# 成長界面制御による $REBa_2Cu_3O_y$ 膜の結晶成長及び超伝導特性に関する研究

舩木　修平

# 目次

**第 1 章 序論** **1**

1-1 緒言 1

1-2 超伝導の性質 3

1-2-1 完全導電性 4

1-2-2 Meissner 効果 4

1-2-3 磁束の量子化 6

1-2-4 Josephson 効果 7

1-3 $REBa_2Cu_3O_y$ 銅酸化物高温超伝導体の物性 8

1-3-1 $REBa_2Cu_3O_y$ の基本構造 9

1-3-2 $REBa_2Cu_3O_y$ の超伝導特性 10

1-3-3 $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の磁束ピンニング機構 14

1-3-4 ピンニングセンターの種類と特徴 17

1-4 $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の線材応用化 18

1-4-1 薄膜化技術の特徴 20

1-4-2 薄膜の成長様式 20

1-4-3 $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導線材の作製プロセス 21

1-5 本研究の目的及び本論文の構成 25

1-5-1 $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の現状 25

1-5-2 本研究の目的及び検討内容 27

1-5-3 本論文の構成 29

参考文献 30

**第 2 章 薄膜の作製方法及び評価方法** **34**

2-1 $REBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の作製方法 34

2-1-1 PLD 法の原理と成膜過程 34

2-1-2 ターゲットの作製方法 35

2-1-3 成膜基板の格子定数と結晶構造 37

2-1-4 $REBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の作製手順 38

目次

2-2 評価方法 ..... 39
2-2-1 結晶構造解析 ..... 39
2-2-2 表面形態観察 ..... 45
2-2-3 表面エッチング ..... 47
2-2-4 微細構造観察 ..... 47
2-2-5 組成分析 ..... 47
2-2-6 膜厚測定 ..... 48
2-2-7 超伝導特性 ..... 49
参考文献 ..... 52

**第 3 章 低温成膜法を用いた $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製 53**
3-1 緒言 ..... 53
3-2 低温成膜(Low Temperature Grown: LTG)法 ..... 54
3-3 LTG 法を用いた $NdBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製 ..... 56
3-3-1 NdBCO-seed layer の作製 ..... 57
3-3-2 LTG-NdBCO 膜の配向性及び結晶性 ..... 61
3-3-3 *c* 軸方向及び面内方向の配向方位に及ぼす seed layer の影響 ..... 66
3-3-4 LTG-NdBCO 膜の超伝導特性 ..... 72
3-3-5 LTG-NdBCO 膜の微細構造観察 ..... 76
3-4 Seed layer の表面形態を制御した LTG-$NdBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製 ..... 78
3-4-1 表面形態の異なる seed layer の作製 ..... 78
3-4-2 Seed layer の表面形態が upper layer に及ぼす影響 ..... 79
3-5 Nd / Ba 置換量の異なる LTG-$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製 ..... 87
3-5-1 超伝導特性に及ぼすターゲット組成比の影響 ..... 87
3-5-2 LTG-NdBCO 膜のピンニングセンター ..... 92
3-6 結言 ..... 95
参考文献 ..... 97

目次

**第 4 章 低温成膜法を用いた $YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製** **100**

4-1 緒言 ..... 100

4-2 LTG 法を用いた $YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製 ..... 101

4-2-1 LTG-YBCO 膜の配向性及び結晶性 ..... 102

4-2-2 LTG-YBCO 膜の超伝導特性 ..... 104

4-2-3 Seed layer のグレインサイズが PC の形成に及ぼす影響 ..... 108

4-2-4 表面エッチングによる磁束ピンニングセンターの評価 ..... 112

4-3 Seed layer に異なる材料を用いた改良型 LTG-$YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製 ... 114

4-3-1 改良型 LTG-YBCO 膜の配向性及び結晶性 ..... 116

4-3-2 改良型 LTG-YBCO 膜の超伝導特性及び
磁束ピンニングセンターの評価 ..... 117

4-3-3 擬ホモエピタキシャル核生成モデル ..... 119

4-4 結言 ..... 121

参考文献 ..... 124

**第 5 章 Vapor-Liquid-Solid 成長法を用いた**
**$BaZrO_3$ ドープ $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製** **126**

5-1 緒言 ..... 126

5-2 Vapor-Liquid-Solid (VLS)法 ..... 128

5-2-1 Vapor-Liquid-Solid 法の原理 ..... 128

5-2-2 Ba-Cu-O liquid layer の状態図 ..... 130

5-2-3 VLS 法を用いた $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製方法 ..... 132

5-3 高臨界電流密度を示す VLS-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製 ..... 133

5-3-1 $BaZrO_3$ 添加した VLS-SmBCO 膜の超伝導特性 ..... 135

5-3-2 表面エッチング及び微細構造観察による
磁束ピンニングセンターの評価 ..... 139

5-3-3 逆格子マッピングによる BZO nanorods の観察 ..... 144

5-4 結言 ..... 151

参考文献 ..... 154

目次

第 6 章　総括　157

謝辞　162

研究業績　164

# 第 1 章
# 序論

## 1-1　緒言

18 世紀初頭、金属の電気抵抗の低温における挙動として、William Thomson は絶対零度では電子さえも動けなくなるため抵抗は無限大となると説いた。それに対し、オランダ ライデン大学の H. Kamerlingh-Onnes は、純粋な金属ではその抵抗がゼロに近づくと考え、1911 年、当時純度をより高くすることができた Hg を用いて 4.19 K において電気抵抗が消失することを発見した[1]。この現象が「超伝導現象」である。その後、Pb、Sn も超伝導を示すことが確認され、1920 年代後半には He の液化技術の普及とともに超伝導体の探索やその物性研究が盛んに行われるようになった。1930 年前後には、Ta、Ti、Nb、Al、V なども超伝導になることが次々に発見された。現在、単体元素の中で最も臨界温度($T_c$)が高い超伝導体は、常圧下においては Nb ($T_c$ = 9.2 K)で、超高圧下においては Li ($T_c$ = 20 K)である[2]。圧力を加えることは物質の原子間距離(格子定数)を変化させる効果があり、隣接原子における電子の波動関数の重なりが変化し、電子間相互作用も大きく変化する。このことから、絶縁体から金属に転移する、磁性が消失して新たに超伝導となる、といったことが生じると考えられている。なお、単体元素の超伝導体は金属に限らず、B、O も含め 51 種存在する。

単体元素以外の超伝導体には金属間化合物、セラミックスなどがあり、単体元素以外で超伝導が発見されたのは 1930 年の NbC が初めてである。また、同じ年には Bi-Pb も超伝導であることが発見された。1953 年には金属間化合物で比較的高い $T_c$ をもつ $Nb_3Sn$ ($T_c$ = 18 K)、1973 年には金属間化合物で最高の $T_c$ をもつ $Nb_3Ge$ ($T_c$ = 23.2 K)が発見された[3]。2001 年には J. Nagamatsu、J. Akimitsu らによって $T_c$ = 39 K を示す $MgB_2$ が発見された[4]。酸化物超伝導体の発見は、1964 年の $SrTiO_3$ ($T_c$ = 0.6 K)が初めてであり、1975 年には同じペロブスカイト構造をもつ $Ba(Pb,Bi)O_3$ ($T_c$ = 13 K)が発見された[5]。最近では、2004 年に E. A. Ekimov らによって B を添加したダイヤモンドが $T_c$ = 2.3 K で超伝導状態を示すことが発見され[6]、2008 年には H. Hosono らによって、$LaO_{1-x}F_xFeAs$ で表される Fe を主成分とするオキシニクタイド化合物が高い $T_c$ = 23 K を示すことが発見された[7]。このオキシニクタイド化合物は高圧化において $T_c$ が向上し、4 GPa において $T_c$ = 43 K まで上昇することが発見されことをきっかけに、数多くの研究グループにより $T_c$ の向上が報告されている[8, 9]。

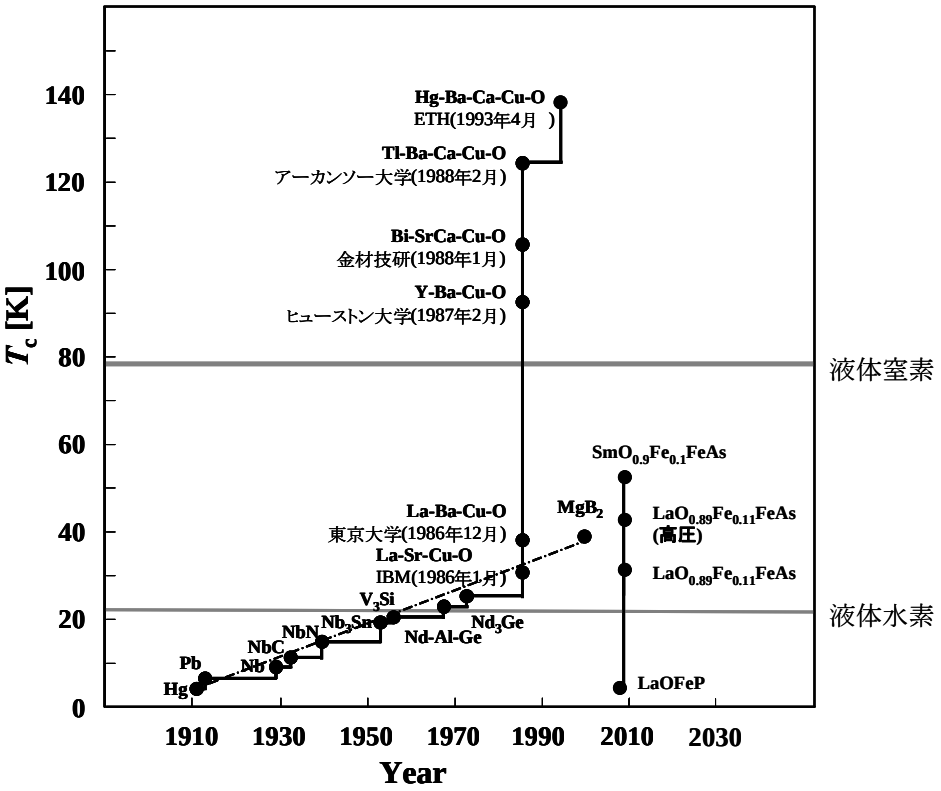



図 1.1　$T_c$ の変遷。

超伝導の発現機構については、1957 年に Bardeen、Cooper 及び、Schrieffer らが提唱した BCS 理論で明らかにされた[10]。しかし、BCS 理論によれば、熱による格子振動と電子による小さな格子振動により、$T_c$ は 30 ~ 40 K が上限であるとする、「BCS の壁」が存在しており、実際に $Nb_3Ge$ が発見された後の十数年間は、この値を越える $T_c$ を示す超伝導体は発見されていなかった。2001 年に発見された $MgB_2$ は当初、金属・合金系超伝導体と同様に、BCS 機構で超伝導が発現すると考えられていたが、$T_c$ が高いために、超伝導が BCS 機構の延長上にあるのか、あるいは、後述する高温超伝導体で考えられている磁気的相互作用を媒介とする機構なのか、それとも全く新しい機構なのかは未解明であり、議論の的となっている。

銅酸化物系超伝導体については、1986 年に J. G. Bednorz と K. A. Müller が、絶縁体である $La_2CuO_4$ の $La^{3+}$ を $Ba^{2+}$ で置換した La-Ba-Cu-O 系銅酸化物において、約 1/4 の置換量で $T_c$ が 30 K を越える超伝導体になることを報告した[11]。その後、東京大学の田中らによってこの再現性が確かめられ、この後一月以内に $Ba^{2+}$ を $Sr^{2+}$ で置換した La-Sr-Cu-O 系銅酸化物で、さらに $T_c$ が 10 K 近く向上することが報告された[12]。そして、翌 1987 年には、C. W. Chu らにより液体 $N_2$ の沸点(77.3

K)を越える $T_c$ = 92 K の Y-Ba-Cu-O 系銅酸化物が発見された[13]。この発見により、安価な液体 $N_2$ を用いた超伝導応用の可能性が示唆され、多くの企業、大学、研究機関が一気に超伝導研究に参入し社会的にも大きな超伝導フィーバーが起こった。また、Yb、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Dy、Tm、Er、La のほとんどの希土類元素で Y サイトを置換可能であり、ほぼ同じ結晶構造を持ち、液体 $N_2$ の沸点よりも高い $T_c$ を示すことが発見された。この Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の発見以降、銅酸化物においてより高い $T_c$ を示す超伝導体の探索が加速され、1988 年に金属材料研究所の H. Maeda らにより、$T_c$ が 100 K を越え応用上有望な物質の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体が発見され[14]、翌 1988 年には R. M. Hazen らにより Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体($T_c$ = 125 K)が発見された[15]。1993 年には A. Schilling らにより現在確認されている超伝導体の中で最も高い $T_c$ = 138 K を示す Hg-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体が発見された[16]。このように $T_c$ が BCS の壁を越す超伝導体は、金属・合金系超伝導体と区別して高温超伝導体と呼ばれる。これまで発見された超伝導体の $T_c$ と発見年を図 1.1 に示す。なお、2008 年に発見されたオキシニクタイド化合物も、層状構造という点では共通した高温超伝導体である。このオキシニクタイド化合物は、通常、超伝導と混在できない磁気的性質をもつ鉄をベースとした物質であるため、新たな超伝導発現のメカニズム解明のため、現在、世界の数多くの研究グループによって研究が行われている。さらに、発見されてからの期間に対する $T_c$ の向上が高温超伝導体と酷似していることから、物質の一部を置換することや、圧力効果による $T_c$ の向上が期待されている。

## 1-2　超伝導の性質

電磁現象として観測されている超伝導の基本的な性質は

- 完全導電性
- Meissner 効果
- 磁束の量子化
- Josephson 効果

の 4 つが挙げられる。本節ではこの基本的性質について述べる。

### 1-2-1　完全導電性

$T_c$ 以下の温度領域における超伝導体は、電気抵抗がゼロである。すなわち、この超伝導体に電流を流しても電圧降下はなく、ジュール熱も発生しない。図 1.2 に超伝導体のリングに流れる永久電流の実験の概略図を示す。電気抵抗の消失によって、超伝導リングに流れた電流($I$)は 1 年経っても流れ続けることが確認されている。さらに、核磁気共鳴(NMR)によって電流が作り出す磁場($B$)を測定することで、この電流の減衰時間は短くでも $10^5$ 年であることが確認されている。しかし、電気抵抗がゼロであっても流せる電流は無限大ではない。超伝導体に流すことのできる電流密度の最大値は臨界電流密度($J_c$)と呼ばれ、$J_c$ よりも大きい電流を流そうとすると超伝導状態は消失し常伝導状態に転移する。$J_c$ は、温度、磁場、超伝導体の結晶性及び配向性、また 1-3-3 で説明する超伝導体の磁束ピンニング機構に依存する。

### 1-2-2　Meissner 効果

超伝導の重要な性質には完全導電性の他に Meissner 効果がある。Meissner 効果は完全反磁性とも呼ばれ、名前のとおり超伝導体の中から磁場を排除する性質である。これは完全導電性に起因した性質と思われがちだが、実際には超伝導体と完全導電体の磁気的性質は異なる。超伝導体は Meissner 効果を示すのに対し、完全導電体は試料内部に存在する磁場を保存しようとする。その性質を簡単に説明すると、電磁誘導の法則から

$$-\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = \mathrm{rot}\ \boldsymbol{E} \qquad \cdots(1.1)$$

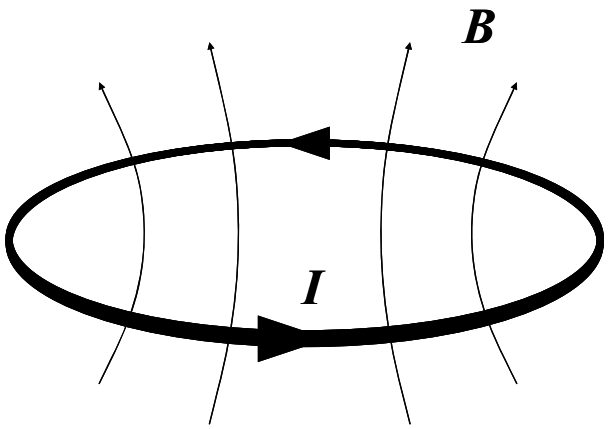



図 1.2　超伝導電流の減衰を確認する実験の概略図。

と書ける。ここで、$\boldsymbol{E}$ は試料内部の電場、$\boldsymbol{B}$ は試料内部の磁束密度である。また、$\boldsymbol{E}$ は、$\rho$を試料の抵抗率とすると、オームの法則より

$$\boldsymbol{E} = \rho\ \boldsymbol{J} \qquad \cdots(1.2)$$

と書ける。(1.1)式と(1.2)式から $\boldsymbol{E}$ を消去すると、

$$\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} = -\rho\ \mathrm{rot}\ \boldsymbol{J} \qquad \cdots(1.3)$$

となる。完全導電体では$\rho = 0$ であるので右辺はゼロとなる。つまり試料内部の磁場は不変であり、保存される。ここで、各々の磁気的性質の概略図を図 1.3 に示す。完全導体は前述の通り、試料内部に磁場が侵入した状態で完全導体に転移させ外部磁場を除去すると、試料内部の磁場が保存される(図 1.3 (a1))。また、試料内部に磁場が侵入してない状態で完全導体に転移させ外部磁場を印加すると、磁場は試料内部に侵入できない(図 1.3 (b1))。これに対して、超伝導体はいかなる状況下においても試料内部に磁場が侵入することはない(図 1.3 (a2), (b2))。

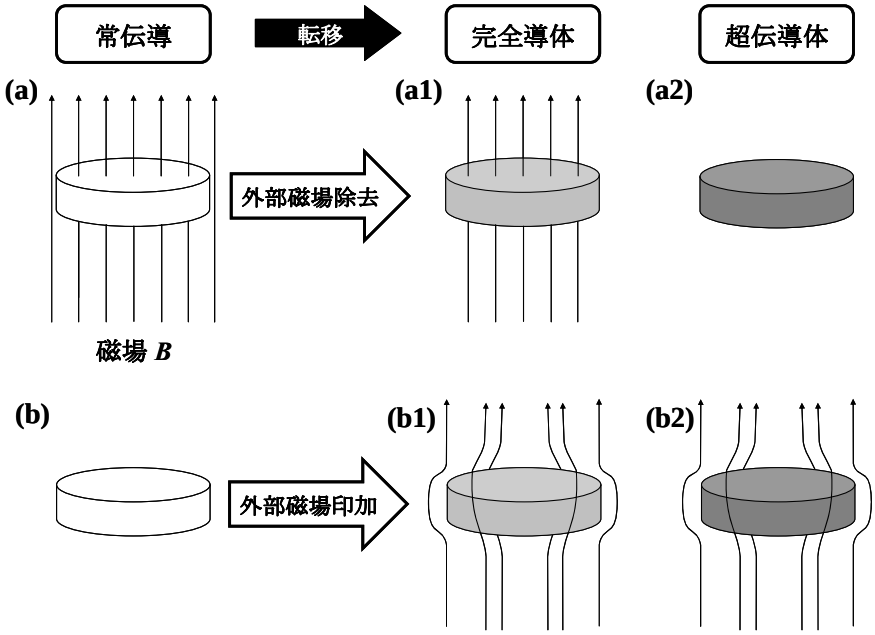



図 1.3　完全導体と超伝導体の転移による磁気的性質の概略図。
(a) 外部磁場除去に対する内部磁場。 (a1) 完全導体は内部磁場を保存し、(a2) 超伝導体は内部磁場を排除。
(b) 外部磁場印加に対する内部磁場。 (b1) 完全導体も (b2) 超伝導体も内部への磁場の侵入はない。

### 1-2-3　磁束の量子化

磁束の量子化を説明するにあたって、まず、第 I 種、第 II 種超伝導体を説明する。超伝導体は磁気的性質によって第 I 種超伝導体、第 II 種超伝導体に分類される。これらの超伝導体の外部磁場($H_{ex}$)の増加に対する状態図と磁化 $M$ を図 1.4 に示す。第 I 種超伝導体は、臨界磁場($H_c$)よりも大きい磁場が印加されると Meissner 状態ではなくなる。つまり超伝導状態が消失する(図 1.4 (a))。この第 I 種超伝導体には純金属などが含まれる。これに対し、第 II 種超伝導体には下部臨界磁場($H_{c1}$)と上部臨界磁場($H_{c2}$)が存在し、$H_{c1}$ までは第 I 種超伝導体と同様に

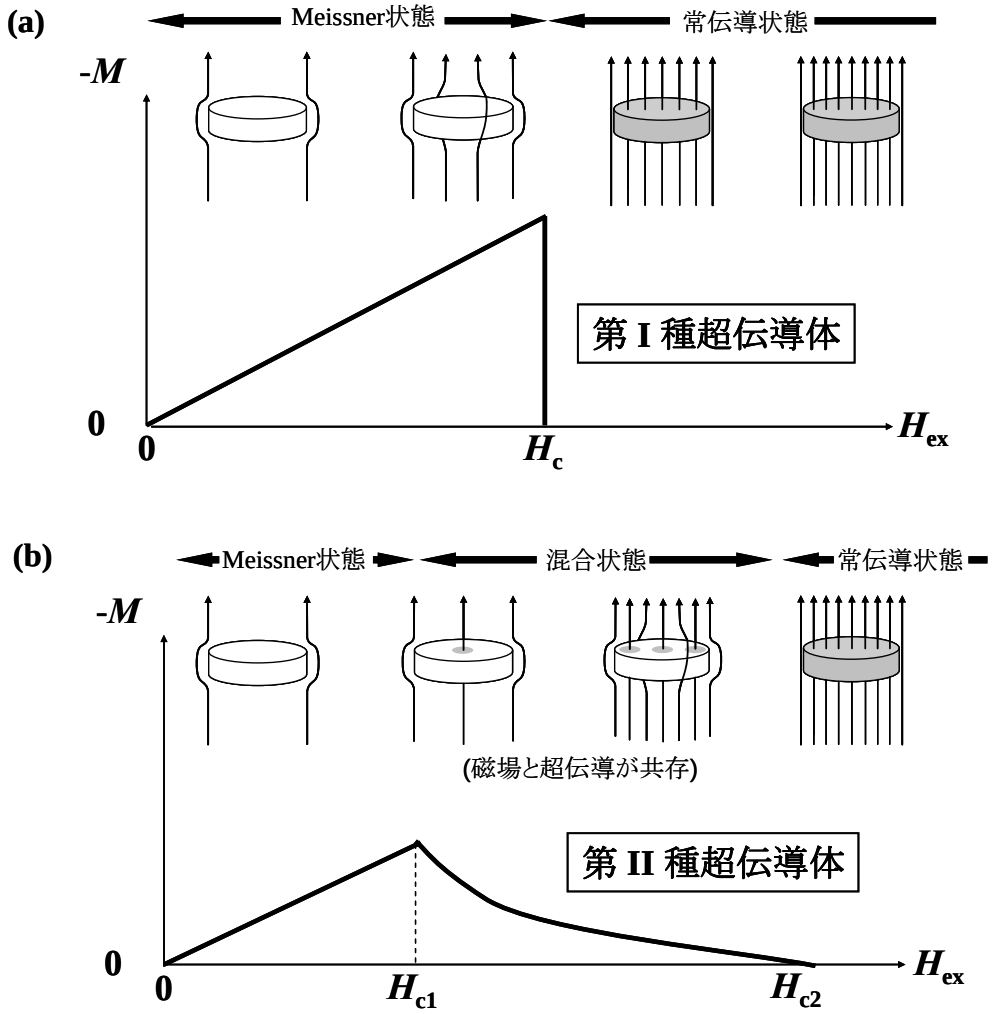



図 1.4　(a) 第 I 種超伝導体、(b) 第 II 種超伝導体における外部磁場($H_{ex}$)の増加に対する状態図と磁化 $M$。

Meissner 状態を保つが、$H_{c1}$ よりも大きい磁場が印加されると、量子化された磁束線の侵入を部分的に許し混合状態になる。そして、$H_{c2}$ よりも大きい磁場が印加されると超伝導状態が消失する(図 1.4 (b))。この量子化された磁束は磁束量子と呼ばれ、

$$\Phi = \mathrm{n}\Phi_0 = \mathrm{n}\left(\frac{hc}{2e}\right)\left(\mathrm{n} = 0,1,2,\right) \qquad \cdots(1.4)$$

で表される離散的な値しかとりえない。ここで、$h$ はプランク定数、$c$ は光の速度、$e$ は電気素量で、$\Phi_0$ は単位磁束である。

**1-2-4**　Josephson 効果

1962 年にケンブリッヂ大学の D. B. Josephson がトンネル効果を利用した Josephson 効果を提唱した。Josephson 効果とは 2 つの超伝導体の間に厚さ数 nm の薄い絶縁体を挟むと、この絶縁体を通して超伝導電流が流れる現象で、超伝導電子の波動性によって生じる。また、この効果は前述の 2 つの超伝導体が極薄い絶縁体を挟んでいる接合(SIS)と、SIS における絶縁体を常伝導金属に置き換えた接合(SNS)、異なる超伝導体に置き換えた接合(SS’S)で見られ、これらは Josephson 接合と呼ばれる。図 1.5 に SIS の概略図と Josephson 接合の *I-V* 特性を示す。

図 1.5 (a)に示すように、SIS の Josephson 接合において絶縁層の厚みが 5 nm 以上の場合、電圧がある閾値 $V_g = 2\Delta / e$ まではほとんど電流が流れない。これは超伝導電子を準粒子に励起するためのエネルギーギャップ $2\Delta$ 分のエネルギーが必要であることを示す。そして、電圧が $V_g$ に達すると、励起された準粒子はトンネル電流を生じる。また、図 1.5 (b)に示すように、絶縁層が 2 nm 程度では電圧ゼロで前述の超伝導電流が付け加わる。このときの流れる電流($J$)は Josephson 電流と呼ばれ、接合に面している 2 つの超伝導体の波動関数の位相を $\Phi_1$、$\Phi_2$ とすると、

$$J = J_0 \sin\left(\Phi_1 - \Phi_2\right) \qquad \cdots(1.5)$$

と表される。ここで $J_0$ は対電流密度と呼ばれる。

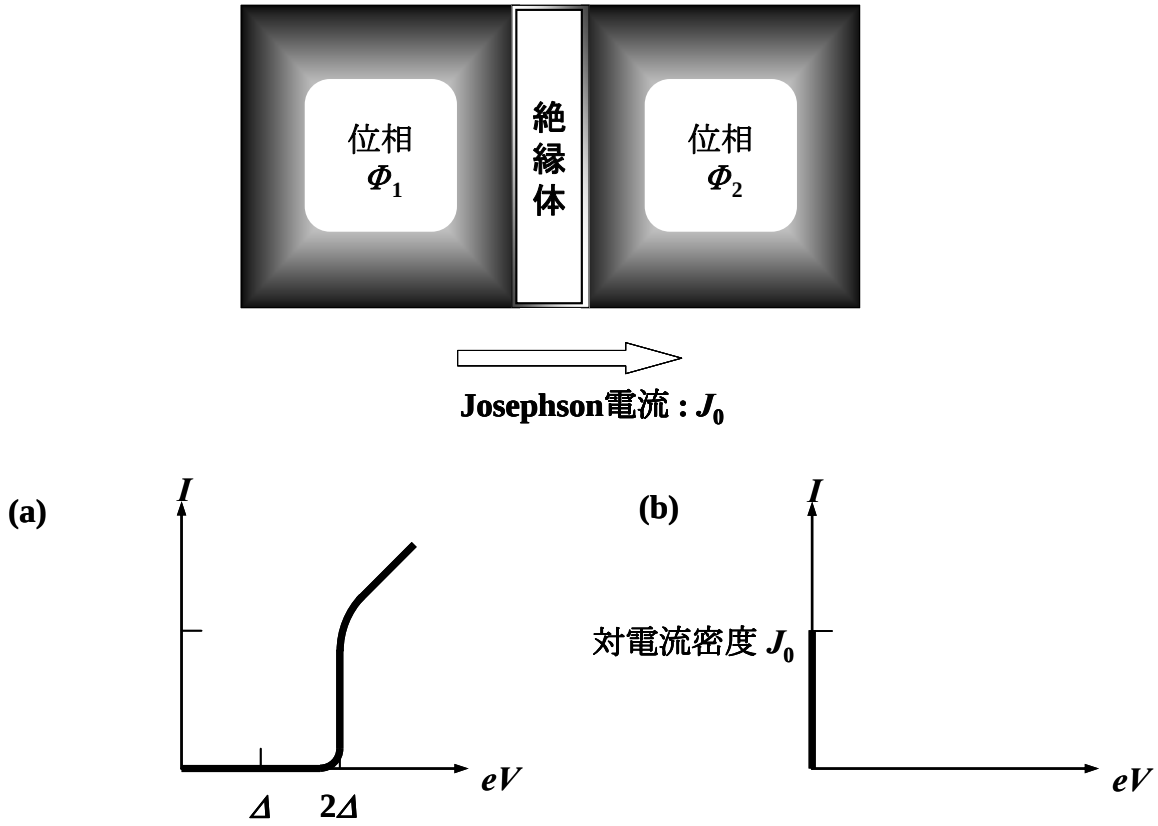



図 1.5　SIS の概略図及び、(a) 絶縁層が 5 nm 以上、(b) 絶縁層が 2 nm 程度の Josephson 接合の *I-V* 曲線。

## 1-3　$REBa_2Cu_3O_y$ 銅酸化物高温超伝導体の物性

$REBa_2Cu_3O_y$ (REBCO; RE = Rare Earth = Y, Ln) 銅酸化物高温超伝導体について、以下の物性について述べる。

- $REBa_2Cu_3O_y$ の基本構造
- $REBa_2Cu_3O_y$ の超伝導特性
- $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の磁束ピンニング機構
- ピンニングセンターの種類と特徴

### 1-3-1　$REBa_2Cu_3O_y$ の基本構造

図 1.6 に REBCO の結晶構造を示す。この結晶構造は酸素欠損型層状ペロブスカイト構造と呼ばれ、*c* 軸方向に立方ペロブスカイト構造が 3 個重なった周期構造を持ち、RE と Ba が･･･-Ba-RE-Ba-Ba-RE-Ba-･･･の順に規則的に配列している。また、Cu を取り囲む八面体の O のうち RE を含む(002)面上の O がすべて欠落している。特徴的な構造として、RE を挟むように存在する $CuO_2$ 面と、Ba と Ba に挟まれた CuO 鎖がある。この CuO 鎖の O は *b* 軸上の (0,1/2,0) 位置のみを占有し、この O が出入りすることで $CuO_2$ 面のキャリア量が増減する。REBCO の場合、CuO 鎖に O が存在する場合に $REBa_2Cu_3O_7$ (図 1.6 (a))、O が存在しない場合に $REBa_2Cu_3O_6$ (図 1.6 (b))という化学式で表される結晶構造をとる。また、CuO 鎖の O の偏在に伴い、結晶構造は *a* 軸よりも *b* 軸のほうがわずかに長い斜方晶となる。図 1.7 に $YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO)超伝導体の酸素量 *y* に対する格子定数の変化を示す[17]。これより、*c* 軸長は *y* が増加するとともに減少し、*a* と *b* 軸長はある点から異なる値($a < b$)を取り、正方晶から斜方晶に構造相転移することがわかる。

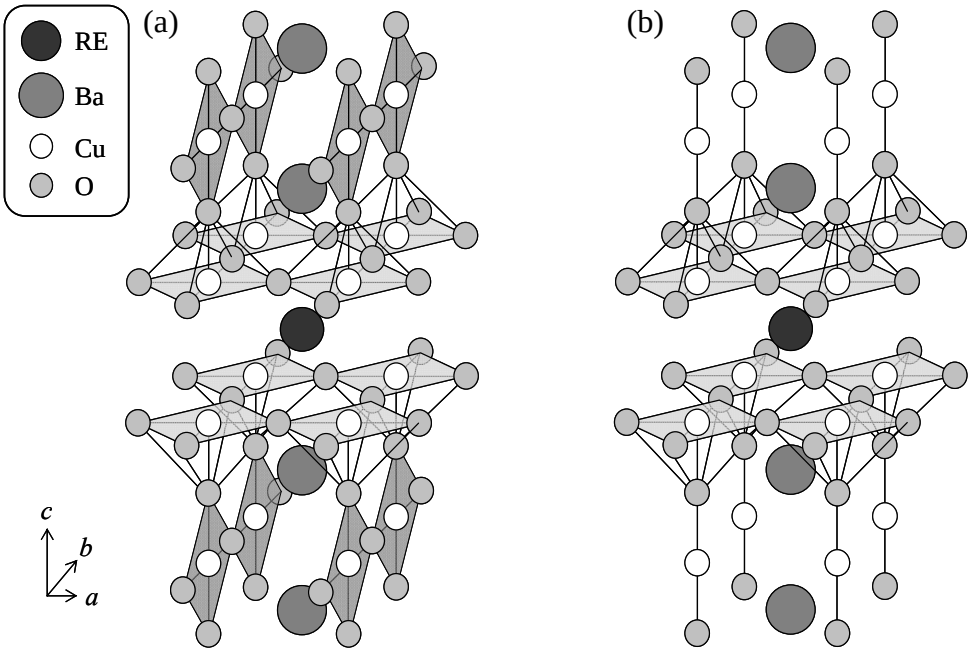



図 1.6　$REBa_2Cu_3O_y$ の(a) $y = 7$、(b) $y = 6$ における結晶構造。

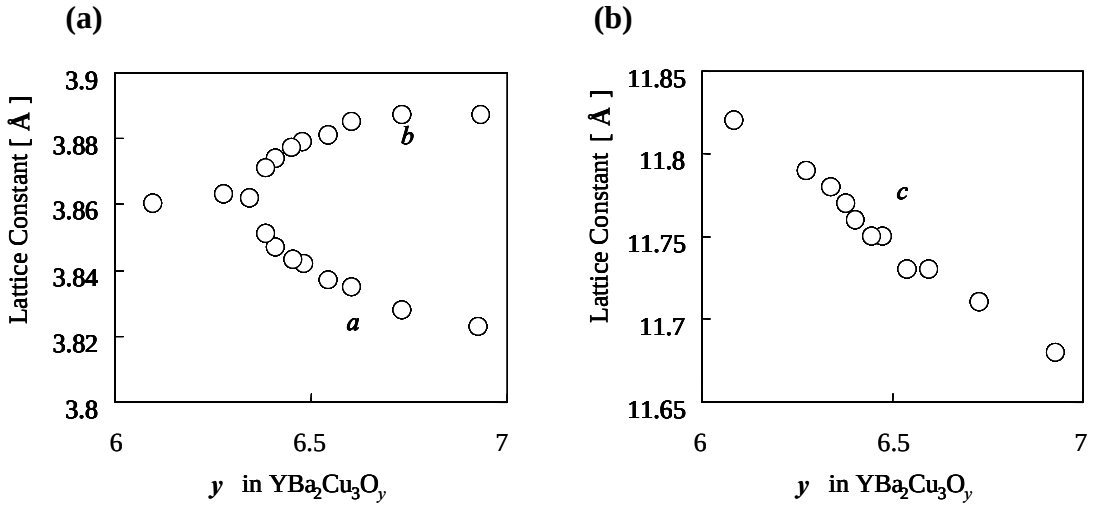



図 1.7　$YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO) 超伝導体の酸素量 $y$ に対する (a) $a$、$b$ 軸の格子定数、(b) $c$ 軸の格子定数の変化[17]。

### 1-3-2　$REBa_2Cu_3O_y$ の超伝導特性

酸素量 $y$ は格子定数の他に超伝導特性にも変化をもたらす。図 1.8 に H. Yakabe らによって報告された、YBCO のキャリア濃度と $T_c$ の関係を示す[18]。REBCO の $T_c$ は $CuO_2$ 面のキャリア濃度に依存し、このキャリア濃度は REBCO にドープされた酸素量 $y$ によって決まる。$T_c$ が最高値となる状態は最適ドープ状態と呼ばれ、最適ドープより少ない場合はアンダードープ状態、多い場合はオーバードープ状態と呼ばれる。図 1.9 に YBCO における酸素量 $y$ に対する $T_c$ の変化を

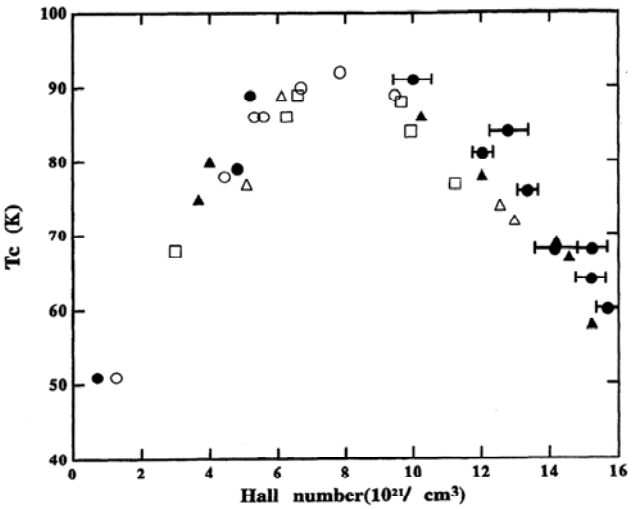



図 1.8　YBCO 超伝導体のキャリア濃度と $T_c$ の関係[18]

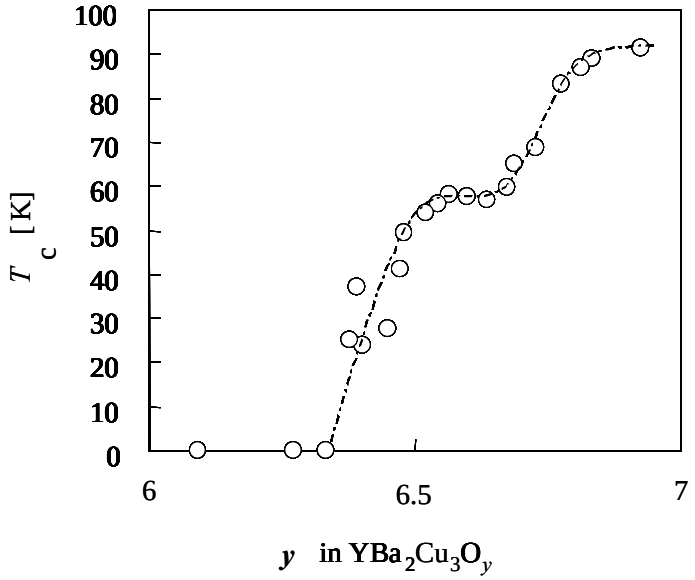



図 1.9　YBCO 超伝導体の酸素量 $y$ に対する $T_c$ の変化[19]。

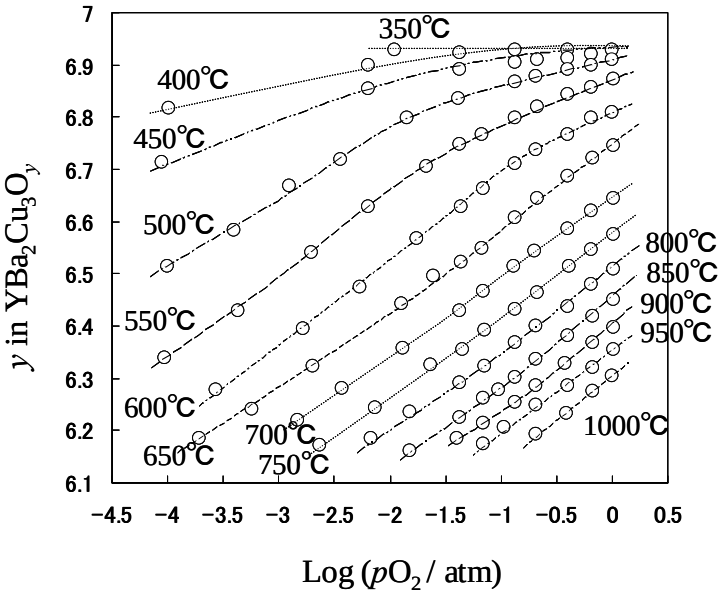



図 1.10　YBCO 超伝導体の温度、酸素分圧に対する平衡酸素量[20]。

示す[19]。これは、図 1.8 におけるアンダードープから最適ドープ状態の範囲における変化を示しており、$y$ の減少とともにアンダードープ状態となり $T_c$ が低下することがわかる。また、YBCO における温度及び酸素分圧に対する平衡酸素量の関係を図 1.10 に示す[20]。高温、低酸素圧雰囲気下ほど平衡酸素量が少ないことがわかる。このような格子定数及び $T_c$ の変化は他の REBCO においても同様の傾向を示す。RE サイトは Y の他にも様々な希土類元素で置換することがで

き、すべてにおいて 90 K 級の超伝導特性を示す。これらの元素はイオン半径が異なり、La が一番大きく、Nd、Sm と小さくなり、Lu で最小となる。図 1.11 に $RE^{3+}$イオン半径に対する $T_c$ と $c$ 軸長の関係を示す[21, 22]。図より、$RE^{3+}$イオン半径が大きくなるに従って、$c$ 軸長、$T_c$ ともに増加していることがわかる。また、$a$、$b$ 軸長も増加することが知られている。

Gd 以上の半径を持つ REBCO では $RE^{3+}$と $Ba^{2+}$のイオン半径が近いことから、$RE^{3+}$が Ba サイトへ置換することが報告されている。図 1.12 に $RE^{3+}$のイオン半径と Ba サイトへの固溶限界の関係を示す[23]。この図から、$RE^{3+}$のイオン半径が $Ba^{2+}$のイオン半径に近づくほど固溶限界が大きくなる、つまり RE / Ba 置換が起

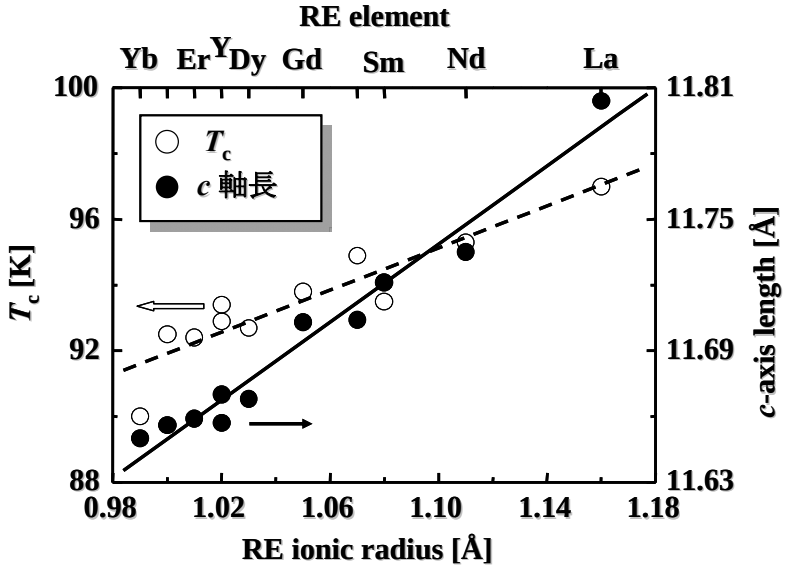



図 1.11　$RE^{3+}$イオン半径に対する REBCO 超伝導体の $T_c$ 及び $c$ 軸長の変化[21, 22]。

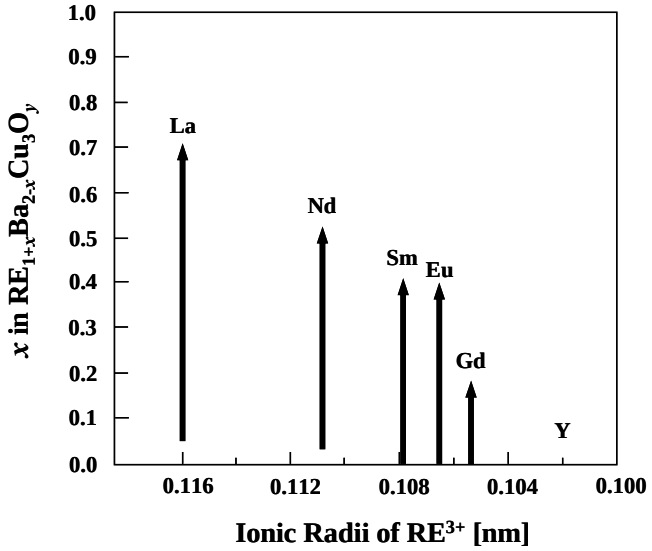



図 1.12 REBCO 超伝導体における RE のイオン半径と固溶限界の関係[23]。

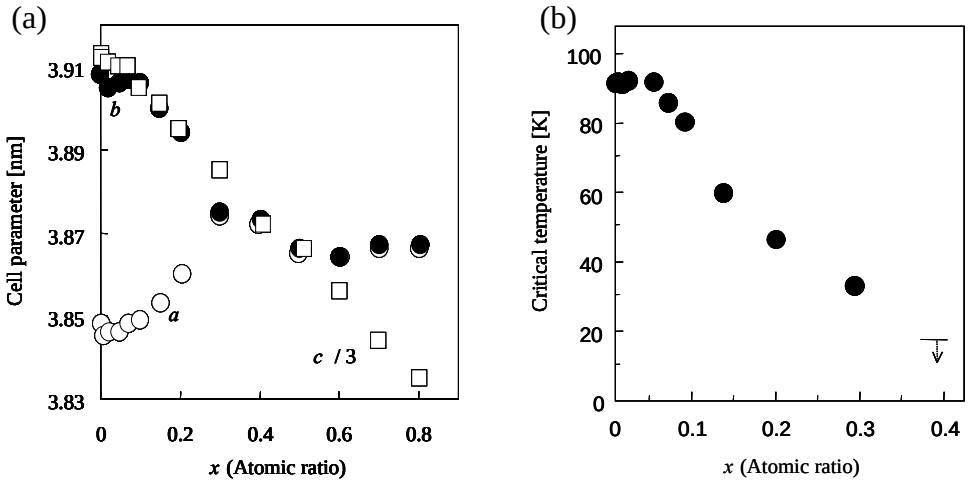



図 1.13 $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ の RE / Ba 置換量 $x$ に対する (a) 格子定数及び、(b) $T_c$ の変化[24]。

こりやすいということがわかる。この RE / Ba 置換は REBCO に様々な物性の変化をもたらす。図 1.13 に $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (SmBCO)の Sm / Ba 置換量 $x$ に対する格子定数及び $T_c$ の変化を示す[24]。置換量 $x$ が増加するとともに $c$ 軸長は短くなり、$a$、$b$ 軸長は $x = 0.3$ 付近で同じ値となることから、斜方晶から正方晶へと転移していることがわかる。また $T_c$ は置換量 $x$ の増加とともに劣化していることがわかる。RE / Ba 置換を生じる REBCO の溶融バルクでは、磁場中において図 1.14 のような $J_c$ のピーク効果を示すことが報告されている[25]。これは、REBCO 中に平均サイズ 20 ~ 50 nm で微細に分散した RE / Ba 固溶領域が外部磁場を印加することにより常伝導へと転移し、磁場誘起型の PC (ピンニングセンター)として働くためであると考えられている[26, 27]。

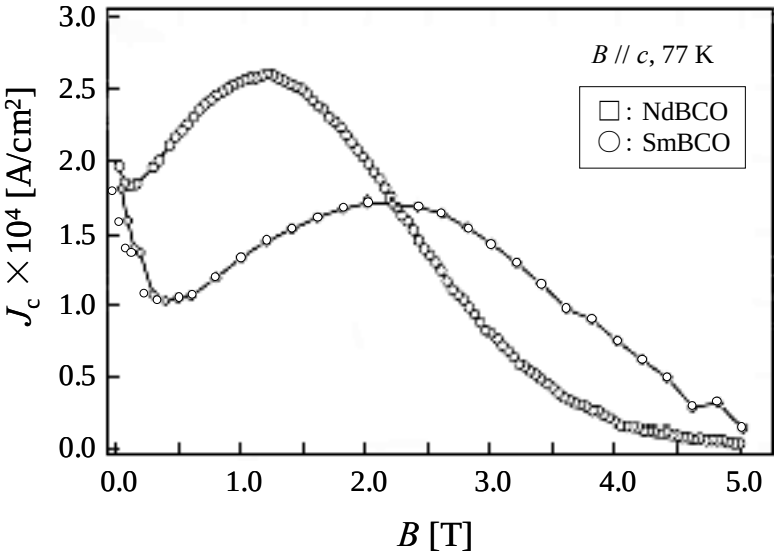



図 1.14 REBCO (RE = Nd, Sm)単結晶における $J_c$ の磁場依存性[25]。

### 1-3-3　$REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の磁束ピンニング機構

図 1.15 (a)に混合状態にある第 II 種超伝導体の模式図を示す。REBCO は第 II 種超伝導体であり、量子化された磁場(磁束量子)が超伝導体内に侵入し部分的に超伝導が壊れた混合状態を保つ(1-2-3 項)。磁束量子の周りには磁束の局在を維持するために遮蔽電流が流れ、渦糸(vortex)を形成する。渦糸の半径はコヒーレンス長($\xi$)によって与えられ(図 1.15 (b))、その渦を中心として磁場侵入長($\lambda$)に渡って磁場が侵入している(図 1.15 (c))。ここで、半径 $\xi$ の内部は常伝導へ転移している。この$\lambda$及び$\xi$は超伝導材料によって異なり、

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \qquad \cdots(1.6)$$

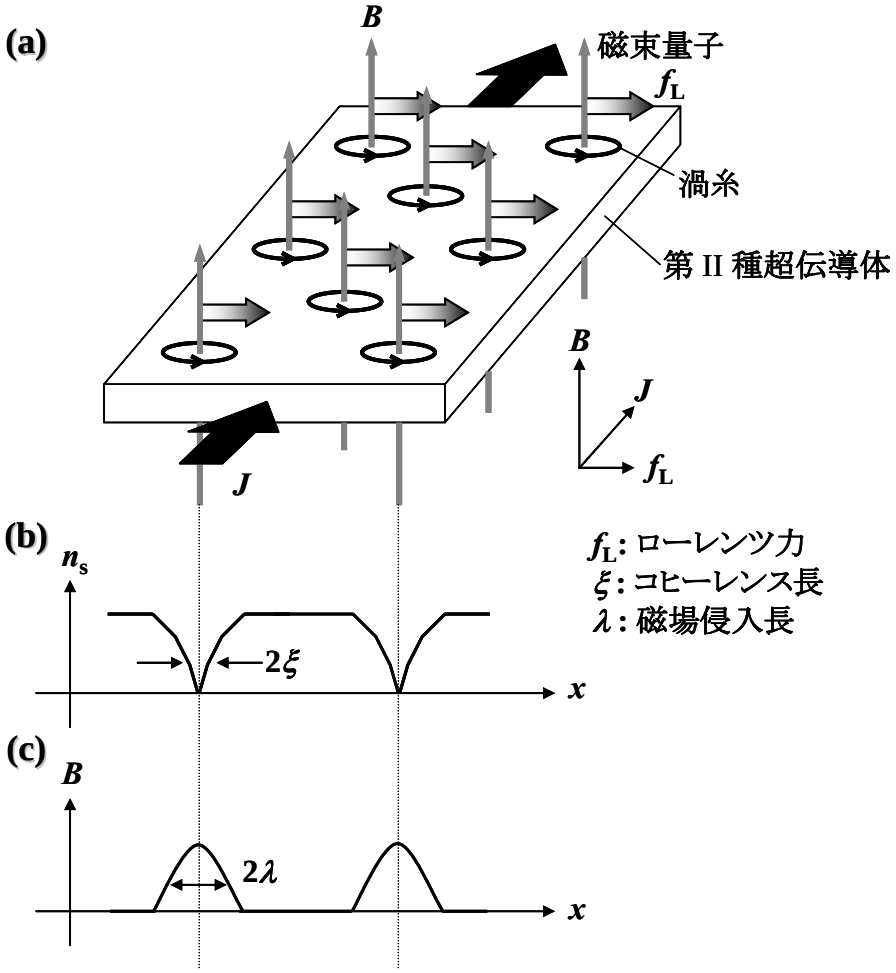



図 1.15 混合状態にある第 II 種超伝導体。(a) 磁束線格子の概略図、(b) Cooper 対密度 $n_s$ の位置による変化、(c) 磁束密度 $B$ の位置による変化。

で表される GL パラメータが $1/\sqrt{2}$ よりも大きい場合は第 II 種超伝導体、逆に小さい場合は第 I 種超伝導体に分類される。

REBCO の場合、vortex は主に $CuO_2$ 面内に存在し、$CuO_2$ 面間の vortex の結合力の大きさによって磁束量子の形状が異なる。結合力が強い場合磁束量子は直線状になり、結合力が弱い場合ゴムひものように柔軟になる性質を持つ。このような混合状態にあるときに、超伝導体に電流 $\boldsymbol{J}$ を流した場合、磁束量子には(1.6)式のような Lorentz 力が働く。それに伴って磁束量子が速度 $\boldsymbol{v}$ で運動すると、電磁誘導の法則により(1.7)式に表される電場が発生し抵抗を生じる。

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{L}} = \boldsymbol{J} \times \boldsymbol{B} \qquad \cdots(1.7)$$

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{v} \qquad \cdots(1.8)$$

この電場の発生は、完全導電性ではなくなることを意味するため、磁束量子を運動させないようピン止めする必要がある。

REBCO における磁束量子系の相図を考える。図 1.16 (a)に理想的な第 II 種超伝導体における磁気相図を示す。1-2-3 項で説明したように、第 II 種超伝導体では $H_{c1}$ よりも強い磁場が印加されると、低磁場の Meissner 状態から、磁束量子が侵入した混合状態へ移り変わる。磁束量子の芯では超伝導オーダーパラメー

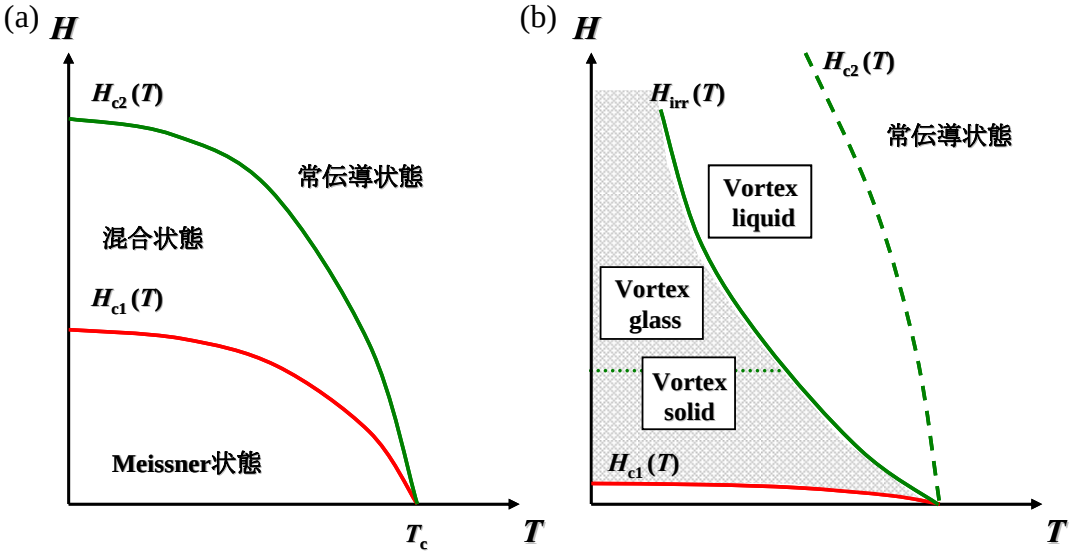



図 1.16 $c$ 軸方向に平行に磁場を印加した超伝導体における磁束状態の模式的な磁気相関。(a) 理想的な第 II 種超伝導体、(b) 高温超伝導体。

タがゼロになっており、$\xi$程度で超伝導状態と同じ値に回復する。また、磁束量子の周りには超伝導電流が$\lambda$程度の半径の中を流れている。このため、磁束量子間には斥力が生じ、磁束量子に他の相互作用が働かない理想的な場合において、磁束量子は三角格子(Abrikosov 格子)を形成する。磁場を強くすると磁束量子の密度が増加し格子間隔が縮まるが、$H_{c2}$以上で混合状態は常伝導状態へ 2 次相転移する。しかし、このような古典的な磁束量子の振る舞いは高温超伝導体では成り立たない。

高温超伝導体において磁場を $c$ 軸方向に平行に印加した場合の磁気相図を図 1.16 (b)に示す。高温超伝導体は$\xi_{ab}$ ~ 10 – 30 Å、$\lambda_c$ ~ 1000 – 2000 Å であるため、GL パラメータ$\kappa = \lambda/\xi$ ~ 100 程度の典型的な第 II 種超伝導体である。また、超伝導性を担う $CuO_2$ 面と電荷を供給するブロック層が $c$ 軸方向に交互に積層した 2 次元的な結晶構造を持つため、超伝導オーダーパラメータは異方性を示す。超伝導材料の異方性パラメータ$\gamma$は有効質量を用いて

$$\gamma = \left(\frac{m_c}{m_{ab}}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \qquad \cdots(1.9)$$

と表され、その大きさは物質の種類やキャリア濃度に依存する。この$\gamma$は最適ドープの YBCO で$\gamma$~ 7、$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ で$\gamma$~ 150 である。このように、$\xi$が格子定数程度に短いこと、異方性が大きいこと、優れた $T_c$ に起因して熱揺らぎ(磁束クリープ)の影響を受けやすいことから[28]、高温超伝導体のピンニング力は高温、高磁場において非常に弱く、少し電流を流しただけでも抵抗が発生し $J_c = 0$ となる。この状態を vortex liquid と呼ぶ。そして vortex liquid 状態において、磁場を下げていくと、$J_c > 0$ となる磁場領域が現れる。この境界の磁場を不可逆磁場($H_{irr}$)と呼び、この $H_{irr}$ よりも小さい磁場が高温超伝導体の実用磁場となる。ここで、各温度に対する不可逆磁場を連ねた曲線を不可逆磁場曲線と呼ぶ。

vortex liquid 状態に対して、磁束クリープの影響を受けず磁束量子が固まっている状態を vortex solid と呼ぶ(図 1.16 (b)の色つきの領域)。ピン止め効果のない高温超伝導体の場合、この vortex solid における低磁場側では、直線状の磁束量子が相互作用によって Abrikosov 格子を組む。また PC を持つ高温超伝導体の場合には Abrikosov 格子を組まないが、PC によって直線状の磁束量子がピン止めされており、ともに $J_c > 0$ である。

vortex solid 状態において磁場を上げていくと、$CuO_2$ 面間の vortex の結合力が弱まり、vortex の秩序が乱れ磁束量子が直線状ではなくゴムひも状になる vortex glass 状態となる。この状態では磁束量子は固定されているので、$J_c > 0$ である。

この vortex glass 状態においても、温度を上昇させていくと、ある温度で熱揺らぎの影響により vortex glass の融解が起こり、vortex liquid 状態へと転移する。以上、磁気相関の一例について説明した。このように、高温超伝導体の混合状態における磁束量子系の相図は、温度、磁場に大きく左右される。また、薄膜においては単結晶と違って結晶欠陥などの多くの PC が含まれるため、磁気相図も変化すると考えられる。これらを理解し、有効なピンニングセンターを検討する必要がある。

### **1-3-4**　ピンニングセンターの種類と特徴

図 1.17 に磁束をトラップするためのピンニングセンター(PC)の模式図を示す。磁場中での超伝導特性を向上させるためには PC の導入が必要であり、その形状から 0 次元、1 次元、2 次元、3 次元に分類される。

0 次元 PC とは、原子サイズの点状の PC で、原子が抜けた空孔、格子間にある原子及び不純物原子などの点欠陥が属する。高温において、この点欠陥はコヒーレンス長に比べ小さいため PC としては有効でないが、熱揺らぎの影響を受けにくく、かつコヒーレンス長が短くなる低温では有効な PC である。

1 次元 PC とは、線状の PC で、転位[29]や、イオン照射などによる柱状の結晶欠陥[30]などが属する。イオン照射による柱状欠陥のサイズは磁束量子とほぼ同じであるが、残留放射能や高コストのため、実用化には不向きである。

2 次元 PC とは、面状の PC で、結晶粒界[31]や双晶境界[32, 33]などが属し、PC の表面積が大きいほどピン止め力は大きい。実用化されている $Nb_3Sn$ 金属系超伝導線材における PC は結晶粒界である。

3 次元 PC とは、十分な大きさを持った常伝導析出物や弱超伝導部分などが属する。一般にこのような析出物などと超伝導部分の界面が PC として働くため、

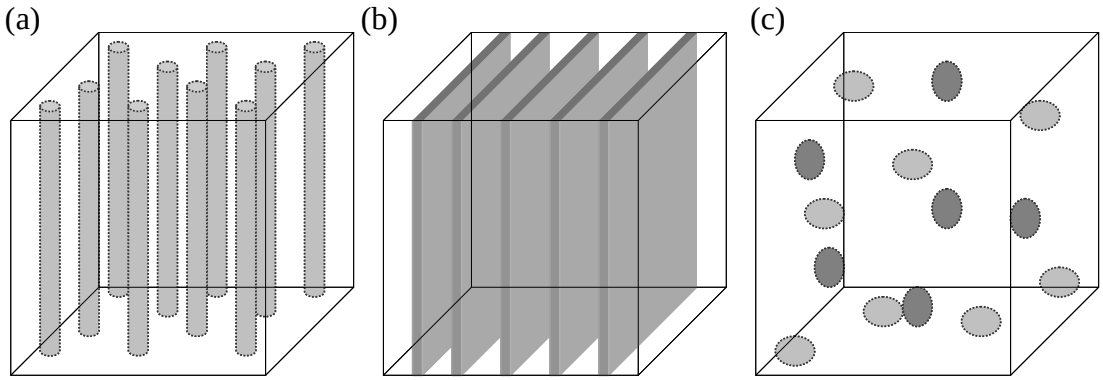



図 1.17 超伝導体内における(a) 1 次元、(b) 2 次元、(c) 3 次元 PC の模式図。

このような 3 次元 PC を超伝導体内に微細に分散させることで磁場中超伝導特性が向上する。また、2 次元 PC と比べ形状が等方的であることからピンニング力が等方的に働き、磁場の印加される角度によるピンニング力の劣化が少ないことが期待される。このことから、コイル応用などに対しては 3 次元 PC の導入が最適であると考えられるが、PC の体積が大きすぎると、超伝導体の体積率が低下し、全体としての超伝導特性を劣化させてしまうなどの課題点もある。

## 1-4　$REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の線材応用化

現在、NbTi や $Nb_3Sn$ といった線材が実用化されていが、これらの材料を超伝導体として用いるためには、冷却媒体として液体 He を使用しなければならず、コスト高や安全性の問題が懸念される。一方、REBCO 高温超伝導線材は $T_c$ が高いことから、液体 $N_2$ 温度で機器を使用することができる。また、強力な磁場下でも大電流を流すことが可能な線材として期待されている。

実際に REBCO を応用する際は、高い $T_c$ とともに高い $J_c$ が必要である。REBCO は、その結晶構造から $CuO_2$ 面に電流が流れやすいという電気的異方性があり、*c* 軸方向の $J_c$ よりも *ab* 面方向の $J_c$ の方が大きい。さらに、*ab* 面内においても *a*(もしくは *b*)軸が傾いて結合した傾角粒界により $J_c$ が劣化するため[34, 35]、線材応用の際には *c* 軸方向が基板に対して垂直になるだけでなく、*ab* 面内の結晶軸も揃える必要がある。このような結晶性を制御するために、REBCO をバルクではなく薄膜化させることが重要であり、多くの手法が検討されている。

超伝導の特性を生かして応用されている機器や分野について表 1.1 に示す[36]。このように超伝導技術は様々な分野で応用されている。中でも REBCO は、電力分野における、電力送電ケーブルや超伝導磁気エネルギー貯蔵装置 (Superconducting Magnet Energy Storage: SMES)などの応用に向けた研究開発が行われている。

表 1.1　超伝導の応用例[36]。

| 超伝導特性 | 応用 | | |
|---|---|---|---|
| | 機能 | 機器 | 分野 |
| 1.　完全導電性 | | | |
| 1.1 直流抵抗 ＝0 | 直流送電 | 電力送電ケーブル | 電　　力 |
| 1.2 磁場中の臨界電流 | 直流マグネット | 同期発電機・単極発電機 | 電　　力 |
| | | 核融合炉・MHD 発電 | |
| | | 電力貯蔵(SMES) | |
| | | 電動機(モータ) | 産業動力 |
| | | 磁気浮上列車 | 運　　輸 |
| | | 船舶電気・電磁推進 | |
| | | 磁気選鉱・汚水処理 | 資源・環境 |
| | | MRI・がん照射装置 | 医　　療 |
| | | NMR 分析器・電子顕微鏡 | 分　　析 |
| | | サイクロトロン | |
| | | 高エネルギー粒子解析研究用マグネット | 科学研究 |
| | | SOR(電子蓄積リング) | 電子デバイス |
| | | 磁気攪拌器・対流防止器 | 素材産業 |
| | | 強磁界化学反応 | 化学工業 |
| | | 高速磁気駆動 | 宇　　宙 |
| 1.3 磁界または温度による超-常伝導転位 | スイッチング | 限流器／磁束ポンプ | 電力／電源 |
| | | 赤外線検出器・液面計 | 計　　測 |
| 2.　低交流損失 | | | |
| 2.1 低周波 | 交流マグネット | 加速器用マグネット | 科学研究 |
| | | 核融合変成器コイル | エネルギー |
| 2.2 商用周波 | 交流送電 | 電力送電ケーブル | 電　　力 |
| | 交流マグネット | 同期機電機子・変成器 | 電　　力 |
| 2.3 高周波 | マイクロ波空洞 | 線形粒子加速器 | 科学研究 |
| 3.　Meissner 効果 | 磁束反発 | 磁気シールド | 機器一般 |
| | | 磁気受け軸 | 低温機器 |
| 4.　低熱伝導度 | 熱スイッチ | 低温生成器 | 低温機器 |
| 5.　Josephson 効果 | パワーエレクトロニクス | | |

### 1-4-1　薄膜化技術の特徴

薄膜は、単に材料を薄くしただけではなく、薄膜にすることによって結晶の方向を制御することができ、その結果、電気特性などを向上させることができる。このことから、薄膜作製は 19 世紀以来の古い技術ではあるが、現在でもエレクトロニクス分野を始めとして、様々な分野に利用されている。

薄膜作製がバルク作製と異なるのは、一般的に高真空下で行われることである。高真空中で蒸着させることにより、蒸発した原子または分子が基板まで到達できるようにし、基板上に形成された薄膜が膜表面に入射する残留気体と反応して膜内部に不純物が混入するのを抑えられる。また、高温の蒸発源表面での残留気体との反応も防ぐことができる。

### 1-4-2　薄膜の成長様式

薄膜化技術を利用して、基板上に REBCO をエピタキシャル成長させる手法がとられている。エピタキシャル成長とは、ある物質が基板となる母結晶と特定の方位関係を持って成長することを指し、大きく分けて 3 つの成長モードに分類される。図 1.18 にエピタキシャル成長の成長様式の模式図を示し、それぞれについて説明する。

(a)　Frank-van der Merwe (F-M)モード

薄膜が 1 原子層もしくは 1 分子層ずつ規則正しく層状成長する成長様式である。これは、ホモエピタキシャル成長における典型的な成長様式である。

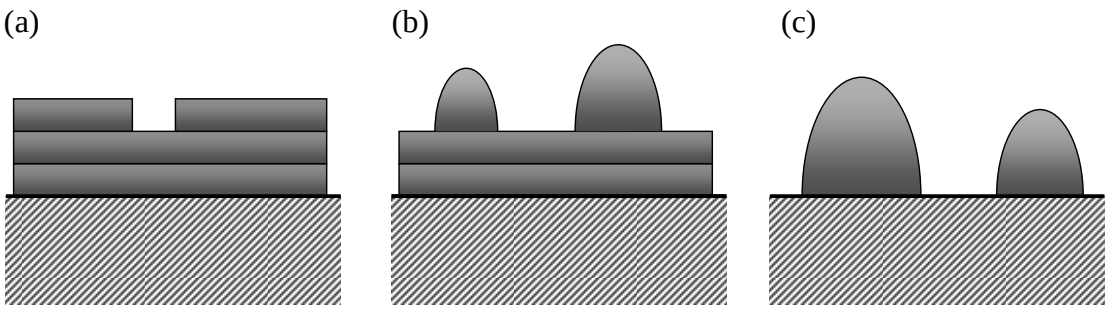



図 1.18 エピタキシャル成長の各成長様式。(a) Frank-van der Merwe (F-M)モード、(b) Stranski-Krastanov (S-K)モード、(c) Volmer-Weber (V-W)モード。

(b)　Stranski-Krastanov (S-K)モード

初期は層状に成長するが、ある臨界膜厚以上で三次元島状成長する成長様式である。

(c)　Volmer-Weber (V-W)モード

初期より、基板表面に三次元島状成長する成長様式である。これは、基板表面の表面エネルギーよりも凝集した三次元島の表面エネルギーが小さい場合に生じる。

上記の 3 つの成長モードを決定する要因としては、濡れ性、過飽和度、基板と物質間の格子ミスフィットなどがある。格子ミスフィットとは、基板と膜を構成する物質の格子定数の差から

$$m = \frac{2|b-a|}{a+b} \qquad \cdots(1.10)$$

と定義される。ここで、$a$ は基板の格子定数、$b$ は膜を構成する物質の格子定数である。格子ミスフィットが大きいほど弾性歪エネルギーが大きくなり、基板と膜との界面エネルギーが高くなるため、より V-W モードで成長しやすくなる。

### 1-4-3　$REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導線材の作製プロセス

図 1.19 にテープ状 REBCO 超伝導線材の概略図を示す。Ni-Alloy、ハステロイ等の金属テープ(~100 μm)上に、MgO、$CeO_2$、イットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia: YSZ) 等の中間層(~3 μm)を介して REBCO を積層させ、最後

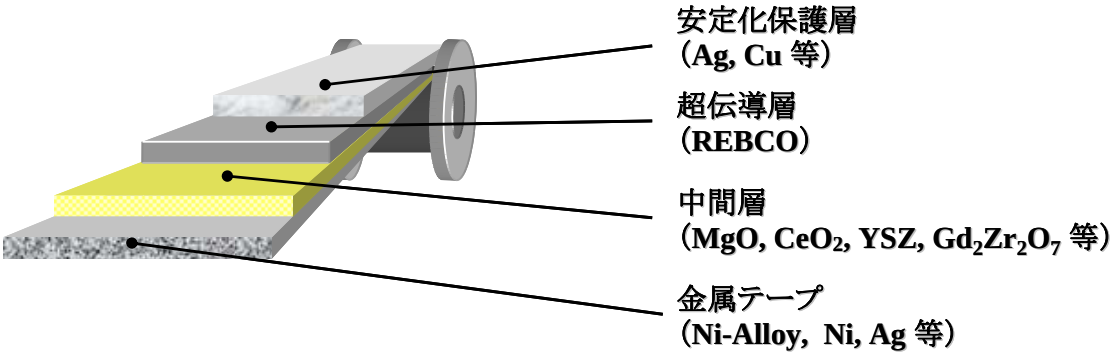



図 1.19 テープ状 REBCO 超伝導線材の概略図。

に安定化材料(~10 μm)でコーティングする積層構造を持つ。以下に、近年の REBCO 線材開発の現状から、それぞれの層の目的、材料及び作製方法について説明する。

A.　金属テープ

金属テープは REBCO 超伝導線材における機械的強度を担っており、その材料としてはハステロイ、Cu、Ni-Alloy、Ag クラッドなどがあげられる。現在の REBCO 超伝導線材開発における金属テープは主に 2 種類に分類され、一つは無配向の金属テープで、ハステロイなどが主に用いられており、この上に中間層を配向させることで優れた超伝導特性を有する REBCO を作製することができる[37]。もう一つは配向型の金属テープで、Ni に W を数%添加した合金を冶金学的に 2 軸配向させた金属テープである。この手法は RABiTS (Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate)法と呼ばれ、圧延加工と熱処理による再結晶化によって冶金学的に 2 軸配向を得ることが可能であり、比較的コストが低いために長尺テープの作製に向いているという特徴を持つ[38]。また、近年では、安価な Cu テープに Ni メッキを施すことで、非常にコストが低い金属テープの作製が可能となるという報告もされている[39]。

B.　中間層

中間層は金属テープと REBCO の格子定数緩和や、金属の REBCO 層への拡散防止、REBCO の配向性の向上をさせることが目的である。成膜温度環境下において金属基板上に REBCO 層を直接成膜すると、金属テープを構成している金属元素が REBCO 層に拡散し、超伝導特性を劣化させる恐れがある。それを防止しながら、金属テープと REBCO の格子整合性を向上させることで、REBCO の配向性及び超伝導特性を向上させることが期待される。よって、中間層としては化学的に安定であり、REBCO との格子ミスフィットが小さい MgO、$CeO_2$ などが用いられている。

上述したハステロイなどの無配向の金属テープ上に中間層を作製する方法として、住友電工㈱のグループから提案された ISD (Inclined Substrate Deposition)法がある。これは、中間層を蒸着する際に、基板を傾けるだけで 2 軸配向が得られる手法である[40]。中間層の材料としては MgO、YSZ などが用いられるが、傾けて作製するため結晶軸が傾いて成長してしまい、優れた超伝導特性は得られにくいという短所がある。しかし、近年では ISD-MgO 上に、通常の蒸着法を用いた MgO キャップ層を堆積させることで、優れた超伝導特性が得られている[41]。

一方、近年では中間層作製の主流として、㈱フジクラのグループにより提

案された IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)法がある。IBAD 法とは、中間層蒸着時に金属テープの法線方向に対してある角度から希ガスイオンビームを照射することで、無配向の金属テープ上に 2 軸配向した中間層の作製を可能とする手法である[37]。この IBAD 法を用いることで、金属テープが幅広い材質から選択でき、機械的強度の優れた金属テープを用いた REBCO 超伝導線材の作製が可能である。また、良好な 2 軸配向が得られるため、優れた超伝導特性を有する REBCO を実現できる。近年では、ハステロイ上に IBAD 法を用いて $Gd_2Zr_2O_7$ (IBAD-GZO)、MgO (IBAD-MgO)層を 2 軸配向させ、その上に中間層を介した REBCO 層の作製が行われている[42, 43]。特に IBAD-MgO は、その成膜速度(24 m/h)が IBAD-GZO の成膜速度(5 m/h)に比べて早く、中間層の成膜コストの低下が可能となることから、現在、国内外問わず IBAD-MgO を用いた REBCO 超伝導線材の長尺化の研究が行われている[43]。

C.　超伝導層

REBCO 超伝導層の作製には物理的プロセスと化学的プロセスがある。物理的プロセスの物理的気相蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD) は、単一または多元素の固体原料(ターゲット)に物理的エネルギーを注入して気化させ、基板上に薄膜として再結晶化させる手法である。PVD 法の代表的な成膜方法には、ターゲットの蒸発にレーザー光を用いたパルスレーザー蒸着法(Pulsed Laser Deposition: PLD)、プラズマ中のイオンをターゲットに衝突させるスパッタリング法(Sputtering)、ターゲットを電子線や抵抗加熱によって蒸発させる分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE)などがある。

一方、化学的プロセスの化学的気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition: CVD)は、目的とする薄膜の構成原子を含む原料ガスを、基板の置かれた空間に供給し、原料ガスの分子の励起、分解を通して、気相及び基板表面での化学反応で薄膜を形成する手法である。酸化物超伝導体においては、原料の蒸気圧が低いため、減圧 CVD による成膜が行われている。特にその材料に有機金属を用いた手法は、有機金属 CVD (Metal Organic CVD: MOCVD)と呼ばれる。化学的プロセスには CVD 法の他に、化学溶液法(Chemical Solution Deposition: CSD)がある。CSD 法は、出発原料を溶媒で希釈し、基板をこの溶液に浸漬して引き上げるか、あるいは基板上に直接この溶液を滴下し、スピンコートするなどして基板上に溶液を塗布する。そして酸化熱分解により薄膜を得る手法である。

気相を介さない薄膜化プロセスとして液相エピタキシー法(Liquid Phase Epitaxy: LPE)法がある。LPE 法は極めて熱平衡状態に近い結晶成長法であり、単結晶のように優れた結晶性を有する薄膜の作製が可能である。また、液相

表 1.2　代表的な作製プロセスの特徴

| 手法 | 長所 | 短所 |
|---|---|---|
| PLD | 成膜速度が速い<br>組成ずれがおきにくい | 成膜面積が小さい |
| MOCVD | 成長速度の制御が容易<br>広面積にわたり均一な成長 | 有機金属原料が不安定 |
| TFA-MOD | 真空装置が不要 | 膜が不均質 |
| LPE | 成膜速度が非常に早い<br>高品質な結晶が成長 | 成膜温度が高い |

を介した結晶成長であるため、結晶成長速度が非常に速いという特徴を持つ。しかしながら、REBCO を成長させるためには 1000°C にも及ぶ温度が必要であり、REBCO 超伝導線材応用の際、金属テープから REBCO へ金属元素が拡散し、超伝導特性が劣化する恐れがある。

表 1.2 に超伝導線材の代表的な作製プロセスである PLD 法、MOCVD 法、CSD 法に属する TFA (トリフルオロ酢酸塩)-MOD 法、LPE 法について、それらの長所・短所をまとめた。表より、いずれの手法も長所・短所があり、実用化に向けて、それらを改良するために研究・開発が行われている。

D.　安定化層

安定化層は REBCO における超伝導特性劣化の防止、機械的強度向上のために必要とされる。また、局所的に超伝導が破壊された場合に発生する Joule 熱を逃がす役割も持つ。この安定化層は、最近ではスパッタ法を用いて REBCO 上に Ag や Ag-Cu を数十μm 蒸着する手法がとられている。

## 1-5　本研究の目的及び本論文の構成

本節では、REBCO 超伝導体の現状と、線材応用に際しての問題点から、それらを解決するための目的を述べ、最後に本論分の構成について述べる。

### 1-5-1　$REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の現状

長尺線材の特性の指標として、$I_c \times L$ [Am]が用いられる。これは超伝導特性の優れた REBCO 線材を如何に長く作製できるかを示している。日本においては、㈱フジクラが PLD-$GdBa_2Cu_3O_y$ / PLD-$CeO_2$ / IBAD-GZO /ハステロイ長尺線材を作製し、$L$ = 504 m で、始端から終端までの臨界電流 $I_c^{ETE}$ = 350 A/cm-w ($I_c \times L$ = 176,000 Am)という高い特性を記録した[42]。さらに、同社は IBD-MgO 中間層を用いた YBCO 膜において、テープの背面を加熱する従来の方法ではなく成膜室全体を加熱する手法により、$L$ = 1 m ではあるが 1000 A/cm-w を超える高い $I_c$ を記録した[44]。TFA-MOD 法においては、超電導工学研究所(Superconductivity Research Lab.: SRL)が、原料組成を RE-rich 組成にすることで膜内部における非超伝導層を減少させることに成功し、短尺ではあるが $I_c$ = 735 A/cm-w を実現している[45]。一方、アメリカでは SuperPower 社が、IBAD-MgO 中間層上に MOCVD 法を用いて作製した YBCO 膜において $L$ = 1311 m で、$I_c^{ETE}$ = 153 A/cm-w ($I_c \times L$ = 200,580 Am)を実現している[46]。このように、世界規模で REBCO 超伝導線材の高特性化及び長尺化が進められている。

1-4-1 項で述べたように、超伝導線材の応用分野は幅広い。特に磁場応用としてはソレノイドコイルを用いた超伝導磁気エネルギー貯蔵装置(Superconducting Magnet Energy Storage: SMES)や磁気共鳴画像法(Magnetic Resonance Imaging: MRI)があり、それぞれ 5 T、1.5 ~ 3 T が運転磁場となる。現在、超伝導線材として実用化されているのは NbTi や $Nb_3Sn$ などの金属・合金系超伝導体であるが、冷却媒体には液体 He を用いなければならず、取り扱いが困難なことやコスト高などといった問題がある。そこで、$T_c$ が液体 $N_2$ 温度を越える REBCO 超伝導体が注目されており、上述したように YBCO 超伝導線材も実用化に向けた研究が進められてきた。しかしながら、REBCO は原料のコストが高いことや、クエンチの際に熱暴走が生じ線材自体が消失するといった問題がある。また、根本的な問題として金属・合金系超伝導体に比べ磁場中においての特性は劣っている。

このことから、作製コストの低減を目的として、非真空プロセスの確立や成膜速度向上に関する研究が行われ、クエンチ問題の解決に向けては、安定化層や、超伝導線材を包むクラッド材の開発が行われている。また、YBCO に比べ比較的優れた超伝導特性を示す REBCO において、結晶軸の配向方位制御、均質

かつ良好な結晶性及び超伝導特性、成長速度の高速化、ピンニングセンター導入による磁場中超伝導特性の高特性化を実現することで、既存材料の特性を越える次世代の超伝導線材を開発することが必要とされる。

結晶配向方位の制御、結晶性及び超伝導特性の向上に関して、我々は基板上に高い基板温度($T_s$)で $c$ 軸配向した REBCO-seed layer を作製し、その上に低い $T_s$ で REBCO-upper layer を作製するという、低温成膜(Low Temperature Grown: LTG)法を提案し、LTG 法を用いて作製した LTG-SmBCO 膜が磁場中において高い $J_c$ を示すことを確認してきた。図 1.20 に LTG-SmBCO 膜及び通常の PLD 法で作製した SmBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示す[47]。LTG 法を用いることで、優れた結晶性を持ち、かつナノサイズの Sm / Ba 置換領域による人工ピンニングセンター(Artificial Pinning Center: APC)を形成した upper layer の作製が可能となり、その特性は 5 T において、$J_c = 1.7\times10^5$ A/cm$^2$ (@ 77 K) と NbTi の $J_c$ に匹敵することを示した。このように、LTG-SmBCO 膜において優れた超伝導特性を担う upper layer を seed layer 上に作製することから、seed layer が LTG 膜に及ぼす影響は大きいと考えられる。

近年では、APC として $BaZrO_3$ (BZO)が特に注目されている。これは、ナノサ

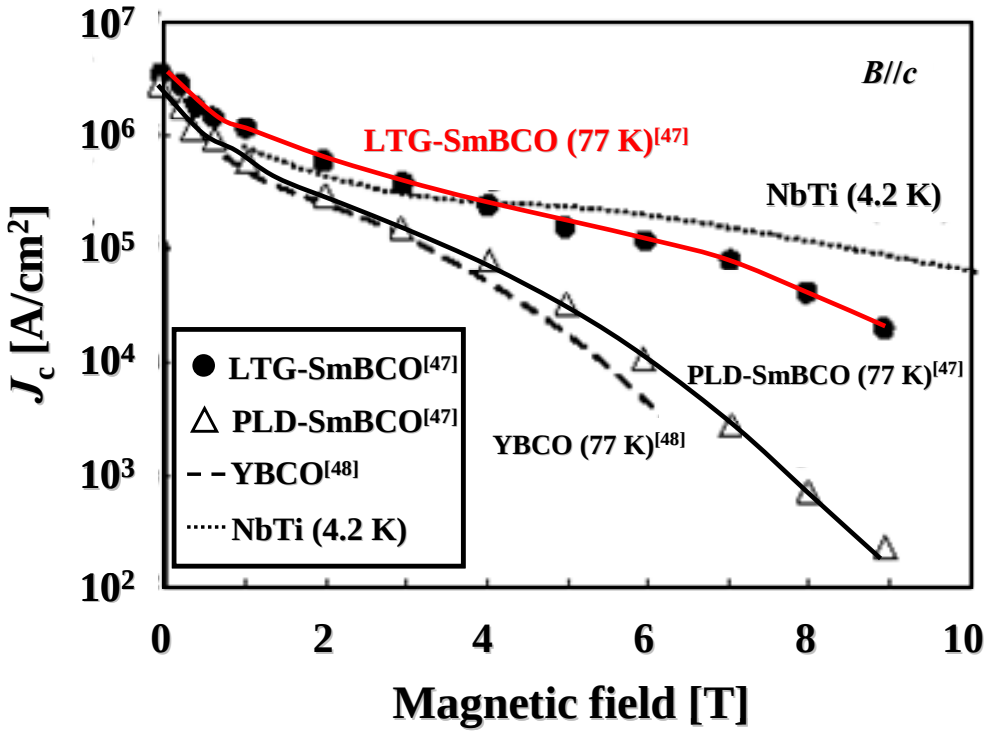



図 1.20 LTG-SmBCO 膜及び通常の PLD 法で作製した SmBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性[47]。また、図中には比較として PLD-YBCO 膜[48]及び 4.2 K における NbTi における $J_c$ の磁場依存性を示した。

イズの BZO が、REBCO の *c* 軸方向と平行に柱状で成長し、強い異方姓を持つ *c* 軸相関 APC となるためである[49-51]。一般的に REBCO 膜内部に異相を添加すると超伝導特性は劇的な劣化を見せるが、BZO は REBCO と同じペロブスカイト構造を持っていること、格子定数が REBCO に近いことから、超伝導特性の劣化が少ない APC として考えられている[52, 53]。しかしながら、BZO が REBCO の *c* 軸方向に平行に成長するメカニズムに関してはほとんど報告例がない。

液相からの結晶成長を利用した LPE 法は、単結晶のように優れた結晶性を有する薄膜の作製が可能であるが[54]、成長温度が高く金属テープから REBCO へ金属元素が拡散し、超伝導特性が劣化するという問題があるため、これに変わって気相法による高品質な REBCO 膜の作製が必要とされている。ここで、気相法でありながら LPE 法と原理的に同じ結晶成長機構を持つ薄膜作製プロセスとして、Vapor-Liquid-Solid (VLS)成長法がある[55, 56]。VLS 法は LPE 法に比べて成長温度を低下させることが可能であり、高品質な REBCO を得ることができながら、金属テープとの反応を抑制できる手法をとして期待される。また、この VLS 法は熱平衡状態に近い結晶成長のため、通常の気相法に比べ過飽和度が低いと考えられる。このことから、VLS 法を用いて BZO をドープした REBCO 膜を作製することは、BZO の結晶成長の観点から興味深いと言える。

### **1-5-2**　本研究の目的及び検討内容

図 1.20 で示した磁場中超伝導特性の更なる向上を目的とし、「$T_c$、$J_c$ 等の超伝導特性向上」のために、High-$T_c$ 材料で磁束クリープの影響が少なく高磁場まで高い $J_c$ を示すと考えられる、$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (NdBCO)を選択した。また、「磁束をピン止めする PC の導入」のために、RE / Ba 置換の制御、転位の増加、BZO 成長に着目した。そして、目的を達成するため、図 1.21 に示すように LTG 法、VLS 法によるアプローチを試みた。以下に、それぞれのアプローチに対する検討内容を示す。

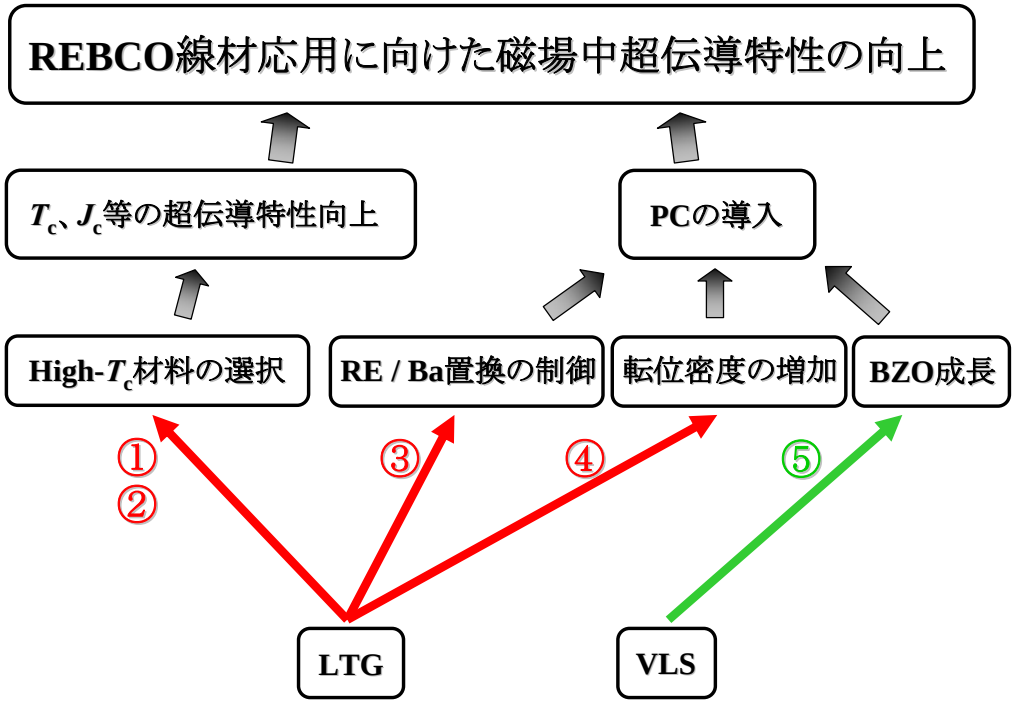



図 1.21 本研究において掲げる目的と、そのアプローチの関係図。図中の矢印における数字は、下に示す検討内容の数字と対応する。

① SmBCO よりも $T_c$ が高い NdBCO を用いて LTG-NdBCO 膜を作製し、その超伝導特性を評価した。（第 3 章）

② LTG-NdBCO 膜及び LTG-YBCO 膜において、それぞれ Nd / Ba 置換量及び基板温度を制御することにより表面形態の異なる seed layer を作製し、これらの seed layer が LTG-REBCO 膜の超伝導特性に及ぼす影響を考察した。（第 3 章、第 4 章）

③ SmBCO に比べ置換を生じやすい NdBCO を用いて Nd / Ba 置換量の異なる LTG-NdBCO 膜を作製し、その PC を考察した。また、RE / Ba 置換を生じない YBCO を LTG 法により作製し、RE / Ba 置換が及ぼす超伝導特性への影響について検討した。（第 3 章、第 4 章）

④ LTG-YBCO 膜作製時の基板温度により粒形を制御し、LTG 法によって YBCO 膜に導入される転位について考察した。（第 4 章）

⑤ BZO の結晶成長メカニズムについて考察するために、PLD 法と VLS 法という異なる薄膜成長プロセスにおける BZO の成長形態を比較することで、BZO の結晶成長メカニズムの解明を行った。（第 5 章）

### 1-5-3　本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では、REBCO 高温超伝導体の諸特性及び線材応用の現状について説明し、目的及び検討内容について述べた。

第 2 章では、PLD 法の特徴と概要を述べ、REBCO 膜作製方法及び評価方法について説明する。

第 3 章では、LTG 法を用いて作製した、LTG-NdBCO 膜の配向性、結晶成長及び、超伝導特性について考察する。さらに、seed layer の表面形態が及ぼす結晶成長への影響についても検討する。

第 4 章では、RE / Ba 置換を生じない YBCO に LTG 法を適用し、seed layer の表面形態が及ぼす配向性、結晶成長及び超伝導特性への影響について考察する。さらに、upper layer の表面形態から LTG 法による APC の形成について検討する。

第 5 章では、VLS 法を用いて作製した BZO ドープ SmBCO 膜の結晶性、超伝導特性、微細構造観察から BZO の成長メカニズムについて考察する。

第 6 章では、本論文において得られた結果を総括するとともに、今後の展望について述べる。

## 参考文献

[1] H. K. Onnes: Leiden Comm. **124**c (1911) 20.

[2] K.Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi and K. Amaya: Nature **419** (2002) 597.

[3] J. R. Gavaler: Appl. Phys. Lett. **23** (1973) 480.

[4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature **410** (2001) 63.

[5] A. W. Sleight, J. L. Gillson, P. E. Bierstedt: Solid State Commun. **17** (1975) 27.

[6] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson & S. M. Stishov: Nature **428** (2004) 542.

[7] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono: J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 10012.

[8] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen & D. F. Fang: Nature **453** (2008) 761.

[9] H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 63707.

[10] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.

[11] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B-Condensed Matter **64** (1986) 189.

[12] S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L203.

[13] M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, U. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.

[14] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.

[15] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. E. Ali and A. M. Hermann: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1657.

[16] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott: Nature **363** (1993) 56.

[17] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok: Phys. Rev. B **41** (1989) 1863.

[18] H. Yakabe, M. Kosuge, J. Tsujino, Y. Shiohara, N. Koshizuka: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 4754.

[19] H. Shaked, B. W. Veal, J. F. Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulikas: Phys. Rev. B **41** (1990) 4173.

[20] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1228.

[21] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel: Phys. Rev. B **36** (1987) 226.

[22] F. Tao, C. G. Che, X. J. Zhou, Z. Zhao, S. F. Zhu, C. Dong, S. L. Jia, and H. Chen: Materials Letters **40** (1999) 222.

[23] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 1015.

[24] M. Sano, Y. Hayakawa and M. Kumagawa: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 478.

[25] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L715.

[26] S. Shibata, A. K. Pradhan and N. Koshizuka: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1169.

[27] S. I. Yoo, N. Sakai, T. Higuchi and M. Murakami: IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1995) 1568.

[28] 下山淳一、岸尾光二: 応用物理 **73** (2004) 18.

[29] T. Ishida, K. Okuda, K. Hirata, H. P. Lang and H. J. Guntherodt: Physica C **266** (1996) 1.

[30] R. Weinstein, Y. Ren, J. Liu, I. G. Chen, R. Sawh, V. Obot and C. Foster: Advances in Superconductivity Ⅵ (1994) 855.

[31] A. Gupta, P. Esquinazi and H. F. Braun: Physica C **184** (1991) 393.

[32] H. Yamasaki, Y. Nakagawa, A. Sawa, H. Obra and K. Develos: Physica C **372-376** (2002) 1885.

[33] S. K. Streiffer, E. M. Zielinski, B. M. Lairson and J. C. Bravman: Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2171.

[34] 山香英三、太刀川恭治、一ノ瀬昇: 高温超伝導入門 (オーム社, 1989).

[35] 須藤公彦、一野祐亮、伊藤正和、吉田隆、高井吉明、松本要：第 63 回 2002 年秋季応用物理学会学術講演会講演予稿集（2002）p.**220**.講演番号 27a-G-6.

[36] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart: Phys. Rev. B **41** (1990) 4038.

[37] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 769.

[38] A. Goyal, M. P. Paranthaman, U. Schoop: MRS Bull. **29** (2004) 552.

[39] M. Tokudome, T. Doi, R. Tomiyasu, S. Sato, Y. Hakuraku, S. Kubota, K. Shima, N. Kashima, S. Nagaya: J. Appl. Phys. **104** (2008) 103913.

[40] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayshi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, Y. Iwata: Appl. Supercond. **4** (1996) 487.

[41] W. Prusseit, R. Nemetschek, C. Hoffmann, R. Semerad, G. Sigl, A. Lumkemann, J. Handke, K. Numssen, H. Kinder: Proceedings of International Workshop On Coated Conductors for Applications 2003.

[42] H. Kutami, presented at the 2008 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 27-29 Oct., WT-2-INV.

[43] T. Izumi, presented at the 2008 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 27-29 Oct., WT-15-INV.

[44] K. Kakimoto, H. Fuji, M. Igarashi, Y. Hamada, S. Hanyu, T. Hayashida, C. Tashita, H. Kutami, Y. Iijima, T. Saitoh, presented at the 2008 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 27-29 Oct., WTP-9.

[45] T. Izumi, M. Yoshizumi, J. Matsuda, K. Nakaoka, Y. Kitoh, Y. Sutoh, T. Nakanishi, A. Nakai, K. Suzuki, Y. Yamada, A. Yajima, T. Saitoh, Y. Shiohara: Physica C **463-465** (2007) 510.

[46] D. F. Lee, presented at the 2008 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 27-29 Oct., PL-2-INV.

[47] Y. Yoshida, K. Matsumoto, Y. Ichino, M. Itoh, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takai: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L129.

[48] V. Boffa, T. Petrisor, L. Ciontea, U. Gambardella, S. Barbanera: Physica C **260** (1996) 111.

[49] J. Giapintzakis, W. C. Lee, J. P. Rice, D. M. Ginsberg, I. M. Robertson, R. Wheeler, M. A. Kirk, M.-O. Ruault: Phys. Rev. B **45** (1992) 10677.

[50] J. L. MacManus-Driscoll1, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, D. E. Peterson1: Nature Materials **3** (2004) 439.

[51] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee: Science **311** (2006) 1911.

[52] A. Ichinose, K. Naoe, T. Horide, K. Matsumoto, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii: Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 1144.

[53] M. Peurla, P. Paturi, Y. P. Stepanov, H. Huhtinen, Y. Y. Tse, A. C. Bodi, J. Raittila, R. Laiho: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) 767.

[54] H. J. Scheel, C. Klemenz, F.-K. Reinhart, H. P. Lang, H.-J. Guntherodt: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 901.

[55] I. Hirabayashi, Y. Yoshida, Y. Yamada, Y. Koike, K. Matsumoto: IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 1979.

[56] Y. Yoshida, I. Hirabayashi, Y. Takai: Physica C **341-348** (2000) 2379.

# 第 2 章
# 薄膜の作製方法及び評価方法

本章では、REBCO 薄膜作製に用いた Pulsed Laser Deposition (PLD)装置、ターゲット、基板及び REBCO 薄膜の各種評価方法について説明する。

## 2-1　$REBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の作製方法

本節では、REBCO 薄膜作製に用いた PLD 法の原理と特徴、PLD 法に用いるターゲットの作製方法、REBCO 薄膜を成長させる基板について説明する。

### 2-1-1　PLD 法の原理と成膜過程

PLD 法はターゲットとなる REBCO 焼結体と作製した REBCO 薄膜の組成にずれが少なく、また真空蒸着であるが、広い雰囲気ガス圧力下において成膜が可能、といった特徴がある。特に前者は、多元素系である REBCO の組成制御には非常に有効であるため、REBCO 薄膜の作製プロセスの主流となっている。図 2.1 に、PLD 装置の概略図を示す。PLD 法はチャンバー内に数種類のターゲットを設置することで、連続して多種の薄膜を作製することが可能である。この PLD 法では、レーザー光をターゲットに照射すると、ターゲット表面の法線方向に“プルーム”と呼ばれるプラズマと発光種からなる光の柱を形成し、ターゲットに対向して配置された基板上にターゲットから放出された粒子が付着・再配列することで薄膜が形成される。この放出過程は PLD 法において重要な過程である。レーザーの照射によるターゲットからの構成元素の放出過程を示す[1]。

1) レーザー照射により、ターゲット表面において局所的に温度上昇が生じ、これに伴い急激な体積膨張が起きる。
2) 体積膨張によってターゲットの構成元素がクラスター状になって放出されるとともに、衝撃波が形成される。
3) 放出されたクラスターはレーザー光にさらされたため、レーザーのエネルギーを吸収し、急激な温度上昇とともにプラズマ化する。この時、イオン種や電子が発生する。

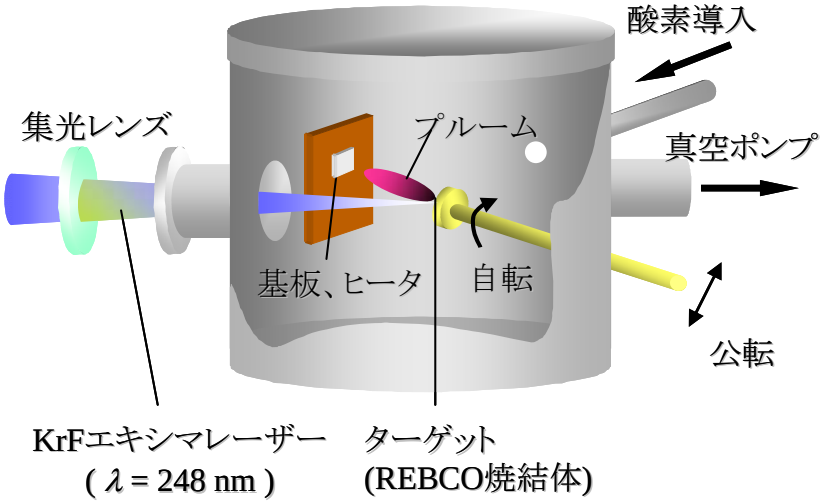



図 2.1　PLD 法で用いたチャンバーの概略図。

4) 発生したイオン種と電子の移動度の差から電界が生じ、イオン種が加速され、高速イオン種が形成される。
5) 加速された高速イオン種は、衝撃波に包まれ進行するため、その速度は雰囲気の影響をほとんど受けずに基板に到達する。しかし、活性種等は進行速度が遅いため、衝撃波が消えた後に雰囲気からの散乱を受ける。

PLD 法は爆発的な過程を経てターゲットから構成元素が放出されるため、他の気相法による薄膜化プロセスに比べ組成ずれが少ない。基板に到達する粒子は、それぞれ雰囲気中の酸素などの影響を受け、イオンや分子などの異なる状態で基板に到達する。なお、基板はセラミックヒータを用いて加熱し、基板温度はセラミックヒータの裏に取り付けた熱電対によってモニターした。

### 2-1-2　ターゲットの作製方法

固相反応法を用い $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ (REBCO)の他に、$BaZrO_3$ (BZO)を 2 vol.%ドープした REBCO、Vapor-Liquid-Solid (VLS)法において必要となる $Ba_3Cu_7O_{10}$ ターゲットを作製した。固相反応法は、金属を含む酸化物原料を乳鉢で混合し、仮焼によって反応させた後、加圧成型し焼成するだけの簡便な手法である。以下にターゲットの作製手順を示す。

1) $RE_2O_3$ は吸湿性が高いため、秤量前に 990°C で 12 時間乾燥させた。
2) $RE_2O_3$ (純度: 99.9 %)、$BaO_2$ (純度: 99 %)、CuO (純度: 99.9 %)の 3 つの原料粉の重量を、目的の組成比及び混合量となるように秤量した。原料は、㈱高純度化学研究所製の原料粉を用いた。なお、$BaO_2$ のような劇物も使用するため、防塵マスクと手袋を着用した。
3) 秤量した原料粉を、均質になるように 6 時間程度乳鉢にて混合し、吸着ガスなどを除去するために、700°C で 24 時間仮焼を行った。
4) 仮焼後の混合粉を再度混合し、油圧式ポンプを用いて圧粉し、円柱型のペレットに加圧成型した。その後、2 回にわたって 24 時間の仮焼を行った。仮焼温度は材料の融解温度や包晶温度によって変化させ、800 ~ 950°C の間で仮焼を行った。なお、各熱処理の間には、毎回乳鉢を用いてペレットを粉砕・混合し、加圧成形を行った。
5) 仮焼後のペレットを 930°C ~ 990°C の間で 24 時間本焼を行った。
6) 本焼後、ターゲットに酸素を吸収させるために、一気圧の酸素気流中において、350ºC で 15 時間以上酸素アニールを行った。

RE には Nd、Sm、Y、$Yb_{0.9}Nd_{0.1}$ を用いた。BZO をドープした REBCO ターゲットは、5)の工程の前に REBCO ペレットを粉砕し、目的のドープ量となるように BZO 粉を混合し加圧成型した。$Ba_3Cu_7O_{10}$ ターゲットは仮焼を 700°C と 800°C で行い、本焼は 850°C で 12 時間の熱処理を行った。また、$Ba_3Cu_7O_{10}$ ターゲットは REBCO のような酸素欠損がほとんどないため、6)の工程は省略した。熱処理の際は、ペレットとそれを載せるアルミナ板の反応を防ぐために、ペレットとアルミナ板の間に混合粉を敷いた。なお、最終的に約 5 g のターゲットを 2 つ作製するために、アルミナ板に敷く混合粉などを考慮したうえで、出発原料を 15 g となるように秤量した。また、作製したターゲットから削り出した粉末を用いて、粉末 X 線回折法による結晶構造解析を行うことにより、ターゲットが単相であることを確認した。

PLD 法はターゲット組成が薄膜組成に転写されるため、ターゲットの組成を厳密に制御することが重要である。さらに、薄膜内部における異相の形成を抑制するために高純度である必要がある。また、ターゲットの密度が低いと、レーザー照射によって放出されるクラスターが大きくなり、プラズマ化しづらいと考えられることから、ターゲットを高密度に作製することも必要不可欠である。

### 2-1-3　成膜基板の格子定数と結晶構造

表 2.1 に各種単結晶基板とその性質を示す。基板は、その表面形状や結晶性により、超伝導層の結晶性や成長様式など、様々な物性に大きな影響を与える。従って、目的に応じた基板の選択が必要となる。基板に要求される基本的な性質としては、

・薄膜材料と反応が起こりにくい
・薄膜材料との熱膨張率が近い
・薄膜材料との結晶構造の類似
・薄膜材料との格子ミスフィット率が小さい
・低誘電率、低誘電損失
・成膜温度以下で構造相転移がない

などがある。MgO は熱膨張係数が REBCO に比べ大きいため、成膜後の降温時に REBCO 膜に圧縮応力が働き、クラックが入りにくいという利点がある。また、REBCO 超伝導線材の中間層として IBAD-MgO が広く用いられていることから、MgO 基板上に REBCO 膜を作製し評価することは応用に向け有意義である。しかしながら、格子整合性が悪いため配向性の制御は容易でなく、潮解性があるために、基板表面に潮解性生物が生成しやすいという欠点もある。そこで、成膜前に 700°C 大気中で 1 時間アニールすることで基板表面を改善した。

一方 $SrTiO_3$(STO)は、格子整合性が良く、同じペロブスカイト構造であるが、熱膨張係数が REBCO に比べ小さいことから、ある厚み以上の REBCO 膜を堆積

表 2.1　単結晶基板の諸性質。

| 基板 | 晶系<br>(構造) | 格子定数<br>[Å] | 融点<br>[°C] | 熱膨張係数<br>[$10^{-6}$/°C] | 比誘電率 |
|---|---|---|---|---|---|
| YSZ | 立方<br>($CaF_2$) | 5.14 | 2500 | 10.3 | 2.7 |
| MgO | 立方<br>(NaCl) | 4.21 | 2800 | 13.8 | 10 |
| $CeO_2$ | 立方<br>($CaF_2$) | 5.41 | 1965 | 8.9 | 26 |
| $SrTiO_3$ | 立方<br>(ペロブスカイト) | 3.91 | 2800 | 11.1 | 310 |

した場合、成膜後の降温時にクラックが生じてしまう欠点がある。

### 2-1-4　$REBa_2Cu_3O_y$ 薄膜の作製手順

以下に、PLD 法を用いた REBCO 膜の作製手順について具体的に順を追って説明する。

1) プルームはターゲット表面に対して垂直に生じるため、ターゲットの表面を平滑にするために、紙やすり(粒度: 220, 2000)で研磨した。
2) チャンバーを大気開放し、ターゲットを設置し基板を取り付けた。その後、ロータリーポンプ及びターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump: TMP)を用いて真空引きをした。
3) $3\times10^{-5}$ Torr 程度の真空度に達した後、TMP のバルブを閉め、$O_2$ ガスをマスフローコントローラーによって一定量(9.96 ccm)流し込み、ロータリーポンプのバルブの開度で酸素圧力を調整した。
4) 目的の酸素圧力に調整後、ターゲットの表面に付着している不純物などを取り除くために、ターゲット表面全体を数分間プレアブレーションした。この際ターゲットと基板の間にシャッターを設置することで、ターゲットから放出された不純物が基板に堆積されるのを防いだ。
5) セラミックヒータで目的の基板温度まで 1 分間に 50°C の割合で加熱した。セラミックヒータの出力を安定させるため、設定温度に到達後、5 分間保った。
7) 成膜中は、ターゲット表面の平滑性を保つために、ターゲットを自転・公転させレーザーをターゲット面に均一に照射した。
8) 成膜完了後、図 2.2 に示すチャンバー内圧力及び温度プロファイルにおいて、酸素アニールを行いながら降温させた。

PLD 装置には LAMBDA PHYSIK 社製 COMPex 201 (KrF 248 nm)を用いた。また、3 章まで議論する薄膜の作製におけるターボ分子ポンプに PFEIFFER VACUUM 社製 TSU 071 E、マスフローメーターに KOFLOC 社製 MC-1A-O2-10SCCM を用い、4 章以降に議論する薄膜の作製には NEOCERA 社製の PLD 成膜システム NP80-NU を用いた。なお、排気速度を一定で酸素流量を制御した場合は、同じ酸素圧力においても成膜環境が異なることを経験的に得ているため、3)において酸素流量一定にし、排気速度を制御することで酸素圧力の調整を行った。

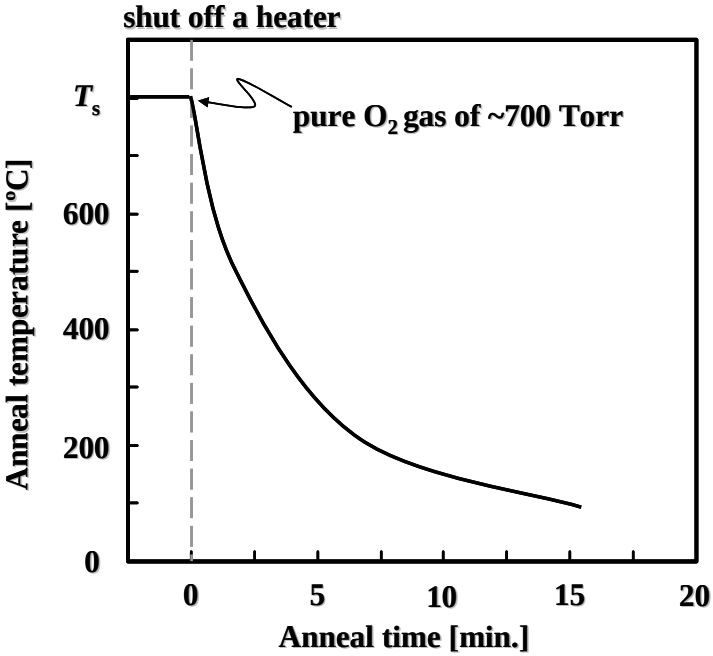


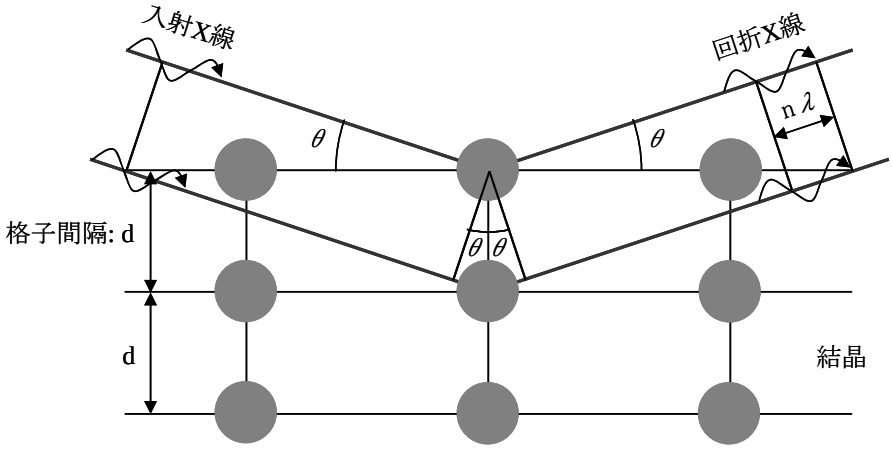

図 2.2　成膜後における酸素アニールプロファイル。

## 2-2　評価方法

本節では、REBCO 膜の評価装置について説明する。結晶構造解析には X 線回折(X-Ray Diffraction: XRD)法、表面形態観察には原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)及び走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)、断面観察には透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)、組成には誘導結合プラズマ発光分析(Inductively Coupled Plasma spectroscopy: ICP)法、超伝導特性には直流四端子法を用いた。膜厚は ICP 法の結果からの算出、そして触針段差計及び SEM を用いて測定した。以下に、これらの評価方法について詳細を述べる。

### 2-2-1　結晶構造解析

作製した REBCO 薄膜の結晶構造解析には XRD 法を用いた。XRD 法の測定原理は図 2.3 に示すように、X 線発生装置から放出された X 線を試料内部に入射させ、Bragg の反射条件($n\lambda = 2\,d \sin\theta$)に従い回折された X 線の回折強度を計数管により測定することである。そして、この回折強度及び角度から結晶性、結晶構造に関する情報を得ることができる。なお、Rigaku 社製薄膜用 XRD システム ATX-G により、out-of-plane 光学系を用いて$\omega / 2\theta$測定、$\omega$-scan、$\phi$-scan 及び




$n\lambda = 2d \sin\theta$

図 2.3　Bragg の回折条件。

逆格子マップ測定、in-plane 光学系で$\phi / 2\theta\chi$測定及び$\phi$-scan を行った。それぞれの測定方法について説明する。

Out-of-plane 光学系は、図 2.4 に示すように X 線を試料表面に対してある角度を持って入射させることで、基板面に平行な結晶面の評価が可能である。X 線源(Cu-Ka ロータ式 50 kV-300 mA)を単色化、平行化するために、Ge (220)反射を利用したビーム圧縮モノクロメータを通して、試料に X 線を入射させた。

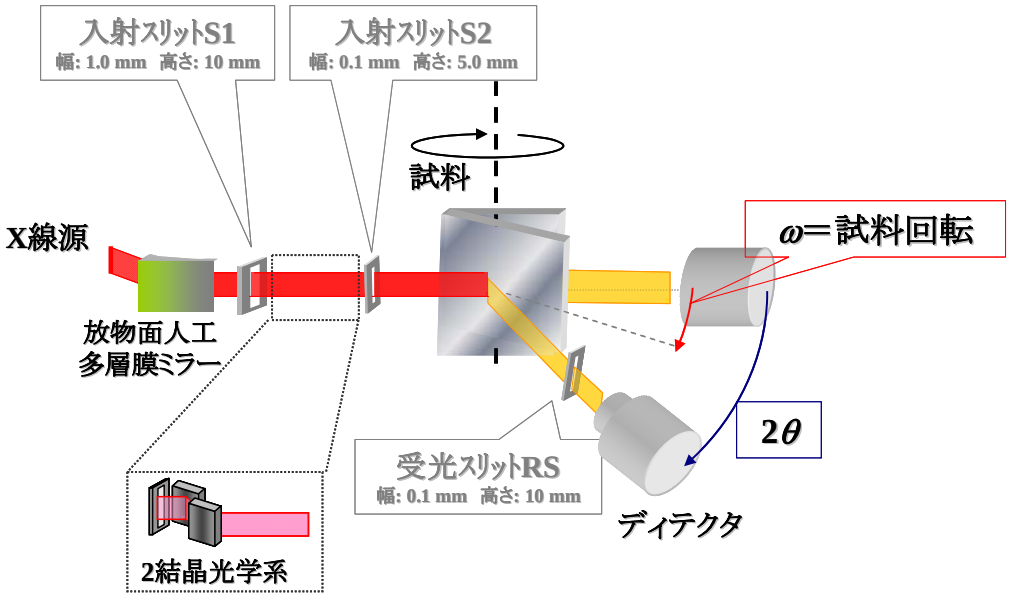



図 2.4　out-of–plane 光学系の概略図。

$\omega$/ $2\theta$測定は試料を角度$\omega$で回転させ、ディテクタが$\omega$の 2 倍の角度 $2\theta$ 移動し、回折した X 線を検出する。$2\theta$の角度を 5 ~ 80°まで移動させ測定を行った。これにより、配向性、異相の混在、*a* 軸配向混在率、*c* 軸長の評価ができる。*c* 軸長は以下の(2.1)式で表す Nelson-Riley(NR)関数を用いて、NR 関数に対する *c* 軸長を最小自乗法によって直線近似し、その切片から算出した。

$$NR\text{関数} = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \qquad \cdots(2.1)$$

$\omega$-scan は *c* 軸方向に対する結晶性(結晶軸方位のばらつき)を評価できる。測定手順は、$\omega$/ $2\theta$測定によって得た REBCO の任意ピークの $2\theta$ にディテクタをセットし、任意面の$\omega$の±1.0°の範囲で回転させることにより、結晶軸方位のばらつきを評価することができる。結晶性の評価には REBCO の(005)面を用いた。図 2.5 に$\omega$-scan から得られる半値幅$\delta\omega$と実際の結晶配向の模式図を示す。$\delta\omega$が小さいほど、*c* 軸方向のばらつきが小さいことを意味する。

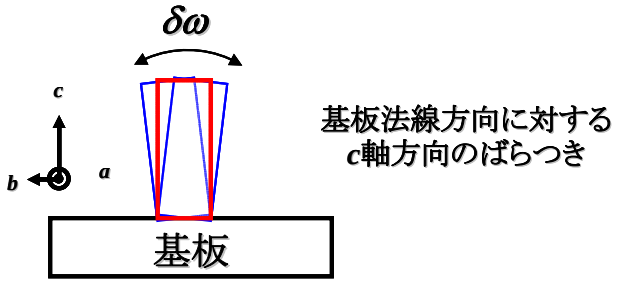



図 2.5　半値幅$\delta\omega$と実際の結晶配向の模式図。

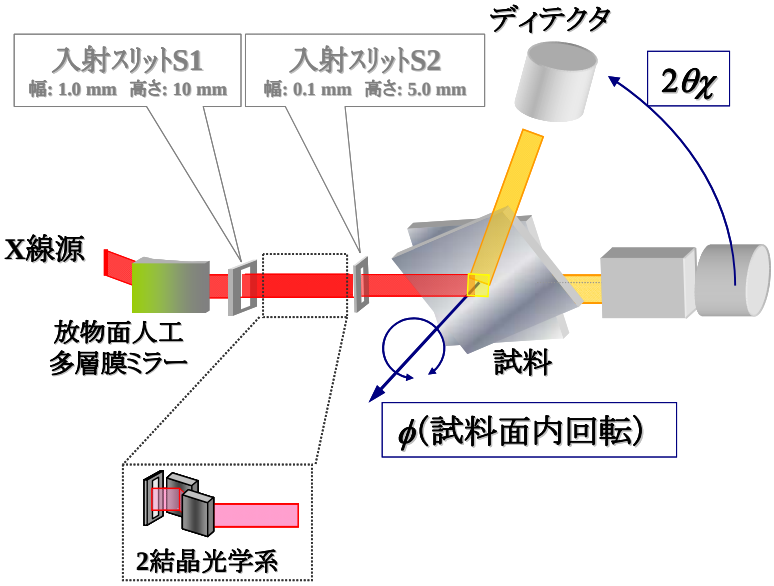



図 2.6　out-of-plane による$\phi$-scan 測定の概略図。

$\phi$-scan を用いて面内方向における結晶軸方位の対称性を評価した。$\phi$-scan 測定の概略図を図 2.6 に示す。$\phi$-scan とは基板に適当なあおり角をつけることで、基板面に平行でない結晶面から回折した X 線を検出でき、この状態で基板面内で回転（$\phi$ 軸回転）させることで間接的に面内対称性を評価する手法である。面内配向性の評価には REBCO (102)面を用い、$\phi$ = -100 ~100$^{o}$ の範囲で測定を行った。

逆格子マップ測定は結晶の完全性を評価するための手法で、通常の回折プロファイルが逆格子空間の一次元スキャンであるのに対し、逆格子マップ測定は逆格子空間の二次元スキャンとなる。このことから、逆格子マップ測定により得られた逆格子点の広がりから、格子の揺らぎや変形に関して検討を行うことができる。また、$\omega/2\theta$ 測定は基板の結晶面に対して平行な結晶面のみ検出するため、基板に対して成長方向が傾いている場合に結晶面の検出が困難となるが、逆格子マップ測定は二次元スキャンであるため、基板に対して成長方向が傾いているような結晶も検出が可能となる。よって、結晶内部における異相の存在や、それによる母相の歪等の観察が可能である。

逆格子の概念を最初に説いたのは、ドイツの物理学者の P. P. Ewald である。逆格子マップ測定の原理を説明する前に、まず逆格子ベクトルについて説明する。実空間における結晶格子ベクトル $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ に対して、逆格子ベクトル $\boldsymbol{a}^*, \boldsymbol{b}^*, \boldsymbol{c}^*$ は

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{V}, \boldsymbol{b}^* = \frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{V}, \boldsymbol{c}^* = \frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{V} \qquad \cdots(2.2)$$

で定義される。ここで、$V = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}) = \boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}) = \boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})$ は単位胞の体積であり、逆格子ベクトルによって作られた逆格子空間は実格子空間に一義的に対応することから、逆格子空間を解析することは実格子すなわち結晶格子を解析することに等しいと言える。

結晶の逆空間が得られたら、図 2.7 に示すような Ewald 球を考える[2-4]。Ewald 球は逆格子空間の原点 O を通り、球の中心 C から原点 O への方向と入射 X 線の方向が一致するように、$1/\lambda$の球を描くことで得られる。ここで、$\lambda$は X 線の波長である。

任意の逆格子点への逆格子ベクトル $\boldsymbol{H}$ はミラー指数 $h$、$k$、$l$ を用いて

$$\boldsymbol{H}(h,k.l) \equiv h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \qquad \cdots(2.3)$$

と表すことができる。これは逆格子の原点から $hkl$ 逆格子点までの散乱ベクトル

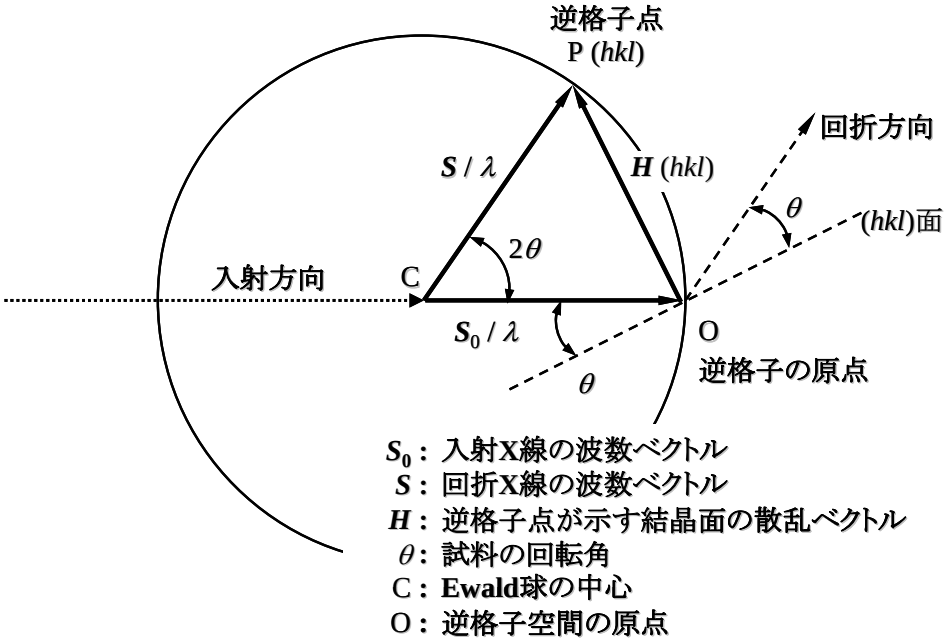



図 2.7　Ewald の回折球[2]。

であり、実格子面 *hkl* に垂直で、*hkl* 面における面間隔の逆数の大きさを持つ。*h*、*k*、*l* はそれぞれ整数をとるため、散乱ベクトルは逆格子点上にしか存在しない。回折条件はこの P と Ewald 球面が重なる条件によって決まる。例えば、P の逆格子点で表される結晶面からの回折 X 線を調べるためには、図 2.7 に示すように、*hkl* 面から、ある$\theta$だけ回転させ、P と Ewald 球を重ねる必要がある。もし、Ewald 球面上に逆格子点がまったく存在しなければ、波長$\lambda$の X 線を $\boldsymbol{S}_0$ 方向に入射させたとき、散乱 X 線はすべて打ち消しあってしまい、回折しないことになる。したがって、入射 X 線の波長$\lambda$か、入射方向 $\boldsymbol{S}_0$ を変えて、逆格子点に球面が触れるようにしなければならない。BZO 103 逆格子点の逆格子マップ測定は、X 線が作る Ewald 球と BZO 103 が重なるように光学系を調整して行った。

Out-of-plane 測定では、X 線が試料に入射する角度$\omega$に対して、ディテクタを$2\theta$回転させることで、試料表面に平行な 00*l* 面だけを選択的に測定することができる(図 2.8 (a))。一方、in-plane 測定では、図 2.8 (b)に示すように試料表面に垂直な *h*00 面の測定が可能であり、極薄膜の測定及び分析深さのコントロールが可能となる。$\phi$/ $2\theta\chi$ 測定は図 2.9 の in-plane 光学系を用いた。$\phi$/ $2\theta\chi$ 測定は out-of-plane 光学系の$\omega$ / $2\theta$ に相当し、$\omega$が$\phi$そして $2\theta$ が $2\theta\chi$に対応する。これによって面内の配向性、異相の混在とともに、*a*、*b* 軸長を求めることができる。$2\theta\chi$ の角度を 5 ~ 80$^{\circ}$ まで移動させ測定を行い、*a*、*b* 軸長は(300)、(030)面に対応するピークから算出した。

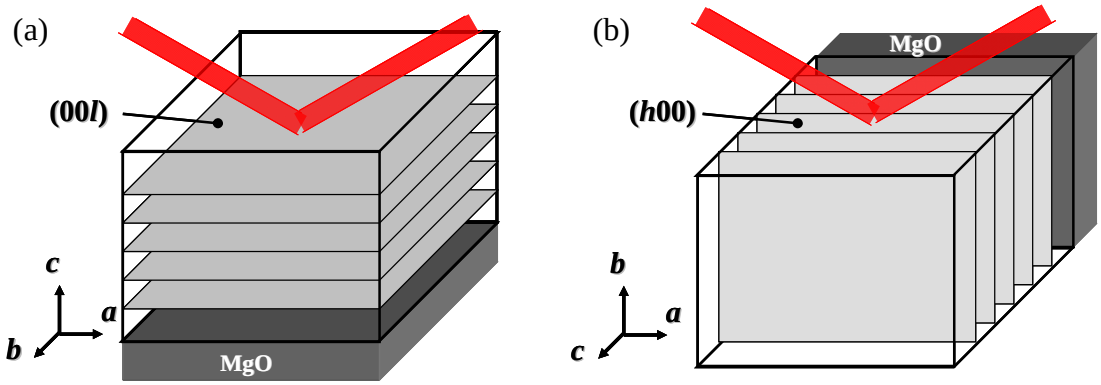



図 2.8　測定模式図。(a) out-of-plane 測定、(b) in-plane 測定。

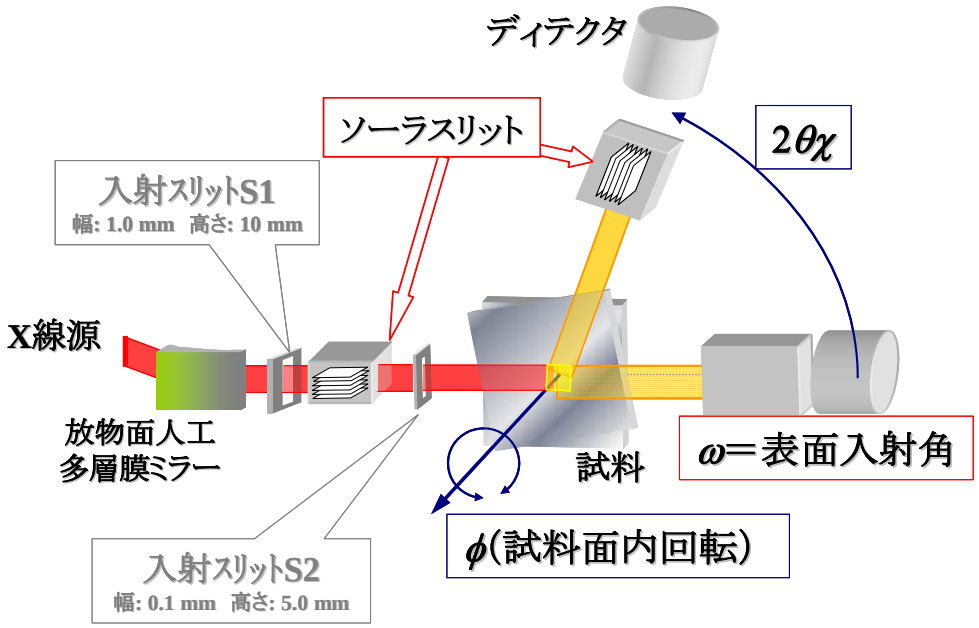



図 2.9　in-plane による$\phi$/ 2$\theta\chi$ 測定測定の概略図。

in-plane 光学系における$\phi$-scan 測定は面内方向における結晶軸方位の対称性を直接評価できる。測定手順は、$\phi$/ 2$\theta\chi$ 測定によって得た REBCO の(100)面ピークの 2$\theta\chi$ にディテクタをセットし、試料を面内方向に$\phi$ = -100 ~100°の範囲で回転させることにより、回折した X 線を検出する方法である。out-of-plane 光学系における$\phi$-scan 測定は基板に対して傾いた REBCO (102)面を用いるのに対し、in-plane 光学系における$\phi$-scan 測定は REBCO (100)面を用いるため、*c* 軸方向の情報を含まず、純粋な面内配向を評価することができる。しかし、REBCO を同じような結晶構造で格子定数が近い STO 基板を用いた場合は、基板のピークと重なるために測定が困難となる。よって、STO のように結晶構造や格子定数が

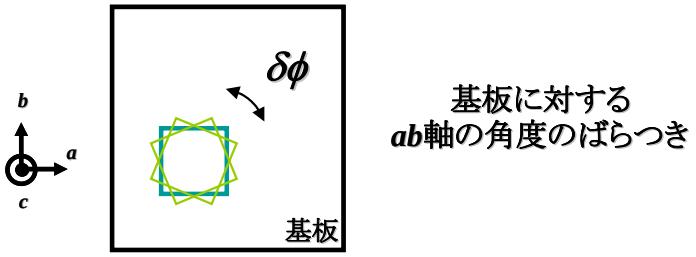



図 2.10　半値幅$\delta\phi$と実際の結晶配向の模式図。

近い基板を用いた際には、out-of-plane 測定における$\phi$-scan 測定で評価することとなる。図 2.10 に$\phi$-scan から得られる半値幅$\delta\phi$と実際の結晶配向の模式図を示す。$\delta\phi$が小さいほど、面内方向のばらつきが小さいことを意味する。

### 2-2-2　表面形態観察

REBCO などの薄膜は、その表面形態から結晶成長様式を評価することができる。LTG 法のように、seed layer 上に upper layer を成長させたような積層構造を持つ膜においては、seed layer の表面形態が upper layer の結晶成長に及ぼす影響が大きいため、その表面形態を検討する必要がある。作製した膜の表面形態及び表面粗さの評価には AFM (SII 社製 SPI3800N)を用いた。表面形態の観察には走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)などが多く用いられていたが、STM は電気伝導性が弱い試料の観察が困難であるため、絶縁体の表面形態を観測する方法として AFM が開発された。AFM は、電気伝導性が弱い試料に対しても観察が可能であり、試料雰囲気に対しても制限が無いことなどがあり、広く用いられている。AFM による測定は、探針を試料表面に近づける

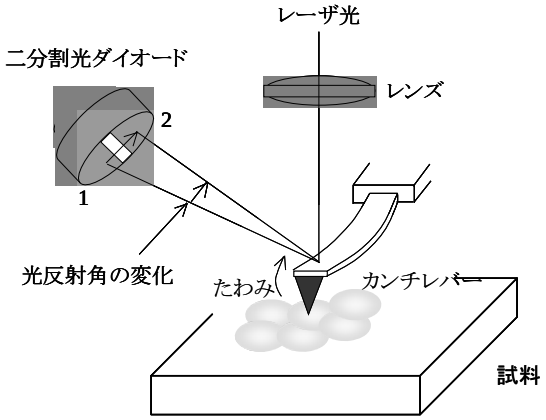



図 2.11 光てこ方式 AFM の概略図[5]。

ことによって短針と試料表面間に発生する原子間力を利用している。図 2.11 に AFM の概略図を示す。レーザーをカンチレバーの背面に照射し、原子間力によるカンチレバーの変位によって変化するレーザーの反射方向を二分割光ダイオードで検出する、光てこ方式を用いてバネの垂直変位を測定している[5]。表面平坦性の評価は平均自乗粗さ (Root Mean Square: Rms) により評価した。

Ba-Cu-O 液層の観察に SEM(日立ハイテクノロジーズ社製 S-3400 N)を用いた。図 2.12 に SEM 装置の概略図を示す[6]。試料台の上に試料を固定し、測定室内に設置し、測定室内を高真空状態にした後、電子銃から放出された電子線が試料に照射される。その時試料から飛び出す二次電子を検出し、画像情報として出力する。試料表面の観察は、図 2.13 (a)に示すように試料表面を上向きにし、2-2-6 項で述べる膜厚測定時には、図 2.13 (b)に示すように試料の側面が上向きになるよう、試料を試料台に垂直に固定した。試料の帯電を防ぐために導電テープを用いて試料台と膜表面を導通させた。

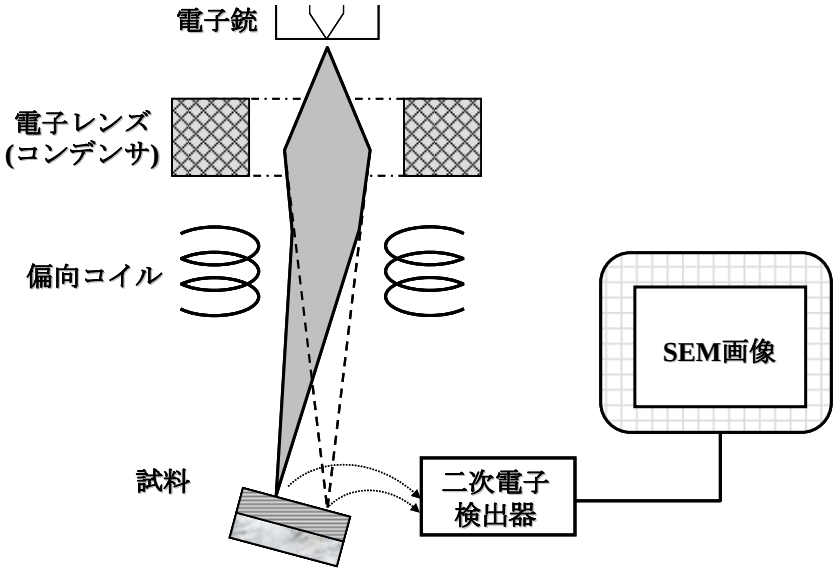



図 2.12 SEM 装置の概略図[6]。

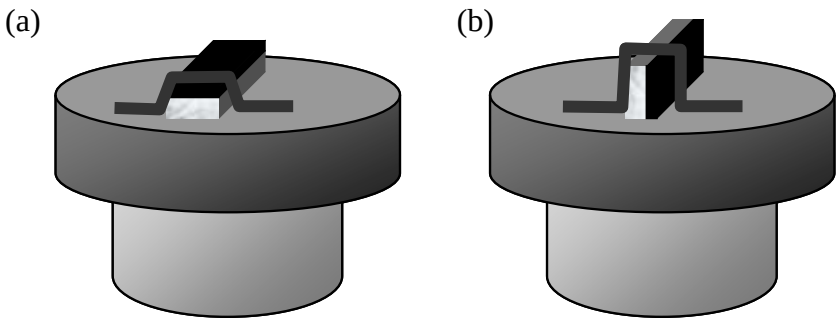



図 2.13 SEM 測定試料の固定方法の概略図。(a)表面観察時、(b)膜厚測定時。

### 2-2-3　表面エッチング

表面エッチングは、結晶表面に付着した機械的破損層の除去や、転位等の結晶欠陥の観察を可能とする技術として、特に半導体の分野でよく用いられる技術である。このエッチングに用いられる溶液はエッチャントと呼ばれ、結晶本体のエッチング速度に対する欠陥のエッチング速度の比(選択比)が大きい事が望まれる。

REBCO においては、この表面エッチング技術を用いることで、表面に残存する Ba-Cu-O 層の除去及び転位の観察が可能となる。Vapor-Liquid-Solid (VLS)法を用いて作製した NdBCO 膜では、その結晶表面形態の観察に $Br_2$ の濃度が 0.1 wt.% の Br-MrOH 溶液をエッチャントとして用い、Ba-Cu-O 層の除去が行われている[7]。また、1 次元の PC となる転位の観察にも、同じく Br-MeOH 溶液がエッチャントとして用いられている[8]。REBCO の転位観察に対して選択比の大きなエッチャントとしては、上述した希釈 $Br_2$ や希釈塩酸が用いられているが、本研究では $Br_2$ 濃度が 0.3 wt.%の Br-MeOH 溶液を用いた。実験方法としては、作製した REBCO 膜を Br-MeOH 溶液に数秒浸し、速やかにエタノールで 2 分程度超音波洗浄し、乾燥させた後に AFM を用いて薄膜表面の観察を行った。なお、REBCO 本体のエッチング速度は結晶性によって変化し、結晶性が良好であるほどエッチング速度は遅くなる。このことから、Br-MeOH 溶液に浸す時間を膜によって変化させる必要があり、第 5 章で述べるような優れた結晶性を有する VLS 膜では数十秒間のエッチングを行った。

### 2-2-4　微細構造観察

薄膜断面の微細組織の評価には断面 TEM を用いた。図 2.14 に TEM 装置の概略図を示す[9]。TEM 装置は照射系、試料室、レンズ室、観察記憶装置及び排気系から構成されている。TEM は、数十 nm まで薄くした試料に高速の電子線を照射し、透過する際に各原子からの散乱による電子波を対物レンズで拡大することにより、ナノスケールの微細構造を直接観察できることから、断面 TEM によって膜内部の析出物や格子の歪みについて評価を行った。

### 2-2-5　組成分析

REBCO などの置換を生じる超伝導体は、その組成比が超伝導特性に与える影響が大きいため、ターゲット組成と薄膜の組成を比較する必要がある。組成分析の評価には ICP 発光分析法(サーモエレクトロン社製 ICAP-757v)を用いた。

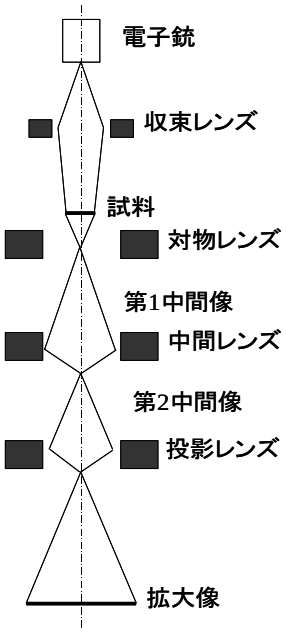



図 2.14　TEM 装置の概略図[9]。

ICP とは、高周波誘導によって励起されたプラズマのことで、霧状にした溶液試料を 6000 ~ 8000 K の高温に達している Ar プラズマ中に噴霧すると、試料に含まれる構成元素が励起され、原子ごとに固有なスペクトル線が放出される。この波長を分析することにより原子を同定し、その強度によって定量分析を行うことができる。溶媒には 1 規定硝酸を用い、この溶媒に試料を溶かすことで試料溶液とした。検量線作製に用いた標準溶液には、キシダ化学株式会社製の原子吸光用 1000 ppm 標準溶液を用いて RE: 1 mg/l、Ba: 2 mg/l、Cu: 2 mg/l となるように 1 規定硝酸に混合した混合溶液を用いた。

### **2-2-6**　膜厚測定

膜厚は ICP 法、段差計及び SEM を用いて評価した。ICP 法は、前述したように試料の構成元素を定量的に測定し、膜厚を算出することができる。作製した膜を MgO 基板ごとへき開し、その基板サイズと定量分析結果から膜厚を決定した。しかしながら、REBCO のような多元素系の膜においては、化学量論組成からずれた元素は、膜中、あるいは膜表面に異相として析出してしまうが、ICP 法では、このような異相も含めた全元素濃度を測定してしまうため、膜組成が化学量論組成から大きくずれている場合には正確な膜厚を評価することが困難になる。このため、蝕針型表面形状測定装置(KLA-Tencor 社製 Alpha-Step 500)を用いた膜厚測定も行った。蝕針式段差系は、先端の鋭い針で膜の表面から、膜が蒸着されてない部分までを走査することで、直接膜厚を測定できる。この蝕針

式段差計は主に 100 nm 以上の段差がある試料において幅広い範囲で測定する際に適している。しかしながら、この蝕針式段差計においても、化学量論組成からのずれによる膜表面の異相を含めた膜厚を測定してしまうという欠点があるため、異相などの析出物が少ない膜でない場合、正確な膜厚の評価は困難である。このような課題を解決する膜厚測定として SEM を用いた断面観察がある。SEM は化学量論組成からのずれによって析出した異相を直接観察でき、目的となる膜の膜厚のみを算出することができる。観察方法は 2-2-2 項で述べた通りである。

### 2-2-7　超伝導特性

超伝導特性の評価には直流四端子法を用いた。直流四端子法とは、両端の端子に定電流源を接続し、内側の端子間の電圧を測定する方法であり、電流端子と電圧端子が独立であるため、電流端子と電圧端子が同一な二端子法に比べ電極における接触抵抗や配線抵抗の影響を受けにくい利点がある。作製した REBCO 薄膜に役 1 mm 間隔で 4 つの Ag 電極を簡易スパッタ装置(SANYU DENSHI SC-701 QUICK COATER)により蒸着した。なお、端子部分で発生した Joule 熱による超伝導状態の急激な破壊を避けるために、測定電流値を出来るだけ下げる必要があり、電圧端子間を幅 100 μm 程度のブリッジ形状にパターニングし断面積を小さくした。また、Ag 電極と膜との接触抵抗を低下させるために、測定前に一気圧の酸素気流中において 300 ~ 450°C で 3 時間程度アニールを施し、Ag リード線を Ag ペーストにより試料の電極に接着した。図 2.15 に加工した試料における磁場中での直流四端子法の概略図を示す。9 T までの超伝導特性を Quantum Design 社製 の物理特性測定システム(Physical Property Measurement System: PPMS)を用い、$T_c$、$J_c$ をそれぞれ電気抵抗率の温度依存性、電流－電圧特性から算出した。

次に、PPMS の各種測定方法について述べる。

A. $T_c$ 測定

試料を 95 K から 0.3 K/min.の速度で温度を下げながら電気抵抗を測定した。$T_c$ は、試料に電流密度 $J$ = 100 A/cm$^2$ 流したとき、発生電界が $E$ = 1 μV/cm となる温度で定義した。この定義から、$T_c$ の閾値を試料の抵抗 $R$ で表すことができる。$J_c$ を決める際の閾値 $E$ = 1 μV/cm を用いると、試料の抵抗率 $\rho$ は

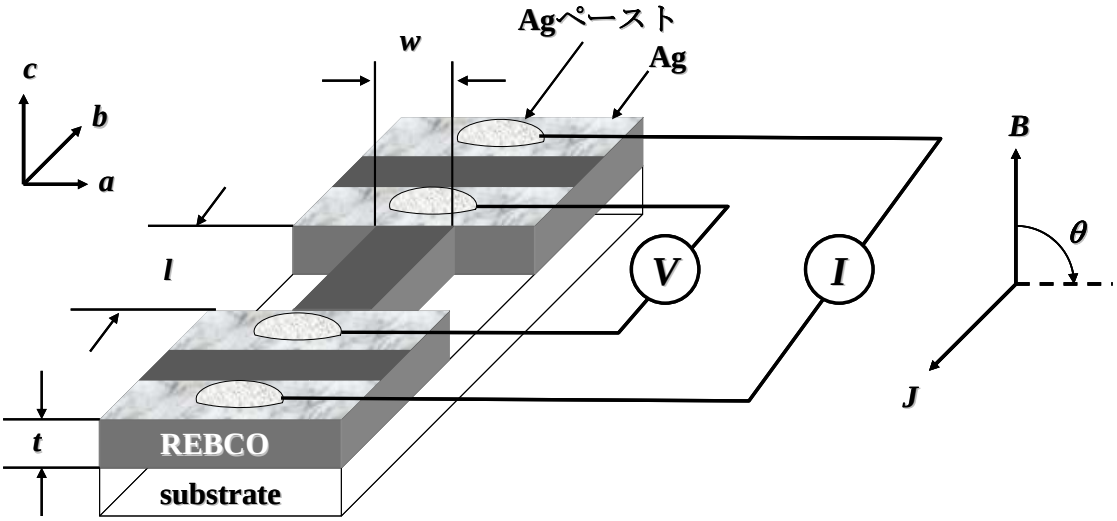



図 2.15　磁場中での直流四端子法の概略図。

$$\rho = \frac{E}{J_c} = \frac{1\times10^{-6}}{100} = 0.01\ \mu\Omega\mathrm{cm} \qquad \cdots(2.4)$$

となる。ここで、ブリッジの長さを $l$ [cm]、幅を $w$ [cm]、膜厚を $t$ [cm]とすると、抵抗率は、

$$\rho = \frac{R\times(w\times t)}{l}\ \ [\mu\Omega\mathrm{cm}] \qquad \cdots(2.5)$$

であり、(2.4)式、(2.5)式から、抵抗は

$$R = 0.01\times\frac{l}{w\times t}\ \ [\mu\Omega] \qquad \cdots(2.6)$$

で与えられる。

不可逆磁場 $B_{\mathrm{irr}}$ は磁場を 0 ~ 9 T まで変化させて $T_c$ を測定し、$T_c$-$B$ 曲線で定義した。

B. $J_c$ 測定

試料温度を 77 K にし、試料に流す電流を徐々に増加させ電圧を測定した。$J_c$ の閾値には電界基準法を用い、発生電界が $E_c$ = 10 μV/cm に達したときの電流値を $J_c$ と定義した。すなわち $E_c$ となる電圧は

$$V_c = E_c\ [\mathrm{V/cm}] \times (l\ [\mathrm{cm}]) = 10 \times 10^{-6}\ [\mathrm{V/cm}] \times (l\ [\mathrm{cm}])$$
$$= l \times 10^{-6}\ [\mathrm{V}]$$
$$= l \times 10\ [\mu\mathrm{V}] \tag{2.7}$$

で与えられる。

C. $J_c$ の磁場印加角度依存性

図 2.14 に示したように磁場印加角度は試料の $c$ 軸方向と印加磁場 $B$ とのなす角度 $\theta$ で定義し、$\theta$ を -8°~ 127° の範囲で回転させ $J_c$ を測定した。$B$ と $J$ は常に垂直になるように試料を配置し、$B$ は 0.5 ~ 9 T まで変化させて $J_c$ を測定した。

## 参考文献

[1]　泉宏比古:　博士論文　東京工業大学 (1992).

[2]　槇野倖一:「パソコンによる結晶と X 線回折」　共立出版株式会社.

[3]　大橋裕二:「X 線結晶構造解析」　裳華房

[4]　高良和武:「X 線回折技術」　東京大学出版会

[5]　森田清三:「原子間力顕微鏡のすべて」　工業調査会

[6]　真下正夫:「表面分析図鑑」　共立出版株式会社.

[7]　K. S. Yun: Physica C **378-381** (2002) 1202.

[8]　B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-Pumpin, R. Griessen: Nature **399** (1999) 439.

[9]　坂公恭:「結晶電子顕微鏡学　―材料研究者のための―」　内田老鶴圃.

# 第 3 章
# 低温成膜法を用いた $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製

## 3-1　緒言

$REBa_2Cu_3O_y$ (REBCO)超伝導体は、その磁場中での優れた超伝導特性から、現在焼結材料(バルク)に限らず薄膜においても研究されている。特に REBCO 膜はバルクに比べて高い臨界電流密度($J_c$)を持ち、この REBCO の中でも軽希土類元素である Sm を RE サイトに持つ $SmBa_2Cu_3O_y$ (SmBCO)は臨界温度($T_c$)が高いため 1-3-3 項で説明した不可逆磁場($B_{irr}$)が高く、磁場中において特に優れた特性を示すことが報告されている[1, 2]。

我々は、高い基板温度($T_s$)で $c$ 軸配向した REBCO-seed layer を作製し、その上に低い $T_s$ で REBCO-upper layer を作製するという、低温成膜(Low Temperature Grown: LTG)法を提案し、MgO (100)単結晶基板上に LTG 法を用いて作製した $Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu_3O_y$ (LTG-SmBCO)膜で $J_c = 1.7\times10^5$ A/cm$^2$ (@ 5 T, 77 K)という非常に優れた特性を得ている[3]。LTG 法により優れた超伝導特性を得た要因としては、結晶性による $T_c$ などの超伝導特性の向上と、膜内部に形成された微細な Sm / Ba 置換領域がピンニングセンター(PC)として働いたことが考えられている[3, 4]。この LTG 法は低温で REBCO 膜を成長させるために、金属基材を用いた超伝導線材において、金属テープから超伝導膜への不純物原子の拡散を抑制させることができるため、超伝導線材プロセスとして非常に有効な手法であると考えられる。

図 3.1 に Y. Yoshida らによって報告された、LTG-SmBCO 膜内部の Sm / Ba 組成分布モデルを示す。$x$ は Ba サイトへの Sm 置換量を示し、$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ で表される。この結果から、膜全体の $x$ はターゲットの $x$ と同じであるが、膜内部に $x$ の空間分布があることが報告されている[2]。このことから、ターゲットの $x$ よりも化学量論組成比($x$ ~ 0)に近い主相内に、$x$ の大きな固溶相(Sm-rich 相)が、数十ナノメートルサイズで形成され、PC となっていると考えられる。Sm-rich 相は自己磁場においては超伝導であるが、1-3-2 項で説明した通り、$T_c$ が低いために磁場の印加とともに常伝導状態に転移する磁場誘起型の PC となる。よって、薄膜内に見られた Sm-rich 相は $T_c$ が低い Low-$T_c$ 相と考えることもでき、この Low-$T_c$ 相を含む REBCO 膜は広い磁場範囲わたって磁束をピン止めできると考えられる。

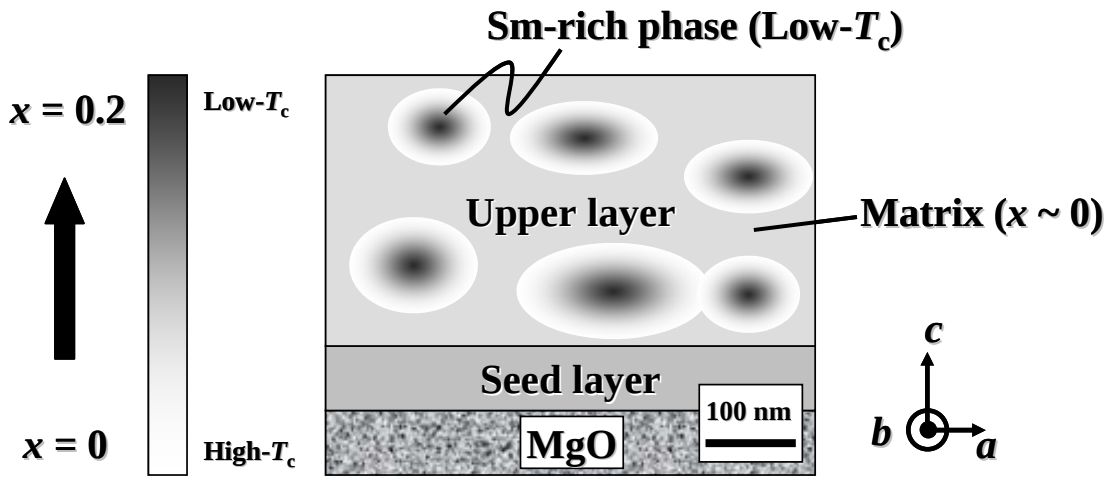



図 3.1　LTG-SmBCO 膜の Sm / Ba 組成分布モデル[2]。色が濃くなるほど Sm 置換量が多い。

LTG-SmBCO 膜において超伝導特性を担う upper layer は、seed layer 上に作製することから、seed layer が LTG 膜に及ぼす影響は大きいと考えられる。そこで、磁場中におけるさらなる超伝導特性の向上を目的とし、SmBCO よりもさらに $T_c$ が高く、置換を生じやすい $NdBa_2Cu_3O_y$ (NdBCO)に着目した。NdBCO は SmBCO に比べ $T_c$ が高いことから $B_{irr}$ の向上が期待でき、SmBCO に比べ RE / Ba 置換を生じやすいことから SmBCO と同様な磁場誘起型 PC の形成も可能であると考えられる。

本章では、LTG 法を用いて NdBCO 膜を作製した。LTG 法による超伝導特性向上のメカニズムを明らかにするために、表面形態を制御した seed layer を用いて LTG-NdBCO 膜を作製し、seed layer の平坦性が及ぼす upper layer の超伝導特性への影響について考察した。さらに、Nd / Ba 置換量 $x$ を意図的に増加させたターゲットを用いて LTG-NdBCO 膜を作製し、その磁場中超伝導特性及び微細構造観察から、Nd / Ba 置換領域の磁束ピンニング機構について検討した。

## 3-2　低温成膜(Low Temperature Grown: LTG)法

LTG 法は図 3.2 に示すように、MgO (100)基板上に高い $T_s$ で $c$ 軸配向かつ面内配向し、基板との格子不整合性を緩和したヘテロエピタキシャル REBCO 膜(seed layer)を約 100 nm 成長させ、その上に通常 $a$ 軸配向となるような低い $T_s$ でホモエピタキシャル REBCO 膜(upper layer)を積層した構造を取る。

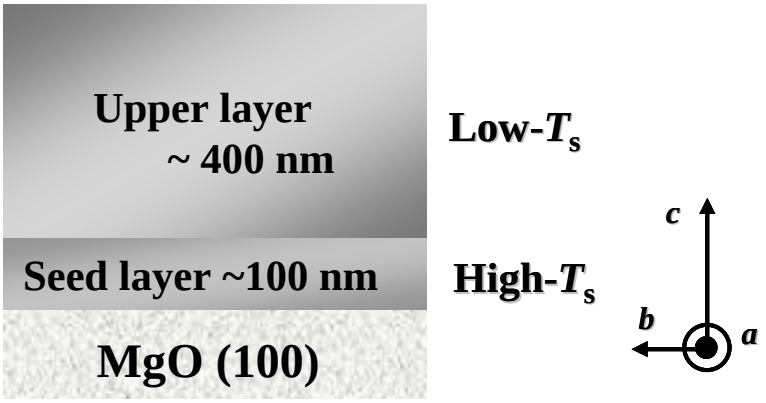



図 3.2　LTG-REBCO 膜の概略図。

REBCO は 1-4-1 項で述べたように、結晶構造を反映した電気的異方性があり、$J_c$ は *ab* 軸方向よりも *c* 軸方向の方が低い。このため、高い $J_c$ を必要とする超伝導線材応用には基板に対して垂直に *c* 軸方向をそろえる *c* 軸配向が必要である。PLD 法を含む気相成長法では、REBCO の配向性が吸着原子の移動(migration)距離により変化し、migration 距離が短いと *a* 軸配向、長いと *c* 軸配向となる傾向がある。migration 距離は熱エネルギーが高くなるに伴って長くなることから、ある程度高い $T_s$ でないと *c* 軸配向せず、優れた超伝導特性は得られない[4, 5]。しかし、実際の超伝導線材応用では金属テープ上に作製するため、$T_s$ が高い場合、作製時に金属テープから REBCO に不純物原子が拡散し、結果として超伝導特性が劣化することが考えられる。従って、$T_s$ を低くしても *c* 軸配向させることが応用上必要不可欠である。PLD 法における NdBCO 膜の成膜温度の低温化については、成膜時の酸素圧力を高くすることで、NdBCO 膜が通常性膜する $T_s$ よりも 100°C 低い $T_s$ = 750°C で *c* 軸配向し、かつ $T_c$ ~ 90 K と良好な超伝導特性を示すことが報告されている[6, 7]。しかし、PLD 法の場合、酸素圧力を上昇させると成膜速度が減少してしまう。線材応用考えた場合、より多くの電流を流すためには厚膜化が必要であるため、成膜時の酸素圧力を高くすることは、実用化を考えた場合に不利となる。

M. Mukaida らは、$YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO)の *ac* 面の *a* 軸及び *a* の 3 倍の軸長が一致する、$PrGaO_3$ 及び $NdGaO_3$ 基板上に $T_s$ = 680°C で作製した YBCO 膜の TEM 観察結果より、基板直上から *a* 軸配向していることを報告している[5]。一方、*ac* 面の *a* 軸及び *a* の 3 倍の軸長が一致しない $SrTiO_3$ 及び $LaAlO_3$ 基板上に $T_s$ = 680 °C 作製した *a* 軸配向 YBCO 膜は、基板-膜界面に厚さ約 20 nm の極薄い *c* 軸配向層が存在することを報告している[5]。また、$SrTiO_3$ 基板上に作製した YBCO 及び NdBCO 膜の TEM 観察結果からも、基板界面に 10 nm 程度の *c* 軸配向層ができ、その上に *a* 軸配向層や 214 層が成長していることが報告されている[8, 9]。

膜と基板で格子不整合性がある *a* 軸配向膜では、必ず基板界面から 10 nm 程度は *c* 軸配向層が存在しており、その上で *a* 軸配向層が成長していると考えられる。これらの基板界面に存在する極薄い *c* 軸配向層は、基板との格子不整合性のために格子が歪んで成長しており、歪みが緩和され本来の REBCO の格子定数となると *a* 軸配向相が成長しやすいと考えられる。

C. Kwon らは $SrTiO_3$、$LaAlO_3$、$NdGaO_3$ 基板及び $CeO_2$ を中間層として堆積した YSZ (Yttrium-Stabilized Zirconia)基板上に~ 20 nm の YBCO 中間層を成膜することで、その上に作製した SmBCO 膜の超伝導特性が飛躍的に向上することを報告している[10]。さらに、YBCO 中間層を介して SmBCO 膜を作製することで、中間層を介さずに作製した場合に比べ、広い温度領域、レーザーパルス周波数においても $T_c$ > 92.5 K、$J_c$ > $10^6$ A/cm$^2$ (@ 75 K)という優れた超伝導特性を示すことを確認している。

以上を踏まえて、あらかじめ、基板からの応力が緩和されるであろう数十 nm 以上の厚みの *c* 軸配向層で基板界面を覆っておけば、その上の層は通常 *a* 軸配向する成膜条件においても *c* 軸配向し、優れた超伝導特性を示すことが期待され、このような観点から LTG 法が提案された。この LTG 法により、通常 *a* 軸配向するような低温においても *c* 軸配向することが期待できる。さらに、実際の成膜時に高い $T_s$ を保っている時間は seed layer を作製しているわずかな時間のみであるため、金属テープから REBCO への不純物原子拡散を抑制することもできると考えられる。

以後、LTG 法を用いて作製した REBCO 膜を LTG-REBCO 膜、seed layer を用いず通常の PLD 法を用いて作製した REBCO 膜を PLD-REBCO 膜と省略する。

## 3-3　LTG 法を用いた $NdBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製

LTG 法を用いて作製した SmBCO 膜が、磁場中において優れた超伝導特性を示した一因として、配向性や結晶性の向上が超伝導特性を向上させたことが考えられる。そこで、磁場中におけるさらなる超伝導特性の向上を目的とし、SmBCO よりもさらに $T_c$ が高い NdBCO に着目して、LTG-NdBCO 膜における配向性、結晶性及び超伝導特性について検討を行った。本項では、まず NdBCO-seed layer における配向性、結晶性及び表面形態について述べ、LTG-NdBCO 膜における配向性、結晶性及び超伝導特性について述べる。また、LTG-NdBCO 膜における *c* 軸方向及び面内方向の配向方位に及ぼす seed layer の影響についても検討した。

### 3-3-1　NdBCO-seed layer の作製

LTG 法は、seed layer 上に upper layer をホモエピタキシャルに近い状態で成長させるため、seed layer の配向性、結晶性、表面形態が upper layer の配向性、結晶性及び超伝導特性に影響を及ぼすと考えられる。また、PLD 法による超伝導膜の作製には、その高い包晶点に起因する[11]、高い $T_s$ が必要であり、この $T_s$ の変化により配向性及び結晶性に大きな影響が生じると考えられる。そこで、異なる $T_s$ で NdBCO-seed layer を作製し最適条件の探索を行った。表 3.1 に作製した seed layer の成膜条件を示す。ここで、得られた seed layer の①配向性、②結晶性、③表面形態を評価した。

①配向性

seed layer は MgO 上にヘテロエピタキシャル成長させる必要がある。そこで、まず seed layer の *c* 軸配向性を評価するために $\omega / 2\theta$ 測定を行った。図 3.3 に $T_s$ = 890°C で作製した seed layer の $\omega / 2\theta$ 測定結果を示す。図より、00*l* 面からのピークのみが観測され、良好な *c* 軸配向を示した。$T_s$ を 830 ~ 890ºC の範囲で作製した seed layer においても、同様な *c* 軸配向膜であることを確認した。

面内配向性を評価するために $\phi$-scan 測定を行った。図 3.4 に $T_s$ = 890°C で作製した seed layer において、NdBCO の(102)面を用いた $\phi$-scan 測定結果を示す。図より、90°間隔にピークが観測され、seed layer を構成する NdBCO の[100]方位が MgO の[100]方向と平行に成長(cube-on-cube 成長)しており、45°回転して配向した相(45°grain 相)は成長してないことが確認された。$T_s$ を 830 ~ 890°C の範囲で作製した seed layer においても、同様に cube-on-cube 相のみが成長していること

表 3.1　NdBCO-seed layer の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.2 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | MgO (100) |
| 成膜温度 | 830 ~ 890°C |
| ターゲット組成 | $NdBa_2Cu_3O_y$ |
| 基板-ターゲット間距離 | 80 mm |
| 酸素圧力 | 0.3 Torr |
| 成膜時間 | 10 min. |
| 膜厚 | 100 nm |

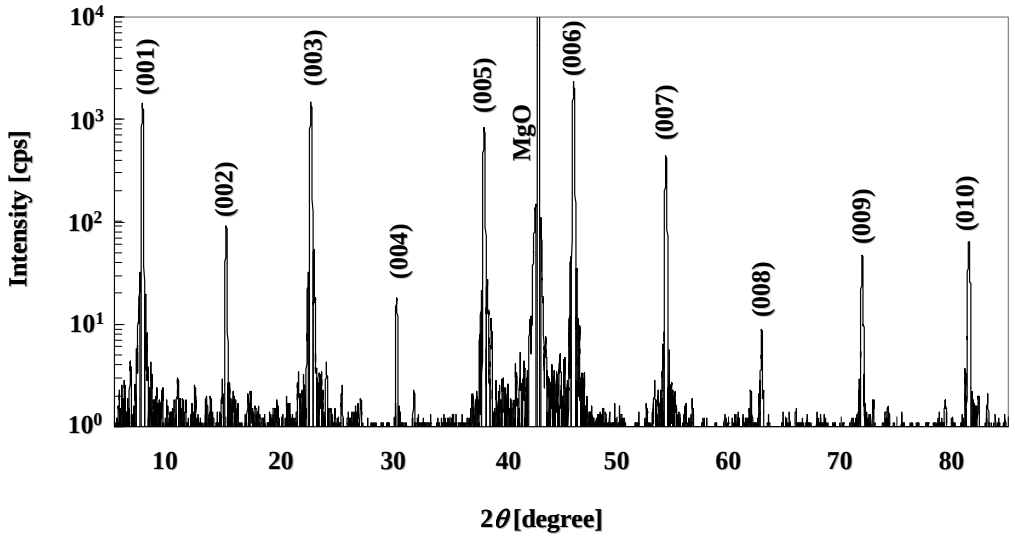



図 3.3　$T_s$ = 890°C で作製した seed layer の $\omega$ / 2$\theta$ 測定結果。

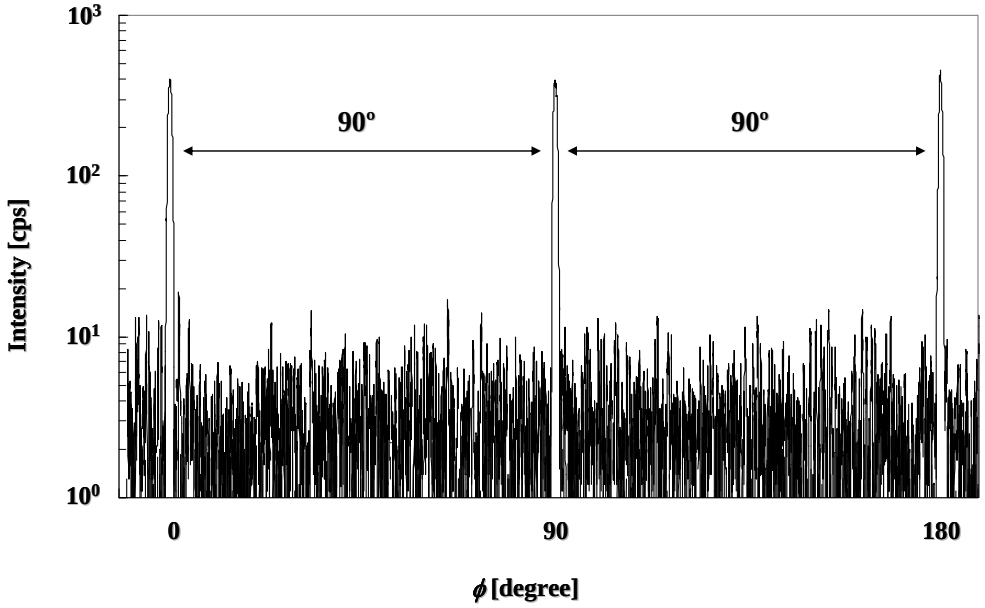



図 3.4　$T_s$ = 890°C で作製した seed layer における NdBCO の(102)面を用いた $\phi$-scan 測定結果。図中のピークは MgO に対して cube-on-cube 成長した NdBCO からのピークを表す。

を確認した。

$T_s$ = 830 ~ 890°C で作製した全ての seed layer は、配向性の良好な 2 軸配向膜であることが確認された。しかし、seed layer の *c* 軸方向に対する 00*l* 面方位のばらつきや *ab* 面内における結晶粒の回転、つまり結晶性は、seed layer 上にエピタキシャル成長させる upper layer の結晶性にも大きな影響を及ぼすと考えられる。そのため、seed layer の結晶性も良好でなければならない。

②結晶性

seed layer における *c* 軸方向に対する結晶性を評価するために、*ω*-scan 測定を行った。図 3.5 に異なる $T_s$ で作製した seed layer の *c* 軸方向に対する結晶性の変化を示す。図における縦軸の*δω*は、*ω*-scan 測定より算出した(005)面の半値幅の値で、*c* 軸方向に対する結晶軸方位のばらつきを表しており、この値が小さいほど *c* 軸方向に対する結晶性が良好であることを示す。図より、$T_s$ を高くするに従って*δω*が小さくなることがわかる。

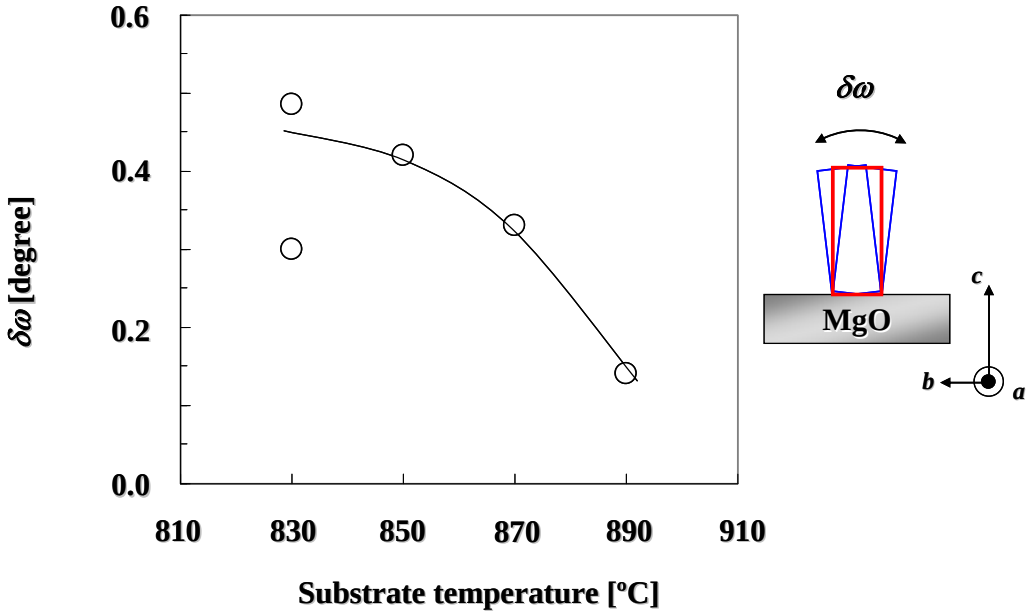



図 3.5　異なる $T_s$ で作製した seed layer の *c* 軸方向に対する結晶性の変化。

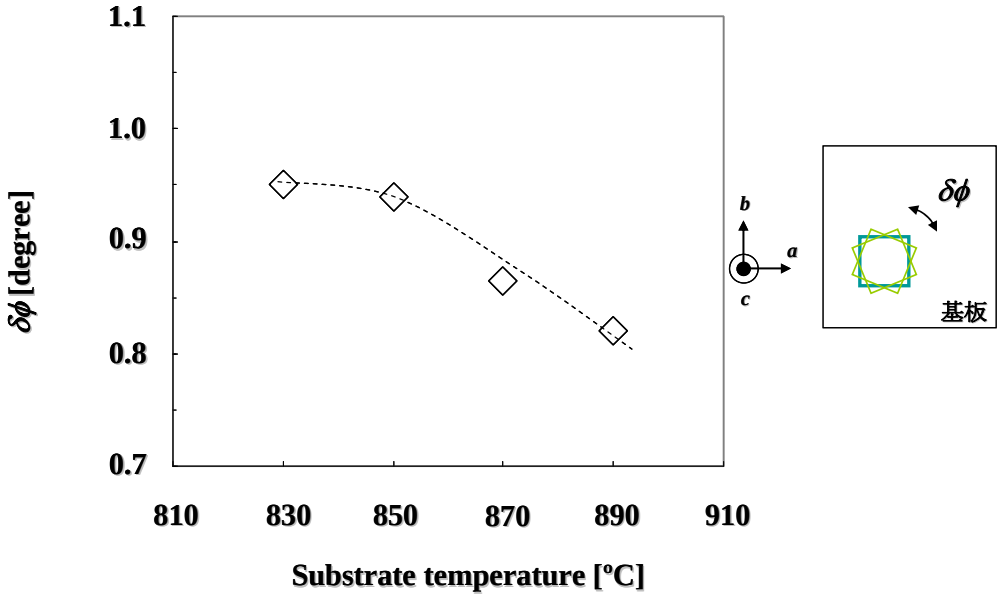



図 3.6　異なる $T_s$ で作製した seed layer の *ab* 面内方向に対する結晶性の変化。

seed layer の *ab* 面内方向に対する結晶性を評価した。図 3.6 に異なる $T_s$ で作製した seed layer の *ab* 面内方向に対する結晶性の変化を示す。図における縦軸の $\delta\phi$は、$\phi$-scan 測定より評価した NdBCO(102)面の半値幅の値で、NdBCO[100]方位の *ab* 面内方向に対する回転幅を表しており、この値が小さいほど *ab* 面内方向に対する結晶性が良好であることを示す。図より、$T_s$ を高くするに従って$\delta\phi$が小さくなるのがわかる。

このように、$T_s$ の上昇に伴って NdBCO-seed layer の結晶性が向上することがわかった。

③表面形態

seed layer の表面形態を AFM により評価した。図 3.7 に seed layer の $T_s$ に対する 10 μm×10 μm 範囲における表面平坦性の変化を示す。upper layer を作製する上で結晶性と同様、seed layer の表面形態は重要である。seed layer は、その表面に析出物が多く、三次元島状成長のように凹凸が大きい場合には、その上に成長する upper layer の配向性や結晶性が劣化すると考えられる。

図における縦軸は、表面粗さを表す自乗平均粗さ(Root mean square: Rms)の値で、この Rms が低いほど表面平坦性が良好であることを示す。図より、$T_s$ を高くするに従って Rms が向上することがわかった。一般に PLD 法では、表面に滴状析出物(ドロップレット)が多く堆積され、表面平坦性を劣化させる[12, 13]。$T_s$ の上昇にしたがってドロップレットの反応が進行し結晶相中に取り込まれたた

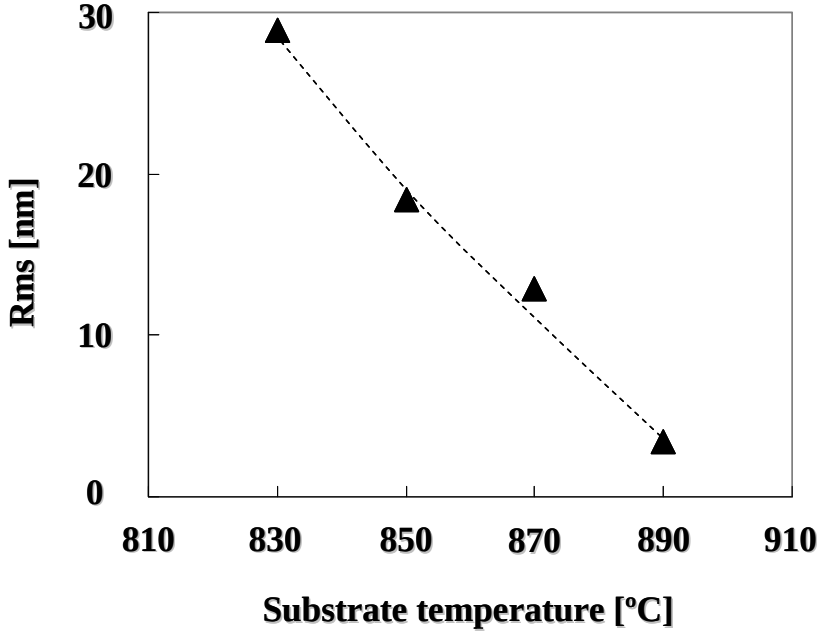



図 3.7　異なる $T_s$ に対する seed layer 表面の 10 μm×10 μm 範囲における自乗平均粗さの変化。

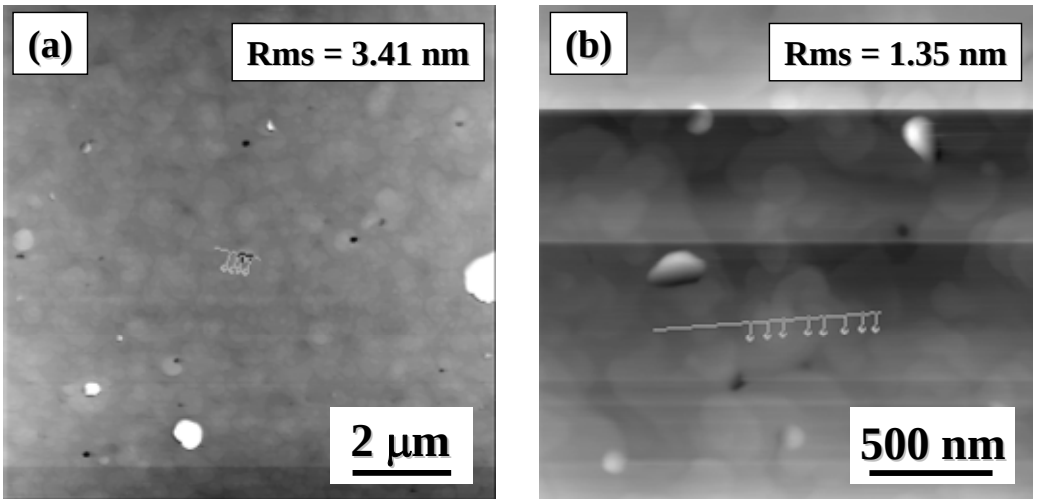



図 3.8　$T_s$ = 890°C で作製した seed layer の表面 AFM 像。(a) 10 μm×10 μm、(b) 2 μm×2 μm。

めに、表面平坦性が向上したと考えられる。図 3.8 に表面平坦性が良好となる $T_s$ = 890°C で作製した seed layer の(a) 10 μm×10 μm 及び(b) 2 μm×2 μm 範囲の表面像を示す。図 3.8 (a)より、seed layer 表面には CuO などの析出物がわずかに存在することがわかる。断面プロファイルから、析出物の大きさは~ 500 nm-$\phi$、~ 300 nm-$h$ であり、その平均間隔は $T_s$ = 890°C において 18 μm であるのに対し、$T_s$ = 830°C では 4 μm と短かった。また、図 3.8 (b)に示すように、$T_s$ = 830 ~ 890 °C で作製した seed layer は二次元島状成長をしており、その Rms は~ 2 nm と平坦であることが確認された。

$T_s$ = 890°C で作製した seed layer は①配向性、②結晶性、③表面形態すべてにおいて良好であることから、LTG-NdBCO 膜は以後この条件で作製した seed layer を用いた。

### 3-3-2　LTG-NdBCO 膜の配向性及び結晶性

3-3-1 項で作製した seed layer 上に $T_s$ の範囲 740 ~ 840°C で upper layer を作製した。表 3.2 に NdBCO-upper layer の作製条件を示す。作製方法は図 3.9 に示すように seed layer 上と MgO 基板上に同条件で NdBCO を成膜し、それぞれの膜を LTG-NdBCO 膜、PLD-NdBCO 膜として評価を行った。そして、LTG 法を用いることによる、配向性及び結晶性の向上のメカニズムを解明するために、LTG-NdBCO 膜と PLD-NdBCO 膜における配向性及び結晶性ついて比較、検討を行った。

表 3.2　NdBCO-upper layer の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.2 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | MgO (100) |
| 成膜温度 | 780 ~ 840 °C |
| ターゲット組成 | $NdBa_2Cu_3O_y$ |
| 基板-ターゲット間距離 | 80 mm |
| 酸素圧力 | 0.3 Torr |
| 成膜時間 | 50 min. |

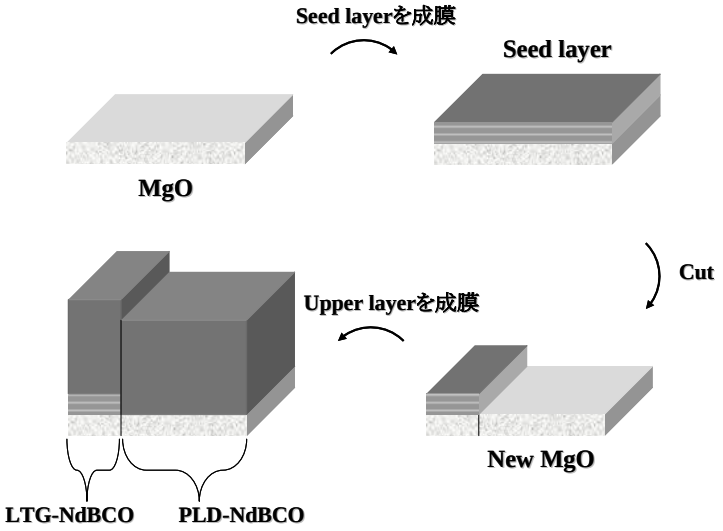



図 3.9　本章で作製した、LTG-NdBCO 膜及び PLD-NdBCO 膜の作製手順。

優れた超伝導特性を必要とする線材応用には、*c* 軸配向かつ *ab* 面内配向した REBCO が必要であるため、PLD-そして LTG-NdBCO 膜における *c* 軸配向性を評価した。図 3.10 に異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における *a* 軸配向混在率の変化を示す。図中における縦軸の *a* 軸配向混在率は、$\omega / 2\theta$ 測定による(005)面と(200)面からのピーク強度から算出した値で、この割合が 1 に近づくほど *a* 軸配向膜に、0 に近いほど *c* 軸配向膜が成長したことを示す。図より、PLD-NdBCO 膜(○)においては $T_s$ = 840 °C より高温で *c* 軸配向を示すが、$T_s$ を低下させるに従って、*c* 軸配向相中に *a* 軸配向粒が混在することがわかる。一方、LTG-NdBCO 膜(●)においては、$T_s$ を低下させても *a* 軸配向粒は混在せず、$T_s$ = 780 °C においても完全に *c* 軸配向を示すことが確認された。以下、簡略化のため、ある $T_s$ で作製した NdBCO 膜を NdBCO($T_s$)と表記して議論を行う。

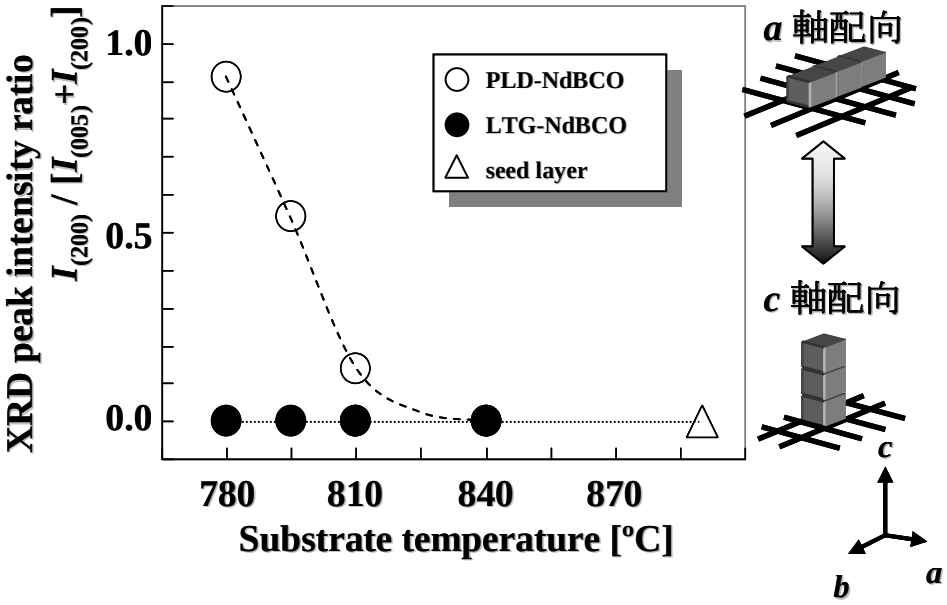



図 3.10 異なる $T_s$ に対する LTG-及び PLD-NdBCO 膜における *a* 軸配向混在率の変化。

NdBCO 膜の面内配向性を評価した。図 3.11 に異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における 45°grain 混在率の変化を示す。図における縦軸の 45°grain 混在率は$\phi$-scan 測定によって得られた、cube-on-cube 相と 45°grain 相からのピーク強度比から算出した値で、この割合が 1 に近づくほど 45°grain 配向膜に、0 に近いほど

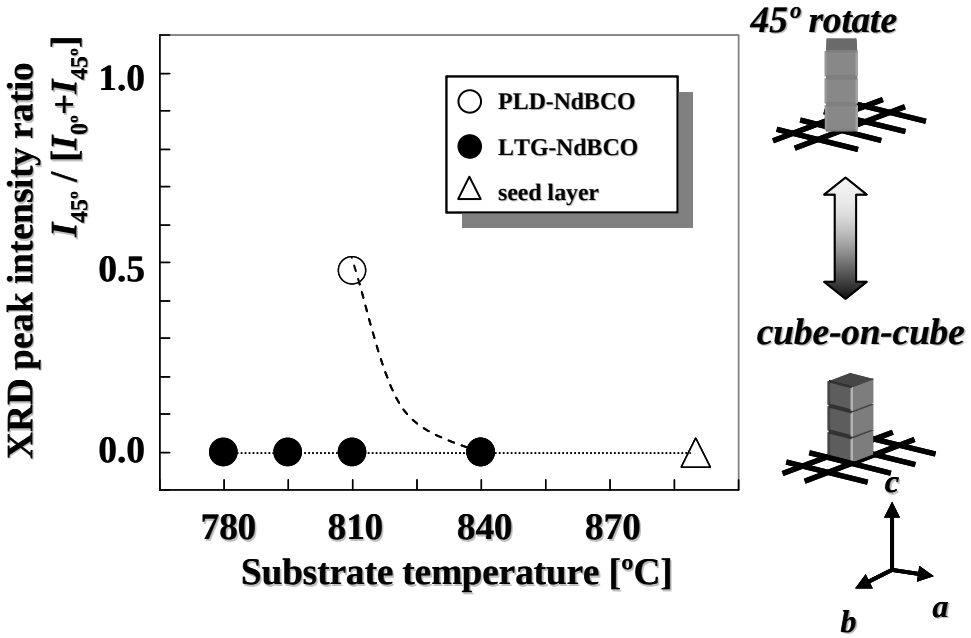



図 3.11　異なる $T_s$ に対する LTG-及び PLD-NdBCO 膜における 45°grain 軸配向混在率の変化。

cube-on-cube 配向膜が成長したことを示す。図より、PLD-NdBCO 膜(○)においては $T_s$ を 840°C より低下させるに従って、cube-on-cube 配向相中に 45°grain 配向粒が混在することがわかる。一方、LTG-NdBCO 膜(●)においては、$T_s$ が低下しても 45°grain 配向粒は混在せず、$T_s$ = 780°C においても完全に cube-on-cube 成長することが確認された。$T_s$ = 810°C 以下における PLD-NdBCO 膜の 45°grain 混在率は、*a* 軸配向混在率の増加に起因して *c* 軸配向相からの XRD ピーク強度が非常に弱くなった結果、45°grain における(102)面の XRD ピークを検出できなったため、算出できなかった。以上の結果から、LTG-NdBCO 膜は PLD-NdBCO 膜に比べ、低い $T_s$ においても *c* 軸配向性及び面内配向性が良好であることが確認された。

図 3.12 に異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における $\delta\omega$ の変化を示す。優れた超伝導特性を得るためには、*a* 軸配向粒及び 45°grain 配向粒の混在がなく、かつ *c* 軸方向及び面内方向に対する結晶性が良好でなければならない。つまり、超伝導電流が流れる $CuO_2$ 面は、結晶性が良好であれば大きな電流を流すことができる。従って、結晶性の指標である $\delta\omega$ および $\delta\phi$ が出来るだけ小さい方が良い。図より、PLD-NdBCO 膜(○)は $T_s$ の低下とともに $\delta\omega$ が大きくなることがわかる。これは、図 3.13 に示す PLD-NdBCO(780)の XRD パターンで確認できる *a* 軸配向粒(NdBCO *h*00 配向粒)や、$Ba_2Cu_3O_{5.9}$、$Cu_2O$ 等の析出物の影響により膜表面が粗くなることに起因していると考えられる。一方、LTG-NdBCO 膜(●) においては、$T_s$ を低下させるにつれて $\delta\omega$ が小さくなり、seed layer の $\delta\omega$(△)よりも結晶性が良好となることがわかった。これより、LTG-NdBCO 膜において、$T_s$ を低下させるに従い、*c* 軸方向に対する配向方位のばらつきが少ない膜を作製できることが確認された。

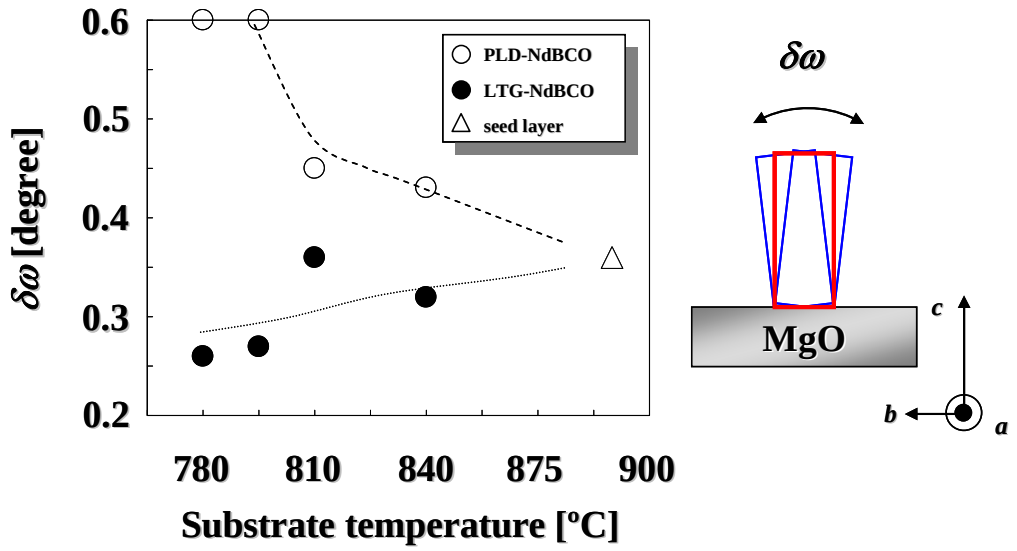



図 3.12　異なる $T_s$ に対する LTG-及び PLD-NdBCO 膜における $\delta\omega$ の変化。

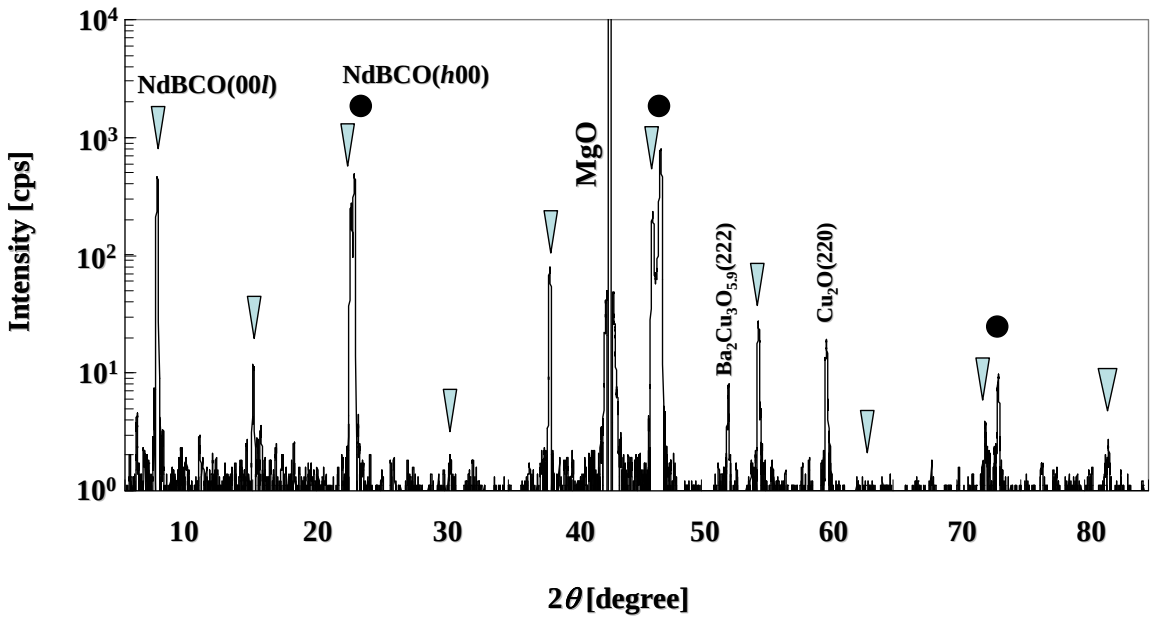



図 3.13 PLD-NdBCO(780)の XRD パターン。三角及び丸のシンボルは、それぞれ NdBCO 00*l* 面及び NdBCO *h*00 面からのピークを表している。

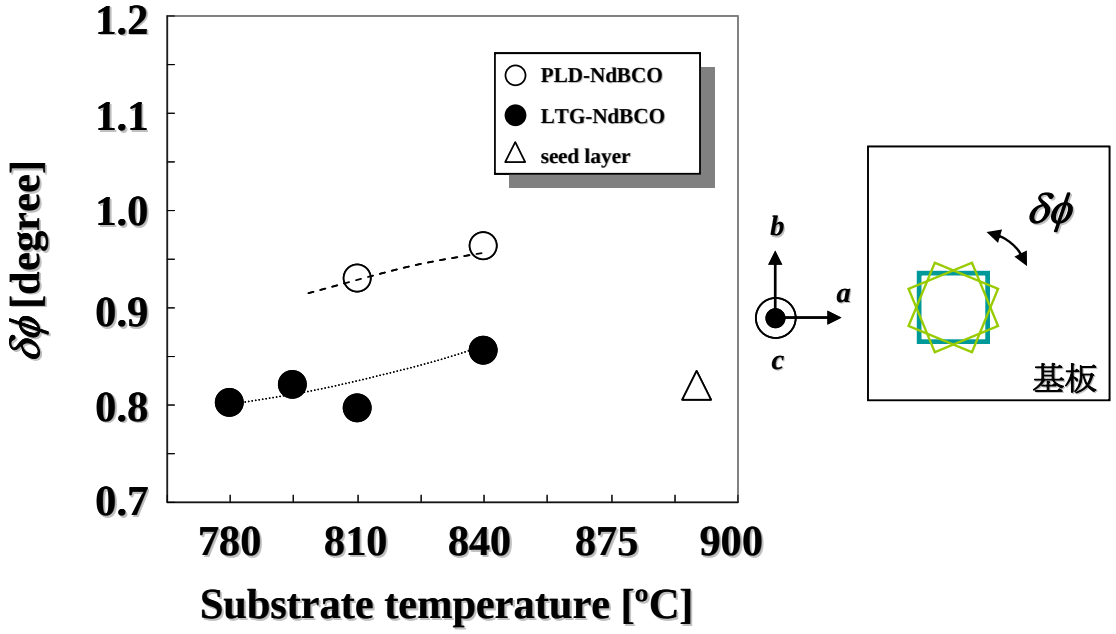



図 3.14　異なる $T_s$ に対する LTG-及び PLD-NdBCO 膜における $\delta\phi$ の変化。

図 3.14 に異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における $\delta\phi$ の変化を示す。図より、PLD-NdBCO 膜(○)及び LTG-NdBCO 膜(●)は $T_s$ の低下とともに $\delta\phi$ が小さくなるが、PLD-NdBCO 膜に比べ LTG-NdBCO 膜の方が $\delta\phi$ が小さく面内配向性が良好であった。また、LTG-NdBCO(780)の $\delta\phi$ は seed layer の $\delta\phi$ よりも小さくなることが

わかった。

LTG-NdBCO 膜は、$T_s$ を低下させるに従い *c* 軸方向及び面内方向における結晶性が向上することがわかった。

### 3-3-3　*c* 軸方向及び面内方向の配向方位に及ぼす seed layer の影響

前節までにおいて、LTG-NdBCO 膜は PLD-NdBCO 膜に比べ、低い $T_s$ においても *c* 軸配向性及び面内配向性が良好であることがわかった。また、LTG-NdBCO 膜は、$T_s$ を低下させるに従い、結晶性が向上することがわかった。これらのメカニズムを考察するために、*c* 軸配向性に関しては表面観察によって、面内配向性に関しては NCSL (Near Coincidence Site Lattice)理論を用いて検討した。

#### migration モデルによる付着粒子の *c* 軸配向機構

REBCO 膜の配向機構に関して、H. Izumi らによって提案された migration モデルがある[14]。図 3.15 に migration モデルによる NdBCO 膜の成長モデルを示す。migration とは結晶表面に飛来し、付着した粒子(原子)の移動を表し、図 3.15 (a)に示すように、このモデルによれば *c* 軸配向膜が形成されるためには、付着粒子は安定なキンクサイトにたどり着くために結晶表面のテラス上を長い距離移動しなければならない。PLD 法で作製した YBCO 膜のテラス幅は数十 nm 程度であるので、migration 距離は数十 nm 以上必要と言うことになる。一方、図 3.15 (b)に示した *a* 軸配向膜においては、結晶表面に付着粒子が取り込まれるサイトが無数に存在するため、付着粒子は結晶の原子間距離程度しか移動する必要がない。従って、migration 距離が小さい条件下では *a* 軸配向膜が形成されやすくなる。基板上に作製した REBCO の migration 距離は、$T_s$ や、基板-REBCO 間における結晶構造や格子定数の違いに起因する界面エネルギーによって変化し、$T_s$ が高いほど、または界面エネルギーが小さいほど migration 距離は長くなる。

基板はすべて MgO (100)を用いたため、界面エネルギーよりも $T_s$ の影響が大きいと考えられるため、$T_s$ が migration 距離に及ぼす影響を検討する。T. Nishinaga らは、$T_s$ が上昇するとキンクサイトにおける粒子の取り込みが活発化するため、過飽和度が急激に小さくなることを報告している[15]。従って、$T_s$ を低下させると過飽和度が上がり、結晶成長核生成頻度が増加して、グレインサイズが小さくなると考えられる。また、付着粒子の migration 距離も核生成頻度に影響していると考えられる。すなわち、migration 距離が小さくかつ核を形成するのに十分な過飽和度がある場合、膜表面上のキンクサイトではない場所で新たに結晶

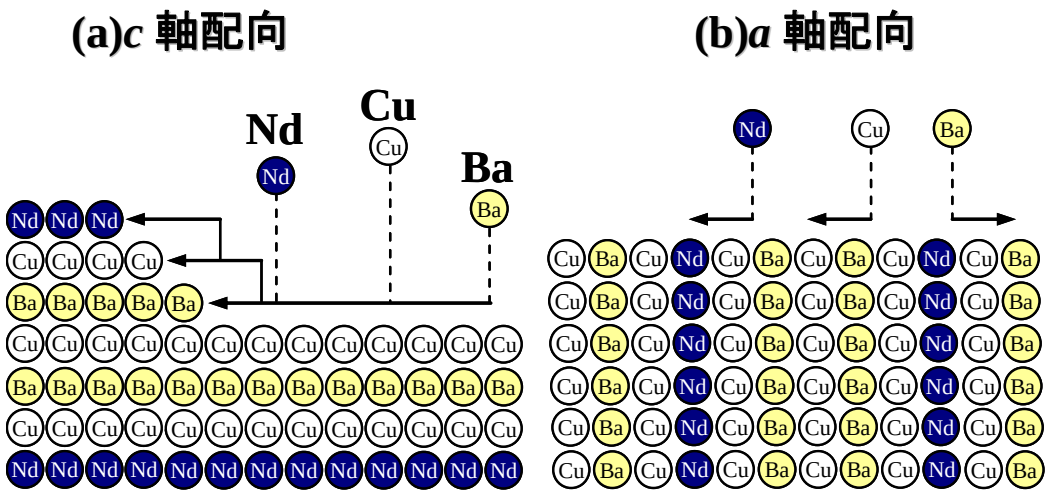



図 3.15 migration による REBCO(RE = Nd)の配向モデル[14]。(a) *c* 軸配向、(b) *a* 軸配向。簡略化のため、酸素原子は省略している。

核を生成しやすくなるために、核生成頻度が増加すると考えられる。PLD 法で作製された SmBCO 膜における配向性とグレインサイズの関係から、*c* 軸配向単相膜のグレインサイズは~ 250 nm□であるのに対し、*a* 軸配向混在膜は~ 100 nm□と小さいことが確認されている[16]。また、YBCO 膜においても同様な配向性とグレインサイズの関係があり、*c* 軸配向単相膜は~ 150 nm□であるのに比べ、*a* 軸配向混在膜は~ 50 nm□と小さい[17]。図 3.16 (a)、(b)それぞれに、*c* 軸配向 PLD-NdBCO(850)及び、*a* 軸配向 PLD-NdBCO(780)の表面 AFM 像を示す。図よ

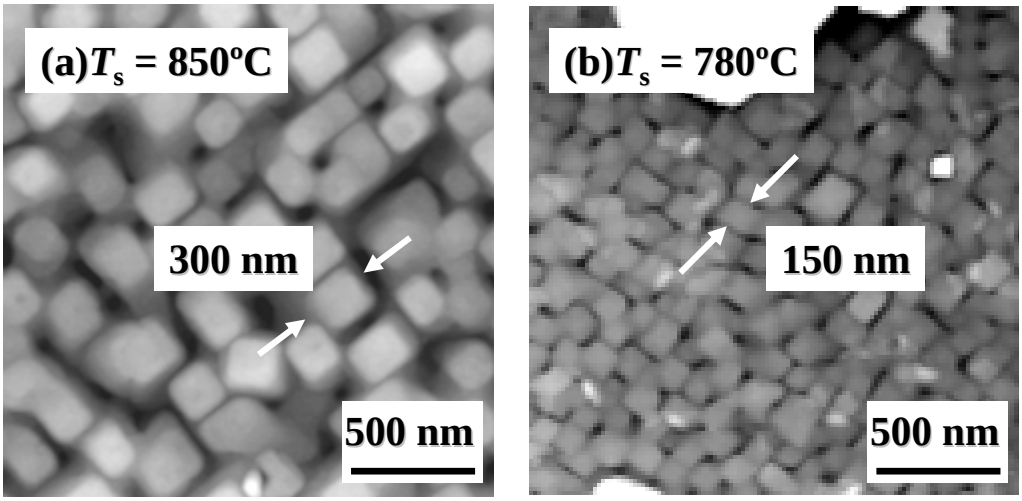



図 3.16 $T_s$ の異なる PLD-NdBCO 膜の表面 AFM 像。
(a) *c* 軸配向 PLD-NdBCO(850)、(b) *a* 軸配向 PLD-NdBCO(780)。

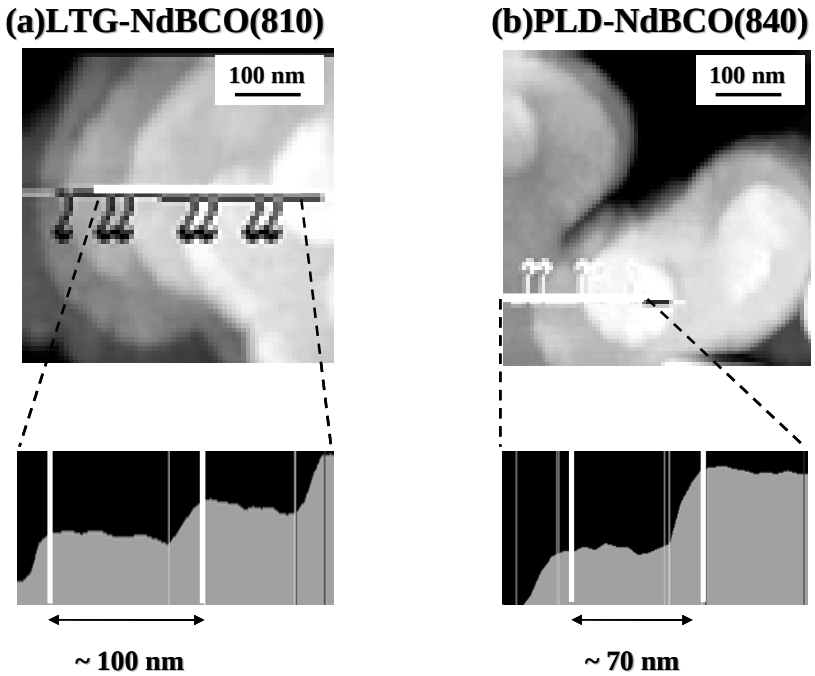



図 3.17 AFM 観察による(a) LTG-NdBCO(810)、(b) PLD-NdBCO(840)の表面像。

り、*c* 軸配向膜はグレインサイズが 300 nm□と大きいことから、核生成頻度は小さく migration 距離が長いことがわかる。一方、*a* 軸配向膜はグレインサイズが 150 nm□と小さいことから、核生成頻度が高く migration 距離が短いことがわかる。この結果は、前述した migration モデル及び SmBCO 膜、YBCO 膜における報告[16, 17]と一致する。このように、配向性とグレインサイズには相関関係があるが、グレインサイズは REBCO の RE 元素によって異なる。表 3.3 に YBCO 膜、SmBCO 膜及び NdBCO 膜における配向性とグレインサイズの関係を示す。全ての REBCO 膜は *a* 軸配向混在膜に比べ *c* 軸配向単相膜の方がグレインサイズが大きく、さらに RE のイオン半径が大きくなるにつれて増加傾向を示した。RE / Ba 置換を生じ包晶温度が低下すると、過飽和度が低くなる。よって、結晶核の臨界角半径が大きくなり核生成頻度が低下した結果、少ない結晶核から大きなグレインが成長したためと考えられる。

表 3.3　YBCO 膜、SmBCO 膜及び NdBCO 膜の配向性とグレインサイズの関係

| Orientation | Grain size [nm] | | |
|---|---|---|---|
| | YBCO[17] | SmBCO[16] | NdBCO |
| *c*-axis oriented | 150 | 250 | 300 |
| *a*-axis mixed | 50 | 100 | 150 |

LTG-NdBCO 膜の表面を観察することにより、低い $T_s$ でも $c$ 軸配向する成長機構について検討する。図 3.17 (a)、(b)それぞれに、LTG-NdBCO(810)及び、PLD-NdBCO(840) の表面 AFM 像を示す。図より、LTG-NdBCO(810) は PLD-NdBCO(840)に比べ $T_s$ が 30°C 低いにもかかわらず、テラス幅が約 30 nm 広く、グレインサイズも大きいことがわかる。このことから、LTG-NdBCO 膜は seed layer を用いることにより、MgO (100)基板上に PLD-NdBCO 膜を成長させた場合の NdBCO-基板間に比べ、upper layer-seed layer 間の界面エネルギーが小さくなった結果、migration 距離が長くなり、$c$ 軸配向したと推察される。

**NCSL 理論による付着粒子の面内配向機構**

LTG-NdBCO 膜は低い $T_s$ においても面内配向性が良好であった。この理由について、REBCO 膜における面内配向性を議論する際によく用いられる NCSL 理論を用いて考察する。

図 3.18 に 2 次元結晶格子のモデルを示す。図に示すような、任意の格子ベクトルを $\boldsymbol{T}$、互いに直交する大きさ $a$ の基本並進ベクトルを $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ とする。$\boldsymbol{T}$ は任意の整数 $h$、$k$ 及び $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ を用いて

$$\boldsymbol{T} = h\boldsymbol{a}_1 + k\boldsymbol{a}_2 \qquad \cdots(3.1)$$

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{a}\sqrt{\left(h^2 + k^2\right)} = \boldsymbol{a}\sqrt{\sigma} \qquad \cdots(3.2)$$

と表せる。基板と膜の格子不整合性($\delta$)は、それぞれの格子ベクトル $\boldsymbol{T}_{sub}$、$\boldsymbol{T}_{film}$

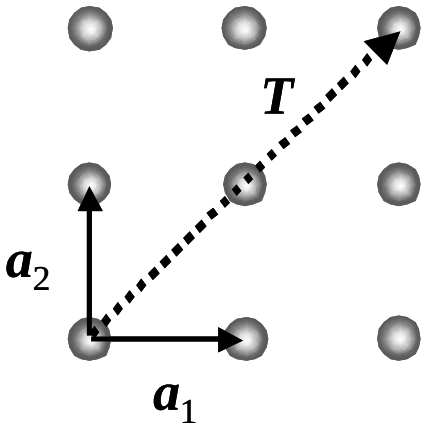



図 3.18　2 次元結晶格子のモデル。

の始点を一致させて格子ベクトルの方向が揃うように角度$\theta$だけ回転させた場合の格子の一致の程度を表すため、次式で表される。

$$\delta = \frac{2\left(\boldsymbol{a}_{sub}\sqrt{\sigma_{sub}} - \boldsymbol{a}_{film}\sqrt{\sigma_{film}}\right)}{\left(\boldsymbol{a}_{sub}\sqrt{\sigma_{sub}} + \boldsymbol{a}_{film}\sqrt{\sigma_{film}}\right)} \quad \cdots(3.3)$$

$$\theta = tan^{-1}\left(\frac{\boldsymbol{k}_{sub}}{\boldsymbol{h}_{sub}}\right) \pm tan^{-1}\left(\frac{\boldsymbol{k}_{film}}{\boldsymbol{h}_{film}}\right) \quad \cdots(3.4)$$

このように NCSL 理論では、基板と膜のような 2 つの格子面間において、これらの格子面同士がある回転角$\theta$で面内に回転した場合における整合性を計算し、数値として表すことができる。

NCSL 理論を用いて NdBCO (001)面 / MgO (001)面及び NdBCO (001)面 / NdBCO (001)面界面について計算した結果を表 3.4、表 3.5 に示す。計算過程において、$(h,k)$の組み合わせは無数にあるため、$\sigma$が 30 以下となるように選択し、さらにその中で、$\delta$が小さい組み合わせを選択した。表から、NdBCO (001)面 / MgO (001)面界面において$\theta = 0^\circ$、$45^\circ$以外にも格子ミスフィット率から考えて安定な角度が存在することがわかる。しかし、作製した PLD-NdBCO 膜や seed layer における$\phi$-scan 測定結果では、cube-on-cube 成長及び $45^\circ$grain 成長相の回折ピークのみが観測された。これは、面内配向性は格子不整合性のような格子定数の差だけでは説明できず、化学的な結合エネルギーを考慮する必要があることを示している。

表 3.4　NdBCO (001) / MgO (100)界面における格子不整合性及び回転角

| MgO(100) | | | NdBCO(001) | | | Misfit | Misorientation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $h$ | $k$ | $\sigma_{MgO}$ | $h$ | $k$ | $\sigma_{Nd}$ | $\delta$[%] | $\theta$[degree] |
| 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 7.97 | 0 |
| 2 | 0 | 4 | 2 | 1 | 5 | 3.18 | 26.56 |
| 2 | 2 | 8 | 3 | 0 | 9 | 2.08 | 45 |
| 3 | 0 | 9 | 3 | 1 | 10 | 2.70 | 18.43 |
| 3 | 1 | 10 | 3 | 1 | 10 | 7.97 | 36.87 |
| 4 | 1 | 17 | 4 | 2 | 20 | 0.15 | 40.60 |
| 4 | 3 | 25 | 5 | 2 | 29 | 0.55 | 15.07 |

表 3.5　NdBCO (001) / NdBCO (001)界面における格子不整合性及び回転角

| NdBCO(001) | | | NdBCO(001) | | | Misfit | Misorientation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $h$ | $k$ | $\sigma_{MgO}$ | $h$ | $k$ | $\sigma_{Nd}$ | $\delta$[%] | $\theta$[degree] |
| 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 8 | 3 | 0 | 9 | 5.89 | 45.00 |
| 3 | 1 | 10 | 3 | 1 | 10 | 0 | 36.86 |
| 4 | 0 | 16 | 4 | 1 | 17 | 3.03 | 14.04 |
| 4 | 1 | 17 | 4 | 1 | 17 | 0 | 28.07 |

MgO (100)面上に REBCO (001)を作製した場合、初期成長面は BaO 面や CuO 面になることが報告されている[18, 19]。MgO はイオン性結晶であることから、これらの初期成長面はクーロンエネルギーの観点から、MgO に対して cube-on-cube 成長もしくは 45°grain 成長した方が安定である。そこで、それぞれの初期成長面における結合エネルギーの観点から面内配向性について考察する。BaO 面及び CuO 面が初期成長面として cube-on-cube 成長、45°grain 成長した原子配置を考えると、cube-on-cube 成長の場合は $Mg^{2+}$上に $Ba^{2+}$及び $Cu^{2+}$が配置しなければならないため、45°grain 成長の場合の方が配向しやすいと考えられる。

PLD-NdBCO 膜において、高い $T_s$ で作製した場合は cube-on-cube 成長するが、$T_s$ を低下させるに従い 45°grain の混在率が増加した(図 3.12)。これは、45°grain 成長にくらべ cube-on-cube 成長する方が格子不整合性が高いこと、化学的な根都合エネルギーが低いことから、付着した原子が cube-on-cube 成長する位置に収まるためには、ある値以上の熱エネルギーが必要となるためと考えられる。

一方、LTG-NdBCO 膜においては、低い $T_s$ でも完全に cube-on-cube 成長した(図 3.12)。これは表 3.5 からもわかるように cube-on-cube 成長時における upper layer と seed layer の格子ミスフィットがゼロであるためと考えられる。

NdBCO の面内軸配向性について、その格子不整合性、初期成長面、界面エネルギーを補う熱エネルギーの観点から考察した結果、PLD-NdBCO 膜及び seed layer は、あるある程度高い $T_s$ でなければ cube-on-cube 成長しないと考えられる。しかし、その上に作製した upper layer は seed layer との格子不整合性はゼロであることから、界面エネルギーがほとんどゼロとなり、低い $T_s$ でも cube-on-cube 成長したと考えられる。

### 3-3-4　LTG-NdBCO 膜の超伝導特性

LTG-NdBCO 膜における超伝導特性について述べる。1-3-2 項でも述べたように $REBa_2Cu_3O_y$ における超伝導特性は、酸素量($y$)によって大きく変化し、酸素欠損が少ない、つまり $y = 7$ に近づくほど優れた超伝導特性を示す。そこで、酸素欠損を出来るだけなくすために、超伝導特性を測定する前に電気炉を用いて一気圧の酸素気流中においてアニールを施した。図 3.19 に施した NdBCO 膜におけるアニールプロファイルを示す。図に示すように、30 分かけて 300°C まで温度を上昇させ 2 時間保持し、最後に 1 時間かけて 200°C まで降温させた。

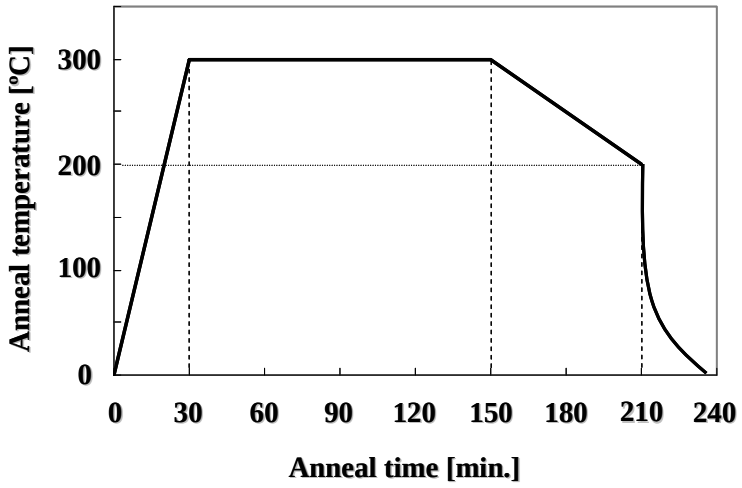



図 3.19　本研究で施したアニールプロファイル。

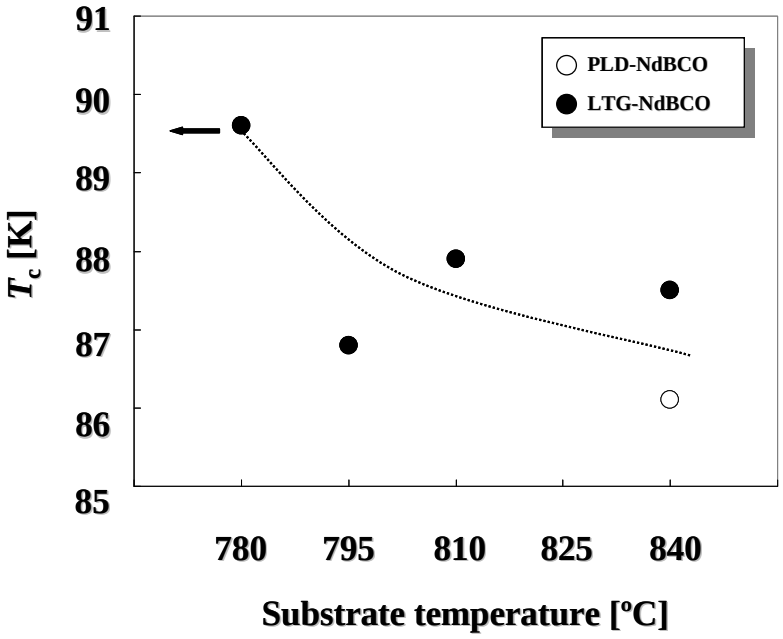



図 3.20　異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における $T_c$ の変化。

図 3.20 に、異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における $T_c$ の変化を示す。図より、PLD-NdBCO 膜(○)は $T_s$ = 840°C において $T_c$ = 86.1 K を示した。一方、LTG-NdBCO 膜(●)は $T_s$ を低くするに従って $T_c$ が上昇し、$T_s$ = 780°C において $T_c$ = 89.6 K という比較的高い $T_c$ を示した。なお、PLD-YBCO(810)膜及び、LTG-NdBCO(765)膜は *a* 軸配向粒が混在し、77 K においても超伝導とならなかった。$T_c$ は酸素量(*y*)と結晶性に影響を受け、*c* 軸配方向の結晶軸方位のばらつき($\delta\omega$)が大きくなると、膜の均一性が劣化し、$T_c$ が低くなると考えられる。

PLD-NdBCO 膜に比べ LTG-NdBCO 膜の $T_c$ が高くなったことに関して *y*、$\delta\omega$ に着目して、LTG-NdBCO 膜と PLD-NdBCO 膜を比較し、検討を行う。REBCO は *y* が 7 に近づくにつれて $T_c$ は高くなり、*c* 軸長は短くなる。図 3.21 に酸素アニール後の NdBCO 膜における *c* 軸長と $T_s$ の関係を示す。図より、*c* 軸長はばらつきがあるが $T_s$ にほとんど依存せず、11.745 ~ 11.750Å で一定となった。また、PLD-NdBCO 膜と LTG-NdBCO 膜の *c* 軸長にも差は見られなかった。これより、*y* 以外の要因が $T_c$ に影響していると考えられる。$\delta\omega$ と $T_s$ の関係に注目すると、図 3.12 に示したように、$T_s$ の低下とともに $\delta\omega$ が小さくなる傾向を示し、PLD-NdBCO 膜に比べ LTG-NdBCO 膜の方が $\delta\omega$ が小さかった。

NdBCO 膜における $T_c$ には膜の均一性が大きく影響しており、PLD-NdBCO 膜に比べ $\delta\omega$ が小さかった LTG-NdBCO 膜の方が、高い $T_c$ を示したと考えられる。

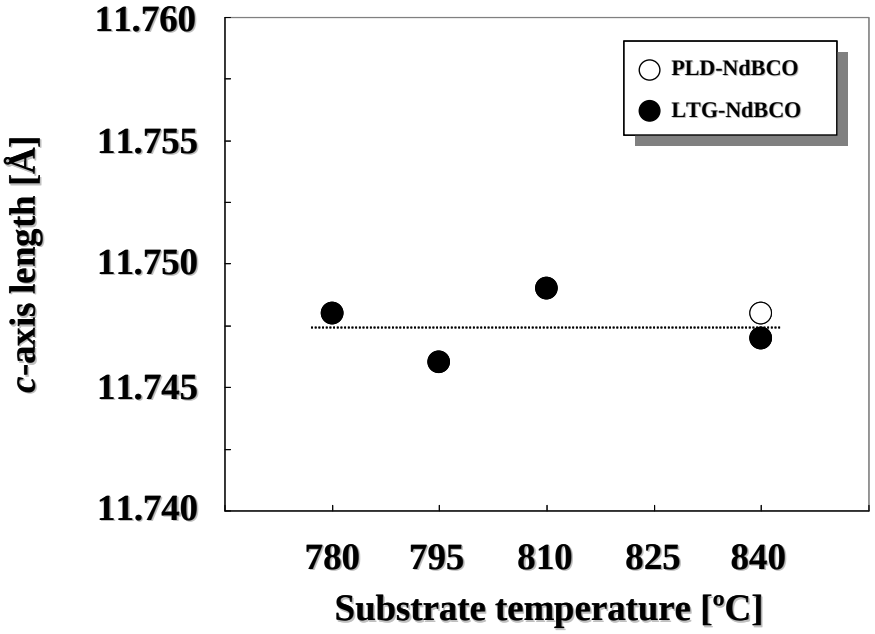



図 3.21　異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における *c* 軸長の変化。

$J_c$ は線材応用を考える上で非常に重要なパラメータであり、様々な REBCO において $J_c$ の向上にむけた研究が行われている。$J_c$ を高くするためには、高品質な REBCO 相を均質に成長させる必要がある。D. Dimos らは、REBCO 膜の結晶粒同士の界面で結晶方位がずれてしまうと、それだけで超伝導電流が大きく減衰することを報告している[20]。これは、REBCO が異方的な d 波超伝導体であるため、粒子間に角度が存在すると波動関数の重なりが薄くなって電流が流れにくくなるためであり、このことから、面内配向性も $J_c$ に大きな影響を与える。

図 3.22 に異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における $J_c$ の変化を示す。測定はすべて 77 K にて行った。図より、PLD-NdBCO 膜(○)は $T_s$ = 840 °C において $J_c$ = 0.44 ×$10^5$ A/cm$^2$ を示した。一方、LTG-NdBCO 膜(●)は $T_s$ を低くするに従って $J_c$ が上昇し、$T_s$ = 780 °C において $J_c$ = 1.7×$10^6$ A/cm$^2$ と比較的高い $J_c$ を示した。これは、$T_s$ の低下とともに $\delta\omega$ 及び $\delta\phi$ が小さくなり、粒界における電流の劣化が抑制されたためであると考えられる。

LTG 法により NdBCO 膜を作製することで、配向性、結晶性や超伝導特性が向上することがわかった。REBCO 超伝導体の線材応用には磁場中における $J_c$ が高いことが望まれる。そこで、LTG-NdBCO 膜と PLD-NdBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を比較した。図 3.23 に、LTG-NdBCO(780)及び PLD-NdBCO(840)における $J_c$ の磁場依存性を示す。測定温度は 77 K とし、磁場は膜の *c* 軸方向に平行に印加した。図より、PLD-NdBCO 膜(○)は磁場を高くするに従い $J_c$ が急激に低下し、

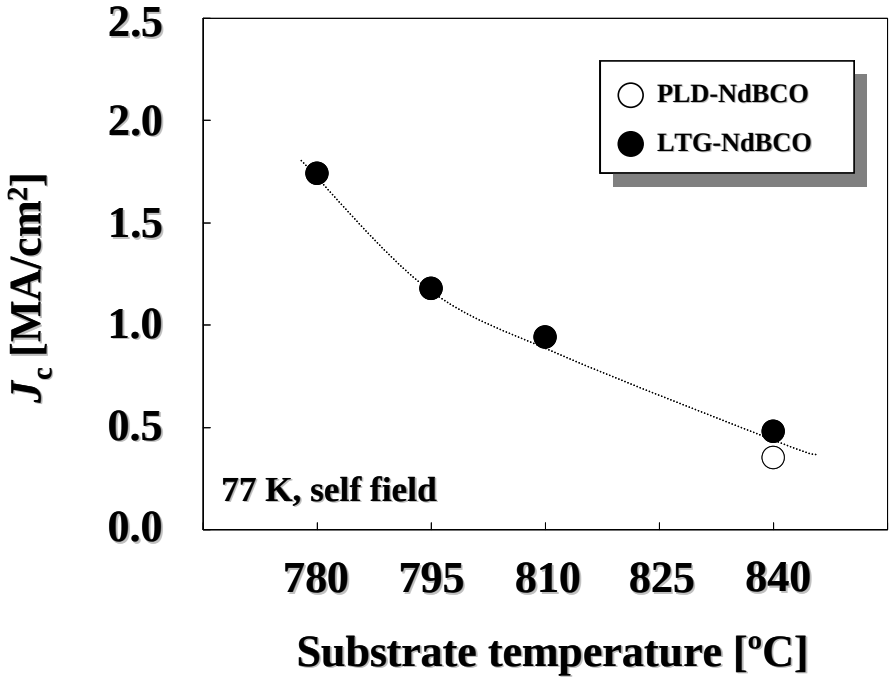



図 3.22　異なる $T_s$ に対する NdBCO 膜における $J_c$ の変化。

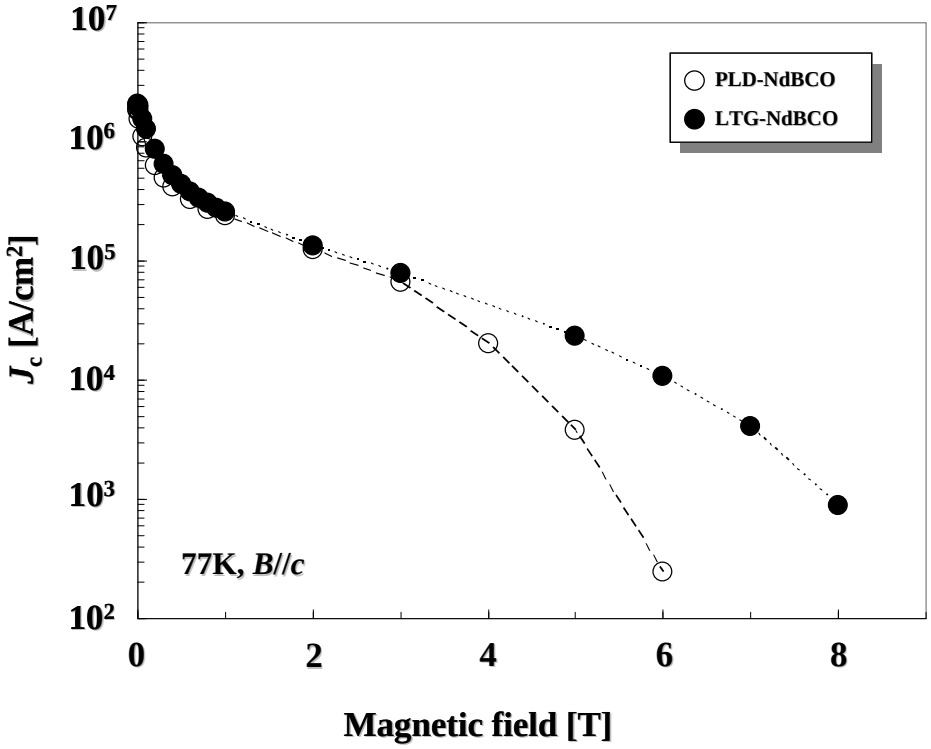



図 3.23　LTG-NdBCO 膜及び PLD-NdBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性。

$B$ = 6 T よりも高い磁場においては $J_c$ がほぼ 0 となった。一方、LTG-NdBCO 膜(●)は、磁場を高くしても PLD-NdBCO 膜ほど $J_c$ の急激な低下は確認されなかった。これは、図 3.20 で示したように、PLD-NdBCO 膜の $T_c$ = 86.1 K に比べ LTG-NdBCO 膜の方が高い $T_c$ = 89.6 K を示したことから、LTG-NdBCO 膜の方が $B_{irr}$ が高く、磁束クリープの影響が少なかったためであると考えられる。また、NdBCO 膜は LTG 法を用いて作製することにより、$B$ = 3 T 以上で有効な PC が導入されたと考えられる。

NdBCO 膜において LTG 法を用いることにより、2 軸配向する $T_s$ が拡大し、$T_s$ の低下にしたがい結晶性が向上することがわかった。そして、結晶性の向上にしたがい $T_c$ 及び $J_c$ が向上し、$T_c$ = 89.6 K、$J_c$ = 1.7×$10^6$ A/cm$^2$ と自己磁場及び磁場中において比較的優れた超伝導特性を示した。

### 3-3-5　LTG-NdBCO 膜の微細構造観察

図 3.24 に、作製した LTG-NdBCO 膜における基板界面から seed layer-upper layer 界面に渡る範囲の断面 TEM 像を示す。LTG 法を用いて作製した LTG-NdBCO 膜の自己磁場における超伝導特性の向上には、結晶性の向上が寄与していると考えられる。しかし、$\omega$-scan 測定による$\delta\omega$は試料全体にわたった平均的な値であって、LTG-NdBCO 膜における upper layer が本当に均質であるかを検討する必要があると考えられる。そこで、TEM による膜断面の微細構造観察行うことで、LTG 法が微細組織に与える影響について検討を行った。

図の基板界面に存在する異相は、その $CuO_2$ 面が *c* 軸配向相の $CuO_2$ 面と交差していることから、*a*/*b* 軸配向相であると考えられる。また、*a*/*b* 軸配向相上に成長した seed layer は *a*/*b* 軸配向相に起因して $CuO_2$ 面がうねり、配向方位のばらつきが大きく、表面も緩やかな凹になっていることがわかる。しかし、この seed layer 上に成長した upper layer は 50 nm 程度の厚さ以上で、配向方位のばらつきが小さくなっていることが確認できる。さらに、*a*/*b* 軸配向相から上層に向かって成長している積層欠陥も改善されている。これは upper layer の NdBCO が、下層に覆いかぶさるような成長(オーバーグロース)しているためであると考えられる。

図 3.25 に seed layer-upper layer 界面の拡大像を示す。図より seed layer の突起を起因として upper layer に電流を遮断する積層欠陥が発生していることがわか

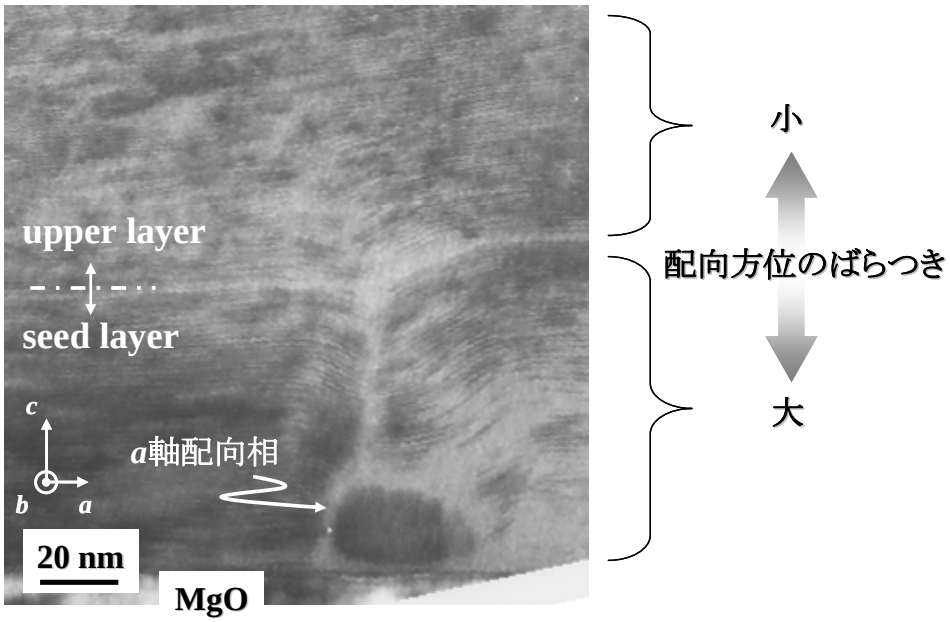



図 3.24 LTG-NdBCO 膜における *a*/*b* 軸配向相と、seed layer-upper layer 界面の断面 TEM 像。

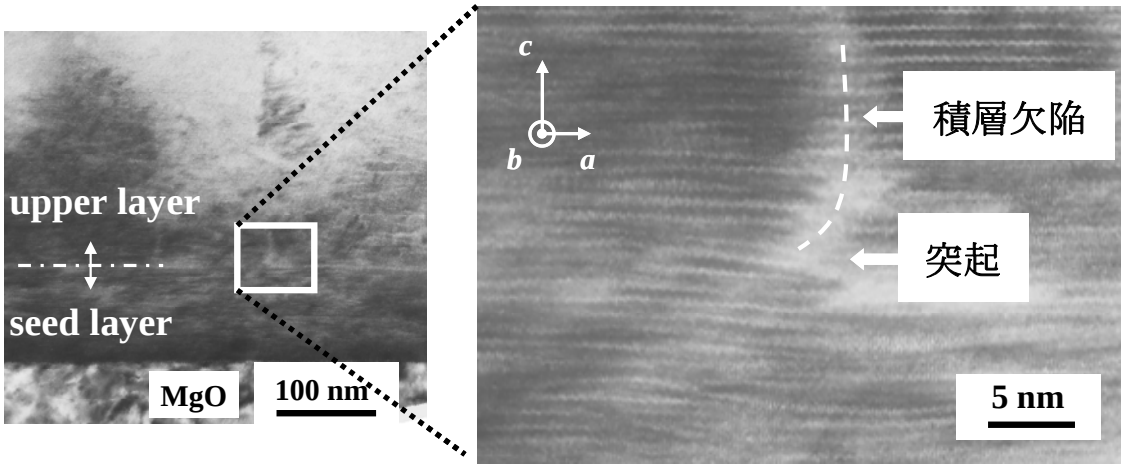



図 3.25　LTG-NdBCO 膜の seed layer と upper layer 界面における断面 TEM 像。

る。この積層欠陥はいくつかの低倍率像から、約100 nm間隔に存在することがわかった。このような積層欠陥はPLD法で作製されたYBCO膜においても確認されており、K. Develos-Bagarinaoらは、$CeO_2$中間層の表面に急峻な凹凸があると、その上に成膜したYBCO膜に積層欠陥が生じることを報告している[21]。

微細構造観察結果から、LTG 法を用いることによって、upper layer は、seed layer 表面に緩やかな凹凸があった場合、その上にオーバーグロースすることができ、それによって seed layer の結晶性よりも upper layer の結晶性が向上したと考えられる。しかしながら、seed layer の表面に急峻な凹凸がある場合、upper layer に電流を遮断する積層欠陥が発生することがわかった。

LTG 法により作製した NdBCO 膜は、$T_s$ を低下させることで$\delta\omega$及び$\delta\phi$が小さくなるとともに、seed layer における配向方位のばらつきが upper layer において小さくなることがわかった。しかし、LTG-NdBCO 膜における $T_c$ 及び $J_c$ は、それぞれ $T_c$ = 89.6 K、$J_c$ = 1.7×$10^6$ A/cm$^2$ と、LTG-SmBCO 膜において報告[22]されている $T_c$ = 92.5 K、$J_c$ = 8.0×$10^6$ A/cm$^2$ よりも低い値である。バルクにおける NdBCO の $T_c$ は 95.3 K[23]と、SmBCO の $T_c$ (= 93.5 K)[23]よりも高いにも関わらず、膜における $T_c$ が低かった原因としては、seed layer 表面の急峻な凹凸から、upper layer に積層欠陥が生じたことや、SmBCO に比べ NdBCO の方が RE / Ba 置換を生じやすいため、膜全体に渡って Nd / Ba 置換が生じていると考えられる。そこで、3-4 節において、seed layer の表面形態が LTG-NdBCO 膜に及ぼす影響について述べ、3-5 節において、LTG-NdBCO 膜における Nd / Ba 置換に関して述べる。

## 3-4　Seed layer の表面形態を制御した LTG-$NdBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製

これまで、NdBCO 膜において LTG 法を用いることで配向性、結晶性及び超伝導特性が向上することを確認してきた。また、LTG-NdBCO 膜の微細構造観察結果から、seed layer における配向方位のばらつきが upper layer において改善されるが、seed layer 表面の急峻な凹凸からは、電流を遮断する積層欠陥が生じることがわかった。これらのことから、LTG-NdBCO 膜における更なる超伝導特性の向上には、seed layer の平坦性を向上させる必要があると考えることができる。そこで、積層欠陥の発生を抑制させるため seed layer の表面形態を制御した LTG-NdBCO 膜を作製した。

### 3-4-1　表面形態の異なる seed layer の作製

PLD 法で作製した REBCO 膜表面は RE のイオン半径が大きくなるほど、より 2 次元成長しやすく膜表面が平坦になる。これは、RE のイオン半径が大きいことによる RE / Ba 置換に起因していると考えられ、S. Bals らは実際に Nd / Ba 置換量を増加させた $Nd_{1.12}Ba_{1.88}Cu_3O_y$ 膜が、化学量論組成(Nd / Ba 置換量 $x$ = 0)の NdBCO 膜に比べ表面が平坦であることを報告している[24]。そこで、様々な $x$ を持つターゲットを用いて seed layer を作製した。表 3.6 にこれらの seed layer の成膜条件を示す。成膜条件は、3-3-1 項で決定した条件と同一としている。

図 3.26 に AFM によって観察した、(a) $x$ = 0 及び(b) 0.08 の seed layer の表面像を示す。表面観察結果より、$x$ = 0 の seed layer (0-seed)の 2 μm×2 μm における平

表 3.6　NdBCO-seed layer の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.2 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | MgO (100) |
| 成膜温度 | 890 °C |
| ターゲット組成 | $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$($x$ = 0, 0.08) |
| 基板-ターゲット間距離 | 80 mm |
| 酸素圧力 | 0.3 Torr |
| 成膜時間 | 10 min. |
| 膜厚 | 100 nm |

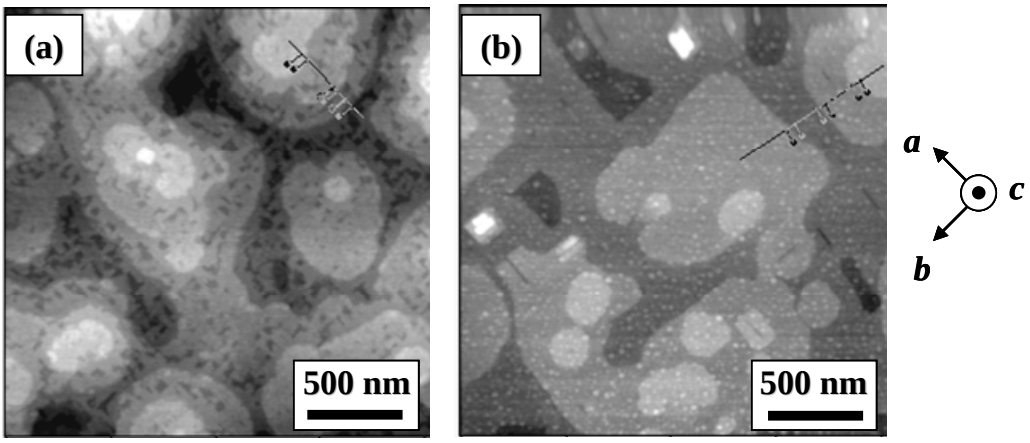



図 3.26　(a) $x$ = 0 の seed layer 及び、(b) $x$ = 0.08 の seed layer の表面 AFM 像。

均自乗粗さ(Rms)は 0.68 nm であるのに対し、$x$ = 0.08 の seed layer (0.08-seed)の Rms は 0.24 nm と、非常に平坦であった。テラス幅は 0-seed が約 120 nm であるのに対し、0.08-seed は約 200 nm と非常に大きくなった。低酸素雰囲気下における REBCO の包晶温度は $x$ の増加に伴って低下することから[11]、0-seed に比べ 0.08-seed は包晶温度が低いと考えられる。同じ $T_s$ で作製した場合、0.08-seed の低い包晶温度に起因して結晶成長面における粒子の離脱が多く、過飽和度は低くなると考えられる。過飽和度が低下すると結晶核の生成頻度も低下することから、少ない核が大きく成長したために 0.08-seed はテラス幅が広くなり、表面が平坦になったと考えられる。これは $x$ が増えることで平坦性が向上するという S. Bals 等の報告と一致する[24]。また、YBCO 膜[25]及び SmBCO 膜[2]のテラス幅はそれぞれ 30 nm、60 nm であることから、今回作製した 0.08-seed はテラス幅が非常に大きく、平坦な膜であることがわかった。

$x$ を増加させるに従い seed layer 表面が平坦になることが確認され、0.08-seed layer はテラス幅が非常に大きく良好な seed layer であることがわかった。また、$\omega$-scan 測定から seed layer の $\delta\omega$ は、0-seed、0.08-seed ともに 0.03º と非常に小さく、結晶性にも優れた seed layer であることを確認した。

### 3-4-2　Seed layer の表面形態が upper layer に及ぼす影響

Nd / Ba 置換量 $x$ を変化させることにより、同等な結晶性を持ちながら、表面平坦性の異なる seed layer を作製することができた。そこで、seed layer の表面形態が upper layer に及ぼす影響を明らかにするために、これらの seed layer を用いて LTG-NdBCO 膜を作製し、配向性、結晶性及び超伝導特性について検討を行った。NdBCO-upper layer は表 3.7 に示す成膜条件で作製した。なお、異なる表

表 3.7　NdBCO-upper layer の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.2 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | NdBCO-seed layer ($x$ = 0, 0.08) / MgO (100) |
| 成膜温度 | 780 °C |
| ターゲット組成 | $NdBa_2Cu_3O_y$($x$ = 0) |
| 基板-ターゲット間距離 | 80 mm |
| 酸素圧力 | 0.3 Torr |
| 成膜時間 | 20, 50 min |

面平坦性の seed layer を用いて作製した LTG-NdBCO 膜において、どの膜厚まで seed layer が影響を及ぼすか確認するために、upper layer の膜厚を 200 nm、500 nm と変化させて成膜を行った。

図 3.27 に、0-seed 及び 0.08-seed を用いて 500 nm の膜厚で作製した LTG-NdBCO 膜の自己磁場下における $J_c$ 及び $T_c$ を示す。図より、$T_c$ は seed layer に依存せず、87 K 程度であった。一方、$J_c$ は 0-seed を用いて作製した LTG-NdBCO 膜 (LTG-NdBCO / 0-seed)が $0.5\times10^6$ A/$cm^2$(77 K, 0 T)であるのに対し、0.08-seed を用いて作製した LTG-NdBCO 膜(LTG-NdBCO / 0.08-seed)が $0.1\times10^6$ A/$cm^2$(77 K, 0 T)と低く、積層欠陥の発生を抑制することにより、超伝導特性を向上させるという考えとは逆の結果となった。

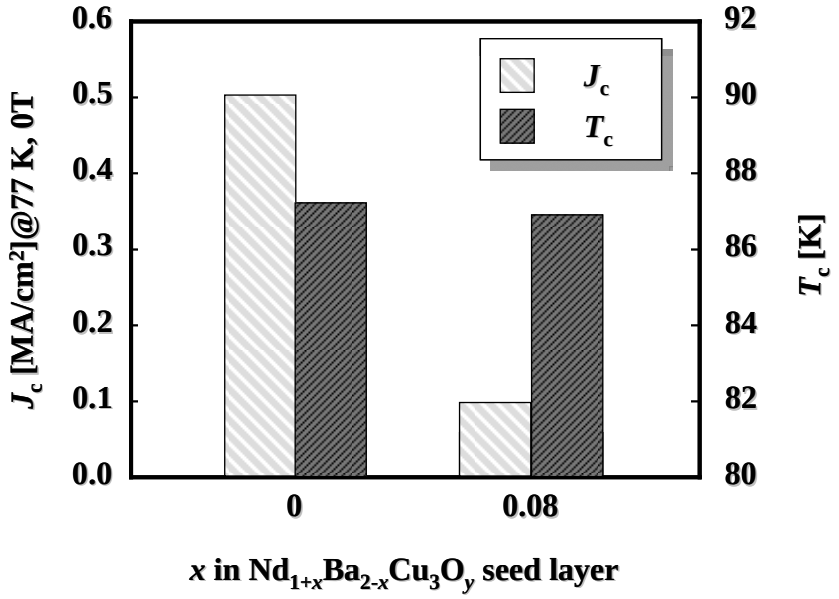



図 3.27　$x$ の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜の $J_c$ 及び $T_c$

REBCO 膜では *c* 軸方向及び面内方向に対する結晶性($\delta\omega$及び$\delta\phi$)が $J_c$ に影響を及ぼす。そこで、seed layer の表面平坦性に対する LTG-NdBCO 膜の①*c* 軸配向性および②面内配向性を検討した。

①*c* 軸配向性

図 3.28 に、異なる膜厚に対する LTG-NdBCO / 0-seed 及び LTG-NdBCO / 0.08-seed における *a* 軸配向混在率の変化を示す。図中の横軸は upper layer の膜厚を示しており、膜厚がゼロは、seed layer のみであることを示す。図より、LTG-NdBCO / 0-seed (○)及び LTG-NdBCO / 0.08-seed (●)は、完全に *c* 軸配向であることが確認された。

図 3.29 に、異なる膜厚に対する LTG-NdBCO / 0-seed 及び LTG-NdBCO / 0.08-seed における *c* 軸方向の結晶性($\delta\omega$)の変化を示す。図より、LTG-NdBCO / 0-seed (○)及び LTG-NdBCO / 0.08-seed (●)の$\delta\omega$は、膜厚を増加させるに従い若干の増加が確認されたが、seed layer の表面平坦性による影響はなく、ともに良好であることがわかった。

LTG-NdBCO / 0-seed 及び LTG-NdBCO / 0.08-seed の *c* 軸配向性に違いは確認されなかった。seed layer の表面平坦性向上に対する $J_c$ の低下は、*c* 軸配向性以外の要因によると考えられる。

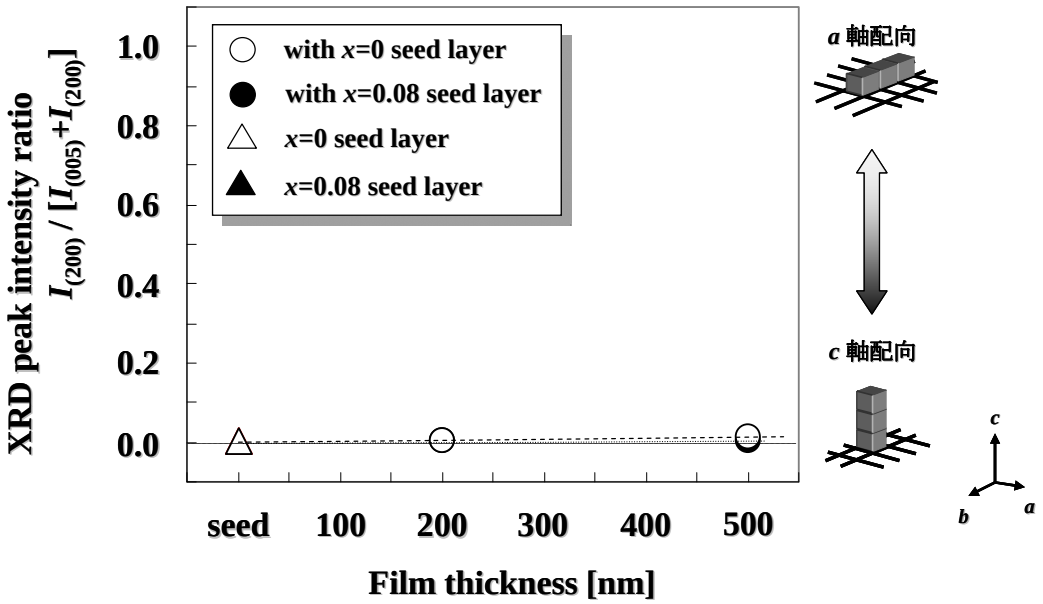



図 3.28 *x* の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜における膜厚に対する *a* 軸配向混在の変化。

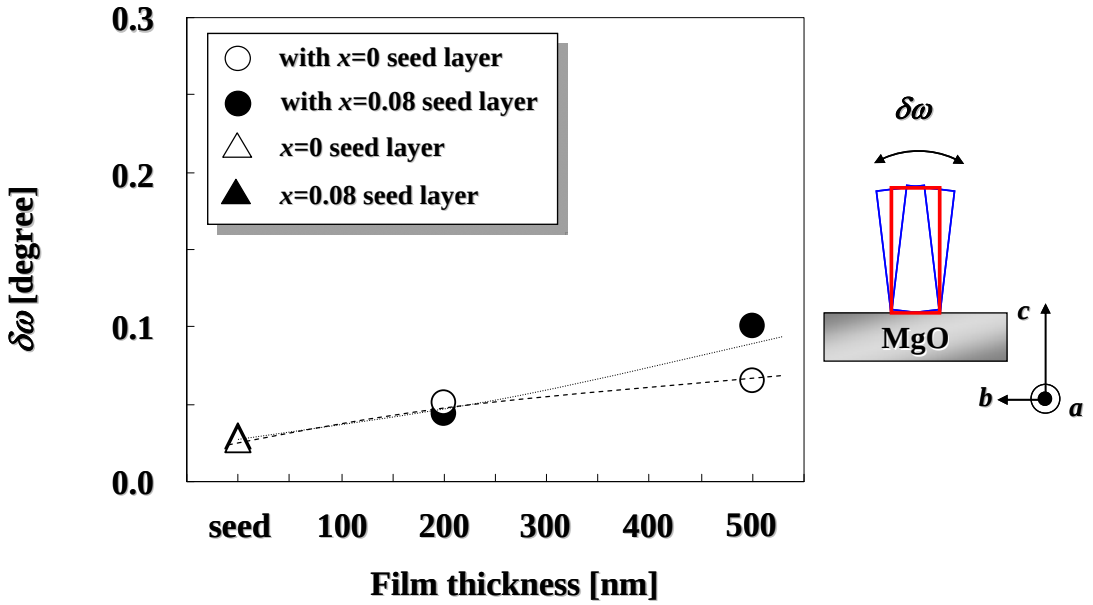



図 3.29 $x$ の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜における膜厚に対する $\delta\omega$の変化。

②面内配向性及び結晶性

図 3.30 に、異なる膜厚に対する LTG-NdBCO / 0-seed 及び LTG-NdBCO / 0.08-seed における 45°grain 混在率の変化を示す。図より、LTG-NdBCO / 0-seed (○)に比べ、LTG-NdBCO / 0.08-seed (●)は膜厚を増加させるにしたがって 45°

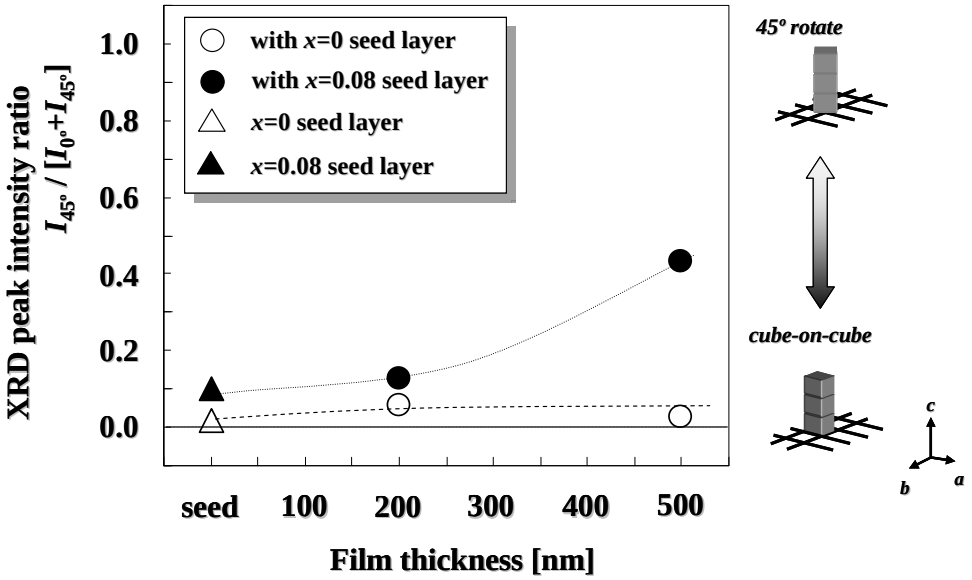



図 3.30 $x$ の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜における膜厚に対する 45°grain 混在率の変化。

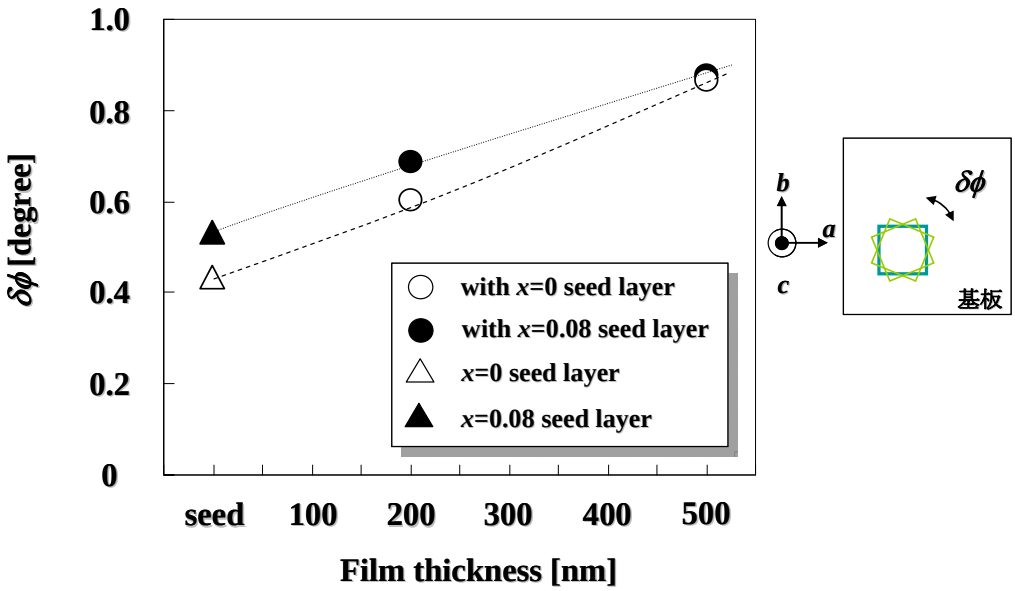



図 3.31 $x$ の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜における膜厚に対する $\delta\phi$の変化。

grain 混在率が増加することがわかった。

図 3.31 に異なる膜厚に対する面内方向の結晶性($\delta\phi$)の変化を示す。図より、LTG-NdBCO / 0-seed (○)に比べ、LTG-NdBCO / 0.08-seed (●)は膜厚が増加するにしたがって$\delta\phi$が大きくなったが、膜厚 500 nm における$\delta\phi$は、LTG-NdBCO / 0-seed と LTG-NdBCO / 0.08-seed でほぼ等しかった。

seed layer の表面平坦性を向上させることによって upper layer における $c$ 軸配向性、$\delta\omega$及び$\delta\phi$に変化はなかったが、面内配向性に大きな差が生じ、LTG-NdBCO / 0-seed に比べ LTG-NdBCO / 0.08-seed は upper layer 内における 45°grain が多く存在することがわかった。すなわち、LTG-NdBCO / 0.08-seed は面内配向の異なるグレイン間の粒界により、$J_c$ が低下したと考えられる。

LTG-NdBCO / 0.08-seed の upper layer 内で 45°grain が成長した要因について検討する。M. Miura らは、LTG-SmBCO 膜の断面 TEM 像を観察し、upper layer 内に析出した、ある程度厚みのある $Cu_2O$ 上に、格子不整合性の観点から SmBCO が 45°grain 成長することを報告している(図 3.32)[26]。図 3.33 に、LTG-NdBCO / 0.08-seed の膜厚 500 nm における$\phi / 2\theta\chi$ 測定結果を示す。図より、LTG-NdBCO / 0.08-seed には異相として 45°grain と(100)配向した $Cu_2O$ 析出物が存在することがわかった。

XRD 回折より確認された、$Cu_2O$ に対する NdBCO の面内配向角度について考察する。表 3.8 に NCSL 理論により計算した NdBCO (001) / $Cu_2O$ (001) 界面の格

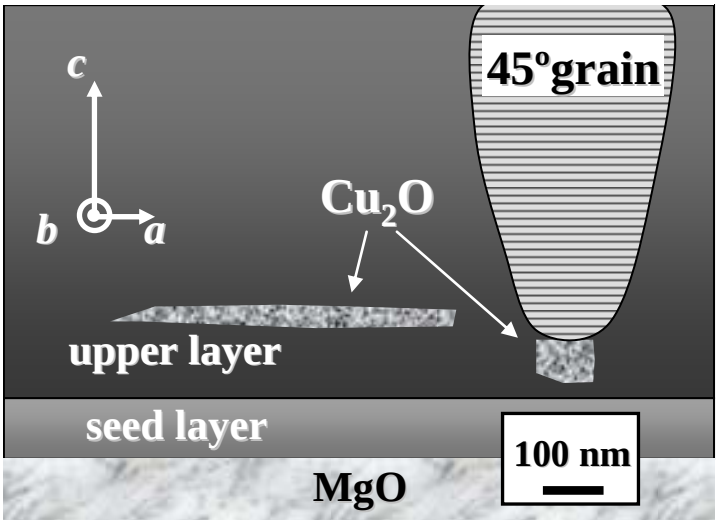



図 3.32　LTG-SmBCO 膜の低倍率断面 TEM 像の模式図[26]。

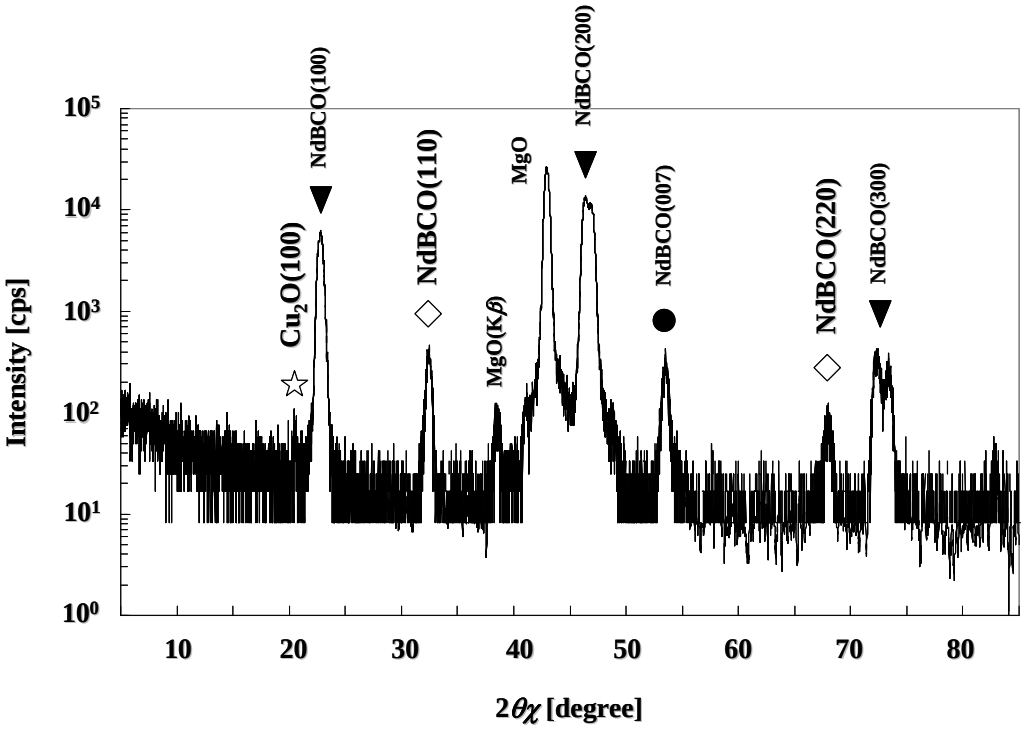



図 3.33 LTG-NdBCO / 0.08-seed の膜厚 500 nm における $\phi$ / $2\theta\chi$ 測定結果。図中における三角及び丸のシンボルは *c* 軸配向かつ cube-on-cube 成長相からのピークを示す。また、ダイヤのシンボルは 45°grain 成長相、星のシンボルは $Cu_2O$ (100)面からのピークを示す。

表 3.8　NdBCO(001) / $Cu_2O$(100)界面における格子不整合性及び回転角

| $Cu_2O$(100) | | | NdBCO(001) | | | Misfit | Misorientation |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $h$ | $k$ | $\sigma_{Cu2O}$ | $h$ | $k$ | $\sigma_{Nd}$ | $\delta$[%] | $\theta$[degree] |
| 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 9.55 | 0 |
| 2 | 2 | 8 | 3 | 0 | 9 | 3.67 | 45 |

子不整合性及び回転角を示す。表より、$Cu_2O$ 上の NdBCO は cube-on-cube 成長に比べ 45°grain 成長した方が格子不整合性が小さく安定であることがわかる。つまり、$Cu_2O$ が NdBCO 上に 45°回転して成長し、その $Cu_2O$ 上にさらに NdBCO が 45°回転成長し、結局 NdBCO は $Cu_2O$ を介して cube-on-cube 成長するはずである。しかし、実際には図 3.32 に示すように、$Cu_2O$ の厚さが薄い場合に SmBCO は cube-on-cube 成長し、$Cu_2O$ の厚さが厚い場合には SmBCO は 45°grain 成長している。

これらの結果を説明するために、NdBCO 膜中の $Cu_2O$ は NdBCO に引きずられて格子ひずみを有しながらすべて cube-on-cube 成長し、ある一定の厚さにおいて $Cu_2O$ の格子定数(約 4.2Å)まで格子定数が緩和すると考える。$Cu_2O$ が薄い場合は、$Cu_2O$ の格子定数が完全に緩和していないため、$Cu_2O$ の格子定数は NdBCO にきわめて近く、NdBCO が cube-on-cube 成長したと考えられる。一方、$Cu_2O$ が厚い場合は、$Cu_2O$ の格子定数は完全に緩和しているため、$Cu_2O$ 上の NdBCO は格子不整合性の小さな 45°回転成長をしたと考えられる。

以上のことから、LTG-NdBCO / 0.08-seed は膜内部に析出した $Cu_2O$ がその上に成長した NdBCO を 45°回転成長させたと推測される。

NdBCO 膜中において $Cu_2O$ 析出物が晶出する膜厚を検討する。図 3.34 に、異なる膜厚に対する LTG-NdBCO / 0-seed 及び LTG-NdBCO / 0.08-seed における $Cu_2O$ 析出物混在率の変化を示す。図における縦軸の $Cu_2O$ 析出物混在率は、$\phi/2\theta\chi$ 測定から得られた、NdBCO (200)面からのピークと $Cu_2O$ (100)面からのピーク強度から算出した値で、この割合が大きくなるほど、膜内部における $Cu_2O$ 析出物が多くなることを示す。図より、LTG-NdBCO / 0-seed に比べ、LTG-NdBCO / 0.08-seed は $Cu_2O$ 析出物が多くなることが確認された。膜厚 200 nm と膜厚 500 nm における $Cu_2O$ 析出物混在率が、ほぼ同じであることから、LTG-NdBCO / 0.08-seed は seed layer 表面から 200 nm までの膜厚間に $Cu_2O$ 析出物が急激に増加したと言える。

$Cu_2O$ 析出物が多く析出した理由を考察する。図 3.35 に CuO 及び $Cu_2O$ の平衡状態図を示す[27]。前述したように、0.08-seed は 0-seed に比べ、表面が非常に平坦であったことから、seed layer の表面積が小さく、表面からの放熱も少なくなると考えられる。今回作製した LTG-NdBCO 膜は $T_s$ = 780°C と一定にしたため、

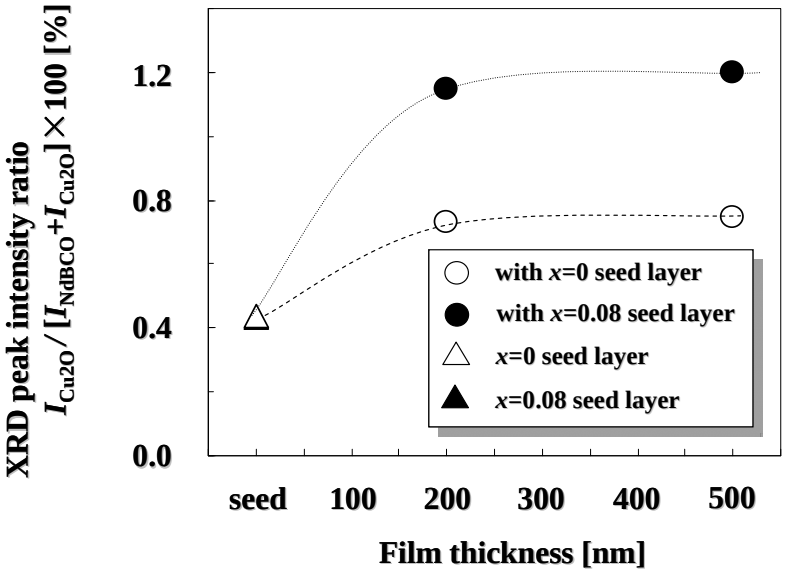



図 3.34 *x* の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜における膜厚に対する $Cu_2O$ 析出物混在率の変化。

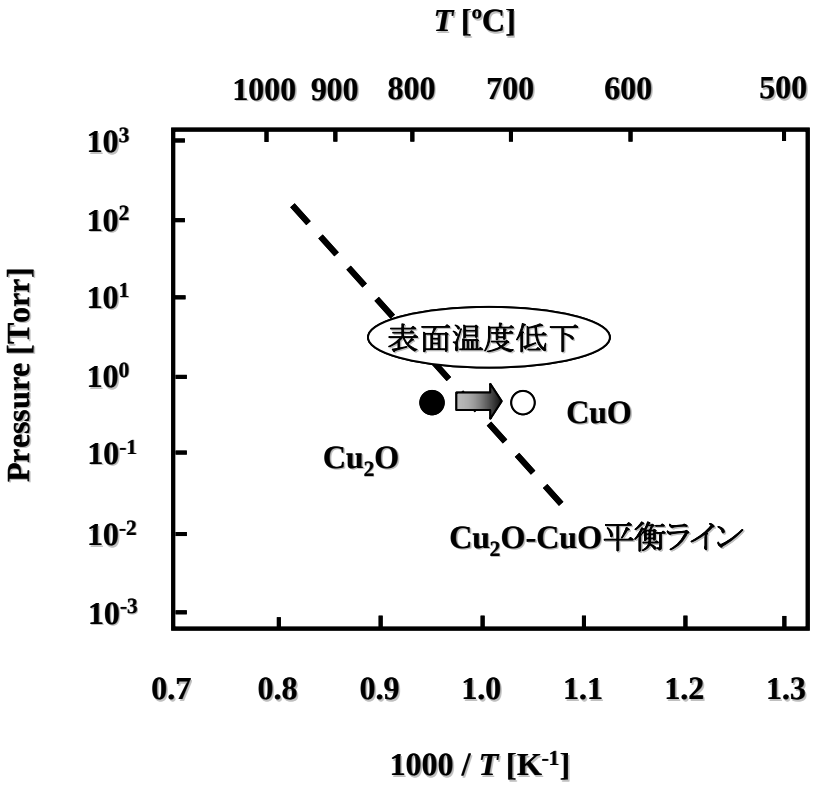



図 3.35　CuO 及び $Cu_2O$ の平衡状態図[27]。

0.08-seed は seed layer 表面における温度が 0-seed 表面に比べ高くなったと考えられる。このことから、図に示すように、LTG-NdBCO / 0-seed(○)は CuO が、より形成されやすい領域にある一方、LTG-NdBCO / 0.08-seed(●)は $Cu_2O$ が、より形成されやすい高温領域で成長したと考えられる。同様な結果が LTG-SmBCO 膜においても報告されており、$T_s$ を低下させることで $Cu_2O$ の生成が抑制できることが知られている[26]。ここで、LTG-NdBCO / 0-seed における CuO は、融点が $Cu_2O$ の融点よりも約 100°C 低いため、析出してもすぐに膜内部に取り込まれ、膜の成長に影響を及ぼさないと考えられる。

これらのことから、0-seed に比べ 0.08-seed の表面における温度が高く、より $Cu_2O$ が形成されやすくなり、それとともに NdBCO の 45°grain の混在率が増加したことから、LTG-NdBCO / 0-seed よりも LTG-NdBCO / 0.08-seed の方が $J_c$ 低くなったと考えられる。

45°回転成長の混在で、LTG-NdBCO 膜における seed layer の平坦化による超伝導特性の向上は確認できなかったが、今後、平坦性の良好な seed layer を用いて、upper layer の成長温度を調整した LTG-NdBCO 膜について、その超伝導特性及び微細構造観察結果から、seed layer の表面形態が及ぼす影響について検討することで、さらなる高特性化が可能であると考えられる。

## 3-5　Nd / Ba 置換量の異なる LTG-$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製

磁場中における超伝導特性は、自己磁場における超伝導特性以外に PC の影響を受ける。Y. Yoshida らは、LTG 法を用いて作製した SmBCO 膜について微細構造観察を行い、膜内部において Sm / Ba 置換領域が微細に分散し、それらが磁場誘起型の PC となることを報告している。さらに、ターゲットの Sm / Ba 置換量を増加させることで、この PC のサイズや密度を制御でき、磁場中における $J_c$ が向上することを報告している[3]。

LTG-SmBCO 膜の結果を踏まえて、同様に PC になると考えられる Nd / Ba 置換領域を制御するために、様々な $x$ を持つ NdBCO ターゲットを用いて LTG-NdBCO 膜を作製し、磁場中超伝導特性に及ぼす $x$ の影響について検討を行った。表 3.9 に LTG-NdBCO 膜の成膜条件を示す。$x$ の異なる LTG-NdBCO 膜は、$x = 0$ において $J_c$ が高かった $T_s = 780$°C で作製した。また、seed layer は表 3.1 における成膜条件で作製した。

### 3-5-1　超伝導特性に及ぼすターゲット組成比の影響

ターゲットの $x$ を 0.02、0.04 と変化させて作製した LTG-NdBCO 膜の超伝導特

表 3.9　LTG-NdBCO 膜の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.2 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | NdBCO-seed layer / MgO (100) |
| 成膜温度 | 780 °C |
| ターゲット組成 | $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$($x$ = 0, 0.02, 0.04) |
| 基板-ターゲット間距離 | 80 mm |
| 酸素圧力 | 0.3 Torr |
| 成膜時間 | 50 min. |

性を、$x$ = 0 のターゲットを用いた LTG-NdBCO 膜と比較することで、Nd / Ba 置換量が及ぼす影響について検討を行った。1-3-2 項で述べたように、RE / Ba 置換を生じる REBCO は、その置換量 $x$ の増加にともない $T_c$ が低下することが報告されている[28]。よって、$x$ を増加させた REBCO 膜において優れた超伝導特性を得るためには、母相における RE / Ba 置換を抑制することが必要となる。

図 3.36 に $x$ の異なる LTG-NdBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示す。表 3.10 にそれぞれの膜における $J_c$ 及び $T_c$ を示す。図より、$x$ を増加させるにしたがい、

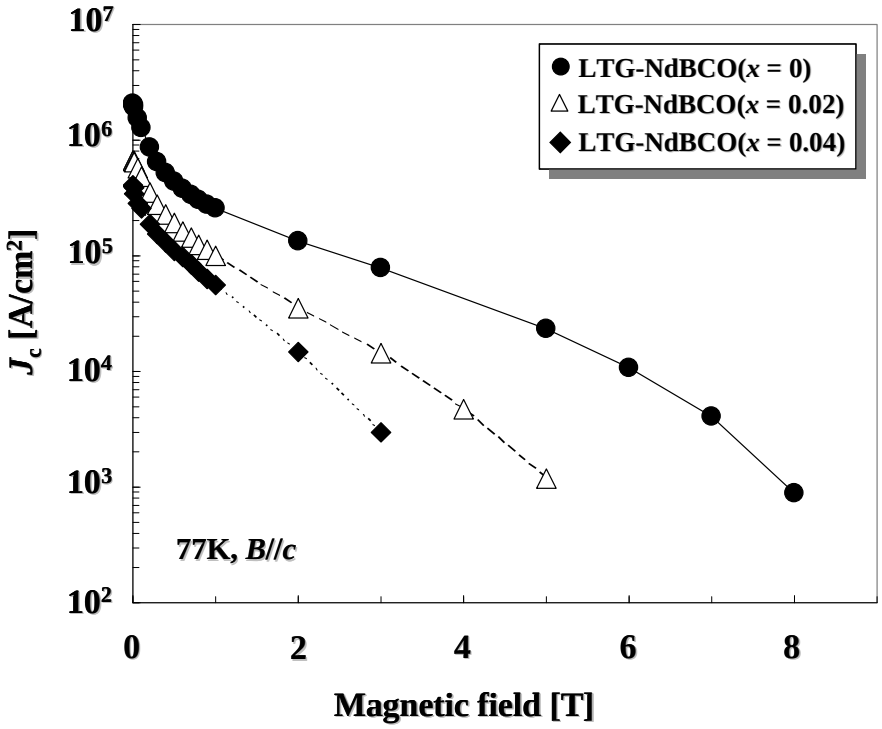



図 3.36　$x$ の異なる LTG-NdBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性

表 3.10 $x$ の異なる LTG-NdBCO 膜における諸特性

| $x$ in LTG-$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ | $J_c$ @77 K, 0 T [MA/cm$^2$] | $T_c$ [K] |
|---|---|---|
| 0 | 2.05 | 91 |
| 0.02 | 0.67 | 89 |
| 0.04 | 0.41 | 87 |

磁場中における $J_c$ が低くなることがわかる。磁場中における $J_c$ が低い理由として、$x$ の増加に従い $T_c$ が低下し、$B_{irr}$ が低下したために磁束クリープが生じたためであると考えられる。

$B_{irr}$ 低下の原因として、自己磁場下における超伝導特性の劣化や、ピンニング力の低下が考えられる。自己磁場における超伝導特性の劣化、ピンニング力が低下したことについて考察するために、①酸素量($y$)、②結晶性、③Nd / Ba 置換について検討した。

①酸素量($y$)

超伝導特性は $CuO_2$ 面のキャリア濃度に依存し、このキャリア濃度はドープされた酸素量 $y$ によって決まる。LTG-NdBCO 膜($x$ = 0, 0.02, 0.04)の抵抗率の温度依存性から、95 K における抵抗率はターゲットの $x$ に対して大きな差は無く~ 200 μΩcm であった。また、LTG-NdBCO 膜($x$ = 0, 0.02, 0.04)はすべて同じ $T_s$ で作製し、作製後に行った酸素アニールも同条件であることから、キャリア濃度及び $y$ は $x$ の増加には関係なく一定量であると考えられる。従って、$B_{irr}$ の低下に大きな影響は与えていないと考えられる。

②結晶性

$x$ の異なる LTG-NdBCO 膜における$\delta\phi$、$\delta\omega$を評価した。図 3.37 にターゲットの $x$ に対する LTG-NdBCO 膜における$\delta\phi$及び$\delta\omega$の変化を示す。図より、$\delta\omega$は $x$ に依存せず$\delta\omega$ = 0.3º 程度で一定となった。一方$\delta\phi$は、$x$ を増加させるに従い増大した。自己磁場における $J_c$ の低下は、$x$ の増加とともに$\delta\phi$が増大したことが一因と考えられる。

③Nd / Ba 置換

RE / Ba 置換も超伝導特性に及ぼす影響は大きい。また、RE / Ba 置換が生じることで REBCO 膜の格子定数も変化し、RE / Ba 置換量の増加とともに $a$、$b$ 軸長の差がなくなり、斜方晶から正方晶へ転移する[28]。この $a$、$b$ 軸長は $y$ によっても変化するが、$y$ が一定である場合、RE / Ba 置換量を斜方晶性から評価することができる。

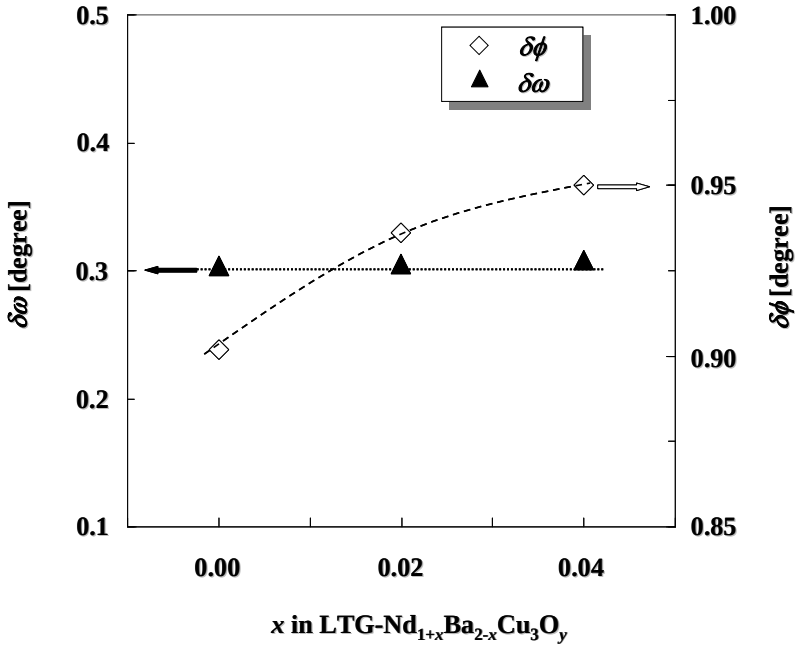



図 3.37 ターゲットの $x$ に対する LTG-NdBCO 膜における $c$ 軸配方向及び面内方向の結晶性の変化。

斜方晶性とは REBCO の $a$ 軸長と $b$ 軸長より以下の式で求めることができ、

$$斜方晶性 = \frac{(b-a)}{b} \qquad \cdots(3.5)$$

同じ $y$ の REBCO において斜方晶性が大きい場合、より RE / Ba 置換が生じてないことを表す。

$y$ は一定であると仮定して、$x$ の異なるターゲットを用いて作製した LTG-NdBCO 膜の斜方晶性を求めることによって、LTG-NdBCO 膜内部における Nd / Ba 置換について考察を行った。LTG-NdBCO 膜における $a$、$b$ 軸長は、in-plane 光学系における $\phi / 2\theta\chi$ 測定から検出した NdBCO (300)面及び NdBCO (030)面から算出した。図 3.38 にターゲットの $x$ に対する LTG-NdBCO 膜の斜方晶性の変化を示す。図中には比較として、LTG-SmBCO 膜のターゲットの $x$ に対する斜方晶性の変化も示した[29]。図より、LTG-NdBCO 膜は $x$ を増加させるに従い、斜方晶性が低下する傾向を示した。これはターゲットの $x$ の増加に伴って、LTG-NdBCO 膜内部における Nd / Ba 置換が増加したことを示している。

M. Miura らによって報告された、LTG-SmBCO 膜におけるターゲットの $x$ と軸長の関係から[29]、$x = 0$ で作製した LTG-SmBCO 膜の斜方晶性は 0.012 程度で、$x = 0$ の LTG-NdBCO 膜の斜方晶性と同程度の値である。しかしながら、$x = 0.04$

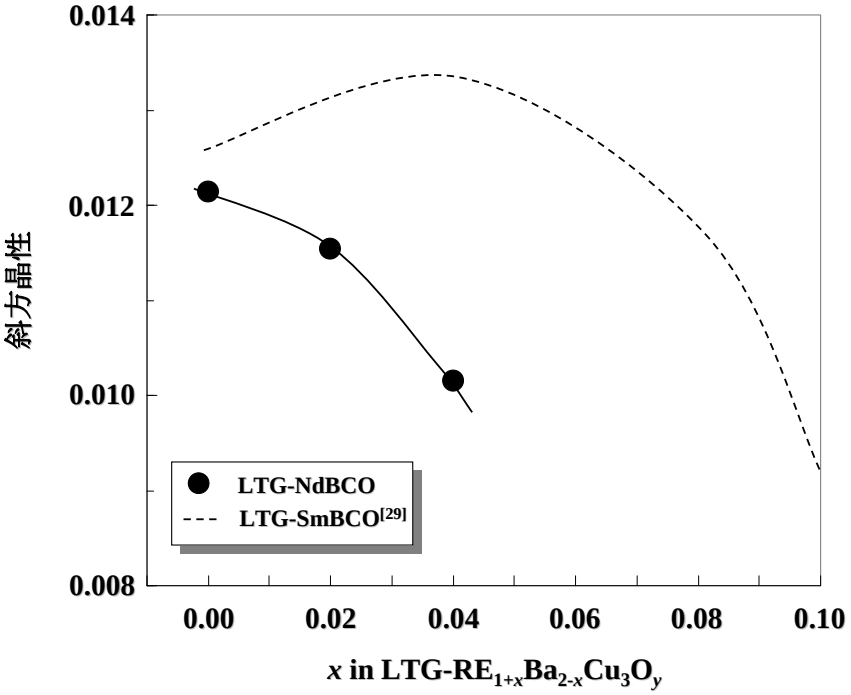



図 3.38　ターゲットの $x$ に対する LTG-NdBCO 膜の斜方晶性の変化。図中には比較として、LTG-SmBCO 膜のターゲットの $x$ に対する斜方晶性の変化も示した[29]。

で作製した LTG-SmBCO 膜の斜方晶性は 0.013 を越えることがわかる。これは、主相において Sm / Ba 置換は生じず、局所的に Sm / Ba 置換量の多い領域が微細に分布しているために、平均的な斜方晶性が高く見えるためである。これとは異なり、LTG-NdBCO 膜においてターゲットの $x$ を増加させた場合は、主相において Nd / Ba 置換が生じ斜方晶性が低下したと考えられる。さらに、$x$ = 0 の NdBCO バルク材料の斜方晶性は 0.0152 であることから[23]、LTG-NdBCO 膜の主相において Nd / Ba 置換が生じていると考えられる。これは、1-3-2 項で述べた RE / Ba の固溶限界に起因して、SmBCO に比べ NdBCO が RE / Ba 置換を生じやすいためと考えられる[30]。また、$T_c$ 低下の原因となる RE / Ba 置換は、さらに固溶限界の大きい $LaBa_2Cu_3O_y$ (LaBCO)で顕著になることから[31]、NdBCO 膜は Nd / Ba 置換が生じやすいと考えられる。

ターゲットの $x$ 増加による自己磁場における超伝導特性の劣化は、$\delta\phi$の増大が示す結晶組織の乱雑さと、Nd / Ba 置換による超伝導特性の劣化が要因であると考えられる。また、ピンニング力の低下は、$x$ を増加させるに従い主相における Nd / Ba 置換量が増加し、PC を局所的に導入させることができなかったためと考えられる。しかしながら、LTG-NdBCO 膜はすべて $T_s$ = 780°C で作製しており、RE / Ba 置換量の増加とともに包晶温度が低下することや[11]、実際に PLD 法

で作製した SmBCO 膜においてターゲットの $x$ を増加させるに従い最適な $T_s$ が低下するという報告[32]を考慮すると、LTG-NdBCO 膜においても、ターゲットの $x$ の増加に対して、$T_s$ を下げることにより、さらに優れた超伝導特性が期待できる。また、LTG-SmBCO 膜においては、$T_s$ の低下によって固相内拡散が抑制された結果、ナノメートルサイズの Sm / Ba 置換領域が形成したと考えられることから、ターゲットの $x$ を増加させた LTG-NdBCO 膜においても、$T_s$ を低下することで Nd / Ba 置換領域を微細に分布させることができると推察できる。

### 3-5-2　LTG-NdBCO 膜のピンニングセンター

TEM によって得られる膜断面の明視野像を用いて膜内部の微細構造観察行い、PC 及び結晶性について検討した。観察した LTG-NdBCO 膜の成膜条件及び超伝導特性を表 3.11 に示す。

これまで、NdBCO 膜の磁場中超伝導特性について検討し、PLD-NdBCO 膜に比べ LTG-NdBCO 膜は磁場中において高い $J_c$ を示すことを確認した。これは、LTG 法を用いることにより、配向性及び結晶性などが向上した結果、$T_c$ や $J_c$ 等の超伝導特性が向上したことの他に、$B$ = 3 T 以上の磁場下において有効な PC が導入されたことが原因であると考えられる。REBCO 膜には、様々な PC があり、そのサイズや形状によって 0 次元、1 次元、2 次元、3 次元と区別される。実際の線材応用では、磁場の印加される角度によるピンニング力の低下が少ない、3 次元 PC が望まれるが、超伝導体内の PC の体積が大きすぎると、母相の超伝導特性を劣化させてしまう課題もある。

表 3.11　微細構造観察を行った LTG-NdBCO 膜の成膜条件及び超伝導特性

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.2 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | NdBCO-seed layer / MgO (100) |
| 成膜温度 | 780 °C |
| ターゲット組成 | $NdBa_2Cu_3O_y$($x$ = 0) |
| 基板-ターゲット間距離 | 80 mm |
| 酸素圧力 | 0.3 Torr |
| 成膜時間 | 50 min. |
| 臨界電流密度 | $1.7\times10^6$ A/$cm^2$ |
| 臨界温度 | 89.6 K |

これより、3 次元 PC を膜内部に微細に分散させることで、磁場中における超伝導特性の向上が期待される。Y. Yoshida らは、LTG 法を用いて作製した SmBCO 膜にはナノメートルサイズの Sm / Ba 置換領域が形成され、これが 3 次元の PC として機能することを報告している[2]。TEM を用いた微細構造観察によって、LTG-NdBCO 膜内部における PC について、①膜内部に存在する異相及び析出物、②Nd / Ba 置換領域に着目し、考察を行った。

①LTG-NdBCO 膜内部に存在する異相及び析出物

図 3.39 に、今回作製した LTG-NdBCO 膜において異相が存在した、膜内部(upper layer)及び、基板界面付近の断面 TEM 像を示す。図 3.39 (a)、(b)に示す異相は、その $CuO_2$ 面が *c* 軸配向相の $CuO_2$ 面と直交していることから、*a*/*b* 軸配向相であると考えられる。しかし、そのサイズは異なり、(a)に示す膜内部の *a*/*b* 軸配向相は数ナノメートルサイズであるのに対して、(b)に示す基板界面付近の *a*/*b* 軸配向相は数十ナノメートルサイズと非常に大きいことが確認された。有効に働く PC の大きさは、コヒーレンス長の 2 倍程度であることから、77 K において *c* 軸方向に平行に印加された磁束量子 1 本に対する有効な PC のサイズは 4.2 nm 程度であり、これより大きくても小さくてもピンニング効果は小さくなる。

図 3.39 (a)に示した *a*/*b* 軸配向相は有効なサイズの PC であり、この *a*/*b* 軸配向相を微細に分散させることができれば、磁場中における特性が向上すると考えられる。しかし、今回作製した LTG-NdBCO 膜において、図 3.39 (a)に示すような *a*/*b* 軸配向相は一部分でしか確認できなかった。Y. Yoshida らは、同じナノメ

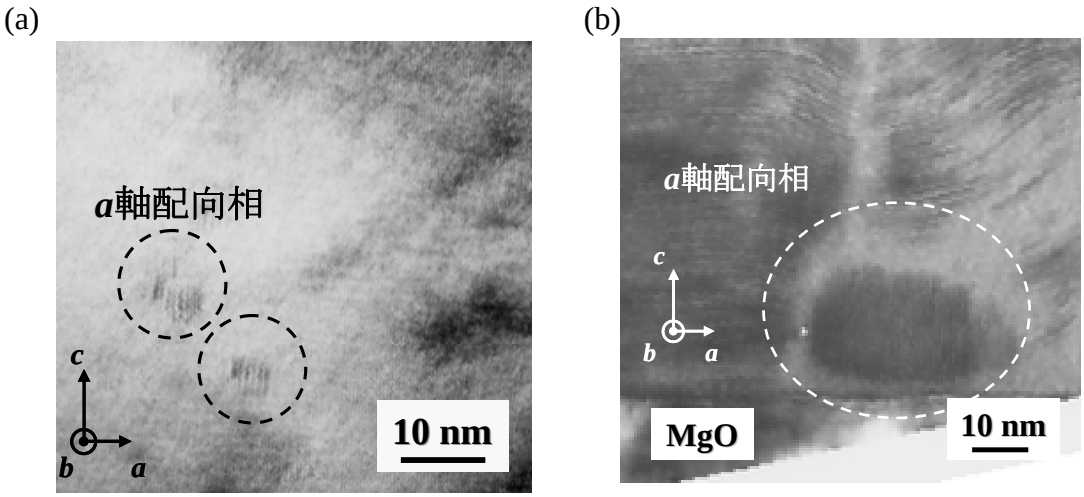



図 3.39 LTG-NdBCO 膜の(a) upper layer 及び、(b)基板付近における *a*/*b* 軸配向相。

ートルサイズの *a*/*b* 軸配向相を、PLD-SmBCO 膜において確認しており、その密度は、ターゲットの *x* を変化させることで制御できると報告している[3]。しかし、この報告によれば、*a*/*b* 軸配向相の密度を上げるためにはターゲットの *x* を増加しなければならず、SmBCO 膜の母相における Sm / Ba 置換が生じ $T_c$ が低下する問題もある。

*x* による制御以外の手法で *a*/*b* 軸配向相の密度を高くすることができれば、有効な PC になり得ると考えられる。また、今回の微細構造観察から、SmBCO などで確認されている CuO 系の析出物[33]は確認できなかった。

②LTG-NdBCO 膜内部における Nd / Ba 置換領域

図 3.40 に、低倍率の断面 TEM 像を示す。図より、膜内部にすだれ状のコントラストが確認できる。MOCVD 法により MgO (100)基板上に作製した NdBCO 膜の断面 TEM 像においても、30 nm 間隔のすだれ状のコントラストが確認され、TEM-EDX による組成分析から、そのコントラストは Nd と Ba の組成の揺らぎと一致すると報告されている[34]。一方、R. Honda らにより、RE サイトに Yb と Nd を混晶させた RE/RE'BCO 膜の断面 TEM 像においても、同じようにすだれ状のコントラストと組成変動が報告がされている[35]。このようなコントラストは、結晶軸方位のずれによっても見られるため、Nd / Ba 置換が生じた相と断定することはできないが、斜方晶性の傾向と合わせて考えると、RE / Ba 置換領域は

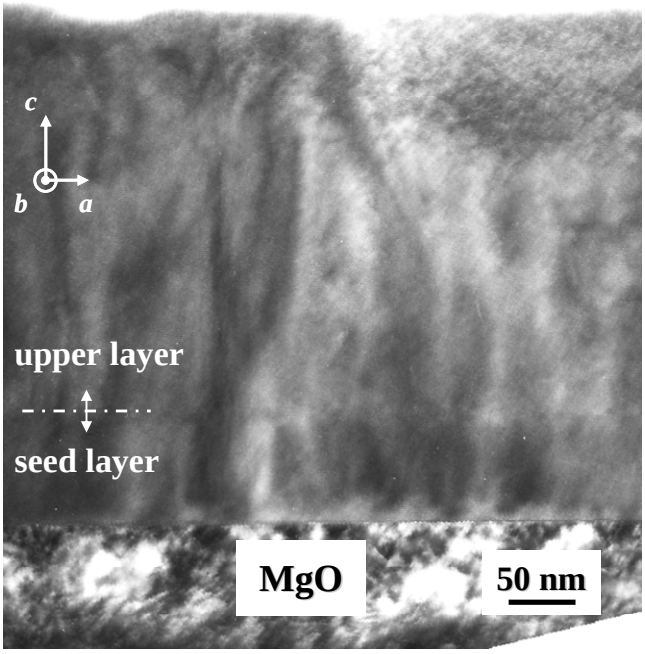



図 3.40　LTG-NdBCO 膜における断面 TEM 像(すだれ部分)。

LTG-SmBCO 膜ほど微細ではなく、長周期で分布していると考えられる。この Nd / Ba 置換した領域が弱超伝導相であり、3 次元の PC となることや、置換してない領域と置換した領域の界面が 2 次元の PC となることも期待される。

LTG-NdBCO 膜における PC には、膜内部に局所的に存在した *a/b* 軸配向相が考えられる。コントラストが組成変動によるものであれば、Nd / Ba 置換領域や、置換領域の界面も PC となると考えられる。

## 3-6　結言

LTG 法を用いて作製した SmBCO 膜は、配向性、結晶性や超伝導特性が向上し、かつナノメートルサイズの Sm / Ba 置換領域が PC として働くため、磁場中において優れた超伝導特性を有することが報告されてきた。そこで、更に優れた磁場中超伝導特性を示す REBCO の作製を目的とし、SmBCO よりも $T_c$ が高く、より RE / Ba 置換を生じやすい NdBCO に着目した。そして、LTG 法を用いて NdBCO 膜を作製し結晶性や自己磁場における超伝導特性に関する評価及び考察を行った。また、seed layer の表面形態を制御した LTG-NdBCO 膜を作製し、配向機構や超伝導特性を評価することによって、LTG-NdBCO 膜に及ぼす seed layer の影響について考察した。さらに、Nd / Ba 置換量を増加させたターゲットを用いて LTG-NdBCO 膜を作製し、磁場中における超伝導特性及び微細構造を評価することで、LTG-NdBCO 膜における PC について検討を行った。以下に、本研究で得られた結果をまとめる。

① LTG 法を用いて作製した LTG-NdBCO 膜は、PLD-NdBCO 膜に比べ低い $T_s$ においても *c* 軸配向及び面内配向性が良好であった。さらに、*c* 軸方向における結晶性($\delta\omega$)及び、面内方向における結晶性($\delta\phi$)は、$T_s$ の低下に従い良好となることがわかった。そして、LTG-NdBCO 膜の自己磁場下における $J_c$ 及び $T_c$ は、$T_s$ の低下にともない向上し、$T_s = 780\,^{\circ}$C において、$J_c = 1.7\times10^6$ A/cm$^2$(77 K, 0 T)、$T_c = 89.6$ K と、比較的優れた特性を示し、磁場中における $J_c$ も PLD-NdBCO 膜よりも高くなった。また、磁場中 $J_c$ を比較すると、LTG 法用いることによって、特に $B = 3$ T 以上において有効に働く PC が形成されていることが示唆された。

② LTG 法において、seed layer 表面の緩やかな凹凸は upper layer のオーバーグロースで緩和されるが、急峻な凹凸がある場合、積層欠陥が発生することがわかった。そして、表面の平坦性を向上させるために Nd / Ba 置換量 *x* を増加させ、seed layer を作製し、表面平坦性の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 膜の超伝導特性を比較したところ、$T_c$ はほぼ等しい値であるの

に対して、$J_c$ は LTG-NdBCO / 0.08-seed の方が低くなった。これは、LTG-NdBCO / 0.08-seed の膜内部に $Cu_2O$ が多く形成され、この $Cu_2O$ に起因して 45ºgrain が成長したためと考えられる。

③ $x$ の異なる LTG-NdBCO 膜の磁場中における $J_c$ は、$x$ を増加させるに従い低下した。これは $x$ の増加にともない $ab$ 面内方向における結晶組織の乱雑さが増加したためと考えられる。また、これらの膜における $a$、$b$ 軸長の変化より、$x$ の増加にともない膜の主相の Nd / Ba 置換が増加したことから $T_c$ が低下した結果、$J_c$ も低下したと考えられる。

④ TEM 観察により、LTG-NdBCO 膜の upper layer 及び基板付近に $a/b$ 軸配向相が存在することがわかった。またそのサイズは、それぞれ数ナノおよび数十ナノメートルサイズであることを確認した。これが $B = 3$ T 以上で有効に働く PC になっている可能性がある。

以上の結果から、NdBCO 膜を LTG 法により作製することで、その配向性及び結晶性が向上し、自己磁場における超伝導特性を向上させることができた。さらに、長周期で分布した Nd / Ba 置換により磁場中における超伝導特性も向上させることができた。しかしながら、seed layer 表面の急峻な凹凸により発生した積層欠陥や、ターゲットの $x$ に伴う主相における Nd / Ba 置換の増加から、LTG-SmBCO 膜に比べ超伝導特性は低かった。このように、$T_c$ の高い NdBCO を用いた更なる超伝導特性の向上は達成できなかったが、今後、Nd / Ba 置換量を制御することで、超伝導特性を向上させることができると推察される。溶融バルク法を用いた NdBCO は、作製時における酸素圧力を下げるが、液相の組成を制御することで Nd / Ba 置換が抑制され、優れた超伝導特性を示す溶融バルクが作製できるという報告がある[36-40]。このことから、LTG-SmBCO 膜の作製条件に比べ、より低い酸素圧力下における成膜や、液相を介した Vapor-Liquid-Solid 法を用いた成膜が効果的となると考えられる。また、upper layer 作製時の $T_s$ を一定としたため、seed layer の表面平坦性及び置換量 $x$ に応じて、$T_s$ を最適化することによって自己磁場及び磁場中における超伝導特性を向上させることができると推察される。

## 参考文献


[1] K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai and I. Hirabayashi: IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** (2003) 2795.

[2] Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 2727.

[3] Y. Yoshida, K. Matsumoto, Y. Ichino, M. Itoh, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takai: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L129.

[4] M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, S. Horii: Physica C **412-414** (2004) 833.

[5] M. Mukaida, S. Miyazawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 4521.

[6] H. Zama, K. Ishikawa, T. Suzuki, T. Morishita: Physica C **384** (2003) 178.

[7] Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, H. Ikuta, U. Mizutani: Supercond. Sci. Technol. **17** (2004) 775.

[8] H. Takahashi, T. Hase, H. Izumi, K. Ohata, T. Morishita,S. Tanaka:Physica C **179** (1991) 291

[9] S. Bals, G. V. Tendeloo: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3660.

[10] C. Kwon, L. R. Kinder, Y. Fan, Y. Gim, A. T. Findikoglu, J. F. Bingert, J. Y. Coulter, S. R. Foltyn, D. E. Peterson, Q. X. Jia: Philosophical Magazine B **80** (2000) 45.

[11] M. J. Kramer, H. Wu, K. W. Dennis, B. I. Polzin, D. K. Falzgraf and R. W. McCallum: Advances in Superconductivity **VIII** (1996) 385.

[12] J. Borck, S. Linzen, K. Zach, P. Seidel: Physica C **213** (1993) 145.

[13] S. Proyer, E. Stangl, M. Borz, B. Hellebrand, D. Bäuerle: Physica C **257** (1996) 1.

[14] 泉宏比古: 博士論文　東京工業大学 (1992).

[15] T. Nishizawa and Hans J. Scheel: Advances in Superconductivity **VIII** (1996) 33.

[16] 三浦正志: 修士論文　名古屋大学 (2005).

[17] G. A. Alvarez, M. Matsuda, M. Koyanagi: Cryogenics **35** (1995) 361.

[18] M. Kamei, Y. Aoki, S. Ogata, T. Usui and T. Morishita: J. Appl. Phys. **74** (1993) 436.

[19] K. Hirata, F. Baudenbacher and H. Kinder: Physica C **214** (1993) 272.

[20] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. LeGoues: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 219.

[21] K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, Y. Nakagawa: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) 873.

[22] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.

[23] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel: Phys. Rev. B **36** (1987) 226.

[24] S. Bals, M. Salluzzo, I. Maggio-Aprile and G. V. Tendeloo: Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 3660.

[25] S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X. Y. Zheng and D. J. Lowndes: Physica C **202** (1992) 1.

[26] M. Miura, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii and M. Mukaida, Physica C **426-431** (2005) 985.

[27] W. Jo, L.S.-J. Peng, W. Wang, T. Ohnishi, A. F. Marshall, R. H. Hammond, M. R. Beasley and E. J. Peterson: J. Cryst. Growth. **225** (2001) 183.

[28] M. Sano, Y. Hayakawa and M. Kumagawa: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 478.

[29] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Itoh, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida: J. Cryo. Soc. Jpn.: **40** (2005) 558.

[30] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. I. Yoo: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 1015.

[31] C. U. Segre, B. Dabrowski, D. G. Hinks, K. Zhang, J. D. Jorgeensen, M. A. Beno, I. K. Schuller: Nature **329** (1987) 227.

[32] K. Sudoh, Y. Yoshida, Y. Takai: Physica C **384** (2003) 178.

[33] M. Itoh, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai: Physica C **392-396** (2003) 1265.

[34] Y. Kumagai, Y. Yoshida, Y. Ito, I, Hirabayashi and Y. Takai: Advances in Superconductivity **X** (1997) 1053.

[35] R. Honda, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, R. Kita, M. Mukaida, S. Horii: Physica C **426-431** (2005) 1005.

[36] S. I. Yoo, R. W. McCallum; Physica C **210** (1993) 147.

[37] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, M. Murakami; Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 633.

[38] X. Yao, Y. Shiohara, Supercond. Sci. Technol. **10** (1997) 249.

[39] X. Yao, M. Kambara, T. Ueda, Y. Shiohara, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L400.

[40] X. Yao, X. H. Zeng, S. Xu, Physica C **412-414** (2004) 90.

# 第 4 章
# 低温成膜法を用いた $YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製

## 4-1　緒言

前章において、LTG-NdBCO 膜の $T_s$ を低くすることで配向性及び結晶性が向上し、超伝導特性が向上することを確認した。しかし、SmBCO 膜において報告されているほど優れた超伝導特性は得られなかった[1]。この一因としては、LTG-NdBCO 膜の微細構造観察結果から、seed layer 表面の急峻な凹凸から電流を遮断する積層欠陥が発生したことや、*a*、*b* 軸長から算出した斜方晶性から、RE / Ba 置換領域が SmBCO 膜のように微細分散したのではなく、膜全体に生じたことが考えられる。以上のことから、LTG 法を用いることで PC となる NdBCO の Nd / Ba 置換領域を制御することは容易ではないが、$T_c$ や $J_c$ 等の超伝導特性を高くできることがわかった。

図 4.1 に M. Miura らによって報告された、LTG-SmBCO 膜と LTG 法を用いずに作製した SmBCO (PLD-SmBCO)膜の表面 AFM 像を示す。この AFM 像から、LTG 法を用いることで SmBCO のグレインサイズが小さくかつ均一となり、1 次元 PC である転位が増加することが報告されている[2]。転位の増加は、結晶粒密度の増加によるため、RE / Ba 置換を生じない REBCO においても、LTG 法を用いることで PC を増加させることが可能であると考えられる。現在、日本を含む世界の数多くの研究グループは YBCO を用いた超伝導線材応用に向け研究を行っている。この YBCO は RE / Ba 置換を生じにくいために、他の REBCO に比べ優れた超伝導特性を示すための作製条件が広く、量産化する場合に多少の成膜条件の変動が生じても、高特性な超伝導線材を得ることができる。

YBCO を用いた超伝導線材応用に向け、さらなる超伝導特性の向上を目的として、LTG 法により YBCO 膜を作製し、配向性、結晶性及び超伝導特性について検討した。NdBCO 膜で得られた知見及び SmBCO 膜における報告から、RE / Ba 置換を生じる REBCO は、seed layer と upper layer 作製時の基板温度($T_s$)を変化させるようなプロセスの面だけでなく、RE / Ba 置換量を変化させるような組成の面においても結晶成長時の過飽和度を制御でき、LTG 法の有用性が見出された。YBCO 膜における PC の増加を目的として、結晶粒密度を増加させるために seed layer 及び upper layer 作製時の $T_s$ を変化させ LTG-YBCO 膜を作製し、磁場中の超伝導特性を評価した。さらに、超伝導線材応用の際、金属テープから seed layer への金属元素の拡散を少しでも抑制するため、また LTG 法の更なる低過飽和成

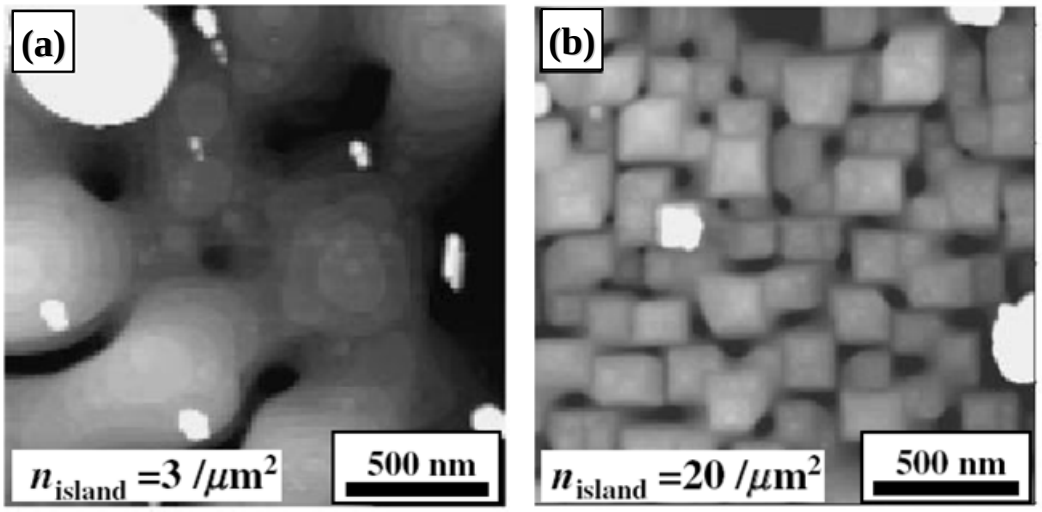



図 4.1　(a) LTG 法を用いて作製した SmBCO 膜、(b) LTG 法を用いないで作製した SmBCO 膜の表面 AFM 像[2]。

長による高品質かつ平坦な seed layer の作製を目的として、seed layer と upper layer の材料について着目した。そこで、YBCO に比べ包晶温度が低く、低い $T_s$ でも $c$ 軸配向する $Yb_{0.9}Nd_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ (YbNdBCO)を seed layer に用いて、その上に YBCO を成膜することで、seed layer と upper layer 両層を低い $T_s$ で作製し、その超伝導特性及び PC について検討を行った。

## 4-2　LTG 法を用いた $YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製

現在、世界の多くの研究グループによって REBCO 超伝導体の線材応用に向けた研究が行われているが、その超伝導材料は主に RE に Y を用いた YBCO である。これは、1-3-2 項でも述べたように、YBCO は RE イオン半径が大きい REBCO に比べ $T_c$ が低いが、RE / Ba を生じにくい材料であり、組成が化学量論組成から逸脱した場合でも高い $T_c$ を示すためである。

YBCO 膜の超伝導特性向上を目的とし、LTG 法を用いて YBCO 膜を作製した。そして、LTG-YBCO 膜における seed layer の表面平坦性を制御することで、seed layer が YBCO 膜の配向性、結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響について考察した。RE / Ba 置換を生じる材料においては、LTG 法を適用することで生じた RE / Ba 置換領域が PC となる可能性が示唆されているが、RE / Ba 置換を生じにくい LTG-YBCO 膜を作製し比較することで、RE / Ba 置換領域の磁束ピンニング機構について明らかにする検討を行った。また、それと同時に YBCO 膜内に存在する PC について考察した。

### 4-2-1　LTG-YBCO 膜の配向性及び結晶性

図 4.2 に異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer を用いて作製した LTG-YBCO 膜における *a* 軸配向混在率を upper layer の成膜基板温度($T_s^{upper}$)に対してプロットした。なお、LTG-YBCO 膜における seed layer の表面平坦性は seed layer 成膜時の

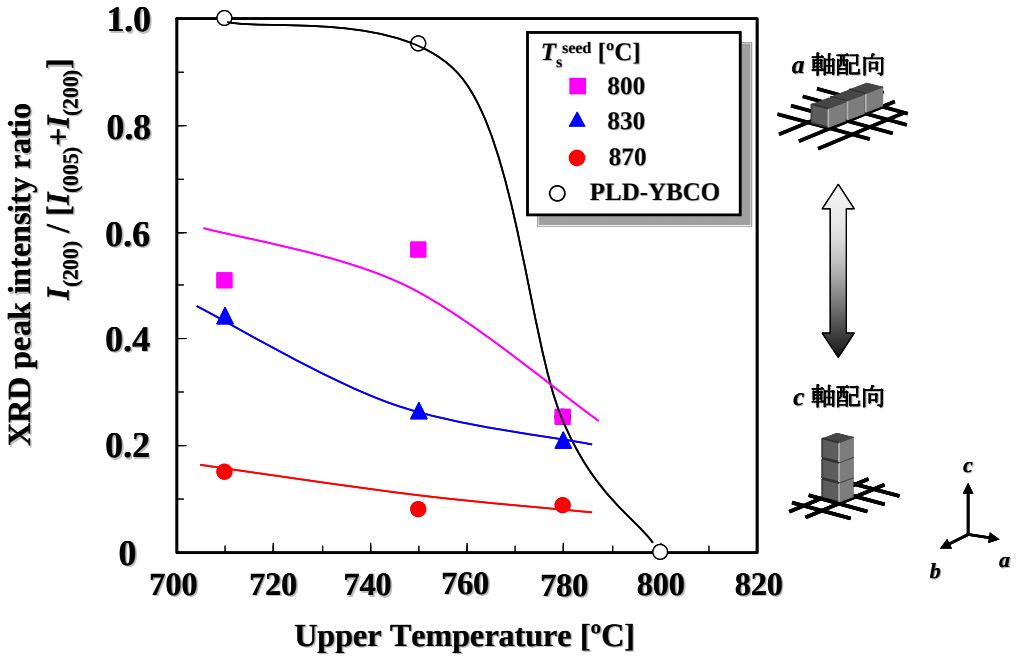



図 4.2　異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer を用いて作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{upper}$ に対する *a* 軸配向混在率の変化。

表 4.1　LTG-YBCO 膜の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.0 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| 基板 | MgO (100) |
| 成膜温度 | $T_s^{seed}$: 800 ~ 870 °C |
| | $T_s^{upper}$: 710 ~ 780 °C |
| ターゲット組成 | $YBa_2Cu_3O_y$ |
| 基板-ターゲット間距離 | 60 mm |
| 酸素圧力 | 0.2 Torr |
| 成膜時間 | Seed layer: 10 min. |
| | Upper layer: 50 min. |

基板温度($T_s^{seed}$)によって制御した。表 4.1 に LTG-YBCO 膜の成膜条件を示す。図中には比較として、PLD-YBCO 膜における $T_s$ に対する *a* 軸配向混在率の変化も示した。図より、$T_s^{upper}$ が 800°C よりも低い場合、すべての LTG-YBCO 膜において *a* 軸配向粒が混在するが、PLD-YBCO 膜に比べ *a* 軸配向粒の混在量は少なかった。さらに、$T_s^{seed}$ を高くするに従いその量は減少傾向を示した。M. Mukaida らは、予め YBCO の seed layer を作製することで、MgO 基板上に比べ吸着原子の migration 距離が長くなることを報告しており[3]、このことから LTG-YBCO 膜も migration 距離が長くなった結果、3-3-3 項で述べた migration モデルから *a* 軸配向粒の混在量が少なくなったと考えられる。

LTG-YBCO 膜の $T_s^{seed}$ を高くするに伴って *a* 軸配向混在率が減少したことについて考察する。図 4.3 に、異なる $T_s$ で作製した LTG-YBCO 膜の seed layer 表面及び upper layer 表面におけるグレインサイズ変化を示す。図より、$T_s^{seed}$ の上昇にしたがって seed layer 及び、その上に作製した LTG-YBCO 膜におけるグレインサイズが大きくなることがわかる。グレインサイズが大きくなると表面が平坦になり、表面積が小さくなることから、表面からの放熱が少なくなると考えられる。このことから、$T^{seed}$ を高くするに従って高い表面温度が維持され、upper layer における吸着原子の熱エネルギーによる migration 距離が長くなった結果、LTG-YBCO 膜における *a* 軸配向混在率が減少したと考えられる。

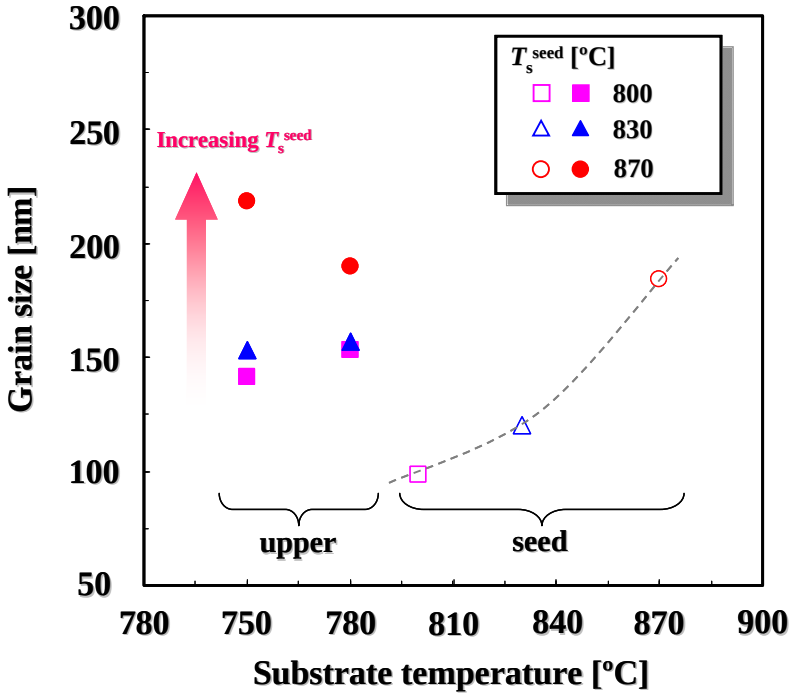



図 4.3　異なる $T_s$ で作製した LTG-YBCO 膜の seed layer 表面及び upper layer 表面におけるグレインサイズ変化。

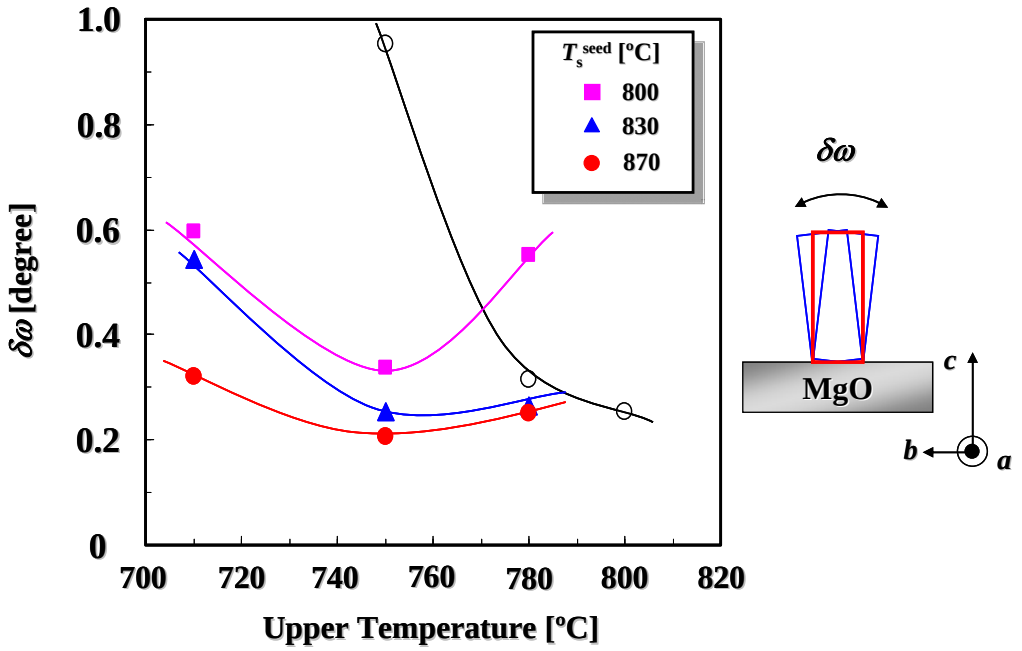



図 4.4　異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer を用いて作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{upper}$ に対する $\delta\omega$ の変化。

図 4.4 に異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer を用いて作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{upper}$ に対する $\delta\omega$ の変化を示す。図より、LTG-YBCO 膜の $\delta\omega$ は $T_s^{upper}$ = 750 °C で最も良好となり、さらに、$T_s^{seed}$ を高くするに従い小さくなることがわかる。これは $T_s^{seed}$ を上昇させるに従い、膜内部において結晶性の劣化の要因となる *a* 軸配向粒が減少したためであると考えられる。

### 4-2-2　LTG-YBCO 膜の超伝導特性

図 4.5 に異なる $T_s^{seed}$ を用いて作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{upper}$ に対する $J_c$ の変化を示す。また、超伝導特性を測定する前に施したアニールプロファイルを図 4.6 に示す。磁場中における $J_c$ は線材応用を考える上で非常に重要なパラメータであり、YBCO においては成長後の膜内部に意図的に欠陥を形成させたり、成長過程で $BaZrO_3$ などの異物を微細なサイズで成長させたりすることで、それらを PC として働かせる研究が行われている[4-6]。しかしながら、磁場中において高い $J_c$ を得るためには、自己磁場中でも高い $J_c$ を示す高品質な REBCO 相を均質に成長させる必要がある。

図 4.5 より、LTG-YBCO 膜においては $T_s^{upper}$ を低下させるに従い $J_c$ が低下した。また、$T_s^{seed}$ を上昇させるに従い $J_c$ が向上することがわかった。

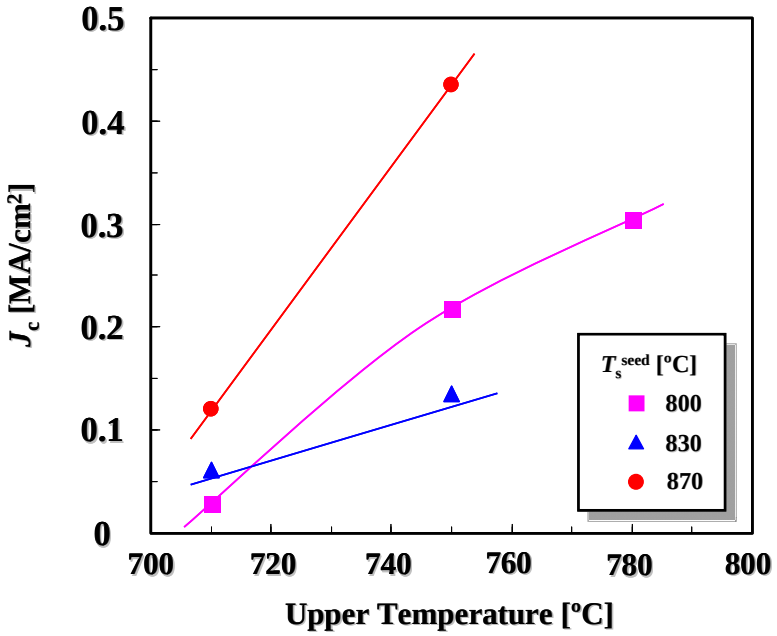



図 4.5　異なる $T_s^{seed}$ を用いて作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{upper}$ に対する $J_c$ の変化。

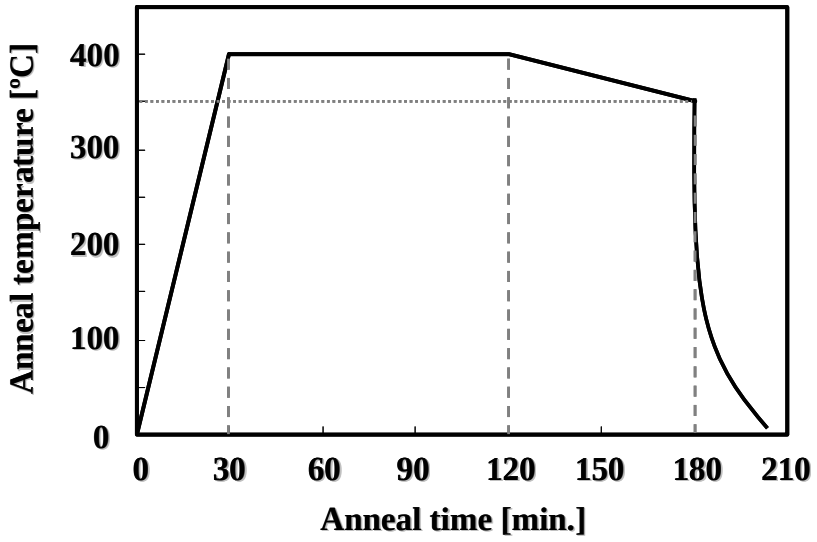



図 4.6　YBCO 膜に施したアニールプロファイル。

これは図 4.4 に示したように、LTG 法を用いることで結晶性が向上したためであると考えられるが、最も良好な結晶性を示す $T_s^{upper}$ = 750°C, $T_s^{seed}$ = 870°C の条件で作製した LTG-YBCO 膜においても、その $J_c$ は 0.43 MA/cm$^2$ と低かった。

1-3-2 項でも述べたように、超伝導特性は結晶性以外に $CuO_2$ 面のキャリア濃度に依存し、このキャリア濃度はドープされた酸素量 $y$ によって決まる。そこ

で、LTG-YBCO 膜における抵抗率を測定した。

図 4.7 に LTG-YBCO 膜の $T_c$ 近傍における抵抗率の温度依存性を示す。図中には比較として PLD-YBCO 膜の抵抗率も示した。図より、LTG-YBCO 膜は PLD-YBCO 膜に比べ $T_c$ が低く、抵抗率も高いことがわかる。最適ドープ状態の REBCO は、100 K 程度における抵抗率が 100 μΩcm 以下であることから、LTG-YBCO 膜は最適ドープ状態から逸脱し超伝導特性が低かったと考えられる。また、1-3-1 項で述べたように YBCO の *c* 軸長も酸素量 *y* によって変化し、*y* が少ないと *c* 軸長が長くなる傾向がある。ここで、LTG-YBCO 膜の *c* 軸長は 11.711Å であり、PLD-YBCO 膜の *c* 軸長 = 11.691Å より長かったことからも、LTG-YBCO 膜はキャリア濃度が低いと考えられる。

単結晶などのように結晶性が優れている REBCO の場合、最適ドープ状態を得るためのアニール時間は 100 時間にも及ぶことが報告されている[7]。LTG-YBCO 膜は PLD-YBCO 膜に比べ結晶性が良好であり、長時間アニールが必要だったにもかかわらずアニール時間が短かったため、アンダードープ状態となり超伝導特性が低かったと考えられる。

LTG-YBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を評価した。図 4.8 に、$T_s^{seed}$ = 870°C で成膜した seed layer 上に異なる $T_s^{upper}$ で作製した LTG-YBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示す。縦軸は自己磁場における $J_c$ ($J_c^{s.f.}$)で規格化した値とすることで、磁場印加に対する $J_c$ の低下の度合いを表している。また、図中には比較として

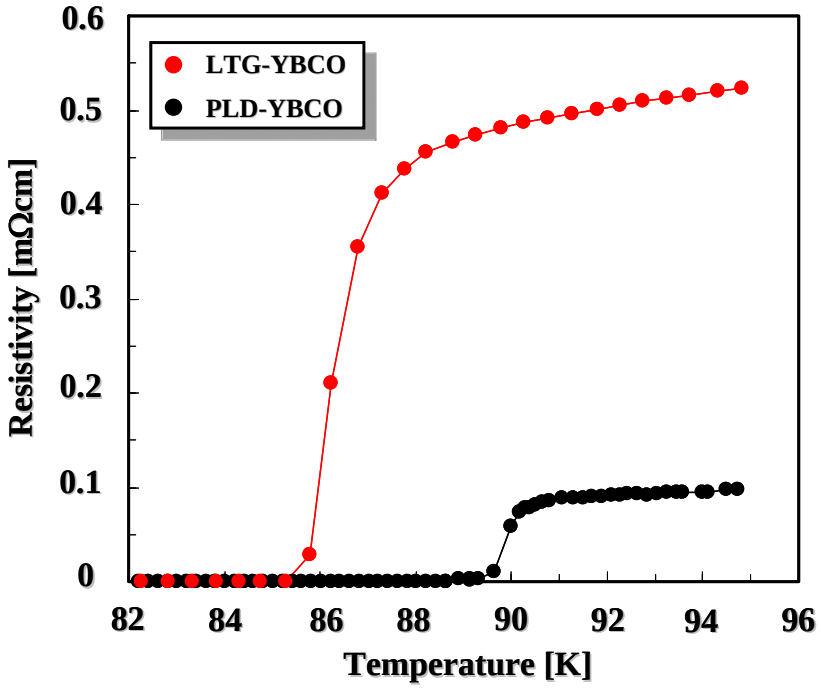



図 4.7　LTG-YBCO 膜及び PLD-YBCO 膜の $T_c$ 近傍における抵抗率の温度依存性。

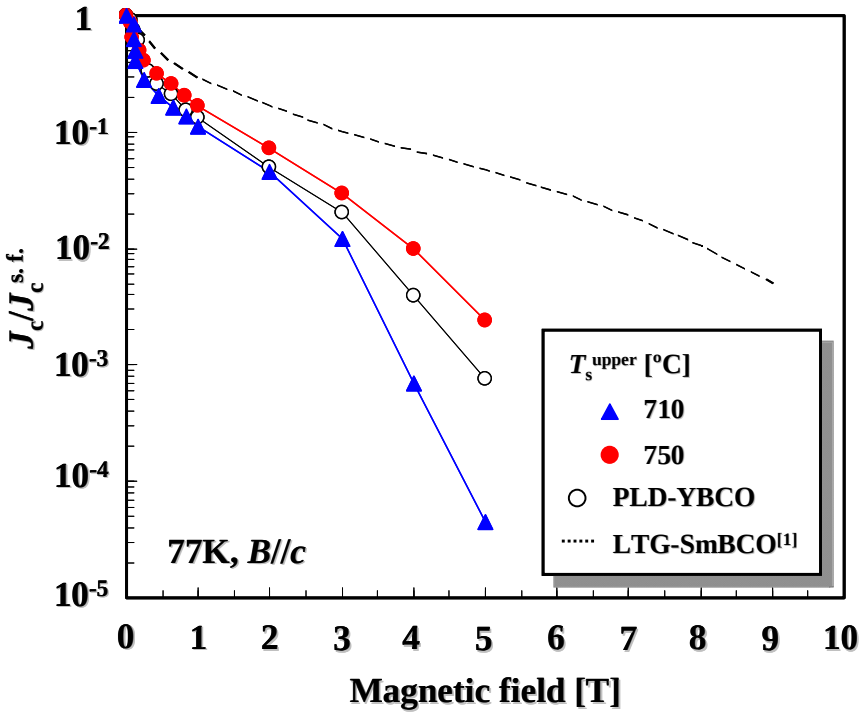



図 4.8　LTG-YBCO 膜及び PLD-YBCO 膜における $J_c$ / $J_c^{s.f.}$の磁場依存性。縦軸は自己磁場における $J_c$ で規格化した値を示す。なお、図中には比較として LTG-SmBCO 膜における $J_c$ / $J_c^{s.f.}$の磁場依存性も示した[1]。

LTG-SmBCO 膜における $J_c$ / $J_c^{s.f.}$の磁場依存性も示した[1]。図より、LTG-YBCO 膜は磁場印加に対する $J_c$ の減少が大きいことがわかる。これは、図 4.7 で示したように、LTG-YBCO 膜の $T_c$ が 85.3 K と、LTG-SmBCO 膜の $T_c$ ( = 92.5 K)[2]に比べ低かったために、$B_{irr}$ が低く磁束クリープの影響が大きかったことや、LTG-YBCO 膜は磁場をピン止めする PC が少ないためと考えられる。

LTG-YBCO 膜の PC について検討するために $J_c$ の磁場印加角度依存性を評価した。図 4.9 に YBCO 膜及び SmBCO 膜の 1 T における $J_c$ の磁場印加角度依存性を示す。図より、SmBCO 膜は LTG 法を用いることで全角度領域における $J_c$ が向上したことから、等方的に働く PC の形成が確認できるが、LTG-YBCO 膜には LTG 法を用いることによって形成された PC がないことがわかる。SmBCO などの RE のイオン半径が大きい REBCO は、RE / Ba 置換を生じて Low-$T_c$ 相を形成するのに対して、YBCO はそのような固溶体の形成が少ないことから、RE / Ba 置換を生じる材料において、Low-$T_c$ 相が 3 次元の磁場誘起型 PC となることが確認された。

LTG 法により YBCO 膜を作製することで、低い $T_s^{upper}$ においても $c$ 軸配向しやすくなり、$T_s^{seed}$ を高くすることで配向性、結晶性及び超伝導特性が向上することがわかった。しかし、結晶性の向上に起因して、酸素アニール時に取り込

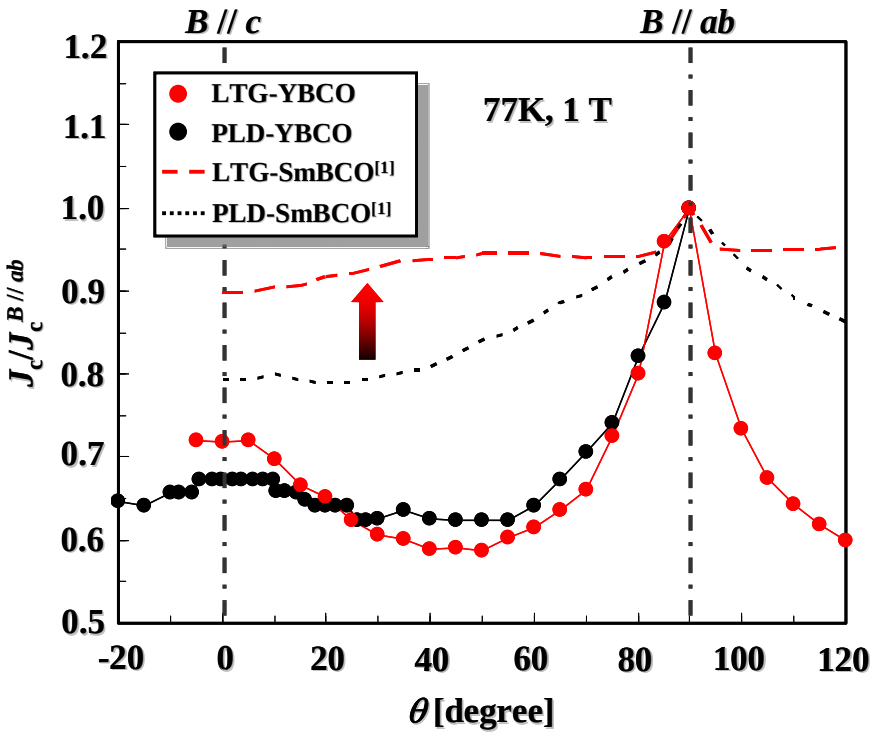



図 4.9　YBCO 膜の 1 T における $J_c$ の磁場印加角度依存性。なお、図中には比較として SmBCO 膜における $J_c$ の磁場印加角度依存性も示した[1]。

まれる酸素量が減少したため、自己磁場における超伝導特性はさほど向上しなかった。また、LTG-YBCO 膜には RE / Ba 置換領域のような磁場誘起型 PC が形成されず、$J_c$ は磁場印加に対して著しく減少することがわかった。

### 4-2-3　Seed layer のグレインサイズが PC の形成に及ぼす影響

これまで述べてきたように、RE / Ba 置換を生じない YBCO 膜を LTG 法を用いて作製しても、磁場誘起型 PC のように磁場中において劇的に $J_c$ を向上させる PC の形成はなかった。しかしながら、LTG 法により形成される PC は、RE / Ba 置換の他に転位がある。M. Miura らは、LTG 法を用いることで SmBCO のグレインサイズが小さくかつ均一となり、1 次元 PC である転位が増加することを報告している[2]。LTG-YBCO 膜は 4-2-1 項で述べたように、$T_s^{seed}$ により upper layer のグレインサイズを制御できることから、転位の増加を目的として、$T_s^{seed}$ の異なる seed layer を用いた LTG-YBCO 膜を作製し、磁場中における超伝導特性及び PC について考察した。なお、4-2-2 項において、$T_s^{seed}$ の上昇とともに自己磁場における $J_c$ が向上したことから、これまで作製した LTG-YBCO 膜に比べ、さらに $T_s^{seed}$ の高い LTG-YBCO 膜を作製した。表 4.2 に作製条件を示す。

表 4.2　LTG-YBCO 膜の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.8 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 4 Hz |
| 基板 | MgO (100) |
| 成膜温度 | $T_s^{seed}$: 850 ~ 890 °C |
| | $T_s^{upper}$: 780 °C |
| ターゲット組成 | $YBa_2Cu_3O_y$ |
| 基板-ターゲット間距離 | 60 mm |
| 酸素圧力 | 0.2 Torr |
| 成膜時間 | Seed layer: 10 min. |
| | Upper layer: 30 min. |

図 4.10 に異なる $T_s^{seed}$ で作製した seed layer の表面 AFM 像を示す。図より、$T_s^{seed}$ の上昇に従い seed layer のグレインサイズが大きくなることがわかる。また、XRD の $\omega$ / $2\theta$ 及び $\phi$-scan 測定より、作製したすべての seed layer は 2 軸配向していることを確認した。

図 4.11 に異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer を用いて $T_s^{upper}$ = 750 °C で作製した LTG-YBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示す。図より、$T_s^{seed}$ の違いに対して磁場中の $J_c$ に大きな変化はなかった。REBCO に数 T の磁場を印加した場合、磁束は単体ではなく数本がまとまり、ある程度のサイズを持って存在するが、転位は 1 次元 PC であるため、磁束が単体で運動する低磁場領域で PC として働くはずである。そこで、低磁場領域における $J_c$ の磁場依存性を評価した。

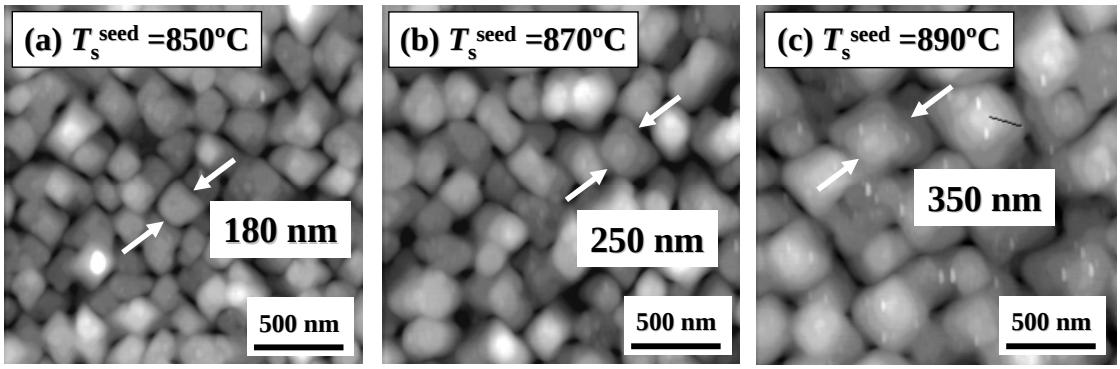



図 4.10　異なる $T_s^{seed}$ で作製した seed layer の表面 AFM 像。
(a) $T_s^{seed}$ = 850 °C、(b) $T_s^{seed}$ = 870 °C、(c) $T_s^{seed}$ = 890 °C。

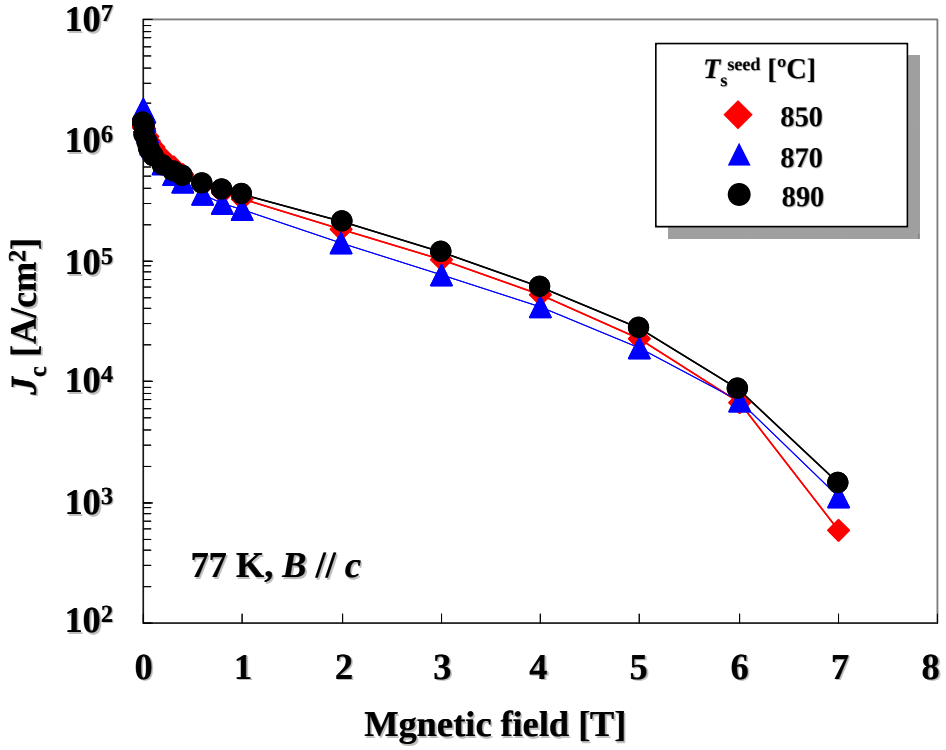



図 4.11　異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer を用いて作製した LTG-YBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性。

図 4.12 に $J_c^{s.f.}$ で規格化した $J_c$ の低磁場領域における磁場依存性を示す。図中には $J_c$ / $J_c^{s,f,}$ = 0.9 となる磁場($B$*)も示した。図より、低磁場領域における磁場増加に伴う $J_c$ の低下は、$T_s^{seed}$ の高い LTG-YBCO 膜ほど大きいことがわかった。$J_c$ の低下の違いを比較する指標として $B$*が用いられる。$B$*はアコモデーション磁場とも呼ばれ、$B < B$*の低磁場領域は、量子化磁束が 1 本ずつ転位に補足された単一磁束ピンニング領域であり、$B > B$*の磁場領域は磁束格子がせん断された集団磁束ピンニング領域である。図より、LTG-YBCO 膜においては $T_s^{seed}$ の低下に伴って $B$*が高くなった。T. L. Hylton らは、miscut 基板や bicrystal 基板を用いた実験から、刃状転位や螺旋転位が強力な PC であることを報告している[8]。また、B. Dam らは、$B$*と転位密度($n_{disl}$)の関係を明らかにし、Br-MeOH エッチングによる転位観察から $B$*と $n_{disl}$ との間に比例関係があることを報告しており[9]、J. M. Huijbregtse らは、結晶粒密度($n_{island}$)と $n_{disl}$ にも比例関係があり、$n_{island}$ の増加に従い $n_{disl}$ が増加することを報告している[10]。

図 4.13 に、異なる $T_s^{upper}$ で作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{seed}$ に対する $n_{island}$ の変化を示す。図より、$T_s^{seed}$ を低下させることで $n_{island}$ が増加することがわかった。LTG-YBCO 膜の $T_s^{seed}$ を低下させることで、$n_{island}$ が増加し $n_{disl}$ が増加した結果、$B$*が高くなったと考えられる。

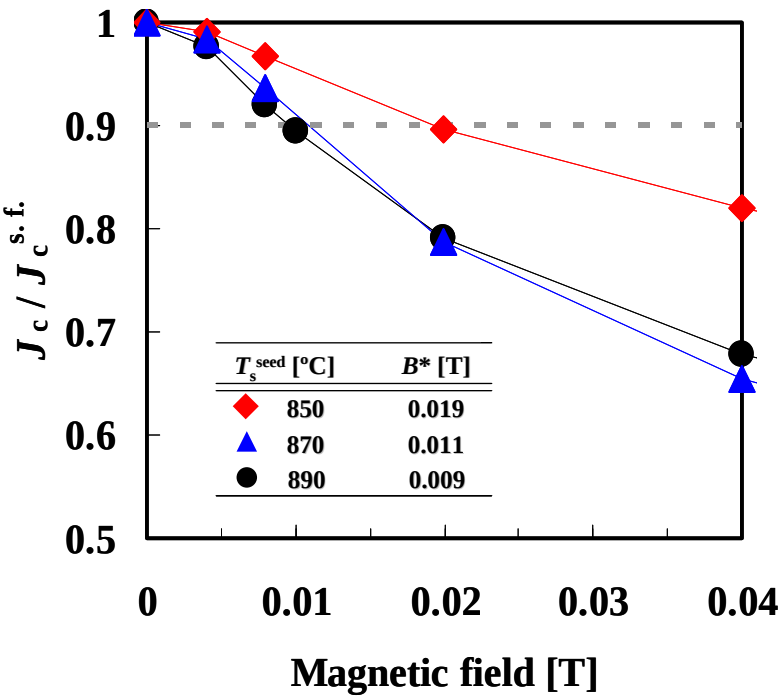



図 4.12　$J_c^{s.f.}$ で規格化した $J_c$ の低磁場依存性。また、図中には $J_c$ / $J_c^{s,f,}$ = 0.9 となる磁場($B^*$)も示した。

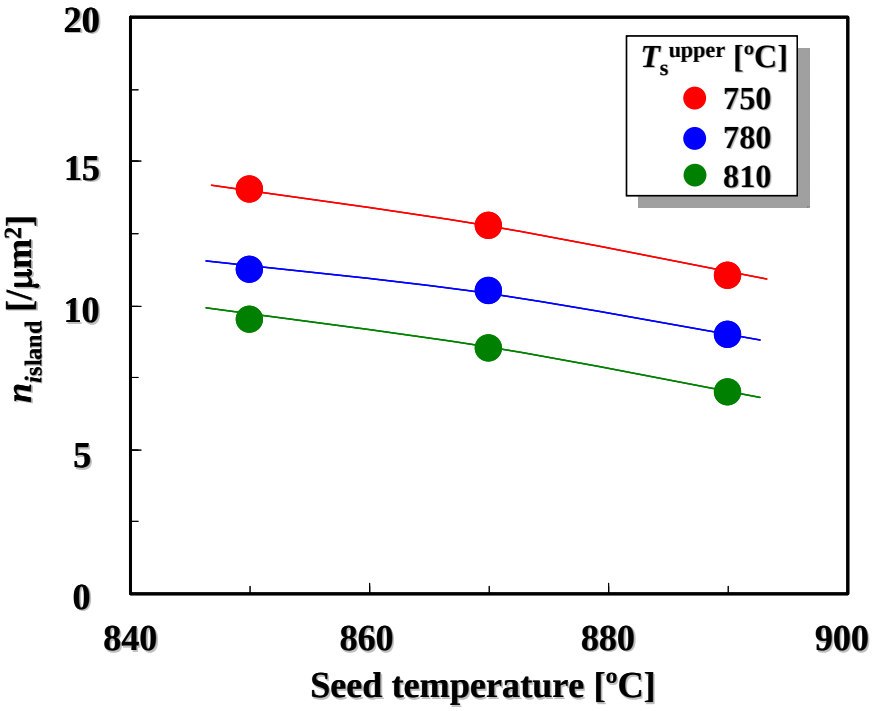



図 4.13　異なる $T_s^{upper}$ で作製した LTG-YBCO 膜における $T_s^{seed}$ に対する $n_{island}$ の変化。

PC である転位と seed layer のグレインサイズには相関関係があり、LTG-YBCO 膜における $T_s^{seed}$ を低く、つまりグレインサイズを小さくすることで PC を増加できると考えられる。

### 4-2-4　表面エッチングによる磁束ピンニングセンターの評価

LTG-YBCO 膜作製時の $T_s^{seed}$ を低くし $n_{island}$ を増加させることで、$B^*$が向上することがわかった。前述したように、$B^*$は $n_{disl}$ の増加に伴って向上すると考えられることから、表面エッチングを用いて LTG-YBCO 膜の $n_{disl}$ を観察し、LTG-YBCO 膜における $T_s^{seed}$ と転位の関係について考察した。

図 4.14 に、異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer 上に $T_s^{upper}$ = 750°C で作製した LTG-YBCO 膜における、成膜後((a), (b), (c))及び Br-MeOH エッチング後の表面 AFM 像((a'), (b'), (c'))を示す。図中にはエッチング後の表面における硬性、粘弾

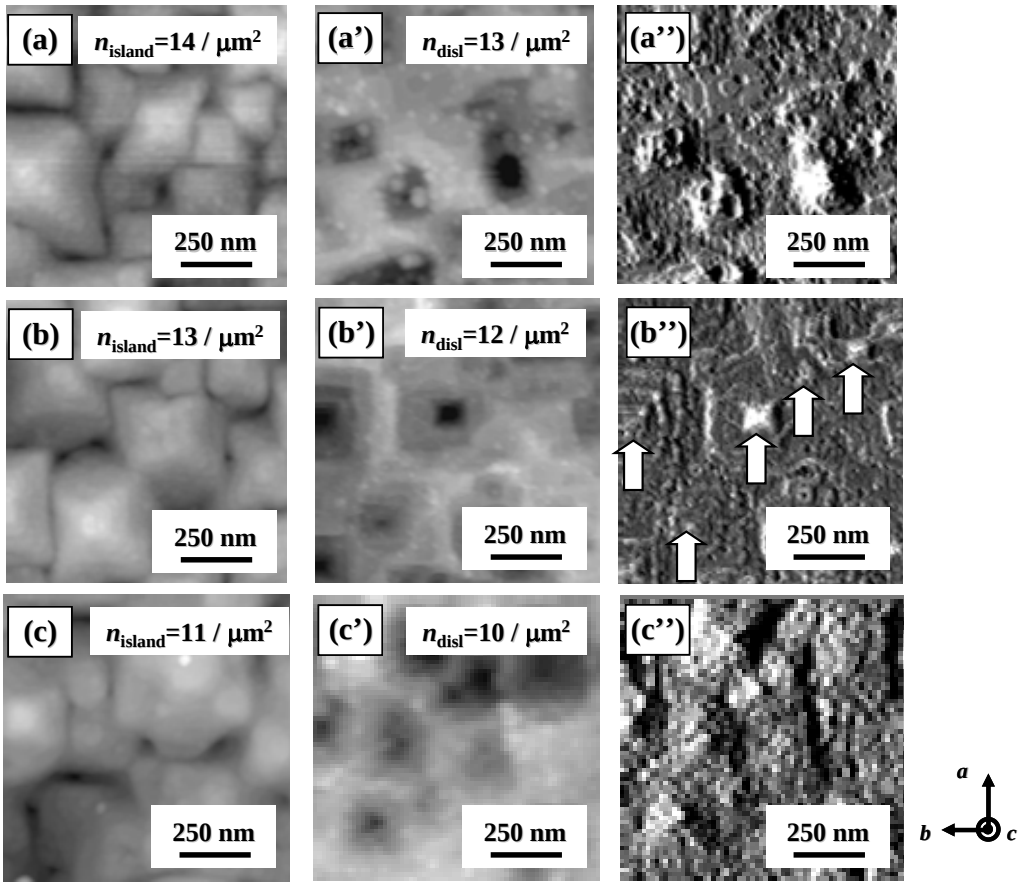



図 4.14 異なる $T_s^{seed}$ で成膜した seed layer 上に $T_s^{upper}$ = 750°C で作製した LTG-YBCO 膜における成膜後 (a), (b), (c)、Br-MeOH エッチング後の表面 AFM 像 (a'), (b'), (c') 及び位相像 (a''), (b''), (c'')。(a), (a'), (a'') $T_s^{seed}$ = 850°C、(b), (b'), (b'') $T_s^{seed}$ = 870°C、(c), (c'), (c'') $T_s^{seed}$ = 890°C。

性、凹凸の違いを表す位相像((a''), (b''), (c''))も示した。なお、Br-MeOH における $Br_2$ の濃度を 0.3 wt%に希釈し、エッチング時間を制御することにより転位の観察を行った。エッチング後の AFM 像(図 4.14 (a'), (b'), (c'))において、黒く深い溝となっている部分が、位相像(図 4.14 (a''), (b''), (c''))におけるピラミッド型の凸に対応し、これが転位を示す。図より、LTG-YBCO 膜作製時の $T_s^{seed}$ が低いほど $n_{disl}$ が高いことがわかる。

図 4.15 に $n_{island}$ に対する $n_{disl}$ の変化を示す。図中には M. Miura らによって報告された LTG-SmBCO 膜[2]及び J. M. Huijbregtse らによって報告された PLD-YBCO 膜[10]における $n_{island}$ と $n_{disl}$ の関係も示した。図より、LTG-YBCO 膜において $n_{island} \cong n_{disl}$ という関係があり、その傾きは報告と一致した。$n_{island} \cong n_{disl}$ という関係を示す場合の転位は、結晶粒間における刃状転位であることから[2]、LTG-YBCO 膜においても、結晶粒同士の面内方向の回転歪みを緩和するために刃状転位が発生し、PC となったと考えられえる。しかしながら、LTG-YBCO 膜は、PLD-YBCO 膜[10]及び LTG-SmBCO 膜[2]における $n_{island}$ よりも低かった。J. M. Huijbregtse らは PLD-YBCO 膜の $n_{island}$ を膜厚及び成膜後のアニールによる再結晶化によって制御しているため、作製プロセスの違いによる $n_{island}$ の比較ができない。一方、M. Miura らは LTG-YBCO 膜と同程度の膜厚の LTG-SmBCO 膜における $n_{island}$ を、アニールを施さずに評価しているため、この結果と比較することで作製条件の違いによる $n_{island}$ の変化について考察する。

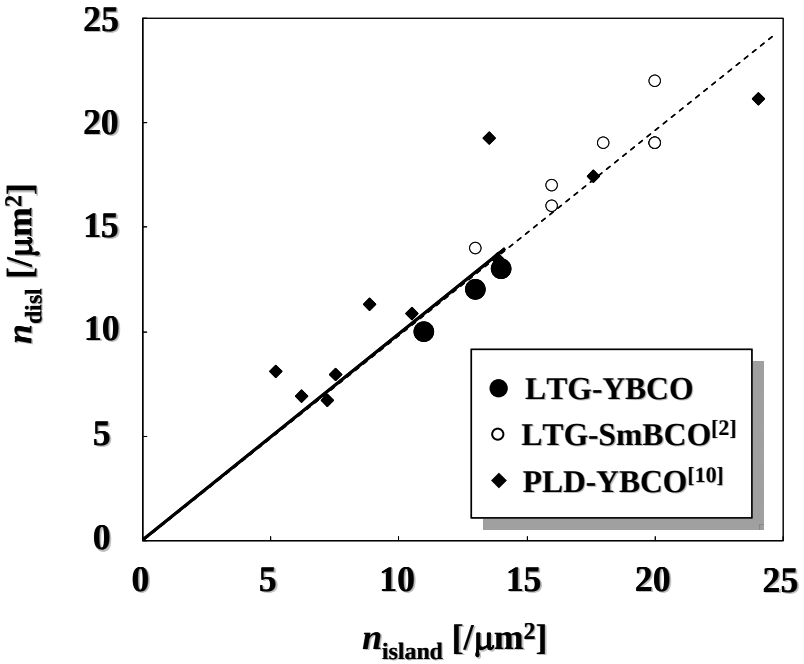



図 4.15 LTG-YBCO 膜における $n_{island}$ に対する $n_{disl}$ の変化。図中には LTG-SmBCO 膜[2]及び PLD-YBCO 膜[10]における $n_{island}$ と $n_{disl}$ の関係も示した。

SmBCO 膜は LTG 法を用いることで、$T_s$ を 100°C 以上低くしても良好な *c* 軸配向相が成長するが[11]、YBCO 膜は LTG 法を用いても $T_s$ が 50°C 以上低くなると *a* 軸配向粒が多く混在した。よって、LTG-YBCO 膜における upper layer 作製時の過飽和度は、LTG-SmBCO 膜に比べ低く、結晶核の生成も少なかったと考えられる。このことから、LTG-YBCO 膜の $n_{island}$ は LTG-SmBCO 膜に比べ低かったと推察される。

LTG-YBCO 膜作製時の $T_s^{seed}$ を低くすることで $n_{island}$ が増加し、それに伴って PC となる転位を増加させられることがわかった。しかしながら、LTG-SmBCO 膜のような $n_{disl}$ の劇的な向上は見られなかった。また、4-2-2 項で述べたように、LTG-YBCO 膜は $n_{island}$ の増加とともに *a* 軸配向混在量が増加し $J_c^{s.f.}$ が低下することから、*c* 軸配向を保ちつつ $T_s$ を低下させ $n_{island}$ を制御する必要があると考えられる。

## 4-3　Seed layer に異なる材料を用いた改良型 LTG-$YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製

これまで、YBCO 膜において LTG 法を適用することで、配向性、結晶性及び超伝導特性が向上すること、また、$T_s^{seed}$ を低くすることで PC となる転位を増加できることを確認してきた。これらのことから、YBCO 膜においても LTG 法の効果が示された。しかしながら、seed layer の作製時には短時間ながらも高い $T_s$ が必要となるため、金属テープから金属元素が拡散し seed layer の超伝導特性はやや劣化すると考えられる。また、seed layer の結晶性や表面平坦性が LTG 膜に及ぼす影響は大きく、更に超伝導特性を向上させるためには高品質かつ平坦な seed layer の作製が望まれる。

金属テープから seed layer への金属元素の拡散を少しでも抑制するため、また低過飽和成長による高品質かつ平坦な seed layer の作製を目的として、seed layer と upper layer の REBCO を変化させることで、$T_s$ を低い温度で一定とする、擬似的な LTG 膜を作製し評価した。なお、seed layer には $Yb_{0.9}Nd_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ (YbNdBCO)を用いた。

図 4.16 に改良型 LTG 膜の概略図を示す。また、図 4.17 に YbNdBCO 膜における Yb / Nd 置換量 *x* 及び $T_s$ を変化させた場合の配向の変化を示す[12]。図より、置換量 $x = 0.1$ における YbNdBCO 膜は $T_s = 700$°C という低い温度においても *c* 軸配向することがわかる。これは、YbNdBCO の包晶点が他の REBCO に比べて低いためであり、YbNdBCO を用いることで、低過飽和成長による高品質かつ平坦な seed layer の作製が期待でき、さらに YBCO を upper layer に用いることで、seed layer と upper layer 作製時の $T_s$ を低い温度で一定にしても高品質な

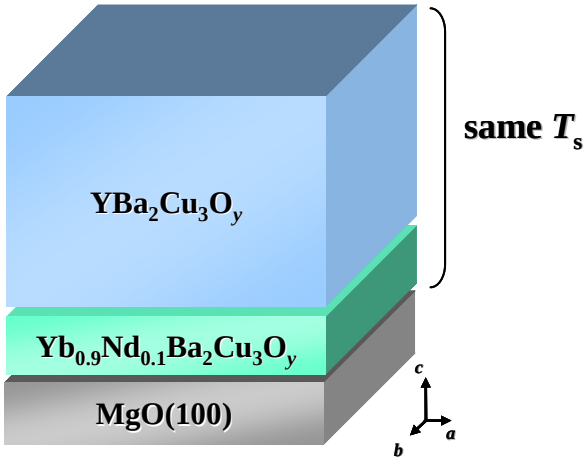



図 4.16　改良型 LTG (LTG II) -YBCO 膜の概略図。

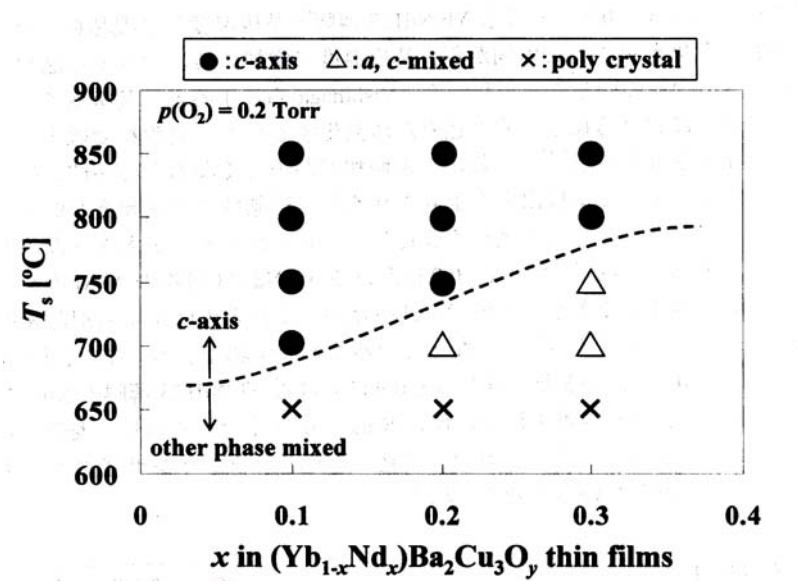



図 4.17YbNdBCO 膜における置換量 $x$ 及び $T_s$ を変化させた場合の配向の変化[12]。

LTG-YBCO 膜を作製することができると考えられる。このように upper layer よりも包晶点が低い材料を用いて seed layer を作製し、その上に seed layer 作製時と同じ $T_s$ で upper layer を作製する手法を LTG II 法と呼び、この手法を用いて作製した REBCO 膜を LTG II-REBCO 膜と省略する。表 4.3 に LTG II-YBCO 膜の成膜条件を示す。

表 4.3　LTG II-YBCO 膜の成膜条件

| パラメータ | 条件 |
|---|---|
| レーザー光源 | KrF ( $\lambda$ = 248 nm ) |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 1.75 J / $cm^2$ |
| レーザー繰り返し周波数 | 4 Hz |
| 基板 | MgO (100) |
| 成膜温度 | 860 °C |
| ターゲット組成 | Seed layer: $Yb_{0.9}Nd_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$<br>Upper layer: $YBa_2Cu_3O_y$ |
| 基板-ターゲット間距離 | 60 mm |
| 酸素圧力 | 0.13 Torr |
| 成膜時間 | Seed layer: 20 min.<br>Upper layer: 40 min. |

### 4-3-1　改良型 LTG-YBCO 膜の配向性及び結晶性

図 4.18 に YbNdBCO-seed layer を用いて作製した LTG II-YBCO 膜における $T_s$ に対する *a* 軸配向混在率の変化を示す。図中には比較として PLD-YBCO 膜における $T_s$ に対する *a* 軸配向混在率の変化も示した。図より、LTG II-YBCO 膜は、

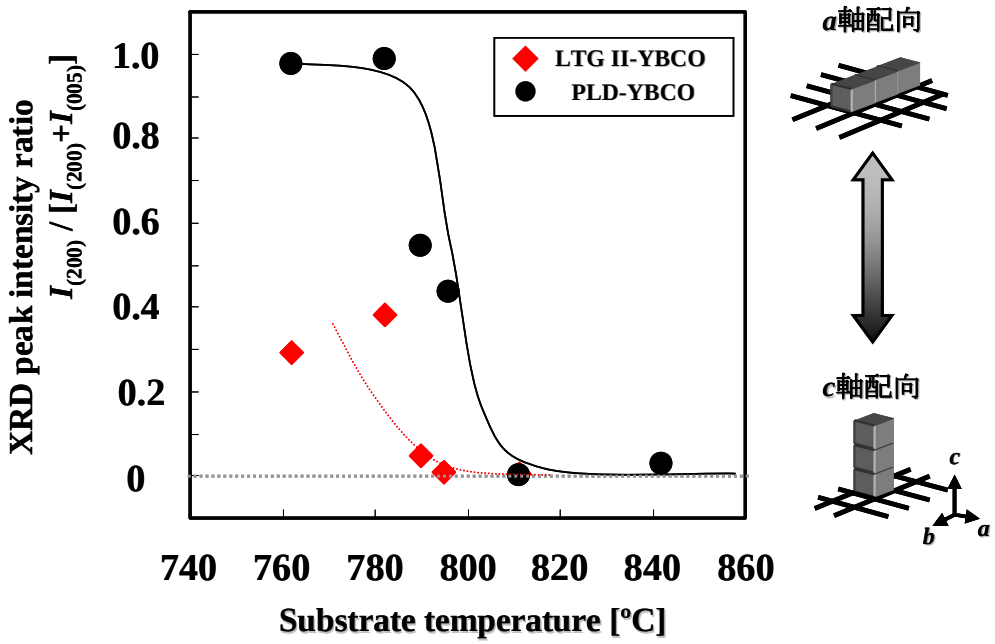



図 4.18　LTG II-YBCO 膜における $T_s$ に対する *a* 軸配向混在率の変化。

PLD-YBCO 膜に比べ $T_s$ の低下に対する *a* 軸配向混在量が減少し、15°C 低い $T_s$ においても *c* 軸配向することがわかった。また、$\phi$-scan 測定より、低い $T_s$ で作製した LTG II-YBCO 膜には 45° grain は混在しなかったことから、LTG II 法を用いても 2 軸配向した良好な YBCO 膜を得られることがわかった。

### 4-3-2　改良型 LTG-YBCO 膜の超伝導特性及び磁束ピンニングセンターの評価

図 4.19 に LTG II-YBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示す。また、図中には比較として、PLD-YBCO 膜及び LTG-SmBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示した[1]。図より、LTG II-YBCO 膜の磁場中における $J_c$ は LTG-SmBCO 膜に比べて低いことがわかる。これは 4-2-2 項で述べたように、YBCO 膜に LTG II 法を適用しても SmBCO 膜で見られるような磁場誘起型の PC が形成されないためと考えられる。しかしながら、PLD-YBCO 膜に比べて磁場中における $J_c$ は高い値を示した。

表 4.4 に LTG II-及び PLD-YBCO 膜の諸特性を示す。LTG II-及び PLD-YBCO 膜の $T_c$ は 88 K 程度で変わらなかったが、それぞれの膜の $J_c^{s.f.}$ は PLD-YBCO 膜

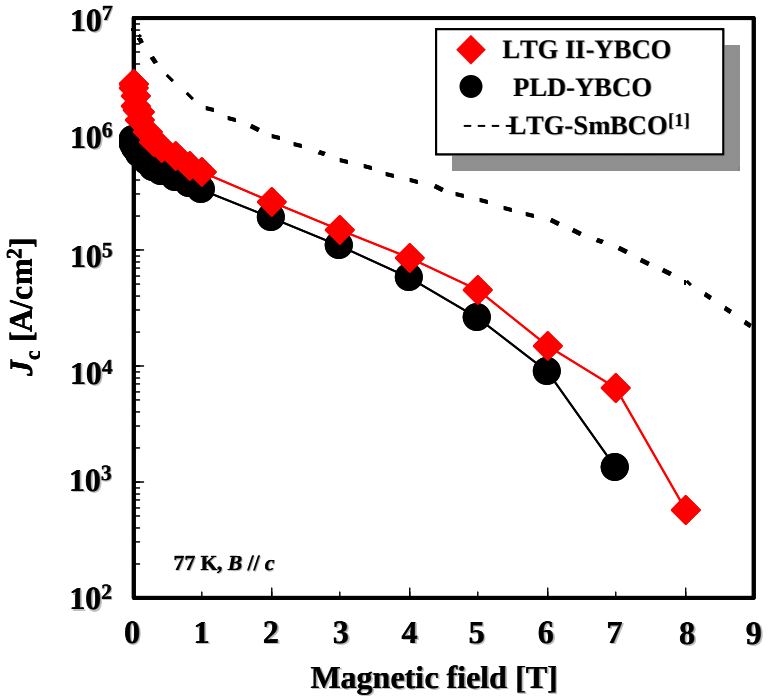



図 4.19 LTG II-YBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示す。また、図中には比較として、PLD-YBCO 膜及び LTG-SmBCO 膜における $J_c$ の磁場依存性を示した[1]。

表 4.4　LTG II-及び PLD-YBCO 膜の諸特性

| *Process* | $T_c$ [K] | $J_c^{s.f.}$ [MA/cm$^2$] | $\delta\omega$ [degree] | $\delta\phi$ [degree] |
|---|---|---|---|---|
| LTG II | 88.4 | 2.8 | 0.45 | 1.57 |
| PLD | 87.9 | 0.9 | 0.49 | 1.78 |

が 0.9 MA/cm$^2$ であったのに対し、LTG II-YBCO 膜は 2.8 MA/cm$^2$ と優れた特性を示した。これは、LTG II 法を用いることで、YBCO 膜の$\delta\phi$が 1.78°から 1.57°に向上したためと考えられる。D. Dimos らの報告[13]にあるように$\delta\phi$が $J_c$ に及ぼす影響は非常に大きく、M. Itoh らは LTG-SmBCO 膜において$\delta\phi$が 0.3°大きくなることで、$J_c^{s.f.}$が 1/5 まで低下することを報告している[11]ことから考えると、LTG II-YBCO 膜は良好な面内配向性に起因して高い $J_c^{s.f.}$を示し、磁場中においても高い $J_c$ を示したと考えられる。

LTG II-YBCO 膜における PC について考察した。図 4.19 に示した $J_c$ の磁場依存性から、LTG II-YBCO 膜には磁場誘起型 PC のような数 T においても磁束をピン止めできる PC は含んでいないが、LTG-YBCO 膜と同様に転位が PC になっていることが予想される。図 4.20 に LTG II-YBCO 膜における成膜後及び Br-MeOH エッチング後の表面 AFM 像を示す。図より、LTG II-YBCO 膜における $n_{island}$ 及び $n_{disl}$ は 14 /μm$^2$ であり、これは $T_s$ を制御し得られた、最も $n_{island}$ が高い LTG-YBCO 膜と同等な密度であることがわかった。

異種材料を用いて $T_s$ 一定で作製した LTG II 膜においても、低磁場において磁束をピン止めする PC となる転位が数多く存在することがわかった。

seed layer に YbNdBCO、upper layer に YBCO を用いて、低い $T_s$ 一定で LTG II-YBCO 膜を作製することで、配向性、結晶性及び超伝導特性が向上し、さらに LTG-YBCO 膜と同等な密度まで $n_{disl}$ が増加することがわかった。upper layer

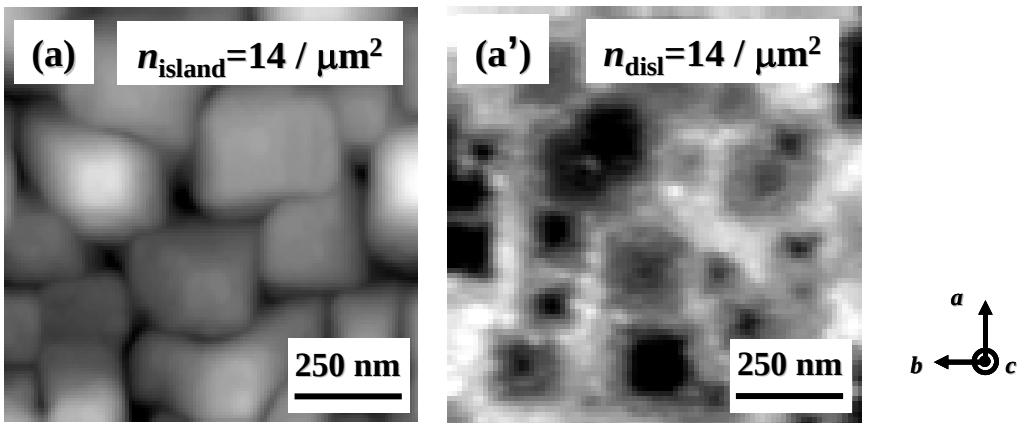



図 4.20 LTG II-YBCO 膜における (a)成膜後及び (a') Be-MeOH エッチング後の表面 AFM 像。

に YBCO を用いたため、RE / Ba 置換領域のような磁場誘起 PC が形勢されず、高磁場における $J_c$ の劇的な向上は見られなかったが、seed layer に YBCO、upper layer に SmBCO といったように、upper layer に RE / Ba 置換を生じる材料を用いて、$T_s$ を低い温度一定で作製することで、線材応用の際に金属テープからの金属元素の拡散を抑制した低温成長、かつ磁場中で優れた超伝導特性を示す REBCO 膜の作製が期待できる。

### 4-3-3　擬ホモエピタキシャル核生成モデル

LTG II-YBCO 膜は、YBCO よりも低い $T_s$ で *c* 軸配向する YbNdBCO-seed layer を用いることで、PLD-YBCO 膜に比べ低い $T_s$ においても *c* 軸配向し、優れた超伝導特性を示すことがわかった。そこで、同じ $T_s$ において作製した LTG II-及び PLD-YBCO 膜において、界面エネルギーの観点からその *c* 軸配向メカニズムについて考察した。図 4.21 に Y. Ichino らによって提案された疑ホモエピタキシャル核形成(Quasi-Homo Epitaxial Nucleation: QHEN)モデルを示す[14]。図において、円盤は結晶成長核を示し、*h* 及び *r* はそれぞれ、結晶成長核の高さ及び半径を示しているため、*h* の大きさは、核が *c* 軸配向である場合には REBCO の *c* 軸長と一致し、*a* 軸配向である場合は *a* 軸長と一致する。また、図中の $\sigma_{base}$、$\sigma_{lat}$、$\sigma_{inter}$ はそれぞれ、結晶成長核の上面、側面、下地-核界面の単位面積当たりの表面自由エネルギーを示している。

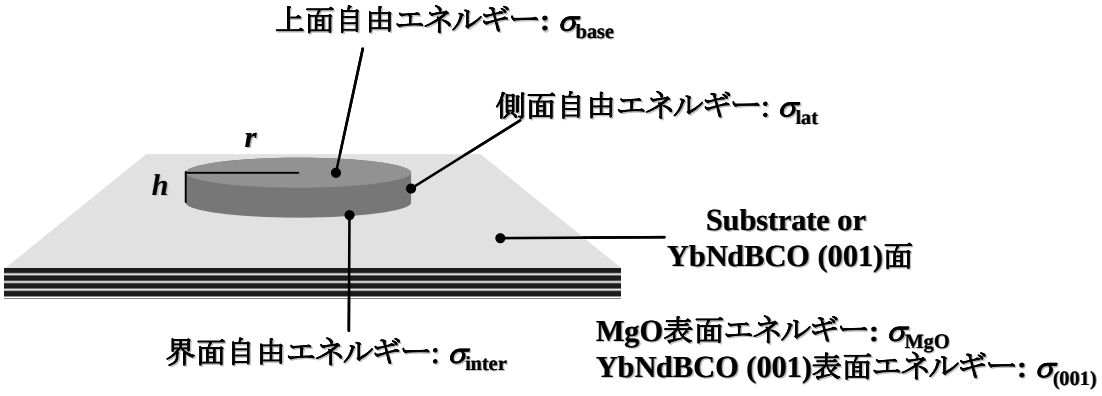



図 4.21　QHEN モデルの模式図[14]。

結晶成長核生成時の系の Gibbs エネルギー変化$\Delta G(r)$は、$\Delta\mu$ (気相と固相の化学ポテンシャル差)を用いて

$$\Delta G = -\frac{\pi h r^2}{v_{\mathrm{cell}}}\Delta\mu + 2\pi h r\sigma_{\mathrm{lat}} + \pi r^2\sigma_{\mathrm{base}} + \pi r^2(\sigma_{\mathrm{inter}} - \sigma_{\mathrm{ground}}) \quad \cdots(3.1)$$

と表すことができる。$v_{\mathrm{cell}}$ は REBCO の 1 nit cell の体積である。(3.1)式を $r$ で微分し、極大値を求めることで、

$$\Delta G^* = \pi h v_{\mathrm{cell}} \frac{\sigma_{\mathrm{lat}}{}^2}{\Delta\mu - \Delta\mu^*} \quad \cdots(3.2)$$

$$\Delta\mu^* \equiv \frac{v_{\mathrm{cell}}}{h}(\sigma_{\mathrm{base}} + \sigma_{\mathrm{inter}} - \sigma_{\mathrm{ground}}) \quad \cdots(3.3)$$

が求まる。$\Delta\mu^*$は$\Delta G^*$ (臨界核の核生成エネルギー)が発散する$\Delta\mu$の臨界値であり、(3.2)式における$\sigma_{\mathrm{ground}}$は PLD-YBCO 膜においては $\sigma_{\mathrm{MgO}}$、LTG II-YBCO 膜においては YbNdBCO (001)面の表面自由エネルギー $\sigma_{(001)}$ を表す。

図 4.22 に REBCO 膜における $c$ 軸配向及び、$a$ 軸配向核生成時のエネルギー障壁$\Delta G^*$の$\Delta\mu$依存性を示す[14]。図より、$\Delta\mu$が$\Delta\mu^*$を越えると $a$ 軸配向核が形成され、さらに$\Delta\mu$が少しでも大きくなると $a$ 軸配向核の$\Delta G^*$が $c$ 軸配向核の$\Delta G^*$より

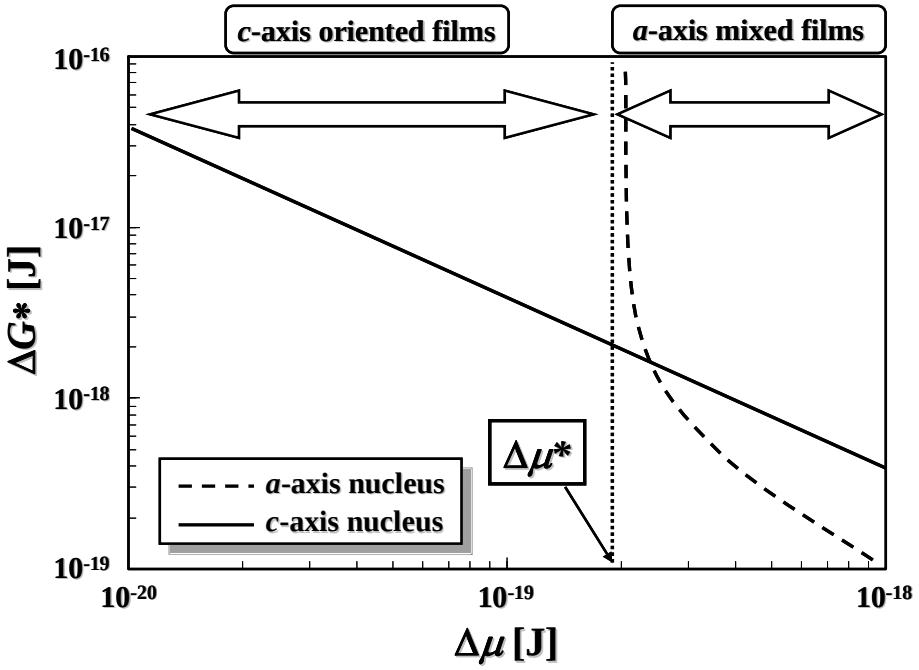



図 4.22 REBCO 膜における $c$ 軸配向及び、$a$ 軸配向核生成時の$\Delta G^*$の$\Delta\mu$依存性[14]。

も低くなり、*a* 軸配向核が優先的に形成されることがわかる。つまり、この$\Delta\mu^*$を境に配向性が急激に変化することを示す。

*c* 軸配向結晶核の生成に着目すると、LTG II-YBCO 膜は seed layer とその上に成長する YBCO がほぼ同じ物質であるため、$\sigma_{\mathrm{inter}} - \sigma_{\mathrm{ground}}$ は、ほぼ 0 であると考えられる。よって、(3.3)式より、LTG II-YBCO 膜における$\Delta\mu^*$は PLD-YBCO 膜に比べ小さいと言える。また、(3.2)式から、$\Delta G^*$も LTG II-YBCO 膜の方が小さくなり、PLD 膜に比べ *c* 軸配向粒が形成しやすいことを示している。以上から、LTG II-YBCO 膜は PLD-YBCO 膜に比べ *c* 軸配向粒が形成されやすく、低い $T_s$ においても *c* 軸配向したと考えられる。

スパイラル成長した YBCO 膜の成長温度と過飽和比($\alpha$)の関係は実験的に検証されており[15]、$\alpha$から

$$\Delta\mu = k_B T \ln(\alpha) \qquad \cdots(3.4)$$

を算出することで、定量的な評価を行うことが可能である。しかしながら、結晶成長時の表面温度の測定は簡単ではない。よって、*c* 軸配向膜あるいは *a* 軸配向膜が成長した要因を定性的に説明するにとどめた。

## 4-4　結言

本章では、YBCO を用いた超伝導線材応用に向け、さらなる超伝導特性の向上を目的として、LTG 法を用いて配向性、結晶性及び超伝導特性の優れた YBCO 膜を作製した。また、結晶粒密度の増加による PC の増加を目的とし、seed layer 及び upper layer 作製時の $T_s$ を変化させ、LTG-YBCO 膜を作製した。さらに、これらの LTG-YBCO 膜にける磁場中における超伝導特性を評価することによって、RE / Ba 置換した領域の PC 及び、RE / Ba 置換を生じない材料における PC が及ぼす磁束ピンニング機構について考察した。金属テープからの金属元素の拡散を少しでも抑制するために、seed layer 作製時の $T_s$ を低下させることを目的として、YBCO に比べ低い $T_s$ でも *c* 軸配向する $Yb_{0.9}Nd_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ (YbNdBCO)を seed layer に用いて、seed layer と upper layer を低い $T_s$ で LTG II-YBCO 膜を作製し、その超伝導特性及び PC について考察した。そして、成長界面エネルギーの観点から LTG II 法の成長メカニズムについて考察を行った。

① LTG 法を用いて作製した LTG-YBCO 膜は、PLD-YBCO 膜に比べ低い $T_s^{upper}$ における *a* 軸配向混在率が低かった。さらに、$T_s^{seed}$ を高くするに伴って *a* 軸配向混在率が低下し、*c* 軸方位のばらつき($\delta\omega$)が小さくなることがわかった。そして、自己磁場における $J_c$ も $T_s^{seed}$ の上昇とともに向上した。しかしながら、作製した LTG-YBCO 膜の $J_c$ は低い値を示した。抵抗率の温度依存性の結果から、LTG-YBCO 膜は結晶性が向上したために十分に酸素が結晶中に取り込まれておらず、アンダードープ状態であったために $J_c$ が低くかったと考えられる。

② LTG-YBCO 膜の磁場中における $J_c$ は PLD-YBCO 膜と同等の特性を示した。また、1 T における $J_c$ の磁場印加角度依存性から高磁場において磁束をピン止めする PC が存在しないことがわかった。一方、RE / Ba 置換を生じる SmBCO や NdBCO においては、LTG 法を用いることで高磁場における $J_c$ が向上したことから、RE / Ba 置換した Low-$T_c$ 相が高磁場で有効に働く PC であることが分かった。

③ 低磁場における $J_c$ の磁場依存性から、LTG-YBCO 膜における $B^*$は $T_s^{seed}$ の低下とともに向上することがわかった。$B^*$は転位密度と比例関係があり、その転位密度は結晶粒密度と比例関係があることから、LTG-YBCO 膜において $T_s^{seed}$ を低下させることで、結晶粒密度が増加し $B^*$が向上したと考えられる。

④ seed layer に $Yb_{0.9}Nd_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ (YbNdBCO)を用いて一定の $T_s$ で作製した LTG II-YBCO 膜は、seed layer を用いずに作製した PLD-YBCO 膜に比べ *c* 軸配向する $T_s$ が拡大し、15°C 低い温度においても *c* 軸配向することがわかった。

⑤ LTG II-YBCO 膜の磁場中における $J_c$ は PLD-YBCO 膜に比べ優れた特性を示した。これは、LTG II-YBCO 膜の$\delta\phi$が PLD-YBCO 膜に比べ小さく、自己磁場における $J_c$ が高かったためであると考えられる。また、Br-MeOH エッチングによる転位観察から、LTG II 法においても LTG 法と同様に転位密度が増加することがわかった。

以上の結果から、YBCO 膜を LTG 法により作製することで、低い $T_s$ において配向性、結晶性及び超伝導特性が向上することがわかった。また LTG-YBCO 膜は、RE / Ba 置換領域のように数 T において磁束をピン止めする PC は形成しないが、低磁場において PC となる転位が増加し、$B^*$が向上することがわかった。さらに、seed layer のグレインサイズを小さくすることで転位密度を向上させることに成功した。高品質な seed layer を用いた LTG 膜の超伝導線材応用を見据え、seed layer に包晶温度の低い YbNdBCO を用いて、$T_s$ を低い温度一定において作

製した LTG II-YBCO 膜は、*c* 軸配向性に加え面内方向における結晶性が向上し、自己磁場及び磁場中における $J_c$ が向上した。この LTG II-YBCO 膜においても高い転位密度を有することから、この LTG II 法は超伝導線材応用において非常に有用な作製手法であると考えられる。

以上のことから、LTG 法について総括すると、RE / Ba 置換を生じる REBCO は、$T_s$ や組成を制御することで、膜の結晶性向上や PC の増加が可能となり $T_c$、$J_c$ の高特性化が実現できると考えられる。一方、RE / Ba 置換を生じにくい YBCO においても、$T_s$ で過飽和度を変化させることで PC となる転位を制御でき、さらに LTG II 法を用いて、seed layer の材料を変化させ低過飽和成長させることで、高密度の転位を有しながら $J_c$ の高特性化が実現できると考えられる。このことから、LTG II 法における upper layer に RE / Ba 置換を生じる SmBCO を用いることで、高磁場において磁束をピン止めする PC の形成も期待できることから、更なる超伝導特性の向上が可能であると推察される。

LTG-REBCO 膜の線材応用を考えると、IBAD 基板上における作製が必要となる。IBAD-MgO 基板上に作製した PLD-YBCO 膜は、積層欠陥等が PC となり、磁場中においても比較的高い $J_c$ を示すが、YbNdBCO-seed layer を用いた LTG II-YBCO / IBAD-MgO 膜は PC が減少し、磁場中における $J_c$ は低下することが確認されている[16]。このように、LTG II 法によって IBAD 基板上に作製した膜は、高品質な結晶成長であるがために磁場中の $J_c$ が低下するが、さらに $T_s$ を低くすることでグレインサイズが小さくなり、IBAD 基板上においても転位密度を増加できる手法であると考えられる。

## 参考文献


[1] Y. Yoshida, K. Matsumoto, Y. Ichino, M. Itoh, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida and Y. Takai: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L129.

[2] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.

[3] M. Mukaida, S. Sato, Y. Takano, M. Kusunoki, S. Ohshima: Physica C **378-381** (2002) 1232.

[4] J. Giapintzakis, W. C. Lee, J. P. Rice, D. M. Ginsberg, I. M. Robertson, R. Wheeler, M. A. Kirk, M.-O. Ruault: Phys. Rev. B **45** (1992) 10677.

[5] J. L. MacManus-Driscoll1, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, D. E. Peterson1: Nature Materials **3** (2004) 439.

[6] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee: Science **311** (2006) 1911.

[7] T. Nakashima, J. Shimoyama, M. Honzumi, Y. Tazaki, S. Hori, K. Kishio: Physica C **426-431** (2005) 720.

[8] T. L. Hylton, M. R. Beasley: Phys. Rev. B **41** (1990) 11669.

[9] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klaassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-Pumpin, R. Griessen: Nature **399** (1999) 439.

[10] J. M. Huijbregtse, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klaassen, R. Elberse, J. H. Rector, R. Griessen: Phys. Rev. B **62** (2000) 1338.

[11] M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, S. Horii, Physica C 412-414 (2004) 833.

[12] 本田竜二: 修士論文　名古屋大学　(2005).

[13] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. LeGoues: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 219.

[14] 一野祐亮、須藤公彦、吉田隆、高井吉明、向田昌志、松本要: 低温工学 **38** (2003) 672.

[15] T. Nishizawa and Hans J. Scheel: Advances in Superconductivity **VIII** (1996) 33.

[16] 鈴木博之、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、吉積正晃、和泉輝郎、塩原融、加藤丈晴、淡路智、渡辺和雄: 第 80 回低温工学・超電導学会 (2009) 2P-p14.

# 第 5 章
# Vapor-Liquid-Solid 成長法を用いた $BaZrO_3$ ドープ $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製

## 5-1　緒言

REBCO 膜を超伝導線材に応用する際、2 軸配向であり、かつ結晶性が良好な膜を高速に成膜できることが必要とされる。このような要求を満たす膜の作製プロセスとして、液相を介して REBCO 膜を成長させる液相エピタキシー(Liquid Phase Epitaxy: LPE)法がある。LPE 法は、結晶性が非常に優れた試料を作製することができ、半導体デバイスの作製手法として用いられている[1, 2]。また、単結晶引き上げ法と同様な原理で熱平衡に近い条件での結晶成長であるため、得られた試料の結晶性は単結晶に近く、非常に平坦な表面となることが報告されている[3]。さらに、結晶成長にかかる原料の輸送に液相中での原料元素の対流を利用しているため、気相法と比較して 10 ~ 100 倍もの高速な成膜速度を有しており、LPE 法で作製した NdBCO 膜は 10 μm/min もの非常に高速な成膜速度で膜を作製できることが報告されている[4]。しかし、REBCO を LPE 法を用いて作製する場合、成膜温度は REBCO の包晶温度ほどの高い温度(1000 ~ 1100 °C)が必要であり、線材応用の際に金属テープから REBCO へ金属元素が拡散し、超伝導特性が劣化すると考えられる。このことから、これまで LPE 法における成膜温度を下げる試みとして、液相に Ag やフッ素を混ぜる研究が行われ、現在では ~ 900 °C までの低温化に成功している[5]。

一方、Vapor-Liquid-Solid (VLS)法は、減圧雰囲気における気相法でありながら液相を介した結晶成長を行うため、原理的には LPE と同じであるが、LPE 法よりも低い成膜温度で、通常の PLD 法に比べ欠陥が少なく結晶性の良好な膜を作製することができる[6, 7]。この VLS 法を用いれば、金属テープからの金属元素拡散を抑制しつつ、高品質な薄膜の作製ができると考えられる。実際に、VLS 法を用いて酸化物単結晶基板上に作製した NdBCO 膜は、低い成膜温度で単結晶のように優れた結晶性を持つことが報告されている[8]。また、液相を介した成長であることを考えると、同様に液相を介した結晶成長で得られる溶融バルクと同じような性質を持つことも期待できる。溶融バルク法において、RE / Ba 置換を生じる NdBCO を作製する際に、成膜時の液相の組成を制御するか、成膜時の酸

素圧力を下げることで Nd / Ba 置換が抑制され、優れた超伝導特性を示す溶融バルクが作製できるという報告がある[9-13]。VLS 法は液相を介することに加えて、低酸素圧力下での結晶成長でもあるため、$T_c$ 低下の原因となる RE / Ba 置換を溶融バルクと同等か、それ以上に抑制できるとも考えられる。

以上のような、結晶性向上による $T_c$、$J_c$ 等の超伝導特性向上を目的とした研究の一方、現在、REBCO 超伝導線材に PC を導入することで磁場中における $J_c$ を向上させる研究が盛んに行われている。導入される PC の候補は多種存在するが、中でも $BaZrO_3$ (BZO)を PC として導入する研究が注目されている[14-16]。BZO が REBCO と同じペロブスカイト構造を持っていること、格子定数が REBCO に近いことから、超伝導特性の劣化が少ない PC となるためである[17, 18]。

PLD 法を用いて BZO を REBCO 膜の中に導入する最も簡単な方法は、REBCO に BZO を混ぜ込んだターゲットを用いる方法であり、A. Goyal らは、YBCO ターゲットに BZO を 2 vol.%ドープすることで、直径がナノメートルサイズの円柱状 BZO ロッド(BZO nanorods)が基板面に垂直方向(REBCO の *c* 軸方向に平行)に成長し、強い異方姓を持つ *c* 軸相関 PC となることを報告している[19]。しかし、BZO が REBCO の *c* 軸方向に成長するメカニズムに関しては、ほとんど報告例がないのが現状である。このような背景から、磁場中における更なる超伝導特性の向上には、BZO nanorods の密度や形状を制御するために、その結晶成長メカニズムを解明することが必要であると言える。

単結晶のような高品質な結晶を持つ VLS 膜に BZO nanorods を成長させることで、磁場中における更なる超伝導特性の向上を試みた。さらに、PLD 法と VLS 法という異なる薄膜成長プロセスにおける BZO の成長形態を比較することで、BZO の結晶成長メカニズムの解明を行った。

本章では、まず VLS 法の原理について述べ、VLS 法を用いた REBCO 膜の作製方法について述べる。そして、VLS 法を用いて作製した BZO ドープ SmBCO (VLS-SmBCO+BZO)膜における超伝導特性について述べ、その微細構造観察、XRD による逆格子マッピングから BZO nanorods の成長メカニズムについて考察する。

## 5-2　Vapor-Liquid-Solid (VLS)法

REBCO において VLS 成長が生じている可能性が Y. Yoshida らによって報告された以降[7]、YBCO や NdBCO に VLS 法を適用させた研究が行われ、VLS 法を用いて作製した REBCO が非常に優れた結晶性及び超伝導特性を持つことが報告されている[8, 20]。そもそも、VLS 成長は Si ウエハー上に成長したひげ状の Si 結晶(Si whisker)の成長機構を説明するために提案された結晶成長様式であることから[21]、Si ウエハーの VLS 成長から VLS 法の原理について説明し、Ba-Cu-O 液層の液相-固相状態図と、VLS 法による REBCO 膜の作製方法について説明する。

### 5-2-1　Vapor-Liquid-Solid 法の原理

VLS 成長の原理は、結晶成長の核となる固相上に液相を作製し、その液相に気相から原料を供給し、過飽和状態にすることで結晶成長が進行することである。Si whisker の場合、固相である Si ウエハー上に Au 粒子を付着させ温度を上げることで生成された Si-Au 液相に、Si が供給されることで、Si ウエハーと Si-Au 液相界面から Si whisker が成長する。図 5.1 に、Si ウエハー上に成長した Si whisker の SEM 像を示す。Si-Au 液相下には VLS 成長した Si whisker があり、Si-Au 粒子がない部分(通常の気相成長した部分)に比べて結晶成長速度が速いことがわかる。

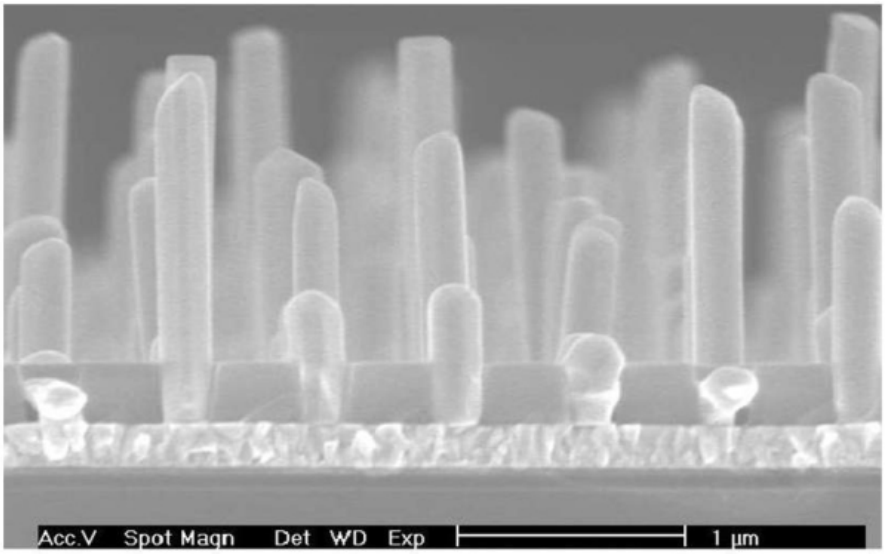



図 5.1　Si ウエハー上に成長した Si whisker の SEM 像。先端には半球状の Si-Au 化合物が存在する。

結晶の成長速度は、蒸気圧 $p$、平衡蒸気圧 $p_e$、分子の質量 $m$、系の温度 $T$、Boltzmann 定数 $k_B$ とし、1 分子の体積を $v_{cell}$ とすると、単位面積単位時間当たりに基板に入射する分子数 $j_{in}$ と、単位面積単位時間当たりに蒸発する分子数 $j_{out}$ から

$$R_{max} = v_{cell} \times \left(j_{in} - j_{out}\right) = \frac{\alpha \cdot v_{cell} p_e}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \cdot \sigma \qquad \cdots(5.1)$$

$$\text{ただし、} \quad \sigma \equiv \frac{p - p_e}{p_e}$$

とあらわされる。$\alpha$は凝集係数と呼ばれ、表面上における分子の挙動を反映する 1 以下の係数であり、結晶成長時の過飽和度、結晶成長面の面方位や表面構造に依存する。$\sigma$は、気相-固相の化学ポテンシャル差$\Delta\mu$と

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(1 + \sigma\right) \qquad \cdots(5.2)$$

という関係を持つ。(5.1)式は、それぞれの条件化における結晶成長速度の最大値を表しており、成膜条件や結晶成長機構の違いは$\alpha$に含まれる。$\alpha$が 1 の場合、この式は Hertz-Knudsen の式と呼ばれ、気相法における最大の結晶成長速度 $R_{max}$ となる。VLS 成長と気相成長における$\alpha$に関しては、すでに理論的な考察がされており[22]、VLS の場合、$\alpha \sim 1$ となり、$R_{max}$ と同等の速度となる。しかし気相成長においては VLS 法に比べ蒸発が生じやすく、ある程度の$\sigma$までは、その成長速度は遅くなる。つまり、Si whisker は$\sigma$が小さく、熱平衡状態に近い条件において成長しているため、Si-Au 液相が存在する部分における結晶成長速度が速く、Si が whisker 状に成長したと考えられる。また、熱平衡に近い状態における結晶成長であるため、Si whisker は単結晶のような優れた結晶性を持つ。

REBCO において熱平衡状態に近い結晶成長は、前述した LPE 法で見られる。LPE 法により作製した YBCO 膜は、図 5.2 に示すように、スパイラル成長した結晶粒が非常に大きいサイズを持って成長することから、結晶性は単結晶と大差なく、なおかつ原子レベルで平坦な表面であることが H. J. Scheel らによって報告されている[23]。

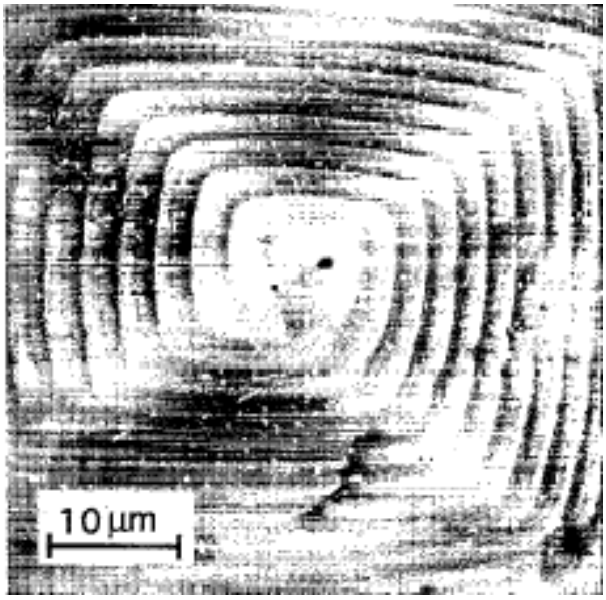



図 5.2　LPE 法で作製された YBCO 膜の表面 AFM 像[23]。

### 5-2-2　Ba-Cu-O liquid layer の状態図

REBCO を安定に VLS 成長させるためには液相が必要である。そこで、これまで多く報告されている $Ba_3Cu_7O_{10}$ を液相として用いた。よって成膜条件における Ba-Cu-O の固相-液相状態図を把握しておく必要がある。図 5.3 に酸素圧力 $pO_2$ = 158 Torr における BaO-CuO の状態図を示す[24]。図より 890°C 以上で $Ba_3Cu_7O_{10}$ (矢印部分)は液相になることがわかる。しかし、これは $pO_2$ = 158 Torr の状態であり、成膜環境($pO_2$ = 1.0 Torr)の状態とは異なる。よって、実際の酸素圧力及び基板温度($T_s$)下で $SrTiO_3$ (STO) (100)基板上に Ba-Cu-O を蒸着し、SEM によって表面形態を観察することで、seed layer 表面で成膜環境下における Ba-Cu-O の成膜条件を決定した。

Ba-Cu-O 層作製後の SEM 像から、成膜時の $T_s$ を上昇させるに伴って、Ba-Cu-O の粒形が大きくなり、$T_s$ = 900°C 以上においては粒同士がつながることがわかった。図 5.4 に $pO_2$ = 0.1 Torr、室温において STO (100)基板上に $Ba_3Cu_7O_{10}$ を蒸着し、$T_s$ を 900°C まで上昇させてから再び室温に降温させた後の表面 SEM 像を示す。図より、基板表面における Ba-Cu-O は降温過程で凝固はしているが、$T_s$ において液相もしくは滴状となっていると考えられる。

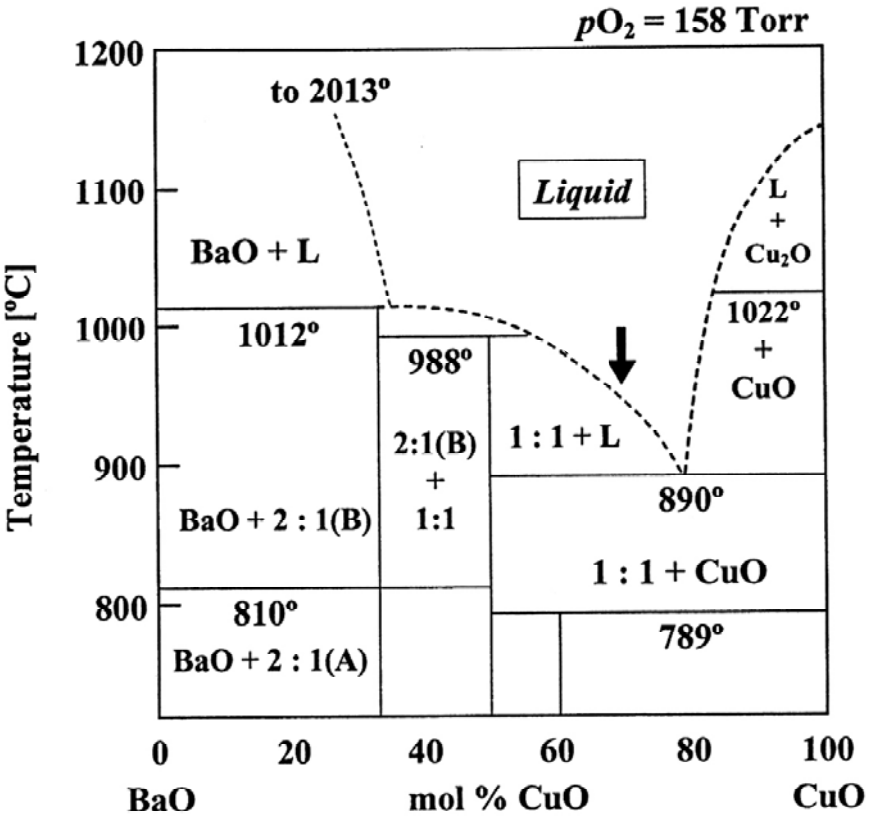



図 5.3　酸素圧力 $pO_2$=158 Torr における BaO と CuO の状態図[24]。図中における黒の矢印は、$Ba_3Cu_7O_{10}$ が液相になる点を示している。

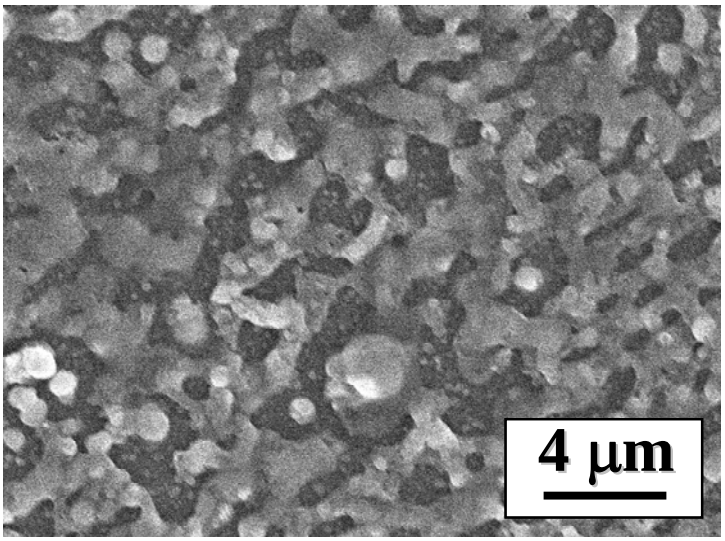



図 5.4　$pO_2$ = 0.1 Torr、室温において STO (100)基板上に蒸着し、$T_s$ を 900°C まで上昇させてから再び室温に降温させた $Ba_3Cu_7O_{10}$ の表面 SEM 像。

### 5-2-3　VLS 法を用いた $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製方法

VLS 法を用いた REBCO 膜の作製は、以下のような順序で行う。

1) 結晶成長の核となる REBCO の Solid layer (seed layer)を成膜する (図 5.5 (a))。
2) 結晶成長の溶媒となる Ba-Cu-O の Liquid layer を seed layer 表面に設ける (図 5.5 (b))。
3) 気相(Vapor phase)を通して、Liquid layer に RE, Ba, Cu 原料を供給する (図 5.5 (c))。

PLD 法を用いて VLS-SmBCO 膜を作製したことから、実際には PLD 法で 200 nm の膜厚の SmBCO-seed layer を MgO (100)基板上に作製し、その上に、$Ba_3Cu_7O_{10}$ ターゲットを用いて Ba-Cu-O 液相を 100 nm 設け、最後に気相状態の Sm, Ba, Cu 原料を膜厚 300 nm 程度になるよう供給した。作製した VLS 膜において共通の基板温度プロファイルを図 5.6 に示す。

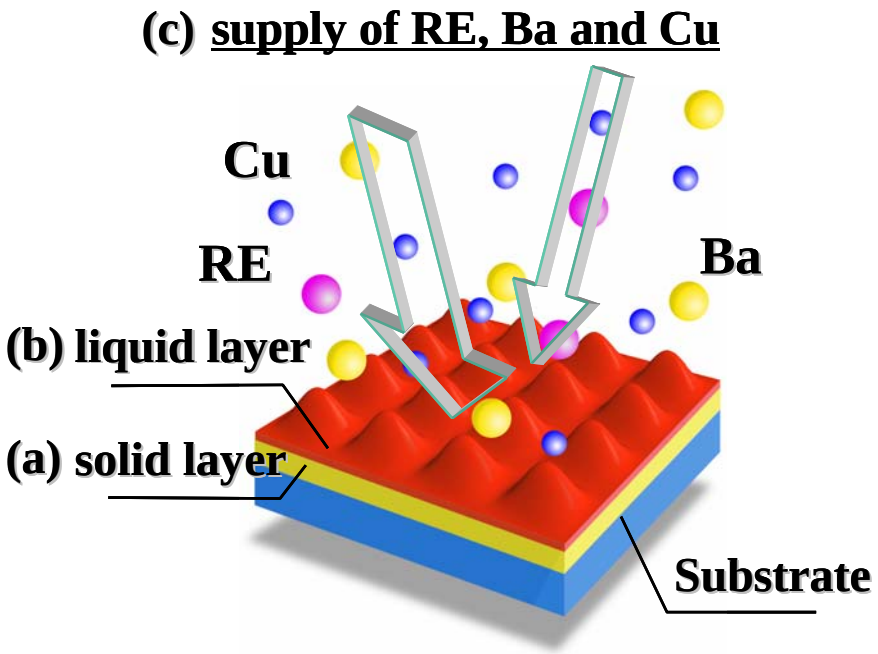



図 5.5　VLS 法による REBCO 膜作製の模式図。(a) 結晶成長核となる Solid layer (seed layer)上に、(b) 溶媒となる Ba-Cu-O Liquid layer を設け、(c) 気相状態の RE, Ba, Cu 原料を供給することで、Solid-Liquid layer 界面で結晶成長が起こる。

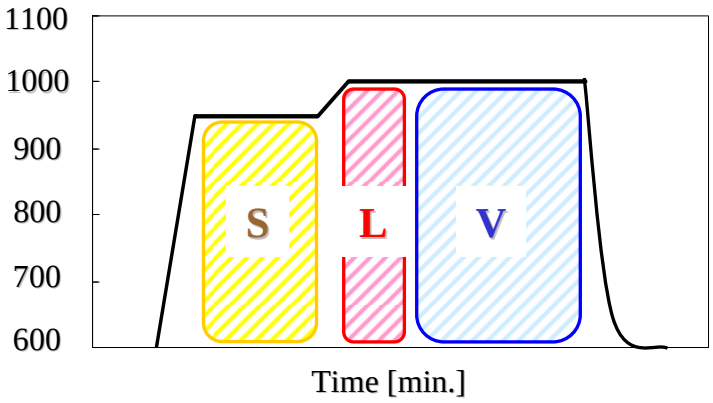



図 5.6　VLS 法による REBCO 作製時の温度プロファイル。

## 5-3　高臨界電流密度を示す VLS-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製

REBCO 超伝導線材の用途の多くは、REBCO に流す電流によって発生する磁場を用いた応用であり、磁気共鳴画像法(Magnetic Resonance Imaging: MRI)や超伝導磁気エネルギー貯蔵装置(Superconducting Magnet Energy Storage: SMES)が考えられている。それぞれの実用磁場は MRI が 1.5 ~ 3 T、SMES が 5 T 程度であり、この磁場において磁束をピン止めできる PC が求められる。

5-1 節で説明したとおり、REBCO 膜内部でナノロッド形状に自己組織化した BZO は PC として非常に有効である。また、Y. Ichino らは LTG 法を用いて BZO をドープした $Nd_{1/3}Eu_{1/3}Gd_{1/3}Ba_2Cu_3O_y$ (LTG-NEGBCO+BZO)膜を作製する際に、seed layer をナノサイズの BZO islands で装飾することで、膜内部の BZO nanorods が微細化かつ高密度化し、磁場中における超伝導特性が飛躍的に向上することを報告している[25]。これは、装飾された BZO islands が BZO nanorods の成長起点となるためと考えられる。このように、BZO nanorods を高密度化させる手法も報告されているが、BZO が REBCO[001]方向に平行に成長するメカニズムに関しては、ほとんど報告例がないのが現状である。

これまで述べてきた VLS 法は、熱平衡に近い条件での結晶成長であるため、得られた試料の結晶性は単結晶に近く、通常の PLD 法で作製した膜に比べ欠陥が少ない膜を作製することができる。このことから、VLS 法を用いて作製した BZO ドープ REBCO 膜における *c* 軸相関 PC の大部分は BZO nanorods によって占められ、磁場中における超伝導特性は BZO nanorods の密度や形状を反映すると考えられる。また、TEM や逆格子マッピングによる微細構造の観察において、できるだけ欠陥の少ない VLS 膜を評価することで、BZO の成長に由来する詳細な結晶構造変化に関する情報を得ることができると考えられる。

BZO nanorods の成長メカニズムを解明するために、VLS 法を用いて BZO ドープ SmBCO (VLS-SmBCO+BZO)膜を作製した。また、磁場中における優れた超伝導特性の実現に向け、REBCO の超伝導特性を劣化させることなく高密度な BZO nanorods を成長させるために、VLS 法における seed layer 表面を BZO islands で装飾した VLS-SmBCO+BZO (VLS-SmBCO+BZO/i)膜を作製し、これらの VLS 膜における超伝導特性及び微細構造を評価した。さらに、通常の PLD 法で作製した SmBCO (PLD-SmBCO)膜及び BZO ドープ SmBCO (PLD-SmBCO+BZO)膜と比較することで、BZO nanorods の成長メカニズムについて考察を行った。

作製した VLS-SmBCO+BZO 膜の成膜条件を表 5.1 に示す。PLD-SmBCO 膜及び PLD-SmBZO+BZO 膜は、それぞれ SmBCO ターゲット及び BZO を 2 vol.%ドープしたターゲットを用いて seed layer の条件により 500 nm 成膜した。また、BZO islands は seed layer と同じ条件でレーザー繰り返し周波数 1 Hz にて、照射数を変化させ作製した。

表 5.1　VLS-SmBCO+BZO 膜の成膜条件

| **Parameters** | **conditions** |
|---|---|
| 基板 | MgO (100) |
| 酸素圧力 | 1.0 Torr |
| 基板-ターゲット間距離 | 60 mm |
| レーザー光源 | KrF ($\lambda$=248 nm) |
| レーザー繰り返し周波数 | 10 Hz |
| レーザーエネルギー密度 | ~ 3.0 J / $cm^2$ |

| Layer | Seed | Liquid | Vapor |
|---|---|---|---|
| ターゲット組成 | SmBCO + 2 vol.%BZO | $Ba_3Cu_7O_{10}$ | SmBCO + 2 vol.%BZO |
| 成膜温度 | 950ºC | 1000ºC | 1000ºC |
| 膜厚 | 200 nm | 100 nm | 300 nm |

### 5-3-1　$BaZrO_3$ 添加した VLS-SmBCO 膜の超伝導特性

図 5.7 に、作製した VLS-SmBCO+BZO 膜(図 5.7 (a))及び、BZO nanorods の成長起点となると考えられる BZO islands で seed layer を装飾した、VLS-SmBCO+BZO/i 膜(図 5.7 (b))の模式図を示す。まず seed layer 表面を装飾する BZO islands の密度と、BZO ターゲットに照射するレーザー照射数の関係を検討し、VLS-SmBCO+BZO/i 膜及び VLS-SmBC+BZO 膜の超伝導特性を PLD-SmBCO+BZO 膜と比較することで、膜内部における BZO nanorods の形状について考察した。

図 5.8 に seed layer 表面にレーザー照射数 20 ~ 200 pulses で作製した BZO islands の表面 AFM 像を示す。図中には、比較として BZO islands で装飾する前の SmBCO-seed layer の表面像も示した(図 5.8 (a))。図より、100 pulses 以上では、seed layer 表面が BZO islands で覆われることがわかる。この場合、BZO は island ではなく layer となると考えられることから、20 pulses を最適なレーザー照射数とした。

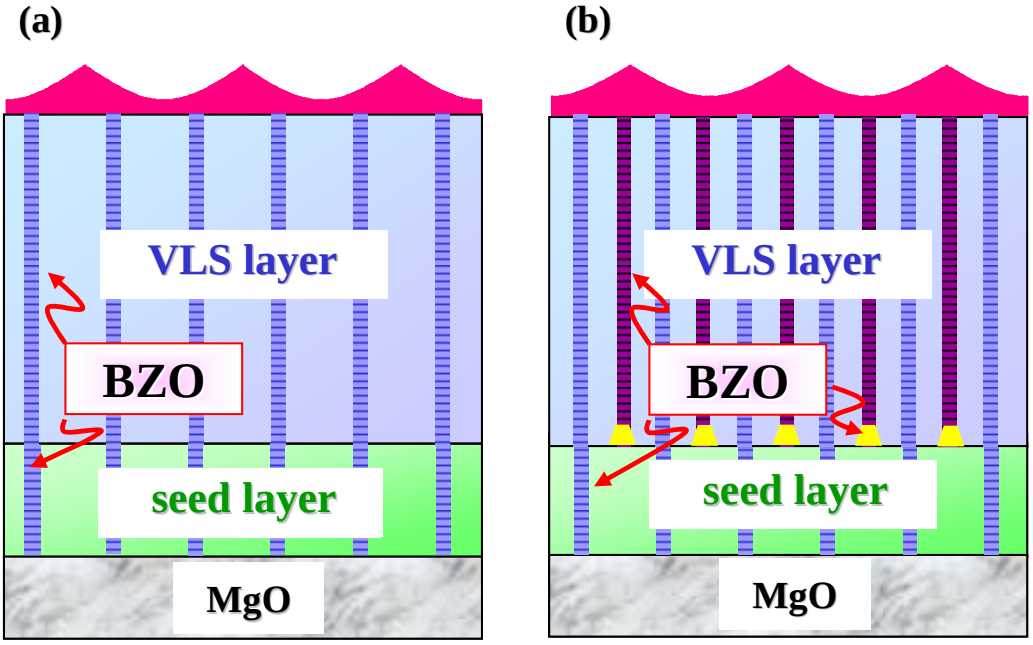



図 5.7　本研究で作製した、(a) VLS-SmBCO+BZO 膜、(b) VLS-SmBCO+BZO/i 膜の模式図。

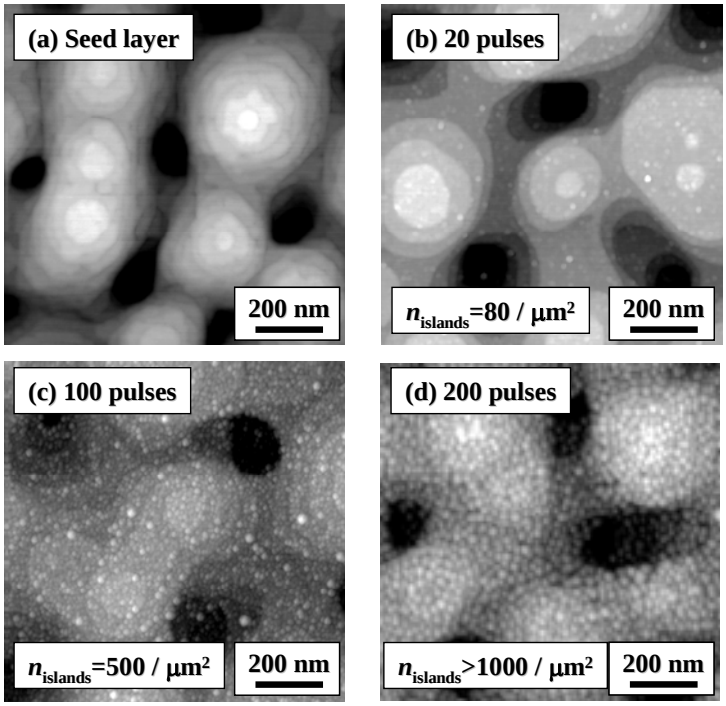



図 5.8　(a) BZO islands で装飾してない seed layer、(b) 20 pulses、(c) 100 pulses、(d) 200 pulses　BZO ターゲットにレーザーを照射させ BZO islands で装飾した seed layer の表面 AFM 像。

図 5.9 に SmBCO+BZO 膜における BZO のドープ量に対する $T_c$ を示す。なお、横軸に示す BZO のドープ量は、ターゲットに混ぜ込んだ BZO ドープ量である。図より、PLD-SmBCO+BZO 膜は BZO をドープすることで $T_c$ が 87.6 K まで低下したが、VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜は BZO をドープしても高い $T_c$ (>90 K)を示すことがわかった。

通常の PLD 法で作製した YBCO+BZO 膜の BZO ドープ量に対する $T_c$ の変化は、A. Ichinose らや、M. Peurla らによって報告されており[17, 18]、BZO ドープ量の増加に対して、$T_c$ が単調に低下することが知られている。これは、膜内部に存在する BZO nanorods によって結晶性が劣化すること、Zr が REBCO の結晶内部に置換することに起因すると考えられる。SmBCO の(005)面における $\omega$-scan 測定の結果から、VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜における $c$ 軸配向方位のばらつき($\delta\omega$)は、それぞれ 0.07º、0.13º であり、PLD-SmBCO+BZO の $\delta\omega$ = 0.26º よりも小さいことを確認した。これは、VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜が VLS 成長することで、BZO をドープしても優れた結晶性を維持できたためであり、このことから VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜が高い $T_c$ を示したと推察できる。

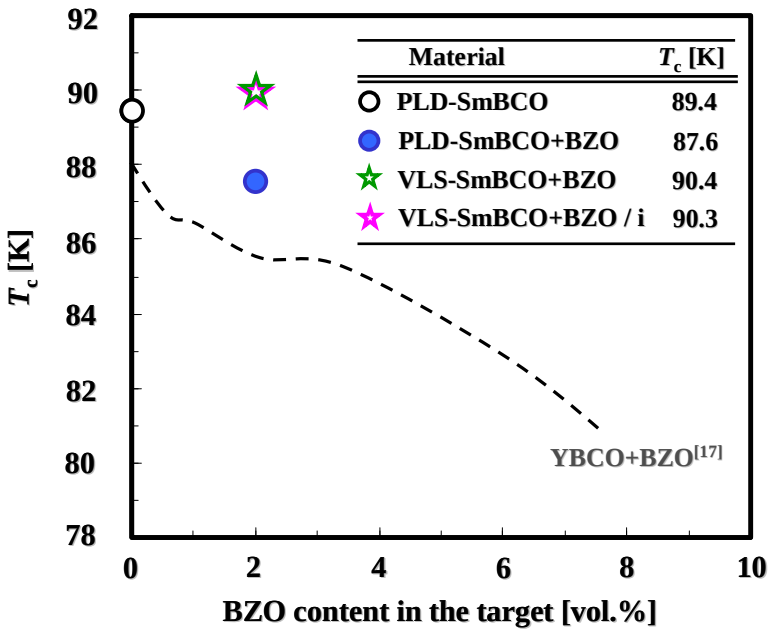



図 5.9　SmBCO+BZO 膜における $T_c$ を示す。図中には PLD 法で作製した YBCO+BZO 膜における BZO ドープ量に対する $T_c$ の変化も示す[17]。

これらの膜における $J_c$ の磁場依存性について検討する。図 5.10 に様々な SmBCO 膜の $J_c$ の磁場依存性を示す。図より、BZO をドープすることで磁場中における $J_c$ が向上することがわかる。これは他者の報告[14-16]と同様に、膜内部において BZO nanorods が成長し PC となったためであると考えられる。また、

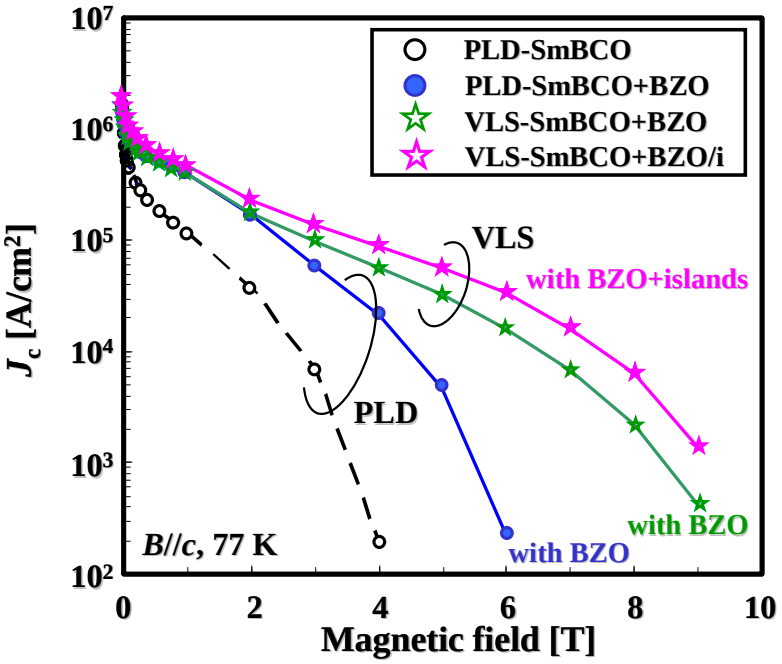



図 5.10　SmBCO+BZO 膜における $J_c$ の磁場依存性。

VLS 法を用いることで、磁場中における $J_c$ が飛躍的に向上した。これは VLS 膜における $T_c$ が高いことから、$B_{irr}$ が向上し磁束クリープの影響が少なかったためであると考えられる。

PC の形状を詳細に検討するために、磁場印加角度を変化させ $J_c$ を評価した。図 5.11 に、それぞれの膜の 1 T における $J_c$ の磁場印加角度依存性を示す。図より、PLD 膜及び VLS 膜ともに、BZO のドープにより磁場を *c* 軸方向に印加した場合の $J_c$ が高いことから、*c* 軸方向に BZO nanorods が成長していると考えられる。

図 5.12 に縦軸を $J_c$-$J_c^{min}$ とした、1 T における磁場印加角度依存性を示す。縦軸を $J_c$-$J_c^{min}$ とすることで、ランダムな方向を向いている PC 以外の、BZO nanorods や固有 PC による磁束のピン止め効果を評価することができる。図より、磁場を *ab* 面内方向に平行に印加した場合は BZO をドープした膜全てにおいて $J_c$-$J_c^{min}$ に鋭いピークがあることがわかる。これは固有ピンニングよばれ、REBCO の層状の結晶構造に起因しており、すべての REBCO 膜に現れる。一方、磁場を *c* 軸方向に平行に印加した場合は、PLD-SmBCO+BZO 膜に比べ VLS-SmBCO+BZO/i 膜の方が $J_c$-$J_c^{min}$ が大きかった。また、磁場を *c* 軸方向から 40 度程度傾けて印加した場合の $J_c$-$J_c^{min}$ (挿入図)も VLS 膜の方が大きかったこと

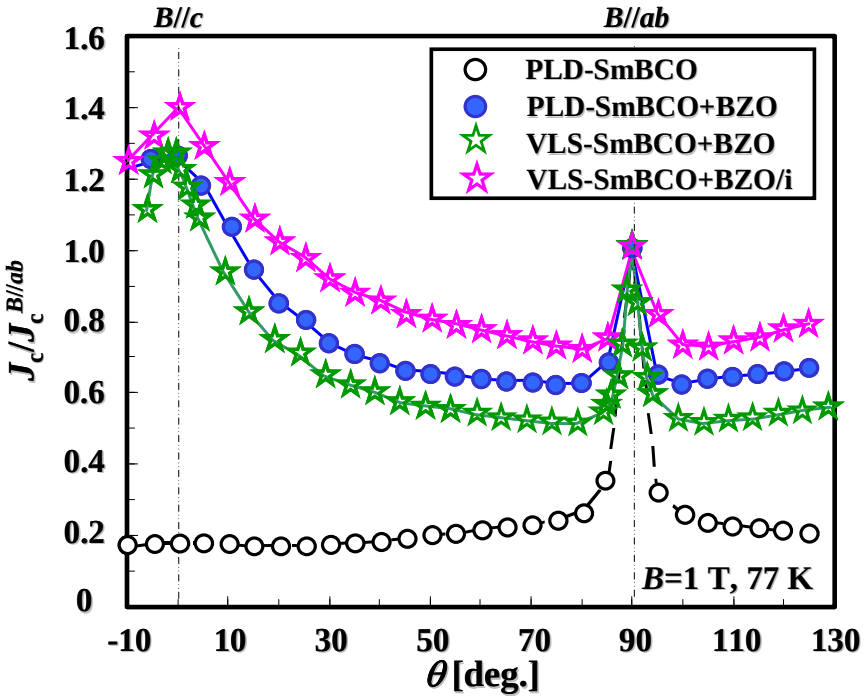



図 5.11　SmBCO+BZO 膜の 1 T における $J_c$ の磁場印加角度依存性。なお、縦軸は磁場を *ab* 面方向に印加した場合の $J_c$ ($J_c^{B//ab}$)で規格化した値である。

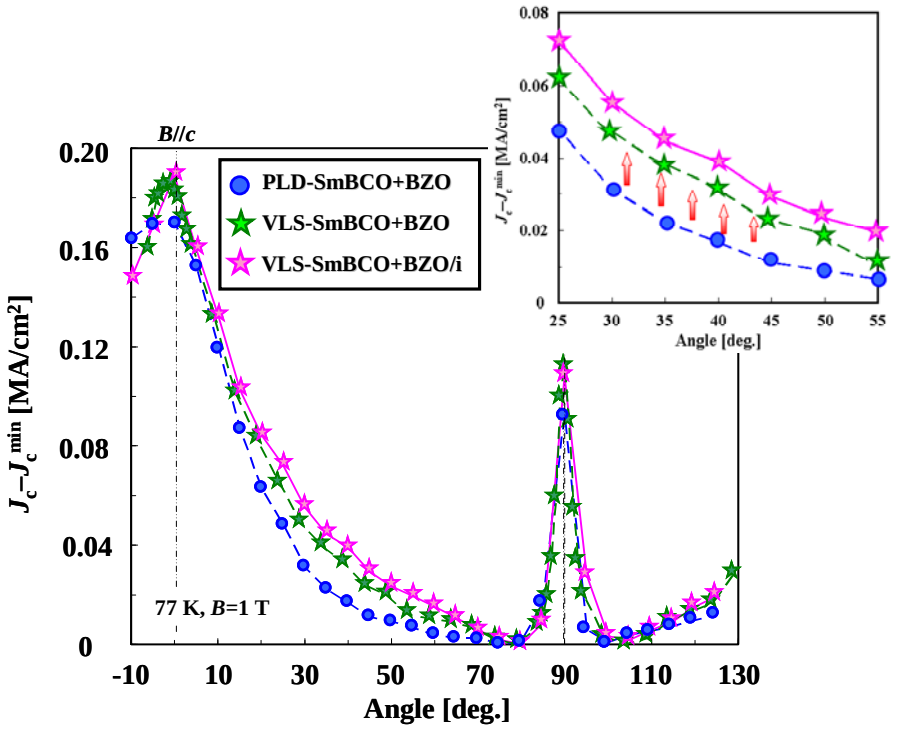



図 5.12 SmBCO+BZO 膜の 1 T における $J_c$-$J_c^{min}$ の磁場印加角度依存性。なお、図中には、*c* 軸方向からの傾き 40 度付近の拡大図を示す。

から、VLS 膜と PLD 膜における BZO nanorods などの *c* 軸相関 PC の形状には違いがあると考えられる。

これらの磁場中における超伝導特性向上のメカニズム解明のために、BZO nanorods の密度に関して検討を行う必要がある。

### 5-3-2　表面エッチング及び微細構造観察による磁束ピンニングセンターの評価

図 5.13 に成膜後及び、Br-MeOH エッチング後の表面 AFM 像を示す。本研究では、新たにメタノール希釈 $Br_2$ 溶液(Br-MeOH)を用いたエッチングによる BZO nanorods の数密度の評価手法を確立した。この手法は、転位を観察する際に用いる Br-MeOH エッチングと同様に、希釈した Br-MeOH 溶液を使って BZO を含む REBCO をエッチングすることで、BZO に比べ REBCO の方が早くエッチングされ、膜内部の BZO nanorods 分布を AFM によって評価することができる。なお、$Br_2$ 濃度が 0.3 wt.%の Br-MeOH 溶液でエッチングし、エッチング後速やかにエタノールで 2 分程度超音波洗浄し、乾燥させた後に AFM を用いて表面の観察を行った。

ここでは、まず BZO nanorods が表面形態に及ぼす影響について述べる。成膜後の表面 AFM 像(図 5.13 (a), (b), (c))より、VLS 法を用いて作製した膜も、VLS 法を用いずに作製した膜も、BZO をドープすることで SmBCO のステップが波打ち、花びらのような表面形態を示すことがわかる。J. L. MacManus-Driscoll らも、BZO をドープして作製した YBCO 膜において同じような波打ったステップを確認しており[15]、B. Stauble-Pumpin らによって報告された、不純物を含む SmBCO 膜の結晶成長過程から(図 5.14)[26]、成長表面にある BZO を取り囲むように SmBCO が成長したためと考えられる。

エッチング後の表面 AFM 像について述べる。図 5.13 より、エッチング時間が長くなるとともに、膜表面に白いコントラストで表された突起を観察すること

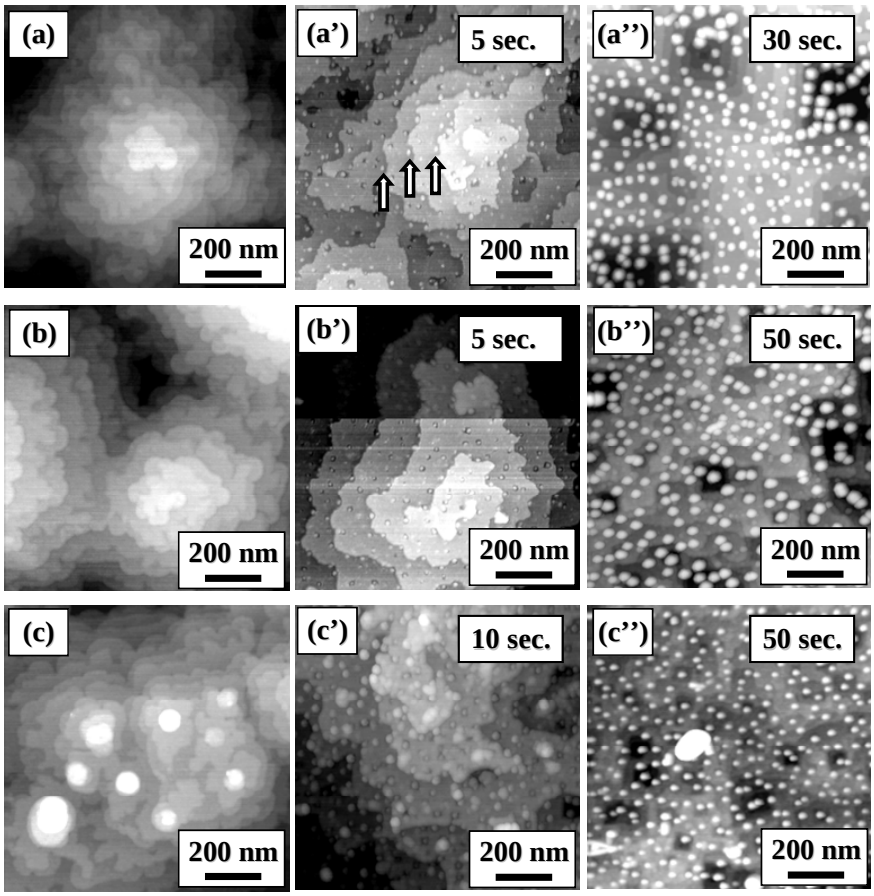



図 5.13 PLD-SmBCO+BZO 膜における(a)エッチング前、(a') 5 sec.エッチング後、(a'') 30 sec.エッチング後、
VLS-SmBCO+BZO 膜における(b)エッチング前、(b') 5 sec.エッチング後、(b'') 50 sec.エッチング後、
VLS-SmBCO+BZO/i 膜における(c)エッチング前、(c') 10 sec.エッチング後、(c'') 50 sec.エッチング後の表面 AFM 像。

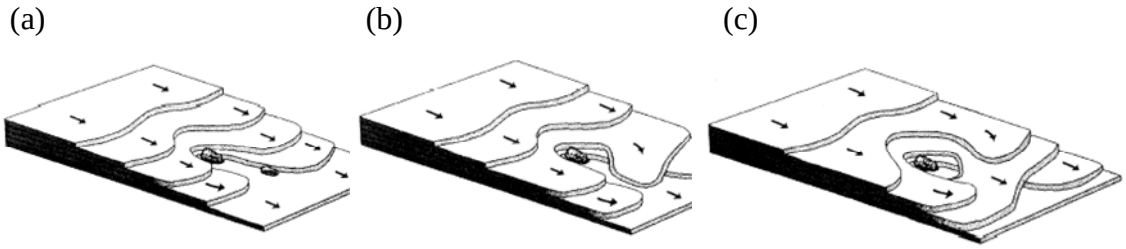



図 5.14 表面に不純物が存在する場合の、SmBCO ステップの前進の模式図[26]。(a)→(b)→(c)と時間が進むにつれ、不純物を取り囲むように SmBCO が成長していく。

ができる。これが BZO である。PLD-SmBCO+BZO 膜、VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜の BZO nanorods のサイズ及び数密度は、それぞれ 30 nm-$\phi$, $3.0\times10^2$ /$\mu m^2$、28 nm-$\phi$, $3.3\times10^2$ /$\mu m^2$、23 nm-$\phi$, $4.0\times10^2$ /$\mu m^2$ であり、BZO island で seed layer 表面を装飾することで、BZO nanorods のサイズが小さくなり密度が高くなることがわかる。また、図 5.13 (a'), (b'), (c')より、エッチング時間が短い場合、BZO の周りからエッチングされていることがわかる。Br-MeOH エッチングでは同じ SmBCO 相の中でも、転位や結晶の弱結合部分からエッチングされることから、(a')の矢印で示されるような場所において、BZO の周りで SmBCO の結晶に歪みが生じ、SmBCO が弱結合となっていると推察できる。

TEM を用いて BZO nanorods のサイズ及び数密度を評価した。図 5.15 に VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜の平面 TEM 像を示す。比較として同範囲における Br-MeOH エッチング後の AFM 像も示した。図の平面 TEM 像における、黒い部分が BZO nanorods であり、VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜におけるサイズ及び数密度は、それぞれ 6.8 nm-$\phi$, $5.8\times10^2$ /$\mu m^2$、5.9 nm-$\phi$, $7.8\times10^2$ /$\mu m^2$ であった。Br-MeOH エッチングによる BZO nanorods の観察結果と同様に、VLS-SmBCO+BZO/i 膜では BZO nanorods の密度が高くなり、これらのことから磁場中における $J_c$ が高くなったと考えられる。

ここで、Br-MeOH エッチングによる BZO nanorods の観察結果は、平面 TEM により観察した BZO nanorods に比べサイズが大きく密度が低かった。これは、AFM の針の先端サイズが~ 20 nm と大きいことから、BZO のサイズを正確に評価できなかったことや、エッチングの際に SmBCO だけでなく BZO も少なからずエッチングされたことが原因であると考えられる。しかしながら、BZO island で装飾することで BZO nanorods の密度が 1.2 倍に増加するという相対的な密度の関係は plan-view TEM による観察結果と同じであることから、Br-MeOH エッチングを用いても BZO nanorods の定性的な評価は可能であり、簡易的な評価としては有効な手段であると言える。

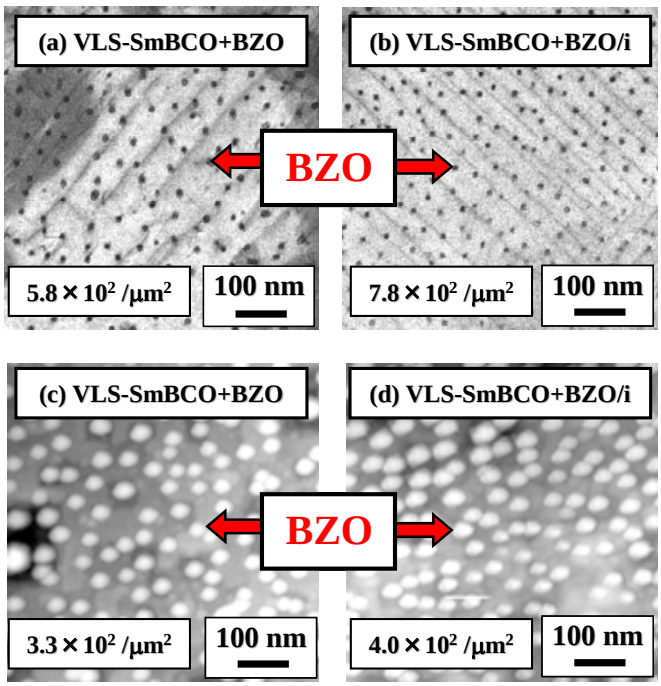



図 5.15 (a) VLS-SmBCO+BZO 膜及び(b) VLS-SmBCO+BZO/i 膜の plan-view TEM 像。また、図中には同範囲における Br-MeOH エッチング後の (c) VLS-SmBCO+BZO 膜及び(d) VLS-SmBCO+BZO/i 膜の AFM 像を示す。

VLS 法を用いて作製した SmBCO+BZO 膜においても、*c* 軸方向に平行な BZO nanorods が形成していることがわかった。さらに、BZO nanorods の成長起点となる BZO island で seed layer 表面を装飾することで、BZO nanorods の密度が高くなることがわかった。この BZO nanorods が、磁場が *c* 軸方向に平行に印加された場合の PC となり、磁場中において高い $J_c$ を示したと考えられる。

BZO nanorods の成長メカニズムについて考察するために、断面 TEM 観察を行った。図 5.16 に VLS-SmBCO+BZO/i 膜における断面 TEM 像を示す。図 5.16 (a) より、BZO nanorods は *c* 軸方向に真っ直ぐ成長していることがわかる。P. Mele らは、YBCO のターゲットにドープする材料を BZO と $BaSnO_3$ (BSO)と変えて作製した PLD-YBCO+BMO (M = Zr, Sn)膜の磁場中における $J_c$ を比較し、nanorods が *c* 軸方向にまっすぐ成長した PLD-YBCO+BSO 膜の方が磁場中における $J_c$ が高くなることを報告している[27]。この報告では、通常の PLD 法で作製した PLD-REBCO+BZO 膜における BZO nanorods は *c* 軸方向に対して傾きを持って成長することから、VLS 法を用いて作製した SmBCO+BZO 膜は、膜内部における BZO nanorods が *c* 軸方向にまっすぐ成長したため、磁場中における $J_c$ が高くなったとも考えることができる。

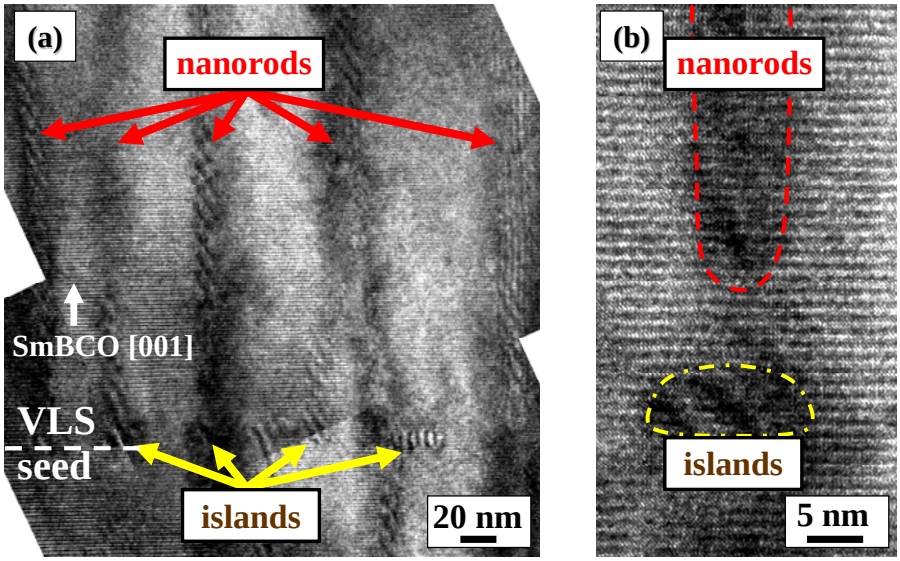



図 5.16 VLS-SmBCO+BZO/i 膜における断面 TEM 像。(a)低倍像
(b) seed layer と VLS layer の界面付近の高倍像。

断面 TEM 像における seed layer と VLS layer 界面近傍に注目すると、BZO islands 上には BZO nanorods との間に数 nm の厚さの SmBCO 層が存在することがわかる(図 5.16 (b))。REBCO バルクを作製する際に使用する、るつぼ材料の観点から、BZO islands 上に SmBCO 層が成長したことについて考察を行う。

REBCO バルクを作製する際に用いるるつぼは YSZ、$ZrO_2$、$Al_2O_3$、BZO など多種が存在するが、それらのるつぼを用いて高温で固相反応させた場合、$T_c$ が低下するという報告がされている[28]。$T_c$ の低下はるつぼを構成する元素が REBCO に一部置換するためであるが、$T_c$ の結果から、るつぼからの拡散がもっとも少ない化合物は BZO であると報告されている。これは、$Al_2O_3$ の融点が 2046 °C と、BZO の融点(2500°C)に比べ低いために Al が置換しやすいことや、融点が高い(2700°C)$ZrO_2$ や YSZ においても、結晶の不安定性から Zr が置換するためである。これらのことから、VLS 成長の際に BZO nanorods が Ba-Cu-O 液相中で成長せずに、まず SmBCO 層が成長したと考えられる。しかし、この SmBCO 層上に BZO nanorods が成長している像も見て取れる（図 5.16(b)）。

広範囲の断面 TEM 像を図 5.17 に示す。図より、VLS 膜中に成長する BZO nanorods は不連続であることがわかる。これは、BZO が Ba-Cu-O 液相中で成長できないのに加えて、この Ba-Cu-O 液相が滴状となって膜表面を動き回った結果、BZO nanorods が気相成長によって成長した層と液相のために成長しない層が、交互に成長したと推測される。このように、不連続な BZO nanorods が成長することで、膜全体では BZO の混在量が 2 vol.%であるが、BZO nanorods が成

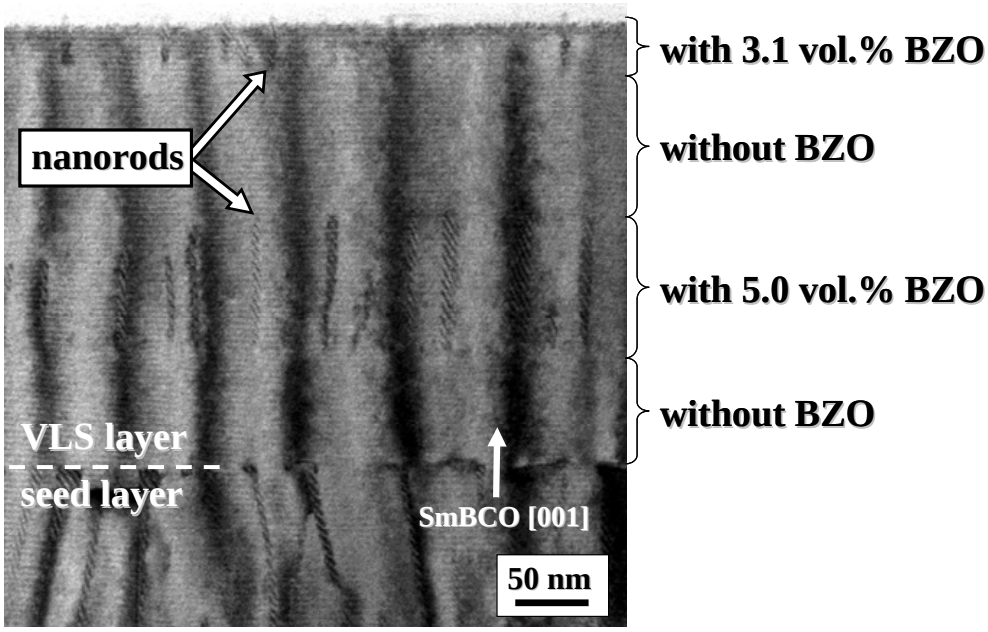



図 5.17 VLS-SmBCO+BZO/i 膜における低倍の断面 TEM 像。VLS layer 内部には不連続な BZO nanorods が成長している。

長した層においてはターゲットへのドープ量よりも高く、BZO nanorods が高密度に成長したと考えられる。

S. H. Wee らは PLD 法を用いて、BZO nanorods が成長した層と、ナノサイズの粒状の BZO が分散した層を積層させることで、粒状 BZO がランダムな PC として作用し、磁場を[001]方向以外に印加した場合の $J_c$ が向上することを報告している[29]。VLS-SmBCO+BZO/i 膜は、不連続な BZO nanorods が *c* 軸方向に平行な PC でありながらランダムな PC とし振舞ったことで、磁場を *c* 軸方向から 40 度程度傾けて印加した場合の $J_c$ が向上したと考えられる。また、VLS-SmBCO+BZO/i 膜の 1 T における $J_c^{min}$ = 0.21 MA/cm$^2$ が PLD-SmBCO+BZO 膜の $J_c^{min}$ = 0.15 MA/cm$^2$ より高いことからも、VLS-SmBCO+BZO/i 膜には数多くのランダム PC が形成されていると考えられる。

### 5-3-3　逆格子マッピングによる BZO nanorods の観察

膜内部における BZO と SmBCO は、その格子不整合性から界面において互いに歪んでおり、この歪みが超伝導特性や、BZO の成長機構に何らかの影響を与えていると考えられる。PLD-SmBCO+BZO 膜と VLS-SmBCO+BZO 膜における各相の歪みが、超伝導特性及び BZO nanorods の成長メカニズムに与える影響を

検討するために、XRD の逆格子マッピングを用いて SmBCO 及び BZO の格子定数を算出した。逆格子マッッピングは試料における詳細な結晶情報を非破壊で得ることができる。Y. Ichino らは LTG 法を用いて MgO (100)基板上に作製した SmBCO 膜における逆格子マップ像から、正方晶-斜方晶転移が 50 nm ~ 100 nm の間で生じることを報告している[30]。また、M. Peurla らは、YBCO+BZO 膜における YBCO 相の格子定数を逆格子マッピングにより算出し、BZO のドープ量を増加させることで YBCO 格子に歪みが生じ、斜方晶から正方晶へ転移することを報告している[18]。

図 5.18 に PLD-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO 膜における SmBCO 108 逆格子点及び SmBCO 109 逆格子点付近の逆格子マップを示す。図より、VLS-SmBCO+BZO 膜における SmBCO の逆格子点の広がりが PLD-SmBCO+BZO 膜に比べて小さいことから、VLS-SmBCO+BZO 膜における SmBCO 相は BZO から受ける応力が少なく、格子歪みが少ないと言える。また、どちらの試料からも BZO 103 逆格子点を観測することができた。この BZO 103 逆格子点は、BZO がエピタキシャル成長(BZO (001) [100] // SmBCO (001) [100])していることを仮定してシミュレーションした場合とほとんど同じ位置にあることから、BZO は SmBCO 内でエピタキシャル成長していると考えられる。図には示していないが、VLS-SmBCO+BZO/i 膜においても同様な BZO 103 逆格子点を観測することができた。

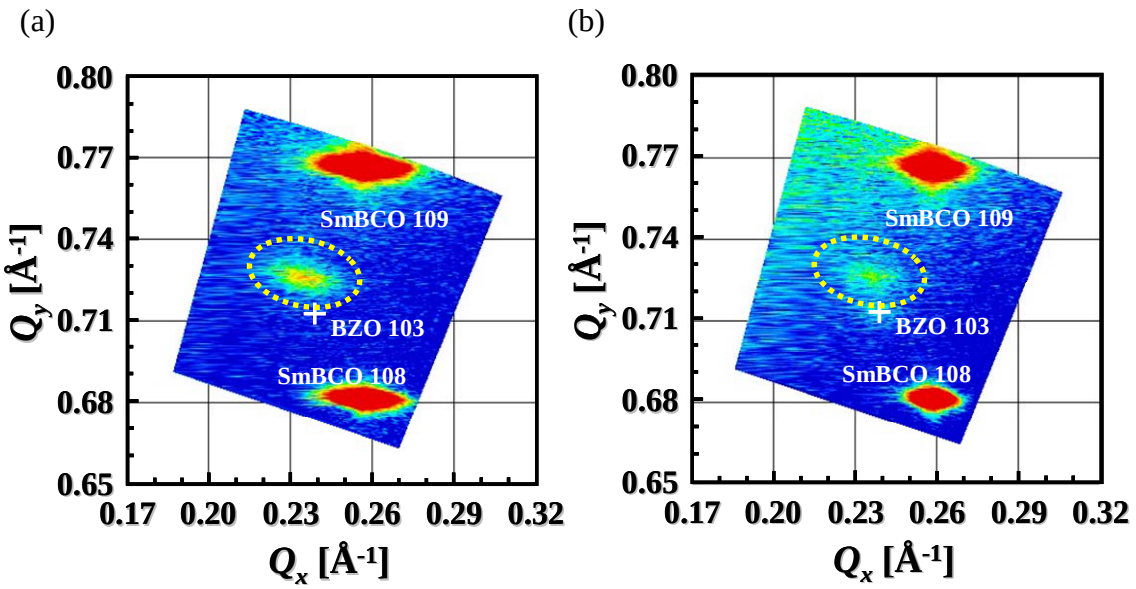



図 5.18 (a) PLD-SmBCO+BZO 膜及び、(b) VLS-SmBCO+BZO 膜ににおける SmBCO 108, 109 逆格子点付近の逆格子マップ像。図中には BZO 103 逆格子点も示されている。

表 5.2　逆格子点から算出した SmBCO 及び BZO 単位格子の *a*、*c* 軸長

| ***Material*** | **SmBCO** | | **BZO** | |
|---|---|---|---|---|
| | ***a*–axis length [Å]** | ***c*/3-axis length [Å]** | ***a*–axis length [Å]** | ***c*-axis length [Å]** |
| **PLD-SmBCO+BZO** | **3.885** | **3.915** | **4.211** | **4.159** |
| **VLS-SmBCO+BZO** | **3.879** | **3.914** | **4.240** | **4.136** |
| **VLS-SmBCO+BZO/i** | **3.877** | **3.913** | **4.248** | **4.130** |

それぞれの逆格子点のピークトップの座標情報から、SmBCO 単位格子及び BZO 単位格子の *a* 軸長、*c* 軸長を算出した。表 5.2 に逆格子点から算出した SmBCO 及び BZO の格子定数を示す。なお、*c* 軸方向の歪みを検討するために、SmBCO の *c* 軸長は *c*/3 軸長を示した。この結果をもとに、①[001]方向の歪と SmBCO 相の超伝導特性、②[100]方向の歪と BZO nanorods の成長メカニズムついて考察する。

①[001]方向の歪と SmBCO 相の超伝導特性

表 5.2 より、BZO 格子は[001]方向に圧縮され、その結果[100]方向に弾性変形していることがわかる。さらに、BZO の[001]の歪みには、VLS-SmBCO+BZO/i > VLS-SmBCO+BZO > PLD-SmBCO+BZO という大小関係があることがわかる。この歪みの違いを検討するために、PLD-SmBCO+BZO 膜と VLS-SmBCO+BZO 膜における BZO のサイズを比較する。BZO のサイズは平面 TEM 像によって算出した。

図 5.19 に VLS-SmBCO+BZO 膜及び PLD-SmBCO+BZO 膜[31]における平面 TEM 像を示す。図より PLD-SmBCO+ BZO 膜における BZO nanorods のサイズは~ 10 nm であるのに対し、VLS-SmBCO+ BZO 膜では~ 7 nm と細かった。図 5.20 (b)に示すように BZO nanorods が太い場合は BZO の周りの SmBCO 相における歪が大きくなり、図 5.20 (a)のように BZO nanorods が細い場合は BZO の歪が大きくなると考えられる。これらのことから、BZO nanorods のサイズが大きい PLD-SmBCO+BZO 膜においては SmBCO の歪が大きいと考えられる。これは SmBCO 相の逆格子点の広がりの結果とも一致し、PLD-SmBCO+BZO 膜は BZO からの歪みを受けて結晶性が劣化した結果、$T_c$ が低くなったと考えられる。

一方 VLS-SmBCO+BZO 膜においては BZO が歪むことで、BZO の *c* 軸長が SmBCO の *c*/3 軸長に近づくため、SmBCO の歪が小さくなり、高い $T_c$ を保ったと考えられる。

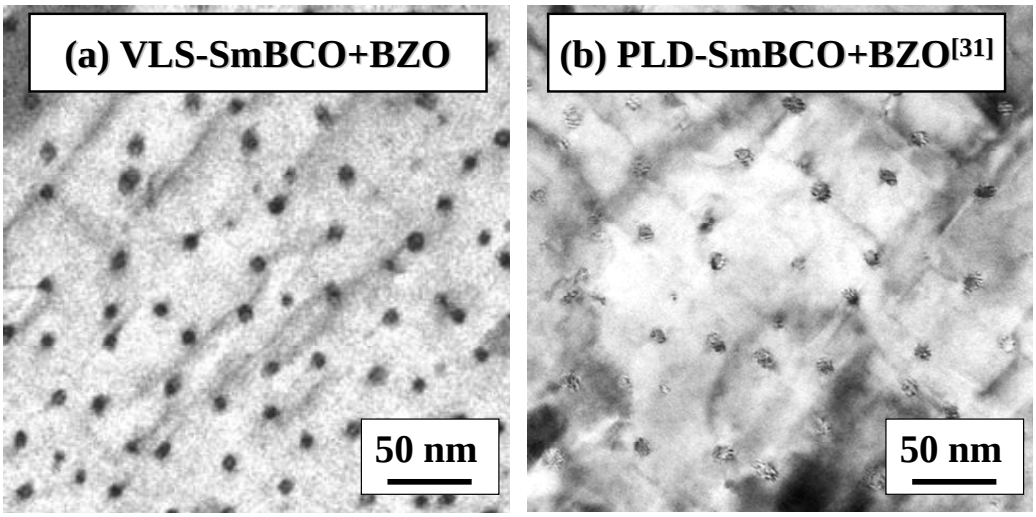



図 5.19 (a) VLS-SmBCO+BZO 膜及び、(b) PLD-SmBCO+BZO 膜[31]における平面 TEM 像。

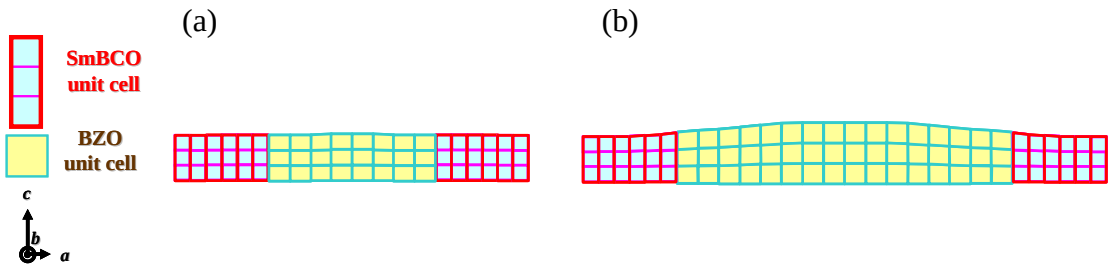



図 5.20 BZO nanorods の太さの違いによる SmBCO 相の歪みの変化。
(a)BZO nanorods が細い場合、BZO nanorods が歪みやすく SmBCO における歪みは小さい。
(b)BZO nanorods が太い場合、BZO nanorods との界面における SmBCO 相が歪む。

②[100]方向の歪と BZO nanorods の成長メカニズム

PLD-SmBCO+BZO (図 5.17 における seed layer 部分)に比べ VLS layer の BZO nanorods が真っ直ぐ成長したことについて考察する。

BZO 103 逆格子点から算出した格子定数より、 [100]方向における BZO の歪みには VLS-SmBCO+BZO/i > VLS-SmBCO+BZO > PLD-SmBCO+BZO という大小関係があることがわかった。ここで、BZO 相上に SmBCO 相が成長する場合を考える。SmBCO (001)面と BZO (001)面の界面に生じる格子ミスフィットは VLS-SmBCO+BZO/i > VLS-SmBCO+BZO > PLD-SmBCO+BZO となる。Q. Xie らは、図 5.21 に示すように、GaAs (100)基板上に作製した GaAs 膜における InAs

(a)

(b)

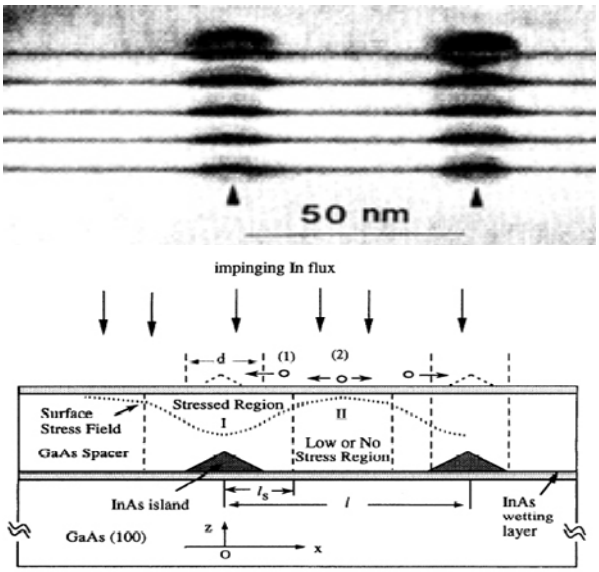



図 5.21 GaAs (100)基板上に作製した InAs islands を含む GaAs 膜の (a) 断面 TEM 像及び、(b) InAs islands による歪場の模式図[32]。

islands が、膜厚方向に真っ直ぐに自己組織化することを報告している[32]。これは、InAs islands によって歪場が生じることで、InAs が選択的にその歪場に引き寄せられて成長するためである。ここで、SmBCO+BZO 膜における BZO 相上にも歪場が生じており、VLS-SmBCO+BZO/i > VLS-SmBCO+BZO > PLD-SmBCO+BZO という歪場の大小関係の結果、図 5.22 に示すように BZO の

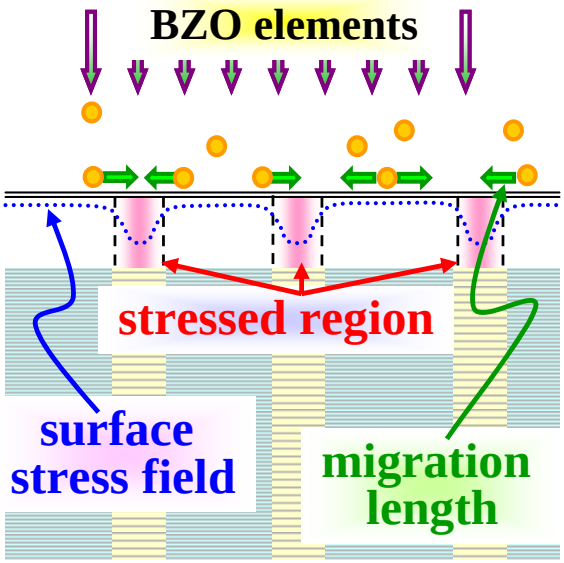



図 5.22 VLS 法を用いて作製した SmBCO+BZO 膜における歪場、BZO の飛来粒子及び migration の模式図。

飛来粒子が BZO 相上に引き寄せられ、VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜の BZO nanorods が真っ直ぐ成長したと考えられる。

F. J. Baca らは、傾斜基板上に作製した PLD-YBCO+BZO 膜において、BZO nanorods の成長方向と基板の傾斜角度の関係について報告しており[33]、基板の傾斜によって傾いて成長した YBCO 膜内部では、その傾きによって BZO nanorods の形状や成長方向が変化すると考えられる。VLS 膜は、通常の PLD 法で作製した膜に比べ、単結晶に近く、成長表面が非常に平坦であるため、BZO nanorods が真っ直ぐに成長したとも推察できる。

SmBCO+BZO 膜における BZO 相の歪みには大小関係があり、VLS-SmBCO+BZO 膜は BZO nanorods の *c* 軸長が SmBCO 相の *c*/3 軸長に近づくことで、SmBCO 相の格子歪みが小さくなった結果高い $T_c$ を示したと考えられる。また、VLS-SmBCO+BZO 膜における BZO の *a* 軸長が、PLD-SmBCO+BZO 膜に比べて長くなったことから、SmBCO (001)面と BZO (001)面の界面における格子ミスフィットが大きくなり、歪場が増加したことから BZO 上には BZO しか成長できず、BZO nanorods が真っ直ぐに成長したと考えられる。

2 種類の材料がともに成長する現象は、金属における共晶成長でもしばしば見られる。共晶成長とは、溶融した共晶合金の一端を冷却し、適当な温度勾配を与え凝固した金属において、その 2 種類の金属が凝固方向に整列した規則化した構造となることである、これは単結晶と異なり、固液界面での拡散機構によって等温的に 2 種類の固相が同時に成長するため、構造は凝固速度、温度勾配及び材料の純度によって変化する。凝固速度は拡散範囲に関連して相関の間隔を変化させ、温度勾配は凝固を一方向に進めるために必要とされる。

共晶合金を一方向凝固した場合に整列化した構造となる要因としては、冷却した先端部に多数の小さい結晶粒が晶出し、それが隣接した粒を押さえて成長するためであり、共晶構造は、各合金系におけるそれぞれの相の成長機構や相関の界面エネルギーなどによって支配され、以下の 3 種類に分類される。

① non-faceted-non-faceted eutectics
② non-faceted-faceted eutectics
③ faceted-faceted eutectics

①は、通常荒れた面の成長を行う金属-金属間の共晶に見られ、Al-$Al_3Ni$、Al-$CuAl_2$、Pb-Sn などが含まれる。そして、繊維状または棒状の規則正しい整列組織となる。②は、金属と非金属や溶融エントロピーの高い金属間化合物の共晶に見られ、Al-Si、Al-Ge、Sn-Bi などが含まれる。③は、両相ともにファセットで成長するが、独立した結晶の集合体であり、平行して成長は起こるが互いに接触せずに

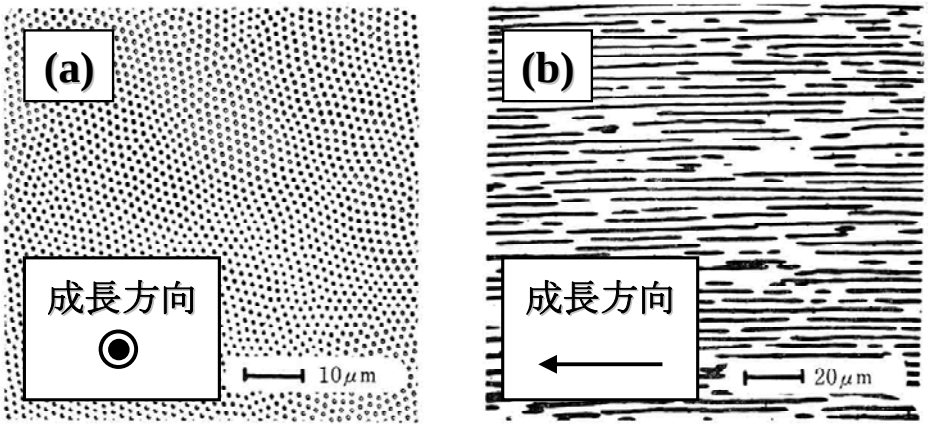



図 5.23 Al と $Al_3Ni$ の共晶成長の模式図[34]。(a)成長方向から真っ直ぐ見た場合。(b)成長方向を横方向に見た場合。

成長する。

①の一例として、R. W. Hertzberg によって報告された Al-$Al_3Ni$ の成長模式図を図 5.23 に示す[34]。図において黒で描かれた部分が $Al_3Ni$ であり、$Al_3Ni$ が成長方向に対して真っ直ぐに成長していることがわかる。また、Y. X. Zhuang らよって、この rods は凝固速度、温度勾配によってサイズ及び数密度が変化することが報告されている[35]。

図 5.24 に、凝固速度を変化させた場合における rods の形状変化を示す。このことから、REBCO 膜において PC となる材料の融点や、異種材料をドープした REBCO の作製温度に着目することで、nanorods のサイズや数密度を制御することができると推察されるが、まだその考察に至ってない。

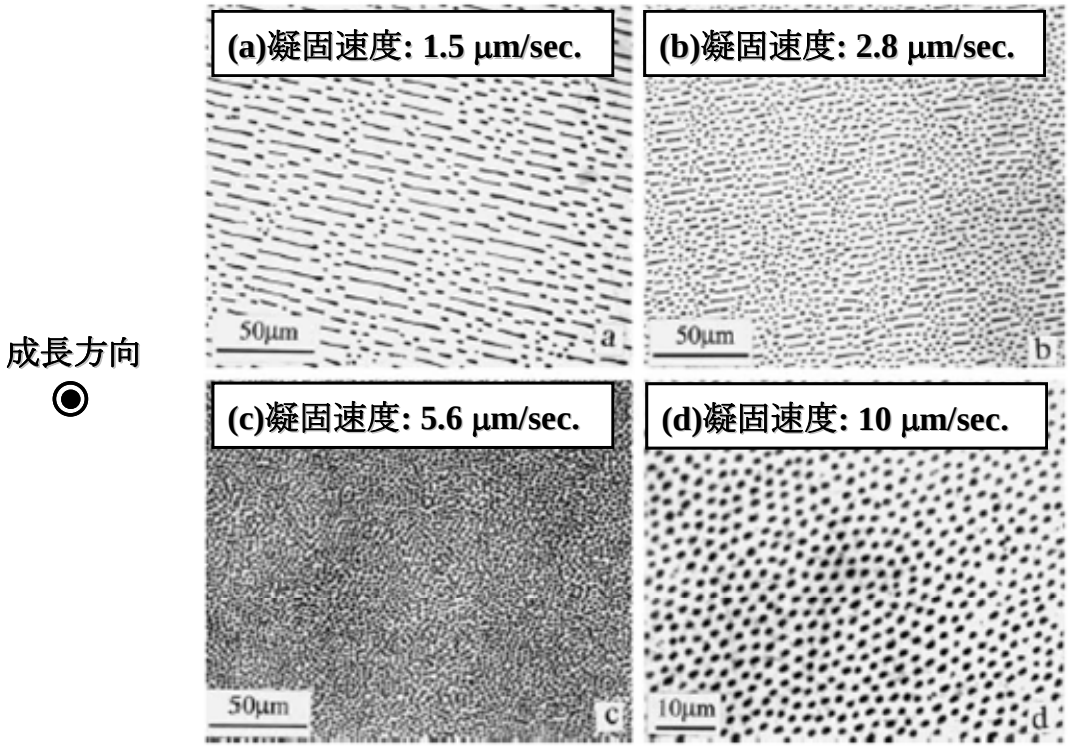



図 5.24 Al-$Al_3Ni$ の凝固速度を変化させた時の共晶組織の変化[35]。凝固速度はそれぞれ、(a) 1.5 μm/sec.、(b) 2.8 μm/sec.、(c) 5.6 μm/sec.、(d) 10 μm/sec. である。

## 5-4　結言

REBCO の線材応用に向けた磁場中における超伝導特性の向上を目的として、近年、不純物である BZO nanorods を自己組織化させた REBCO 膜の研究が盛んに行われている。しかしながら、BZO nanorods の成長メカニズムに関する報告は、ほとんどないのが現状である。そこで本章では、BZO nanorods の成長メカニズムを明らかにするために、欠陥が少ない薄膜成長法である VLS 法を用いて BZO をドープした REBCO (VLS-SmBCO+BZO)を作製した。また、BZO nanorods の成長起点になると考えられる BZO islands で seed layer を装飾することで、高密度な BZO nanorods を持つ VLS-SmBCO+BZO/i 膜も作製した。そして、これらの膜の超伝導特性、微細構造及び XRD による逆格子マッピングを、通常の PLD 法で作製した BZO ドープ SmBCO (PLD-SmBCO)膜と比較することで、BZO nanorods の結晶成長メカニズムと、超伝導特性に与える影響について考察を行った。

① VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜は BZO をドープしても $T_c$ が低下せずに 90 K 以上の $T_c$ を示した。これは SmBCO 相が VLS 成長し、優れた結晶性を維持したためと考えられる。

② 磁場中における $J_c$ の測定から、PLD 膜、VLS 膜ともに BZO をドープすることで磁場中における $J_c$ が向上することがわかった。また、VLS 膜は高い $T_c$ に起因した高い $B_{irr}$ から、高磁場まで高い $J_c$ を示し、さらに seed layer 上を BZO islands で装飾することで、磁場中における $J_c$ が飛躍的に向上した。

③ 平面 TEM 観察結果から seed layer 上を BZO islands で装飾することで、BZO nanorods の数密度が 1.2 倍まで増加することがわかった。また、BZO nanorods の数密度の評価として、Br-MeOH エッチングによる BZO nanorods 観察技術を確立した。AFM の針が~ 20 nm と大きいため、BZO nanorods の定量的なサイズ及び数密度の評価はできないが、いくつかの膜を比較するなどの定性的な評価の際には有効な手法であると考えられる。

④ 断面 TEM 観察結果から、VLS 法により作製した膜は SmBCO の *c* 軸に平行に BZO nanorods が真っ直ぐ成長していることから、磁場を[001]方向に平行に印加した場合の $J_c$ が高いと考えられる。また、seed layer と VLS layer 界面付近の TEM 観察結果から、BZO islands を起点として BZO nanorods が成長することが確認された。このことから、VLS-SmBCO+BZO/i 膜は高密度な PC を持ち、磁場中における $J_c$ が向上したと考えられる。

⑤ VLS-SmBCO+BZO 膜及び VLS-SmBCO+BZO/i 膜における BZO nanorods は膜内部において不連続に成長していることがわかった。これは、BZO が Ba-Cu-O 液相中で成長できないのに加えて、この Ba-Cu-O 液相が滴状となって膜表面を動き回った結果、BZO nanorods が成長した層と成長しない層が、交互に成長したためであると考えられる。

⑥ 逆格子マッピングから算出した SmBCO と BZO の格子定数から、BZO は[001]方向に圧縮され、[100]方向に引き伸ばされた格子になっていることがわかった。この歪みには VLS-SmBCO+BZO/i > VLS-SmBCO+BZO > PLD-SmBCO+BZO の大小関係があり、VLS 膜中の BZO は SmBCO の *c*/3 軸長に近づいたことから SmBCO に与える歪みが少なく、高い $T_c$ を示したと考えられる。また、[100]方向に大きく引き伸ばされたために、BZO (001)面と SmBCO (001)面間の格子ミスフィットが大きくなった結果、BZO 上には BZO しか成長できず、BZO nanorods が真っ直ぐに成長したと考えられる。

以上、VLS 法を用いて BZO をドープした SmBCO 膜を作製することで、BZO nanorods が細く、かつ[001]方向に真っ直ぐに成長し、SmBCO の超伝導特性を劣化させることなく高密度な PC を導入することに成功した。また、逆格子マッピングの結果から、BZO を如何に歪ませて成長させるかが高特性に向けたアプローチとして重要となると考えられる。さらに、今後 REBCO と BZO の状態図を明らかにすることで、金属の共晶成長のように、温度や成膜速度で BZO nanorods のサイズと数密度を制御できると推察される。

## 参考文献


[1] Y. Yamada, Y. Shiohara: Physica C **217** (1993) 182.

[2] A. A. Ahokhov, G. A. Emil'vhenko: J. Crystal Growth **129** (1993) 786.

[3] C. Klemenz, H. J. Scheel: Physica C **265** (1996) 126.

[4] A. Takagi, J. G. Wen, I. Hirabayashi, U. Mizutani: J. Crystal Growth 193 (1998) 71.

[5] Y. Niiori, Y. Yamada, I. Hirabayashi: Physica C **296** (1998) 65.

[6] I. Hirabayashi, Y. Yoshida, Y. Yamada, K. Koike, K. Matsumoto: IEEE Appl. Supercond. **9** (1999) 1979.

[7] Y. Yoshida, Y. Ito, I. Hirabayashi, H. Nagai, Y. Takai: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 845.

[8] K. S. Yun, B. D. Choi, Y. Matsumoto, J. H. Song, N. Kanda, T. Itoh, M. Kawasaki, H. Koinuma: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 61.

[9] S. I. Yoo, R. W. McCallum; Physica C **210** (1993) 147.

[10] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, M. Murakami; Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 633.

[11] X. Yao, Y. Shiohara, Supercond. Sci. Technol. **10** (1997) 249.

[12] X. Yao, M. Kambara, T. Ueda, Y. Shiohara, Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L400.

[13] X. Yao, X. H. Zeng, S. Xu, Physica C **412-414** (2004) 90.

[14] J. Giapintzakis, W. C. Lee, J. P. Rice, D. M. Ginsberg, I. M. Robertson, R. Wheeler, M. A. Kirk, M.-O. Ruault: Phys. Rev. B **45** (1992) 10677.

[15] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, D. E. Peterson1: Nature Materials **3** (2004) 439.

[16] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee: Science **311** (2006) 1911.

[17] A. Ichinose, K. Naoe, T. Horide, K. Matsumoto, R. Kita, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii: Supercond. Sci. Technol. **20** (2007) 1144.

[18] M. Peurla, P. Paturi, Y. P. Stepanov, H. Huhtinen, Y. Y. Tse, A. C. Bodi, J. Raittila, R. Laiho: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) 767.

[19] A. Goyal, S. Kang, K. J. Leonard, P. M. Martin, A. A. Gapud, M. Varela, M. Paranthaman, A. O. Ijaduola, E. D. Specht, J. R. Thompson, D. K. Christen, S. J. Pennycook, F. A. List: Supercond. Sci. Technol. **18** (2005) 1533.

[20] Y. Yoshida, I. Hirabayashi, Y. Takai: J. Crystal Growth **229** (2001) 348.

[21] R. S. Wagner, W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. **4** (1964) 89.

[22] T. Kuroda : J. Crystal Growth **99** (1990) 83.

[23] H. J. Scheel, C. Klemenz, F.-K. Reinhart, H. P. Lang, H.-J. Guntherodt: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 901.

[24] T. B. Lindemer, E. D. Specht: Physica C **255** (1995) 81.

[25] Y. Ichino, Y. Yoshida, S. Funaki, T. Ozaki, K. Matsumoto, M. Mukaida, R. Kita, A. Ichinose, S. Horii, presented at the 2008 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 27-29 Oct., WTP-40.

[26] B. Stauble-Pumpin, V. C. Matijasevic, B. Ilge, J. E. Mooij, W. J. A. Peterse, P. M. L. O. Scholte, F. Tuinstra, H. J. Venvik, D. S. Wai, C. Traeholt, J. G. Wen, H. W. Zandbergen: Phys. Rev. B **52** (1995) 7604.

[27] P. Mele, K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii, R. Kita: Supercond. Sci. Technol. **21** (2008) 032002.

[28] A. Erb, E. alker, R. Flükiger, Physica C **245** (1995) 245.

[29] S. H. Wee, A. Goyal, Y. L. Zuev, C. Cantoni, Cond. Mat. arXiv:0809.3974.

[30] Y. Ichino, M. Miura, T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii: Physica C **445–448** (2006) 689.

[31] T. Harada, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, R. Kita, presented at the 2008 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 27-29 Oct., WTP-102.

[32] Q. Xie, A. Madhukar, P. Chen, N. P. Kobayashi: Phys. Rev. Let., **75** (1995) 2542.

[33] F. J. Baca, P. N. Barnes, R. L. S. Emergo, T. J. Haugan, J. N. Reichart, J. Z. Wu: Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 102512.

[34] R. W. Hertzberg: 「Fiber Composite Materials」 American Soxiety for Mterials (1965).

[35] Y. X. Zhuang, X. M. Zhang, L. H. Zhu, Z. Q. Hu: Sci. Technol. Adv. Mat. **2** (2001) 37.

# 第 6 章
# 総括

超伝導体は電気抵抗がゼロであるため、超伝導線材を用いることで既存の機器の高効率化や、超伝導の諸特性を利用した新しい応用が可能である。特に $REBa_2Cu_3O_y$ (REBCO)は $T_c$ が 90 K を越えることから、冷却媒体として液体窒素を用いることが可能である。このことから、従来の金属系超伝導線材に比べ冷媒のコストを抑えることができる。

現在、REBCO を用いた超伝導コイルに電力を貯蔵し、必要なときに取り出す SMES 装置の研究開発など、REBCO 超伝導線材の応用に向けた研究が本格的に進められ、優れた磁場中超伝導特性が必要とされている。そこで、REBCO 膜の磁場中超伝導特性向上を目的とし、REBCO における $T_c$、$J_c$ 等の超伝導特性の向上及び磁束をピン止めするピンニングセンター(PC)の導入を試みた。

REBCO の $T_c$ を向上させるために、薄膜形状で優れた超伝導特性を示す報告が得られている $SmBa_2Cu_3O_y$ (SmBCO)に比べ、さらに $T_c$ が高い $NdBa_2Cu_3O_y$ (NdBCO)に着目して、低温成膜(LTG)法を用いた NdBCO (LTG-NdBCO)膜を作製した。また、もっとも研究されている $YBa_2Cu_3O_y$ (YBCO)も、LTG 法を用いて作製した。そして、LTG 法における seed layer の表面形態を制御し、seed layer の表面平坦性が及ぼす超伝導特性への影響について考察した。さらに、LTG 法を用いることによる配向性及び結晶性向上のメカニズムについて検討した。

LTG 法を用いて作製した SmBCO (LTG-SmBCO)膜には微細な Sm / Ba 置換領域が導入され、磁場誘起型 PC になることで、磁場中において超伝導特性の飛躍的な向上が確認されている。そこで、SmBCO よりもさらに RE / Ba 置換を生じやすく、かつ $T_c$ の高い NdBCO を LTG 法により作製することで、Nd / Ba 置換による PC について考察した。また、RE / Ba 置換を生じない YBCO と比較することで、RE / Ba 置換の PC としての効果を評価するとともに、結晶粒密度の制御によって LTG-YBCO 膜に PC を導入する検討も行った。

自己組織化によって REBCO の[001]方向に強い異方性を持つ PC として盛んに研究が行われている $BaZrO_3$ (BZO)に着目し、Vapor-Liquid-Solid 法を用いて BZO をドープした SmBCO (VLS-SmBCO＋BZO)膜を作製することで、BZO の成長メカニズムについて考察した。

各章の内容と本研究によって明らかにされた結果を以下に要約する。

## 第 1 章 序論

超伝導体発見の歴史と超伝導の基本的な性質について述べ、REBCO 超伝導体の結晶構造、超伝導特性及び磁束ピンニング機構について述べた。さらに、REBCO の応用例、薄膜化、超伝導線材の作製プロセス及び線材開発の現状について述べ、本研究の目的及び検討内容について述べた。

## 第 2 章 薄膜の作製方法及び評価方法

薄膜作製に用いた PLD 法の構成及び原理と特徴について述べ、PLD 法に用いたターゲットの作製方法、基板について述べた。そして、PLD 法を用いた薄膜作製手順について述べ、作製した REBCO 膜の各種評価方法について解説した。

## 第 3 章 低温成膜法を用いた $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製

磁場中において優れた超伝導特性を得るためには、高い $T_c$ と PC の導入が必要となる。そこで、本章では溶融バルクにおける $T_c$ が高い NdBCO を LTG 法によって作製し、評価した。以下に得られた知見を示す。

① LTG-NdBCO 膜は、PLD-NdBCO 膜に比べ、低い $T_s$ においても 2 軸配向を示した。また、LTG-NdBCO 膜は、$T_s$ を低下させるに従い結晶軸方位の $c$ 軸方向及び面内方向に対するばらつきが小さくなり、$T_s$ = 780°C において、$J_c$ = 1.7 MA/cm$^2$(77 K, 0 T)、$T_c$ = 89.6 K と、比較的優れた特性を示すことが確認された。そして、自己磁場における超伝導特性の向上により、LTG-NdBCO 膜の磁場中における $J_c$ は、PLD-NdBCO 膜よりも優れた値を示すことがわかった

② LTG 法を用いることで、upper layer は seed layer 上に覆いかぶさるように成長し、seed layer における $c$ 軸方向の配向方位のばらつきを緩和できることがわかった。しかしながら、seed layer の表面に急峻な凹凸がある場合、upper layer 内に電流を遮断する積層欠陥が発生することがわかった。

③ 表面平坦性の異なる seed layer 上に作製した LTG-NdBCO 薄膜の超伝導特性を比較したところ、$T_c$ はほぼ等しかったが、平坦な seed layer を用いて作製した LTG-NdBCO 膜は、膜内部に $Cu_2O$ に起因した 45°grain が成長し $J_c$ が低

下することがわかった。これは平坦で表面積が小さいがゆえに放熱が抑制され、seed layer の表面温度が高くなったため、膜内部に $Cu_2O$ が多く生成されたことに起因すると推察した。

④ upper layer の Nd / Ba 置換量($x$)を増加させると、$ab$ 面内方向における結晶組織の乱雑さが大きくなるばかりでなく、膜の主相の Nd / Ba 置換が増加し、$J_c$ が低下することがわかった。また、LTG-NdBCO 膜における PC としては、膜内部の $a/b$ 軸配向相と、組成の異なる相の界面があると考えられる。

## 第 4 章 低温成膜法を用いた $YBa_2Cu_3O_y$ 膜の作製

もっとも多く研究されている YBCO を LTG 法により作製し、LTG-YBCO 膜における seed layer の表面形態を変化させ、seed layer の表面形態がその配向性、結晶性、超伝導特性に及ぼす影響について評価し、以下の知見を得た。

① LTG-YBCO 膜は、PLD-YBCO 膜に比べ低い $T_s$ における $a$ 軸配向混在率が低くなることがわかった。さらに seed layer の平坦性向上とともに $a$ 軸配向混在率が減少し、$\delta\omega$が小さくなることがわかった。特に、$T_s^{seed}$ = 870 °C, $T_s^{upper}$ = 750 °C で作製した LTG-YBCO 膜は PLD-YBCO 膜に比べ優れた結晶性を示した。しかしながら、作製した LTG-YBCO 膜の $J_c$ は 0.43 MA/cm$^2$ と低かった。これは、抵抗率の温度依存性の結果から、LTG-YBCO 膜は結晶性が向上したにもかかわらず、酸素アニール時間が短かったためアンダードープ状態となり、$J_c$ が低くなったと考えられる。

② LTG-YBCO 膜の磁場中における $J_c$ は PLD-YBCO 膜と同等の特性を示した。また、1 T における $J_c$ の磁場印加角度依存性から数 T において磁束をピン止めする PC がないことがわかった。よって、RE / Ba 置換を生じる SmBCO や NdBCO においては、LTG 法を用いることで数 T における $J_c$ が向上したことから、LTG 法を用いることで数 T において磁束のピン止めに効果的に働く PC は、RE / Ba 置換よって生じた微細な Low-$T_c$ 相であることがわかった。

③ 低磁場における $J_c$ の磁場依存性から、LTG-YBCO 膜におけるマッチング磁場（$B^*$）は $T_s^{seed}$ の低下とともに向上することがわかった。$B^*$は転位密度を介して結晶粒密度と比例関係があることから、$T_s^{seed}$ を変化させ結晶粒密度を制御することで、YBCO に PC を導入できることがわかった。

④ seed layer に $Yb_{0.9}Nd_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$ (YbNdBCO)を用いて seed と upper layer の温度を同じにして作製した LTG II-YBCO 膜は、seed layer を用いずに作製した

PLD-YBCO 膜に比べ低い温度においても *c* 軸配向することがわかった。また、自己磁場における $J_c$ が高くなり、LTG II-YBCO 膜の磁場中 $J_c$ も向上することがわかった。また、Br-MeOH エッチングによる転位観察から、LTG II 法においても LTG 法と同様に転位密度が増加することがわかった。

## 第 5 章 Vapor-Liquid-Solid 成長法を用いた $BaZrO_3$ ドープ $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の作製

VLS 法を用いて BZO ドープ SmBCO 膜を作製し、その超伝導特性、微細構造及び逆格子マッピングから、BZO nanorods の成長メカニズムを考察した。

① VLS-SmBCO+BZO 膜及び seed layer 上を BZO islands で装飾した VLS-SmBCO+BZO/i 膜は BZO をドープしても $T_c$ が低下せずに 90 K 以上を示した。この高い $T_c$ と膜内部に成長した BZO nanorods により、磁場中の $J_c$ が向上した。

② 平面 TEM 観察結果から seed layer 上を BZO islands で装飾することで、BZO nanorods の数密度が 1.2 倍まで増加することがわかった。また、BZO nanorods の定性的な数密度の評価として、Br-MeOH エッチングによる BZO nanorods 観察技術を確立した。

③ 断面 TEM 観察結果から VLS 法で作製した膜は SmBCO の[001]方向と平行に BZO nanorods が真っ直ぐに、かつ不連続に成長していることがわかった。これは、BZO が Ba-Cu-O 液相中で成長できないのに加えて、この Ba-Cu-O 液相が滴状となって膜表面を動き回った結果、BZO nanorods が成長した層と成長しない層が、交互に成長したためであると考えられる。

④ 逆格子マッピングから BZO は[001]方向に圧縮され、[100]方向に引き伸ばされた格子になっていることがわかった。そして、この歪みには VLS-SmBCO+BZO/i > VLS-SmBCO+BZO > PLD-SmBCO+BZO の大小関係があり、VLS 膜は[001]方向における圧縮が大きく、SmBCO の *c*/3 軸長に近づいたことから高い $T_c$ を示したと考えられる。また VLS 膜は[100]方向に大きく引き伸ばされたため、BZO (001)面と SmBCO (001)面間の格子ミスフィットが大きくなった結果、BZO nanorods による歪場が大きくなったため BZO nanorods が真っ直ぐに成長したと考えられる。

超伝導現象は、医療用核磁気共鳴画像法(MRI)装置や超伝導磁気エネルギー貯蔵装置(Superconducting Magnet Energy Storage: SMES)など、超伝導マグネットを利用する装置において既に重要な応用分野が確立されている。これらを応用する際には高価な液体ヘリウムが必要であったが、銅酸化物超伝導体の発見から 20 年以上が経ち、液体窒素温度で利用できる送電線ケーブルや高磁場発生マグネット等の超伝導線材が複数開発され、実用化が間近に迫っている。この超伝導応用技術が確立することで、環境問題やエネルギー資源の枯渇問題を解決できると期待される。本研究では、結晶粒形の制御や不純物をドープすることにより、銅酸化物高温超伝導膜のマグネット応用において非常に重要とされる磁場中超伝導特性の向上に成功した。実用化に向け、今後、PC の形状や配置について、また、長尺化における成膜速度向上について更なる検討が必要であり、本研究で得られた知見及び技術が、REBCO 超伝導体の実用化に貢献することを期待する。

## 謝辞

本論文は、2003 年 4 月から 2009 年 9 月にかけて、名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻エネルギーデバイス講座エネルギーデバイス工学研究グループにおいて行った研究成果をまとめたものである。

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、御多忙の中、貴重な時間を割いて数多くの御指導、御助言をいただき、充実した研究をさせていただきました、名古屋大学大学院工学研究科教授 高井吉明博士に深く感謝致します。また、本論文をまとめるにあたり、御多忙の中、本論文の内容において、特に PLD 法の原理について詳細な議論をしていただきました、名古屋大学大学院工学研究科教授 大野哲靖博士に深く感謝の意を表します。また、御多忙の中、本論文の内容に限らず、今後の超伝導応用について御議論、御助言をいただきました、名古屋大学大学院工学研究科准教授、核融合科学研究所大型ヘリカル研究部炉システム応用技術研究系低温工学部門准教授 前川龍司博士に深く感謝の意を表します。

研究全般にわたり直接の御指導と様々な御尽力をいただき、また、公私にわたり貴重な御助言をいただきました、名古屋大学大学院工学研究科准教授 吉田隆博士に心より感謝致します。また、御多忙の中、本論文の内容において、特に結晶の配向について数多くの御指導、御助言をいただきました、九州大学大学院工学研究院教授 向田昌志博士に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、貴重な議論及び御助言をいただきました、名古屋大学エコトピア科学研究所准教授 一野祐亮博士に心より感謝致します。また、本研究における多大な御助言、御討論をいただきました、九州工業大学大学院工学研究院教授 松本要博士に心より感謝致します。TEM 観察並びに有益な御議論、数多くの御助言をいただきました、財団法人電力中央研究所上席研究員 一瀬中博士に心より感謝致します。また、薄膜の磁場中超伝導特性評価並びに御助言をいただきました、高知工科大学工学部環境理工学群准教授 堀井滋博士に心より感謝致します。また、結晶成長メカニズム並びに有益な御議論をいただきました、静岡大学創造科学技術大学院創造科学技術研究部教授 喜多隆介博士に心より感謝致します。

東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターにおける測定にあたり、御多忙の中、数多くの御指導、御助言をいただきました同大学准教授 淡路智博士に心より感謝致します。また、お会いする機会に恵まれ、有益な御議論、御助言いただきました、豊橋技術科学大学電気電子工学系准教授 中村雄一博士、独立行政法人産業総合技術研究所客員研究員 平林泉博士、島根大学総合理工学部物質科学科准教授 山田容士博士に心より感謝致します。

謝辞

数々の御指導、御助言をいただきました、名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程 三浦正志博士(現 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)に心から感謝申し上げます。また、研究期間を共にし、本研究の遂行にあたり数々のご協力をいただきました、名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程 尾崎壽紀氏に心から感謝致します。また、電気特性の測定に際し、多大な御協力、御助言をいただきました、京都大学大学院工学研究科博士後期課程 堀出朋哉博士(現 日立製作所中央研究所)、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター博士後期課程 難波雅史氏に感謝致します。また、数々の有益な御議論いただきました、九州大学大学院工学研究院助教 寺西亮博士、同研究室博士後期課程 甲斐英樹氏、高村真琴氏に心から感謝致します。

また、研究期間を共にし、私の研究生活を充実したものにしていただいた高井研究室の諸氏に深く感謝致します。

本研究の一部は、財団法人中部電力基礎技術研究所の援助をいただきました。ここに記して、心より感謝致します。また、日々の生活費の一部を援助いただきました、日揮・実吉奨学会に心から感謝申し上げます。

最後になりましたが、私事にわたることを御容赦頂き、精神的、財政的な御援助をして頂いた、父 舩木一博、母 舩木朝子、姉 吉田美妃子、兄 舩木大介、義兄 吉田三右衛門政長、義姉 舩木志のぶ、甥 吉田政仁、甥 吉田政貴、及び祖父 舩木政治、祖母 舩木久子並びに親戚の皆様方に心より深く感謝致します。

## 1. 学術誌等

| | 論文題名 | 発表雑誌名 | 著　者 |
|---|---|---|---|
| 1 | Crystal growth mechanism of VLS-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films including self-assembled $BaZrO_3$ nanorods | Physica C (in press) | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto 他3名 |
| 2 | Flux pinning properties and microstructure in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films with $BaZrO_3$ nanorods fabricated by Vapor-Liquid-Solid growth technique | IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press) | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, T. Harada, Y. Takai, K. Matsumoto 他4名 |
| 3 | Critical temperature of $LaBa_2Cu_3O_y$ thin films by Vapor-Liquid-Solid Growth technique improved by the composition ratio in liquid phase | Physica C 468 (2008) 1575-1578 | **S. Funaki**, Y. Ichino, Y. Yoshida, K. Inoue, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 4 | Enhancement of dislocation density in $YBa_2Cu_3O_y$ thin films prepared by low temperature growth technique | Physica C 463-465 (2007) 644-648 | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |

## 2. 国際会議

| | 論文題名 | 発表雑誌名 | 著　者 |
|---|---|---|---|
| 1 | Superconducting properties and microstructure of VLS-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films including self-assembled $BaZrO_3$ nanorods | The IUMRS International Conference in Asia 2008, Dec. 9 – 13, Nagoya, Japan | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto 他3名 |
| 2 | Crystal growth mechanism of VLS-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films including self-assembled $BaZrO_3$ nanorods | 21th International Symposium on Superconductivity 2008, Oct. 27 – 29, Tsukuba, Japan | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, K. Matsumoto 他3名 |
| 3 | Flux pinning properties and microstructure in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films with $BaZrO_3$ nanorods fabricated by Vapor-Liquid-Solid growth technique | Applied Superconductivity Conference 2008, Aug. 17 - 22, Illinois, USA | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, T. Harada, Y. Takai, K. Matsumoto 他4名 |
| 4 | Critical temperature of $LaBa_2Cu_3O_y$ thin films by Vapor-Liquid-Solid Growth technique improved by the composition ratio in liquid phase | 20th International Symposium on Superconductivity 2007, Nov. 5 - 7, Tsukuba, Japan | **S. Funaki**, Y. Ichino, K. Inoue, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 5 | Superconducting properties and growth mechanism of the $YBa_2Cu_3O_y$ films fabricated by low temperature growth technique | The 2nd CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity 2006, Dec. 11 - 13, Kyoto, Japan | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 6 | Enhancement of dislocation density in $YBa_2Cu_3O_y$ thin films prepared by low temperature growth technique | 19th International Symposium on Superconductivity 2006, Oct. 30 – Nov. 1, Nagoya, Japan | **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 7 | Crystallinity and superconducting properries of $YBa_2Cu_3O_y$ thin films prepared by low temperature growth technique | International Workshop on Coated Conductors for Applications.2005, Dec. 4-7, New Mexico, USA | **S. Funaki**, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y.Takai, K. Matsumoto 他5名 |

## 3. 国内学会

| | 論文題名 | 発表雑誌名 | 著 者 |
|---|---|---|---|
| 1 | $BaZrO_3$ ナノロッドがVLS-SmBCO膜の結晶格子に及ぼす影響 | 2008年秋季 第69回応用物理学会学術講演会、中部大学、2008年9月 | 舩木修平, 吉田 隆, 一野祐亮, 高井吉明, 一瀬 中, 松本 要 他3名 |
| 2 | $BaZrO_3$ナノロッド導入による VLS-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 膜の超伝導特性向上 | 2008年 春季低温工学・超電導学会、明星大学、2008年5月 | 舩木修平, 吉田 隆, 一野祐亮, 高井吉明, 松本 要 他4名 |
| 3 | 異なるBa/Cu組成比のliquid層を用いて作製したVLS-LaBCO薄膜の超伝導特性 | 2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学、2007年9月 | 舩木修平, 一野祐亮, 井上晃一, 吉田 隆, 高井吉明, 松本 要 他3名 |
| 4 | 低温成膜法により作製した$YBa_2Cu_3O_y$薄膜の転位密度及び磁場中超伝導特性 | 2007年度春季低温工学・超電導学会、千葉大学、2007年5月 | 舩木修平, 一野祐亮, 三浦正志, 吉田 隆, 高井吉明, 松本 要 他3名 |
| 5 | LTG-NdBCO薄膜の$J_c$特性に及ぼすシード層の平坦性の影響 | 2005年春季 低温工学・超伝導学会、東京大学、2005年6月 | 舩木修平、一野祐亮、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他4名 |
| 6 | 低温成膜法により作製した$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$超伝導薄膜の配向性及び超伝導特性 | 2005年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月 | 舩木修平、一野祐亮、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他5名 |
| 7 | PLD法で作製した$CeO_2$/YSZ上SmBCO薄膜の磁場中特性 | 2004年春季 第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、2004年3月 | 舩木修平、一野祐亮、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他6名 |

## 4. その他 –学術誌等-

| | 論文題名 | 発表雑誌名 | 著　者 |
|---|---|---|---|
| 1 | Reciprocal space mapping of $BaZrO_3$ within (Nd,Eu,Gd) $Ba_2Cu_3O_y$ films prepared by various film growth technique | Physica C (in press) | Y. Ichino, Y. Yoshida, **S. Funaki**, T. Ozaki, K. Matsumoto 他4名 |
| 2 | Enhancement of critical temperature of $LaBa_2Cu_3O_y$ thin films by novel film growth technique | Physica C 468 (2008) 1623-1626 | Y. Ichino, Y. Yoshida, K. Inoue, **S. Funaki**, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 3 | Magnetic Field Dependence of Critical Current Density and Microstructure in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ Films on Metallic Substrates | IEEE Trans. Appl. Supercond. vol. 17 no. 2, p. 3243-3246, 2007 | M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, M. Masakazu, **S. Funaki**, Y. Takai, K. Matsumoto 他5名 |

## 5. その他 –国際会議-

| | 論文題名 | 発表雑誌名 | 著　者 |
|---|---|---|---|
| 1 | Reciprocal space mapping of $BaZrO_3$ within (Nd,Eu,Gd) $Ba_2Cu_3O_y$ films | The IUMRS International Conference in Asia 2008, Dec. 9 – 13, Nagoya, Japan | Y. Ichino, Y. Yoshida, **S. Funaki**, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 2 | Reciprocal space mapping of $BaZrO_3$ within (Nd,Eu,Gd) $Ba_2Cu_3O_y$ films prepared by various film growth technique | 21th International Symposium on Superconductivity 2007, Oct. 27 - 29 Tsukuba, Japan | Y. Ichino, Y. Yoshida, **S. Funaki**, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 3 | Fabrication of ErBCO thin films with arrayer BZO Nano-rods | Applied Superconductivity Conference 2008, Aug. 17 - 22, Illinois, USA | T. Yoshimoto, G. Goto, M. Mukaida, R. Teranishi, N. Mori, K. Yamada, **S. Funaki** 他5名 |
| 4 | Improved flux pinning in nanostructured REBCO films controlling the APC growth | Applied Superconductivity Conference 2008, Aug. 17 - 22, Illinois, USA | Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, **S. Funaki**, Y. Takai, K. Matsumoto 他4名 |
| 5 | Enhancement of critical temperature of $LaBa_2Cu_3O_y$ thin films by novel film growth technique | 20th International Symposium on Superconductivity 2007, Nov. 5 - 7, Tsukuba, Japan | Y. Ichino, Y. Yoshida, K. Inoue, **S. Funaki**, Y. Takai, K. Matsumoto 他3名 |
| 6 | Magnetic Field Dependence of Critical Current Density and Microstructure in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ Films on Metallic Substrates | Applied Superconductivity Conference 2006, Aug. 27 – Sep. 1, Seattle, WA, USA | M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, M. Masakazu, **S. Funaki**, Y. Takai, K. Matsumoto 他5名 |
| 7 | Reciprocal space mapping of $SmBa_2Cu_3O_y$ thin films prepared by the low-temperature growth technique | International Workshop on Coated Conductors for Applications.2005, Dec. 4-7, New Mexico, USA | Y. Ichino, M. Miura, **S. Funaki**, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto 他4名 |

## 6. その他 –国内学会

| | 論文題名 | 発表雑誌名 | 著 者 |
|---|---|---|---|
| 1 | 薄膜成長制御による LaBa2Cu3O薄膜の超伝導転位温度向上 | 2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会、北海道工業大学、2007年9月 | 一野祐亮、吉田 隆、井上晃一、**舩木修平**、高井吉明、松本 要 他3名 |
| 2 | 低温成膜法で作製した $YBa_2Cu_3O_y$薄膜の磁場中特性 | 2005年秋季 低温工学・超電導学会、新潟朱鷺メッセ、2005年11月 | 一野祐亮、**舩木修平**、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他5名 |
| 3 | $Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu_3O_y$薄膜の磁場中$J_c$特性に及ぼすナノサイズ低$T_c$相の影響 | 2005年秋季 第66回応用物理学関係連合講演会、徳島大学、2005年9月 | 三浦正志、一野祐亮、吉田 隆、**舩木修平**、高井吉明、松本 要 他3名 |
| 4 | 低温成膜法を用いて作製した $YBa_2Cu_3O_y$薄膜の結晶性および超伝導特性 | 2005年秋季 第66回応用物理学関係連合講演会、徳島大学、2005年9月 | 一野祐亮、**舩木修平**、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他4名 |
| 5 | Sm/Ba 組成比の異なる LTG-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 薄膜の転位密度と臨界電流密度 | 2005年春季 低温工学・超伝導学会、東京大学、2005年6月 | 三浦正志、吉田 隆、一野祐亮、**舩木修平**、高井吉明、松本 要 他3名 |
| 6 | PLD 法で作製した $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\square}$超伝導厚膜の微細構造 | 2005年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月 | 黒岩朋広、三浦正志、**舩木修平**、一野祐亮、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他4名 |
| 7 | 低温成膜$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\square}$薄膜の結晶構造と超伝導特性 | 2004年秋季 第65回応用物理学関係連合講演会、東北学院大学、2004年9月 | 三浦正志、**舩木修平**、一野祐亮、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他3名 |
| 8 | 高 $J_c$-$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\square}$ 薄膜の面内配向性と超伝導特性 | 2004年春季 低温工学・超電導学会、横浜国立大学、2004年5月 | 三浦正志、**舩木修平**、一野祐亮、吉田 隆、高井吉明、松本 要 他3名 |