歪みが原子間の結合のエンタルピーを変化させないという場合を想定している。しかしながら、非整合界面においても、次のように考えれば、式(3)は有効である。まず仮想的に格子定数の合った整合界面を設定し、次にこの整合界面の対象の一方を変形することによって非整合界面を形成するという二つの段階に分ける。そして、式(3)の右辺の第一項が整合界面の界面エネルギーを、第二項が変形に伴う界面エネルギーの補正を表す。以上の単純化によって、化学的な項と幾何学的な項を別々に考慮することが可能となる。したがって、まず、実際には格子定数が異なっていることもこれを同じであると見なし、連続した原子間の結合を想定して、化学的な項を見積もる。次に、格子定数差などから幾何学的な項を見積もればよい。

Sm123/BZO の場合、エピタキシャル成長の方向と各々の結晶構造に着目すれば、二つの物質に共通して含まれる原子層 BaO をその界面において共有する可能性があることがわかる¹⁾。すなわち、原子層を考慮した界面の積層順序として、次の二つの場合である。

ZrO₂ と BaO のどちらが BZO 膜の最表面であったとしても、Sm123 膜と BZO 膜とが BaO 層を共有した積層順序としては、この(A)(B)の二つの場合にまとめられる。また、格子定数が同じであるとして考えれば、この BaO 層が Sm123 と BZO のどちらに属するか区別できなくなる。このように、Sm123/BZO ヘテロ界面が同じ原子層 BaO からなる場合、界面における BaO の化学結合は、Sm123 あるいは BZO の内部における状態に近づくと考えられる。したがって、Sm123/BZO の界面エネルギーは、化学的な項が非常に小さくなることが期待される。一方、Sm123/MgO の場合、両者には同じ原子層が含まれていないため、少なくとも BaO

層の共有による ΔH_c^b の低下という効果は期待できない．したがって、

$$\Delta H_{c[\text{Sm123/BZO}]}^b < \Delta H_{c[\text{Sm123/MgO}]}^b \quad (4)$$

であると考えられる．次に、この二つの場合、格子定数差はほぼ同じであることから、Sm123/BZO と Sm123/MgO とで ΔH_g^b が同程度であると見積もることができる．この時、式(3)より、

$$\Delta H_{\text{Sm123/BZO}}^b < \Delta H_{\text{Sm123/MgO}}^b \quad (5)$$

となり、Sm123/BZO の全界面エネルギーが、Sm123/MgO の場合よりも低いことを定性的に示すことができた．格子定数差が大きい場合、その界面エネルギーを厳密に求めることは難しいが、このように単純化して考えることができる．

この定性的なモデルを検証するために、次の 2 つの方法によってアプローチしたので、その結果について報告する．

1) HREM による Sm123/BZO の構造観察、2) 第一原理計算による界面エネルギーの算出．尚、界面エネルギーがヘテロエピタキシーに及ぼす影響については、3.4 節において議論する．

3.2 界面の微細構造

Fig. 1 に Sm123/BZO 界面の断面 HREM 像を示す．電子線入射方向は、 $[100]_{\text{Sm123}} \parallel [100]_{\text{BZO}}$ である．BZO および Sm123 の構造像が明瞭に観察されており、MgO 単結晶基板

上に高い結晶性を有した BZO と Sm123 のエピタキシャル成長が実現していることを示している．BZO および Sm123 のいずれも、界面に垂直な方向の格子間隔は、界面に至るまで直線的であって変化が非常に少ないことから、Sm123/BZO 界面は非整合であることがわかる．いずれの格子間隔もバルク結晶で報告されている値(Sm123 では酸素が導入された場合の b 軸長)とよく一致しており、また、界面垂直方向に Sm123/BZO の格子面が連続する周期は、各々の格子定数から計算される値と一致している．これらの結果から、次に示す界面構造の解析においても、特別な歪みを考慮することなく、像シミュレーションを行った．用いた界面の構造モデルは、

$$\text{bulk(BZO)-ZrO}_2\text{-+BaO-CuO}_2\text{-Sm-bulk(Sm123)}$$

とした．ここでは、界面を境界として区別するために + 印を用い、終端面として、BZO 側は ZrO₂ 層、Sm123 側は BaO 層を選択した．格子定数が同じであると仮定すれば、3.1 節の(B)の場合に相当する．格子定数は Sm123, BZO それぞれ単体の値を用い、界面の間隔は BZO の格子面間隔として、像計算の領域を構成した(Fig. 2)．界面に平行な方向の長さは、上述の格子面が連続する周期の半分(Sm123 の単位格子として 7 個)とした．試料厚さとデフォーカス量を系統的に変化させて、実像と比較した．得られた計算像を Fig. 1 の挿入図として示す．計算像と実像が良く一致していることが

Fig. 1 HREM image of Sm123/BZO interface projected along $[100]_{\text{Sm123}} \parallel [100]_{\text{BZO}}$. The inset shows the computer-simulated image of the Sm123/BZO interface model shown in Fig. 2.

Fig. 2 The interface model used for image-simulation of the Sm123/BZO. Note that the terminate plane consists of the BaO layer which is included in common for both the BZO and the Sm123 crystals.

ら、この構造モデルの妥当性を示している。

以上の結果より、Sm123/BZO 界面についての HREM 観察の結果、実際にこの界面は BZO と Sm123 の両方の結晶に共通して含まれる BaO 層からなることが示唆され、前報において提案した、Sm123/BZO の特徴的な界面構造である BaO 層共有の可能性を明らかにした。また、界面近傍における高い結晶性は、次節において定量化する、低い界面エネルギーと対応している。

一方の Sm123/MgO 界面については、微細構造の観察・終端面の特定には至っていないが、低倍率の断面 TEM 観察により Sm123/MgO と Sm123/BZO とを比較した結果、MgO 基板上に直接形成した Sm123 膜は配向性の乱れが大きいことがわかっており¹⁰⁾、界面の性質の違いを反映しているものと考えられる。

3.3 第一原理計算による界面エネルギーの定量的モデル

第一原理計算では、実験値や経験的なパラメータが不要であり、基本的には原子番号とその初期位置を設定することによって、各種の計算が可能である。本研究では、透過型電子顕微鏡観察の結果に基づいて構築したモデル界面について計算を行い、界面エネルギーを定量化した。ここでは本研究において実施した計算手順の概略と結果について簡単に述べる。

(1) Sm123, BZO, MgO それぞれの単体について、平衡する格子定数を求める。

(2) Sm123 について、その格子定数 a を BZO あるいは MgO についての(1)の結果に固定し、平衡する格子定数 c を求める。

(3) Sm123/BZO, Sm123/MgO それぞれのスーパーセルを構築し、セル体積についてのエネルギーが極小となるように界面周囲の原子位置を最適化する。

(4) 化学ポテンシャルを考慮して、界面エネルギーを算出する。

(1)では、Sm123, BZO, MgO のいずれについても、格子定数の計算結果は実験値と較べて 2% 以内とよく一致した。また複雑な結晶構造を持つ Sm123 において、その原子配置、

すなわち、Ba や Cu が同じ原子層をなす O と同一平面上にはないような、単位格子内での各原子の位置座標も実験値¹¹⁾と較べて 2% 程度以内で再現されている。これらの結果から、この計算方法の精度が高いことがわかる。

(2)は、界面の格子定数が異なる系について、(3)のスーパーセルを単純化するための操作である。実際の Sm123/BZO, Sm123/MgO は非整合界面であるため、これらの構造をそのまま第一原理計算で取り扱うのは困難である。そこで、非整合界面の一部の構造に着目し、Sm123 の格子定数を基板と揃えることによって界面構造をモデル化した。これにより(4)の結果は、実質的に 3.1 節で述べた化学的な項を定量的に求めたものと見なすことができる。Sm123 の a 軸長を 8% 程度伸ばすことに相当し、これに平衡する c 軸長としては 3% 程度短くなった。

(3)のスーパーセルを構築するにあたり、複数の原子層からなる結晶においては、界面を構成する終端面によって複数の組合せが考えられること、および観察結果がまだ得られていない段階であったことから、今回は、類似の系である Y123/MgO について界面構造を HREM によって特定した報告¹²⁾を参考にした。この報告にある積層順序において、Y を Sm に置き換えた次の構造を Sm123/MgO 界面として採用した。

同じ BaO 層でも積層構造では、BaO の直上が CuO-chain, BaO の直上が Sm の 2 つの場合があるが、今回は上の報告において示された前者を用いた。そして、Sm123/BZO 界面のスーパーセルでは、Sm123 側が Sm123/MgO の場合と同じ積層順序であるとして、BaO 層を共有するように、BZO 側の終端面が ZrO₂ である、次の構造を選択した。

このように設定することによって、Sm123 にとって界面の対象が MgO あるいは BZO で異なった場合の界面エネルギーについて、比較して評価することができると考えた。また、今回のように格子定数差が比較的大きく非整合界面を形成する場合には、界面に平行な方向についても局所的な並進状態として複数の場合が考えられる。今回は、それらの中で代表的な状態として、下地結晶の単位格子の中心(MgO では Mg, BZO では Ba)を通り界面に垂直に立てた軸と、Sm123 結晶の単位格子の中心軸(Sm と Ba とを結んだ線)とが一致する場合を選択した。界面の間隔については、MgO あるいは BZO の格子面間隔(格子定数の半分、約 0.21 nm)を初期値として用いた。このようにして構築した、界面を含むスーパーセルを、Fig. 3(a)と Fig. 4(a)に示す。前者が Sm123/MgO 界面、後者が Sm123/BZO 界面である。実際の計算は 3 次元周期的境界条件下で行われるため、界面は平行方向には無限に連なり、垂直方向にはおいては周期的に現れることになる。ここで用いた Sm123/BZO 界面のスーパーセルは 3.1 節の(A)に相当するので、3.2 節で得られた界面構造の積層順序とは異なっているが、界面における BaO 層の共有という意味において、以降において行った計

Fig. 3 Sm123/MgO supercell for first-principles calculation: (a) initial configuration and (b) after relaxation along c -axes to find the lowest energy for this system.

Fig. 4 Sm123/BZO supercell for first-principles calculation: (a) initial configuration and (b) after relaxation along c -axes to find the lowest energy for this system.

算は、本質的には同等の内容のものと考えられる。次に、構造最適化計算を行った、緩和後のスーパーセルを Fig. 3(b) と Fig. 4(b) に示す。但し、緩和の方向はセルの対称性を保つため界面に垂直な方向のみとした。Sm123/MgO 界面の場合、界面で同符号のイオン(MgO の Mg²⁺ と Sm123 の Ba²⁺) が近くなり過ぎるので、お互いにさけ合うように大きく緩和している。すなわち、この界面では元の完全結晶と較べて大きく歪んでいる。一方、Sm123/BZO の場合、BaO 層中の Ba と O がほぼ同一平面上に載るように緩和し、かつ緩和後の面間隔は BZO の完全結晶に近い。つまり、界面の

BaO 層について、Sm123 に含まれる BaO とした初期位置から出発して求めた安定構造が、BZO に含まれる BaO 層とはほぼ等しくなり、ZrO₂ 層ときれいに連結していることがわかる。

(4)において、界面エネルギーは界面を含まない結晶とのエネルギー差として求めることができるが、化合物では構成する原子の化学ポテンシャル μ が組成や環境に依存する変数となるため、界面エネルギーは化学ポテンシャルの関数として表される¹³⁾。例えば Sm123/BZO の場合、界面エネルギーの算出式は次のようになる。

$$E_{\text{interface}} = \{E_{\text{Sm123/BZO}} - (E_{\text{Sm123}} + 3E_{\text{BZO}} + \mu_{\text{Ba}} + \mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{O}})\} / 2A \quad (6)$$

ここで、 $E_{\text{Sm123/BZO}}$, E_{Sm123} , E_{BZO} はそれぞれ界面スーパーセル(界面総面積: $2A$)、Sm123, BZO 完全結晶セルについて計算されたエネルギーである。界面スーパーセル中の Sm123 の部分は、上述(2)のように格子定数 a を BZO と等しくなるようにしているため、 $E_{\text{Sm123/BZO}}$ にはこの操作に伴うエネルギー上昇分が含まれることになる。そこで、これを相殺するため、 E_{Sm123} については格子定数 a を BZO に合わせた場合の完全結晶のエネルギーを用いている。今回考慮した界面では、Sm123/MgO と Sm123/BZO のいずれの場合も、Ba, Cu, O の μ が変数として残る。ここでは第一近似として、Sm123, CuO, Cu₂O, BaO が共存するという条件($\mu_{\text{Ba}} + \mu_{\text{O}} = E_{\text{BaO}}$, $\mu_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}_2\text{O}} - E_{\text{CuO}}$)を想定して μ を求めた場合の界面エネルギーの値を示す。Sm123/MgO の場合の 1.89 J/m² に対して、Sm123/BZO では 1/4 程度である 0.43 J/m² が得られた。(3)で求めた緩和後の界面構造の乱れの程度とも対応しており、有意な差であると考えられる。更に詳しい計算結果については、別途報告する予定である¹⁴⁾。

3.4 界面エネルギーがヘテロエピタキシーに及ぼす影響

界面エネルギーは、核生成と成長の両方に影響を及ぼすが、ここでは特に、ヘテロエピタキシーとの相関が強いと考えられる核生成について議論する。

3.3 節の計算結果より、Sm123/BZO の界面エネルギーは Sm123/MgO よりも小さいことが判明した。方位関係が cube on cube で、かつ界面を挟んで整合した部分についての計算結果である。この条件下では、界面エネルギーのうち化学的な項が、Sm123/BZO において、Sm123/MgO と較べて顕著に減少することを示している。また、界面を挟む結晶間の誤配向角度 φ が大きくなり、エピタキシャル関係が消失するにしたがって、このような界面の整合に伴う界面エネルギーの低下は少なくなると考えられる。そこで、薄膜結晶 Sm123 に対して、基板結晶が BZO あるいは MgO である二つの場合を比較した、 σ の φ 依存性を Fig. 5 に示す。Fig. 5 において $\varphi = 0$ が 3.1 節で述べた cube on cube の方位関係を示し、この時の σ を σ_e とする。そして $\varphi = 0$ から十分離れた時、つまりエピタキシャル関係が消失した場合の σ を σ_r とする。界面エネルギーが σ_e の時の cube on cube となる核生成頻度を I_e 、界面エネルギーが σ_r の時のエピタキシャルではない核生成頻度を I_r とする。これらの比を β とおくことにより、 β は核生成の観点からのエピタキシー性の程度を

Fig. 5 Schematic illustration of interfacial energy vs. misorientation angle. Solid line shows the interfacial energies of Sm123/BZO and broken line shows those of Sm123/MgO.

表す指標となる。

以降では、古典的核生成理論における cap shape 型の不均質核生成を想定した。不均一核生成を議論するにあたっては、3.1 節から述べてきた固体-固体間(ここでは基板-核間)の界面エネルギー σ 以外に、基板-母相間の界面エネルギー σ_{hv} および核-母相間の界面エネルギー σ_{gv} を考慮する必要がある。これら三つの界面エネルギーによって、接触角 θ が定まる。そこで、不均質核生成の頻度が θ と形状因子 $f(\theta)$ を用いて表される式を用いると、 β は θ の関数として、次のように整理される¹⁵⁾。

$$\beta \equiv \frac{I_e}{I_r} = \exp \left\{ \frac{16\pi\sigma_{gv}^3}{3kT(\Delta G_v)^2} [f(\theta_r) - f(\theta_e)] \right\} \quad (7)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (8)$$

ここで、 k , T , ΔG_v , θ_e , θ_r はそれぞれ、Boltzmann 定数、絶対温度、体積自由エネルギー変化、 σ_e に対応する θ , σ_r に対応する θ である。簡単のため、核生成頻度の表式における pre-exponential 項は同等とした。

核および基板の物質の組合せが同一である場合、 σ_{hv} と σ_{gv} は ϕ に依存しない定数である。したがって、 $\sigma_e < \sigma_r$ の時、Young の式により $\theta_e < \theta_r$ であり、 $f(\theta)$ が θ の単調増加関数であることから $f(\theta_e) < f(\theta_r)$ となる。よって、式(7)よりエピタキシャル成長の条件 $\beta > 1$ が導かれる。すなわち、 σ_r に対して σ_e の低下が大きいほど、 β が大きくなり、エピタキシー性が向上する。一方、以降で議論するような、核と基板の物質の組合せが同一でない場合を比較することは、系によって σ_{hv} あるいは σ_{gv} が異なり、また個々の値を求めることも容易ではないために、複雑になる。そこで、以下では、系が異なっても σ_{hv} あるいは σ_{gv} が同等であると仮定し、Young の式において基板-核間の界面エネルギー σ が主に θ に影響するものとした。

3.3 節において示した通り、第一原理計算によって、Sm123/BZO と Sm123/MgO とを比較して算出した σ_e は、

$$\sigma_e[\text{Sm123/BZO}] < \sigma_e[\text{Sm123/MgO}] \quad (9)$$

の関係が得られている。したがって、Fig. 5 のように、 σ_r が Sm123/BZO の場合と Sm123/MgO の場合とで同等であるとすれば、

$$\beta_{\text{Sm123/BZO}} > \beta_{\text{Sm123/MgO}} \quad (10)$$

が得られる。つまり、Sm123/BZO における低い σ_e によって、その高いエピタキシー性を説明することができる。以上の結果より、BZO を介することで Sm123 の配向性が向上したのは、化学的な結合性が寄与した界面エネルギーの低下による核生成時のエピタキシー性の向上であることがわかった。

ここまで、Sm123/BZO と Sm123/MgO とを比較して述べてきたが、BZO/MgO についても同様に議論することができる。第一原理計算によって、BZO/MgO の界面エネルギーを BZO の ZrO_2 面を終端面として算出した結果、考えられる化学ポテンシャルの変動範囲において $0.62 \sim 1.12 \text{ J/m}^2$ と比較的小さな値を得ている。この値は Sm123/MgO の場合よりも小さい。また、BZO/MgO は、格子定数差が 0.5% と小さいので、幾何学的な項も Sm123/MgO と較べて小さいと考えられる。よって、式(3)より、

$$\sigma_e[\text{BZO/MgO}] < \sigma_e[\text{Sm123/MgO}] \quad (11)$$

である。界面エネルギーがヘテロエピタキシーに及ぼす影響は上述の概念と同様に考えることができ、

$$\beta_{\text{BZO/MgO}} > \beta_{\text{Sm123/MgO}} \quad (12)$$

となる。したがって、MgO 基板上の BZO 膜についても、高いエピタキシー性が期待される。実際、XRD 測定より MgO 基板上の BZO 膜は $\Delta\phi$ が基板と同程度の 1.0° と小さく¹⁾、また BZO/MgO 界面の HREM 観察より MgO 基板の直上から BZO 膜は高い結晶配向性を有することがわかっている¹⁰⁾。結局、式(9)と(11)に示すように、BZO をバッファ層として挿入することによって、超電導膜/バッファ層の界面エネルギーが低下すると共に、バッファ層/基板の界面エネルギーが低下することがわかる。これは本研究で採用した三つの材料の組合せがヘテロエピタキシーにとって合理的であることを支持するものである。

以上、界面エネルギーを幾何学的な項と化学的な項に分けることによって、Sm123/BZO あるいは Sm123/MgO のように格子定数差が大きい系についても、単純化して比較することができ、また、第一原理計算を用いた界面エネルギーの定量化モデルによる結果と結晶配向性が向上した実験結果とはよく一致した。このように、目的とする系の界面構造および界面エネルギーに注目することによって、形成される薄膜のエピタキシー性の程度を理解し、その材料の組合せとしての適合性を判断することができる。したがって、薄膜形成とエピタキシーに関わる問題として、より一般化した場合についても、このようなアプローチが有用であると考えられる。

4. 結 言

BZO バッファ層による MgO 基板上 Sm123 膜の面内配向性向上機構について、界面エネルギーに着目したモデルに基づき、界面の微細構造観察および第一原理計算による界面エネルギーの定量化によって検証した。Sm123/BZO 界面の終端面は BZO と Sm123 の両方の結晶に共通して含まれる BaO 層からなることが示唆された。第一原理計算により、終端面を BaO 層とした Sm123/BZO の界面エネルギーは、Sm123/MgO の場合よりも十分低い値を得た。以上の結果より、BZO を介することで Sm123 の面内配向性が向上した

のは、化学的な結合性を考慮することによる界面エネルギーの低下であることがわかった。

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. Hasegawa, N. Hobara, Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 320-328.
- 2) K. Hasegawa, J. Shibata, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Sugawara, T. Hirayama, F. Oba and Y. Ikuhara: Submitted to Physica C.
- 3) R. Kilaas: *Proceedings of the 49th Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America*, Ed. by G. W. Bailey, (San Francisco Press, 1991) pp. 528-529.
- 4) V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya and R. H. Nobes: Int. J. Quant. Chem. **77**(2000) 895-910.
- 5) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais: Phys. Rev. B **46**(1992) 6671-6687.
- 6) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**(1990) 7892-7895.
- 7) Accelrys, Inc., San Diego, CA.
- 8) M. Gebhardt: *Crystal Growth: An Introduction*, chapter 3.1, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1973) pp. 105-115.
- 9) R. A. Swalin: *Kotai-no-Netsurikigaku*, chapter 12, (Corona Publishing, Tokyo, 1965) pp. 182-213.
- 10) Y. Sugawara, K. Hasegawa, F. Oba, T. Hirayama, T. Izumi, Y. Shiohara and Y. Ikuhara: paper in preparation.
- 11) M. Nakamura, C. Krauns and Y. Shiohara: Jpn. J. Appl. Phys. **34**(1995) 6031-6035.
- 12) T. Murata, J. Shibata, T. Yamamoto, Y. Sugawara, K. Nomura, T. Izumi, Y. Shiohara and Y. Ikuhara: *The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*, (The Japan Institute of Metals, 2001) pp. 729-732.
- 13) G.-X. Qian, R. M. Martin and D. J. Chadi: Phys. Rev. B **38**(1988) 7649-7663.
- 14) F. Oba, Y. Sugawara, K. Hasegawa, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Hirayama, T. Izumi and Y. Shiohara: paper in preparation.
- 15) B. Lewis and J. C. Anderson: *Nucleation and Growth of Thin Films*, chapter 11.2, (Academic Press, London, 1978) pp. 448-455.