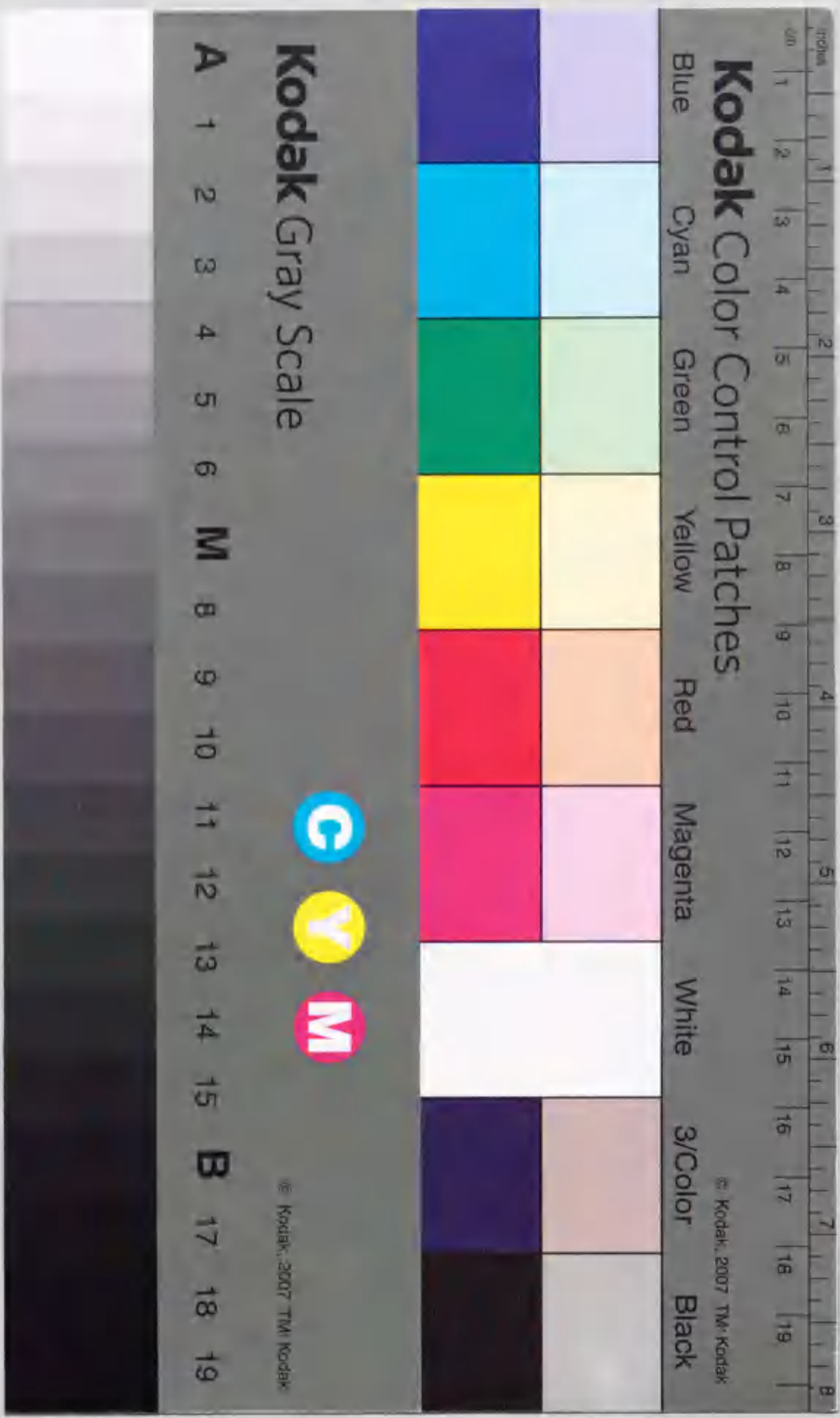


液相エピタキシー法による $\text{Mg}_{1-x}\text{Ba}_x\text{ZrO}_3$ 薄膜の
成長様式と超伝導特性に関する研究

高木 博



①

報告番号 甲 第 4047 号

液相エピタキシー法による $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 厚膜の

成長様式と超伝導特性に関する研究

高木 淳

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	2
1.2 第2種超伝導体とピン止め効果	4
1.3 高温酸化物超伝導体のメリット	7
1.4 本研究の背景と目的	9
1.5 本研究の構成	11
参考文献	13
第2章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体とLPE法	15
2.1 Nd123超伝導体の構造と物性	16
2.1.1 結晶構造	16
2.1.2 状態図	19
2.1.3 固溶体について	22
2.2 熔融法によるNd123超伝導体の作製	22
2.3 Nd123超伝導体の超伝導特性	25
2.4 Nd123超伝導体におけるピン止め点	28
2.5 配向制御と結晶育成法	30
2.6 LPE法について	33
2.6.1 原理と成長方法	33
2.6.2 高温酸化物超伝導体への応用	38
参考文献	42
第3章 実験方法および測定原理	47
3.1 試料作製法	48
3.1.1 種膜の作製法	48
3.1.2 LPE膜の作製法	51
3.2 結晶構造解析	53
3.2.1 集中法	53
3.2.2 極図形法	54
3.3 表面観察	55
3.3.1 偏光顕微鏡による観察	56
3.3.2 AFMによる観察	56
3.4 組成分析	57
3.4.1 ICP発光分析法	57

3.4.2 EDXによる分析	58
3.5 微細組織観察	58
3.6 超伝導特性評価	61
3.6.1 直流磁化測定	62
3.6.2 直流四端子法	63
参考文献	64
第4章 各種基板上へのLPE成膜	65
4.1 緒言	66
4.2 NCSL理論	68
4.3 種膜の検討	69
4.4 LPE膜の検討	75
4.4.1 LPE成膜条件	75
4.4.2 結晶方位	75
4.4.3 表面モフォロジー	78
4.4.4 超伝導特性	82
4.5 まとめ	84
参考文献	85
第5章 超伝導特性の膜厚依存性	87
5.1 緒言	88
5.2 溶液中における結晶成長機構	88
5.2.1 コッセル機構	89
5.2.2 結晶成長の駆動力	90
5.3 LPE成膜条件	93
5.4 結晶方位	93
5.5 表面モフォロジー	97
5.6 成長様式の変化と超伝導特性	100
5.6.1 成長様式の変化	100
5.6.2 超伝導特性の膜厚依存性	102
5.7 まとめ	107
参考文献	108
第6章 膜の成長様式と結晶成長機構	109
6.1 緒言	110
6.2 成長様式について	110
6.2.1 TMLE成長	110

6.2.2 ステップクーリング成長	113
6.2.3 定常成長	115
6.3 LPE成膜条件	118
6.3.1 トランジェント法	118
6.3.2 ステップクーリング法	119
6.4 結晶方位	121
6.5 膜厚の成長時間依存性	124
6.5.1 トランジェント法による膜の膜厚変化	124
6.5.2 ステップクーリング法による膜の膜厚変化	126
6.6 表面モフォロジーの成長時間依存性	129
6.6.1 トランジェント法による膜の表面モフォロジー	129
6.6.2 ステップクーリング法による膜の表面モフォロジー	138
6.7 まとめ	144
参考文献	147
第7章 成長様式による膜の超伝導特性と微細組織	149
7.1 緒言	150
7.2 LPE成膜条件	150
7.3 成長様式と超伝導特性の関係	151
7.3.1 膜の断面組成変化の成長様式依存性	151
7.3.2 トランジェント法による膜の超伝導特性	153
7.3.3 ステップクーリング法による膜の超伝導特性	154
7.4 酸素導入に及ぼす成長様式の効果	158
7.5 微細組織と成長様式の関係	161
7.6 ピーク効果に及ぼす成長様式の効果	173
7.7 ピーク効果とピン止め機構	175
7.8 まとめ	178
参考文献	179
第8章 総括	181
付録	185
A-1 ステップクーリング成長における拡散方程式の解法	185
A-2 溶質拡散境界層の厚みの算出	187
A-3 臨界曲率半径について	193
謝辞	197
業績一覧	198

第 1 章

序 論

1.1 はじめに

1911年、オランダの物理学者Kamerlingh Onnes^[1]は約4KでHgの電気抵抗がゼロになることを発見した。これが、超伝導の歴史の幕開けである。その後、Hg以外の単元素金属や合金においても同様の現象が確認されたが、その発現機構は長い間不明であった。1957年、Bardeen、Cooper、SchriefferのBCS理論^[2]によりこの謎の理論的解明が進んだ。

応用面でも、超伝導発見直後からコイル状にした超伝導体を用いて、磁石等への応用の可能性が探られた。しかし、用いられた単元素金属が第1種超伝導体と呼ばれるものであり、超伝導遷移温度 T_c が液体ヘリウム温度(4.2K)程度と低く、しかも臨界電流密度 J_c と臨界磁場 H_c がともに低かったため、実用化は困難であった。

1941年にNbN^[3]という新化合物が、比較的高い T_c を持つことが発見されて、その後の化合物材料への道が開かれた。1950年代に入るとNbZr等のNb系合金やNb₃Sn^[4]等の金属間化合物の超伝導体が発見された。これらの超伝導体は第2種超伝導体と呼ばれ、第1種超伝導体に比べてはるかに高い臨界磁場を有していたため、強力な磁場を発生させるマグネットの作製が可能となった。1970年より、電気的にも磁気的にも安定な極細多芯線が開発されて、超伝導の実用化が緒についた。その後、大量生産の製造工程が確立されて、NbTi合金線材等はMRIや大型加速器をはじめ、磁気浮上列車、超伝導発電機等の新技術開発に広く用いられるようになってきた。しかし、冷媒として液体ヘリウムを必要とすることが、技術的および経済的な問題となっていた。BCS理論によれば、 T_c の上限は30-40Kと推定されてきただけでなく、1973年にスパッタ法で作製したNb₃Ge^[5]が22.3Kの最高の T_c を持つ物質として君臨して以降、これを越える T_c を持つ材料は開発されなかった。

ところが、図1-1に示すように、1986年にBednorzとMüllerにより、La-Ba-Cu-O系において電気抵抗が約35Kで急激に減少し、約13Kでゼロになることが発見された^[6]。1987年にはY-Ba-Cu-O系(92K)^[7]が発見されて”BCSの壁”が破られ、液体窒素温度で超伝導になる物質が初めて実現された。これを契機に酸

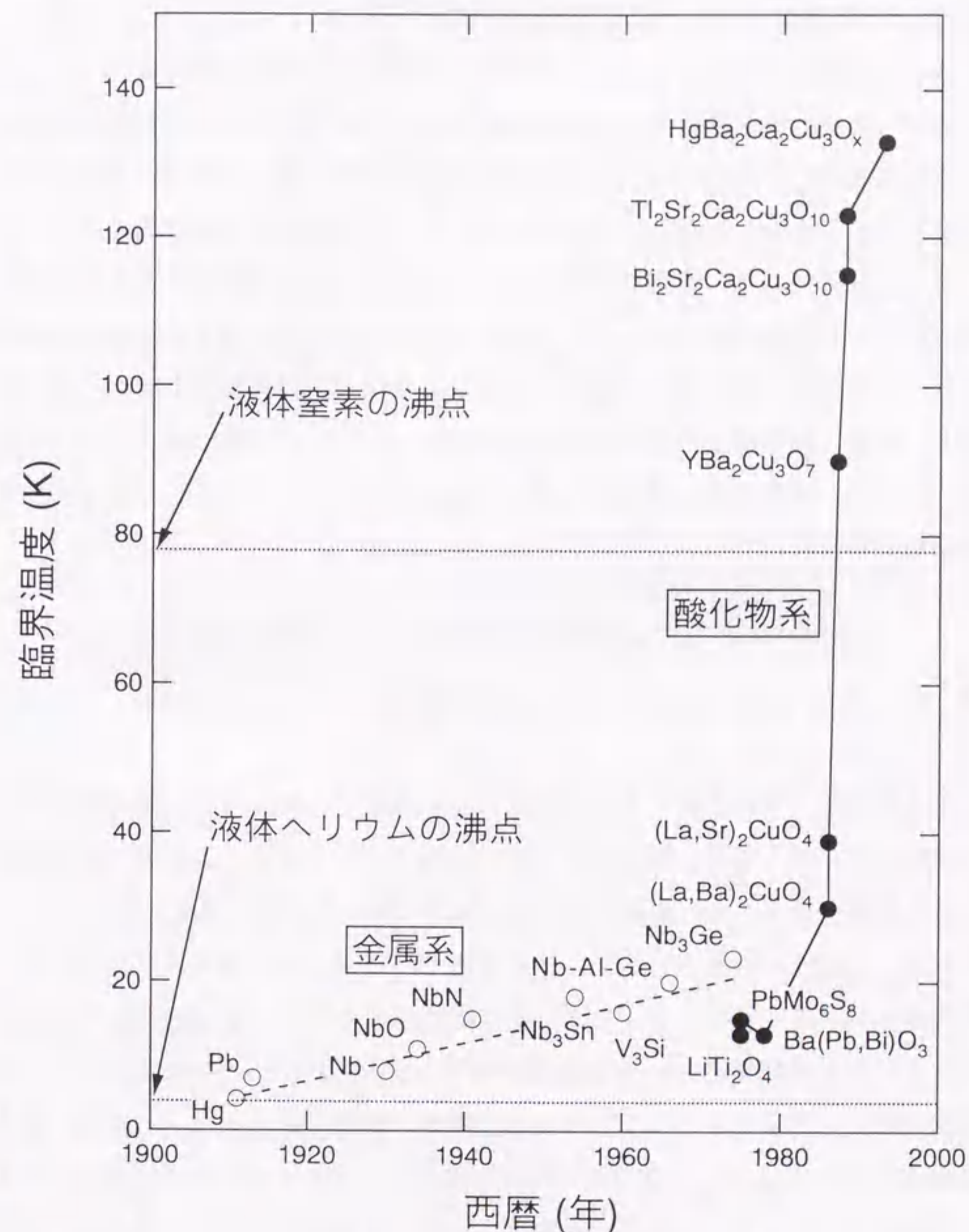


図1-1 超伝導遷移温度 T_c の変遷.

化物系における高 T_c 超伝導体の探索研究が一気に加速されることになった。その後さらに高い T_c を有する高温酸化物超伝導体が発見され、現在ではHg-Ba-Ca-Cu-O系^[8]が常圧下で135Kの最高の T_c を示している。

高 T_c 超伝導体の探索とともに、応用面での高温酸化物超伝導体に対する期待が高まったが、高温酸化物超伝導体は高い T_c と H_c を有する一方、粒界が弱結合となって高い J_c が得られないという金属系超伝導体とは異なる問題点が明らかとなり、これを克服する高 J_c 化に向けた作製プロセスの研究が盛んに行われるようになった。その結果、応用展開の中心となる線材についてはBi系を中心にその長尺化技術の進展が著しい。一方、Y系、Tl系については、その配向制御がBi系に比べて技術的に難しいため長尺化技術の進歩は今一歩遅れている。しかしながら、高温、高磁場での臨界電流特性が優れているという高いポテンシャルを有するため、薄膜技術、厚膜技術を用いた長尺化の試みがなされており、今後の研究が期待されている。

1.2 第2種超伝導体とピン止め効果

超伝導体は、磁場に対する応答によって2種類に分類される。その様子を図1-2^[9]に示す。第1種超伝導体では、図1-2(a1)に示すように、外部磁場 H_e が臨界磁場 H_c に達するまでは、超伝導体内部に磁場が侵入できない完全反磁性を示す。これをマイスナー効果^[10]と呼ぶ。外部磁場が H_c を越えると磁化 M がほとんどゼロの常伝導状態に転移する。一方、第2種超伝導体では、図1-2(b1)、(c1)に示すように、下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} が存在する。 H_{c1} 以下の磁場では完全反磁性を示すが、それを越えると超伝導体内部に磁場が侵入し始め、磁化は連続的に変化し、 H_{c2} で常伝導状態に転移する。一般に第1種超伝導体になるのは純金属のみであり、一部の純金属、合金や金属間化合物、有機および無機化合物は第2種超伝導体となる。G-L理論^[11]によると、超伝導体に特有な二つの長さである磁場侵入長 λ_L とコヒーレンス長 ξ_L の比 $\kappa = \lambda_L / \xi_L$ をG-Lパラメータと呼び、 $\kappa < 1/\sqrt{2}$ のとき第1種、 $\kappa > 1/\sqrt{2}$ のとき第2種となることが知られて

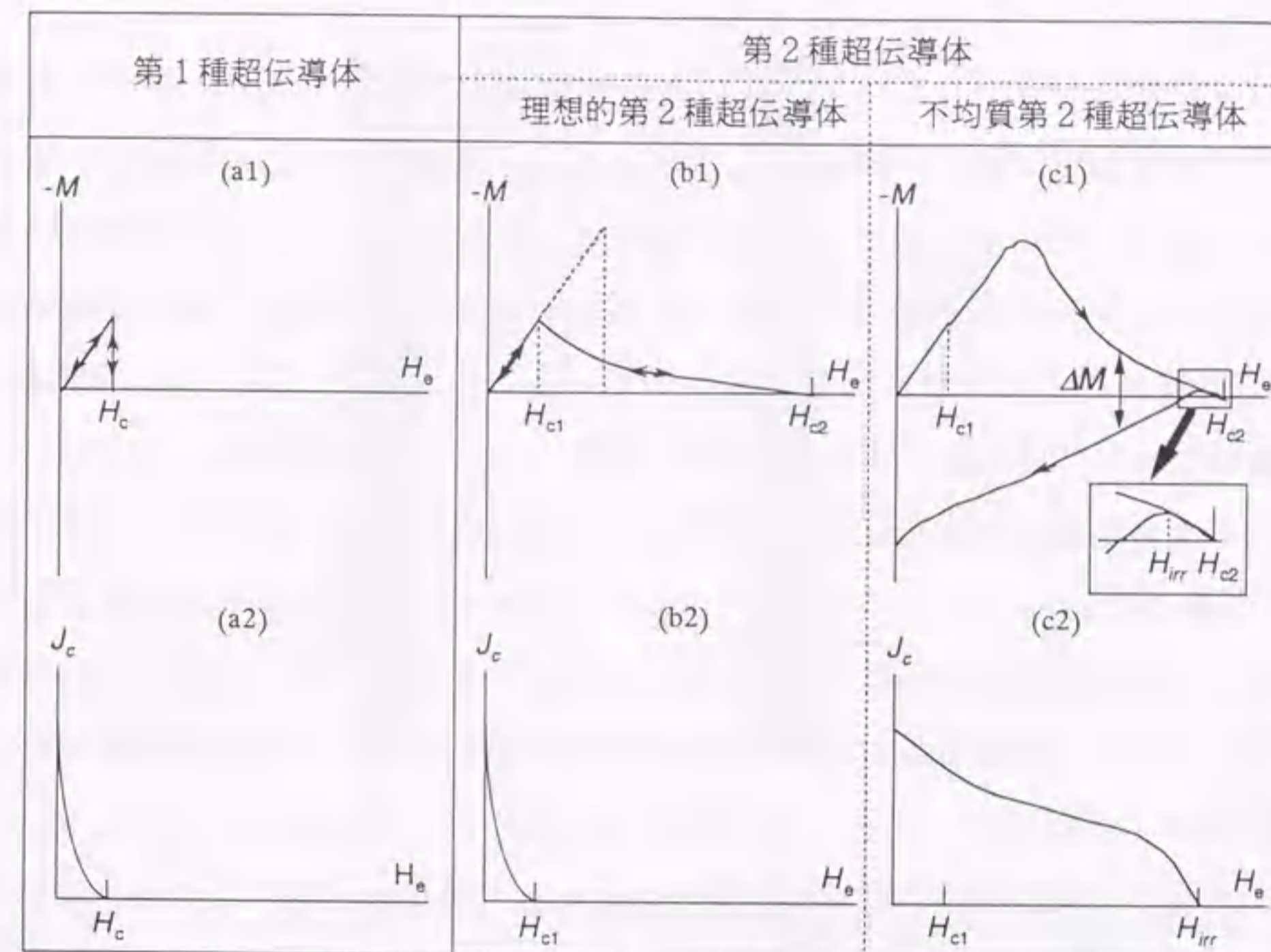


図1-2 超伝導体の種類と磁化 M 、臨界電流密度 J_c の外部磁場 H_e に対する変化^[9]。

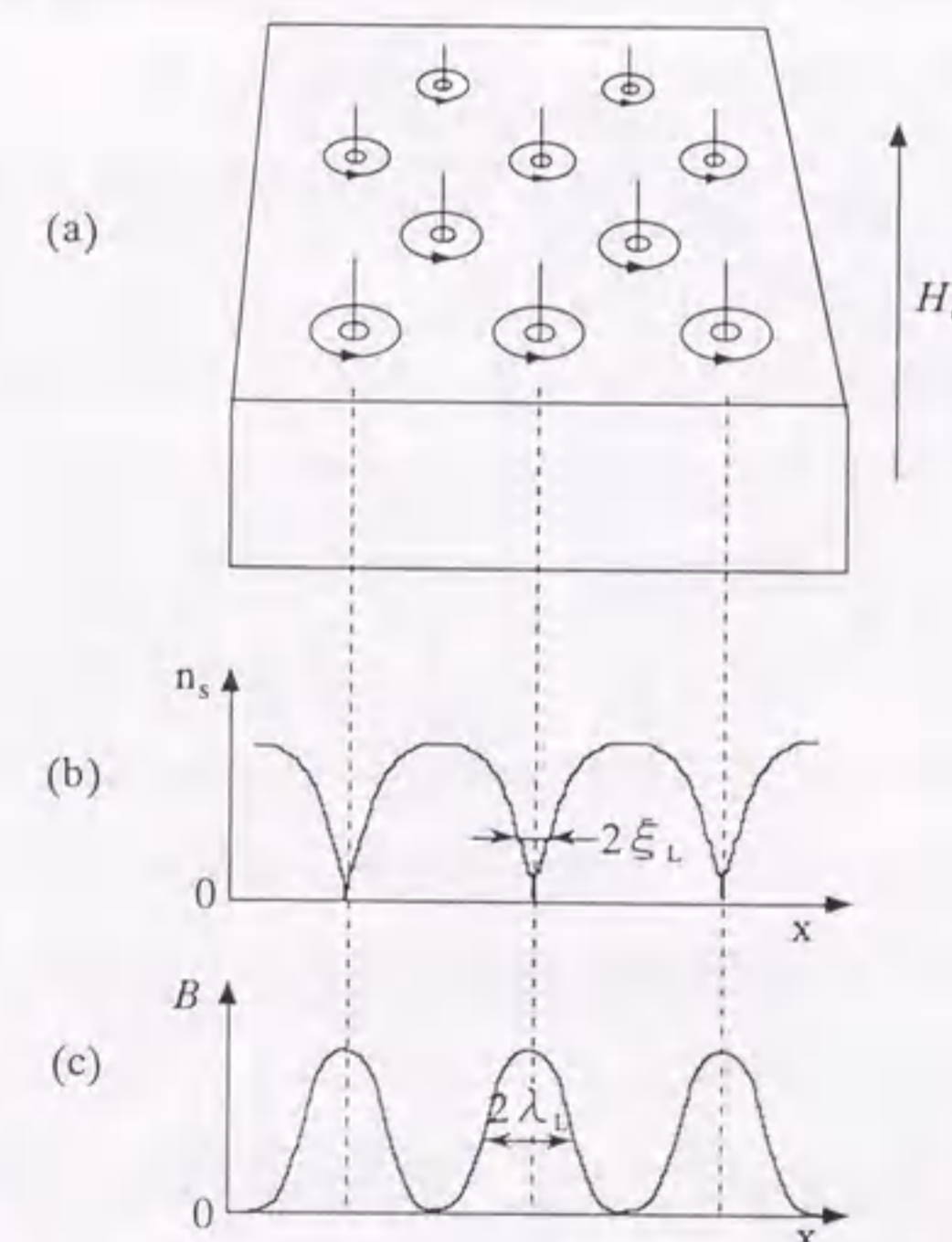


図1-3 混合状態における第2種超伝導体^[12]。(a)磁束線格子の模式図、(b)超伝導電子密度 n_s の位置による変化、(c)磁束密度 B の変化。

いる。

第2種超伝導体中において侵入した磁束は量子化されており、量子化磁束または磁束線と呼ばれる。図1-3^[1]に示すように、磁束線のまわりは渦状の電流が流れており、その中心部は常伝導になっている。そして中心から周囲に向かってコヒーレンス長 ξ_L 程度で常伝導から超伝導に変化している。磁束は磁場侵入長 λ_L 程度にわたって超伝導相に広がっている。つまり $H_{c1} < H_c < H_{c2}$ の領域は超伝導状態と常伝導状態が混在した状態となるため、混合状態と呼ばれる。

この混合状態にある超伝導体に電流を流すと、磁束線は電流密度 J と磁束密度 B に垂直な方向にローレンツ力 $F_L = J \times B$ を受けて、超伝導体中を移動しようとする。この磁束線の運動により、電場 $E = B \times U$ が発生する。ここで U は磁束線の速度である。電場の発生は超伝導体内に抵抗(磁束フロー抵抗)が発生したことを意味し、外部電流に対して完全導電性が失われ、損失が生じることになる。この状態では超伝導体に電気抵抗がゼロのままで電流を流すことができない。

ところが、超伝導体中に結晶粒界、転位、空孔、析出物等の常伝導相が存在すると、磁束線は常伝導相部分に捕捉され、運動を止められる。この磁束線の運動を止める作用を「ピン止め」、磁束線がピン止めされる場所を「ピン止め点」、ピン止め点が磁束線を捕捉する力を「ピン止め力」という。超伝導体中にピン止め点が存在し、ローレンツ力に抗して磁束線を拘束できれば、電気抵抗がゼロのままで電流を流すことが可能となる。

どのようにして磁束線がピン止めされるのかについて説明する。図1-4^[1]に示すように、磁束線が常伝導部分に交差して存在しているとす。この磁束線は超伝導部分にいるよりも常伝導部分の体積に相当する凝集エネルギー分だけエネルギー的に得をすることになる。すなわち常伝導部分にいる磁束線が動くことにより、超伝導を壊すための余分なエネルギーが必要となり、エネルギー的に損をすることになる。よって、磁束線は常伝導部分にピン止めされようとするのである。ピン止め点を含む第2種超伝導体を不均質第2種超伝導体または非理想的第2種超伝導体といい、ピン止め点を含まない第2種超伝導体を理想的第2種超伝導体と呼ぶ。これらの第2種超伝導体の J_c の外部磁場 H_c に対する変化を第1種超伝導体のそれとともに、図1-2(a2)、(b2)、(c2)に示す。また、

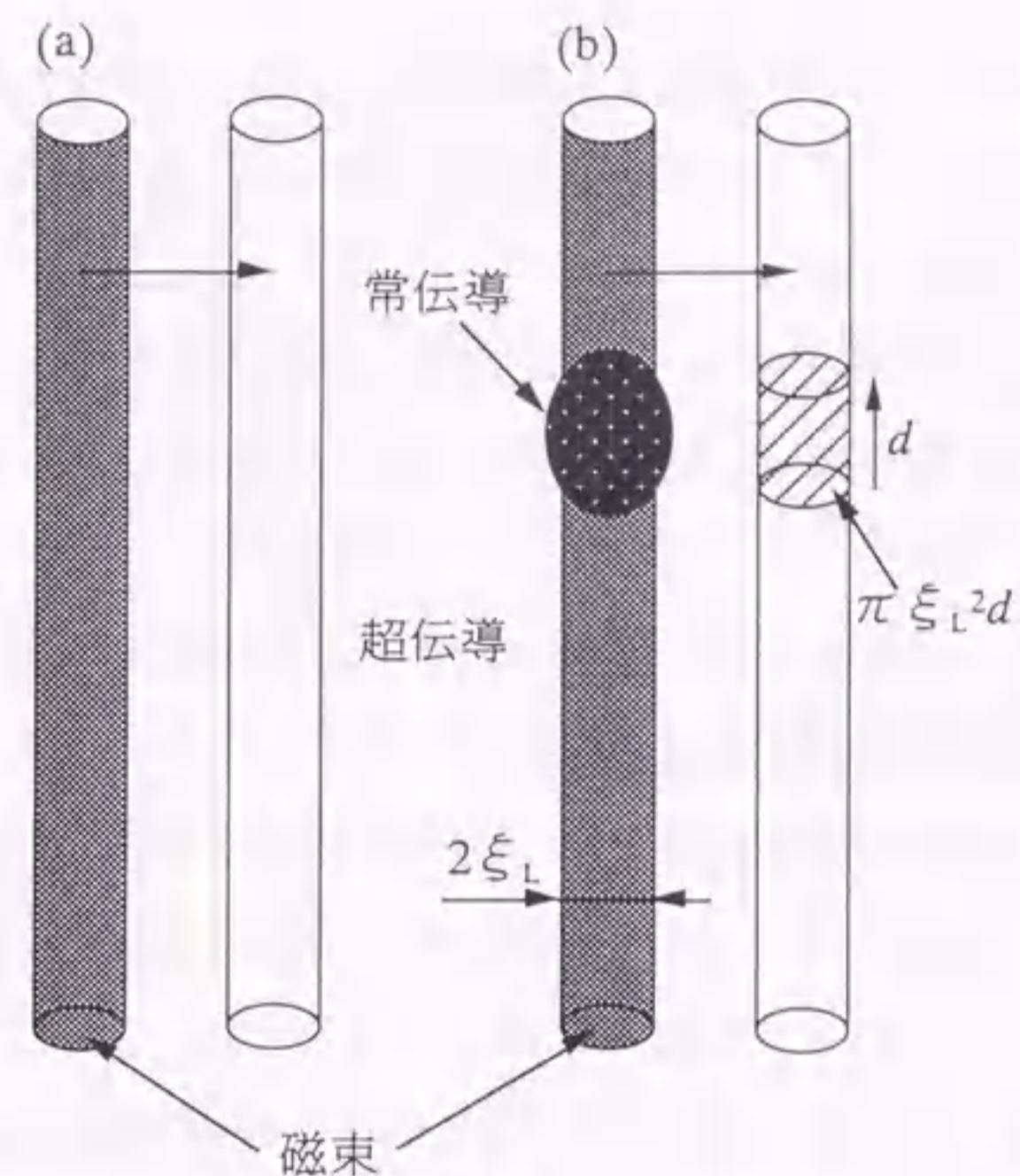


図1-4 常伝導析出物によるピン止め機構の模式図^[1]。(a)均質な超伝導体では磁束が移動してもエネルギー変化はない。(b)常伝導部分に位置している磁束が移動するには、常伝導部分の体積に相当する凝集エネルギー分が必要になる。このため、磁束は常伝導部分にピン止めされる。

図1-2(c1)に示すように、不均質第2種超伝導体ではピン止め点の存在により磁化曲線がヒステリシスを描く。ヒステリシスの幅(ΔM)がゼロとなる磁場を不可逆磁場(H_{irr})と呼び、図1-2(c2)に示すように、磁場が H_{irr} を越えると $J_c = 0$ となる。

以上のことから、実用的な超伝導材料においてはピン止め点の存在が不可欠であり、高磁場で大電流を流すことができるように、強力なピン止め点を導入するための様々な工夫がなされている。

1.3 高温酸化物超伝導体のメリット

超伝導体を応用するための基礎となる超伝導現象を整理すると、以下のようになる。

- ①完全導電性：電流を流しても電位降下（電圧）が現われない。
- ②完全反磁性： H_{c1} 以下の外部磁場が作用した場合、磁界を排除して完全反磁性体として振る舞う。
- ③磁束の量子化： H_{c1} を越える外部磁場が作用した場合、超伝導体に磁束が侵入するが、磁束線は、磁束量子 $2 \times 10^{-15} \text{Wb}$ を単位とする量子化された量から成る。
- ④ジョセフソン効果：10 A程度の極めて薄い絶縁体層を介して置いた二つの超伝導体間に超伝導電流が流れる。

現在、開発活動が展開されている超伝導の応用とその技術的な基礎を整理してみると図1-5のようになり、上記の4つの基本特性が、超伝導材料の特性を通じて複雑にからみあって特徴を発揮している。図1-5から、超伝導の応用は線材応用とエレクトロニクス応用の二つの大きな分野に大別できる。両分野とも高温酸化物超伝導体を使用できるようになれば、その応用範囲が広がると期待される。それは、高い温度で使用できるということで使用条件の幅が広くなり、液体窒素での冷却が可能ということでコスト的に有利になるためである。金属系超伝導体は、 T_c が低いために液体ヘリウムが用いられている。液体ヘリウムはコストが高く、また蒸発潜熱が 2.55kJ/l と小さいため、冷却容器が大型となるといった問題があった。これに対して液体窒素は、液体ヘリウムの約1/10のコストで、また蒸発潜熱は液体ヘリウムの約60倍の 161kJ/l であるため冷却容器の小型化が可能である。

金属系超伝導体に比べて T_c が高いことに加えて、 H_c 、 J_c が高いこと、そして高温であるため材料の比熱が大きく常伝導転移しがたいこと等が、高温酸化物超伝導体のメリットとして挙げられる。このように、従来の超伝導材料では実現できなかった性能を発揮できる可能性を持つ高温酸化物超伝導体は、電力、エネルギー分野への応用を中心として盛んに研究開発が行われている。

線材応用

- ①高磁界の発生
 - 精密磁界 --- 核磁気共鳴装置、電子顕微鏡
 - 直流磁界 --- 磁気浮上列車、発電機/モーター、磁気分離・資源回収・排水処理
 - 交流磁界 --- 核融合炉、電力機器
 - 磁気エネルギー --- パルス電源、電力貯蔵
- ②電気抵抗ゼロ
 - 送電ケーブル
 - 通信ケーブル
 - 高周波空洞

エレクトロニクス応用

- ③微弱磁界との相互作用
 - コンピューター素子
 - 脳波計・心電図計
 - 地質探査

図1-5 超伝導材料の応用展開。

1.4 本研究の背景と目的

1987年にWuらによって発見された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導体^[7]（以後Y123と略記する）は $T_c = 92 \text{K}$ であり、後述する溶融法によりY123相内に非超伝導相である Y_2BaCuO_5 （Y211）相を微細に分散させて、液体窒素温度で有効なピン止め点を導入することが可能となった。Y123のY元素を希土類元素（RE）で置換した $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ （RE123、RE=La,Nd,Sm,Eu,Gd,Dy,Ho,Er,Tm,Yb）も研究されており、特に本研究で用いた $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ （Nd123）は $T_c = 96 \text{K}$ を示し^[15]、注目を集めている系である。

高温酸化物超伝導体を実用に供する場合の条件として、(1)終生変化せず安定であり、(2)液体窒素温度以上の T_c を有し、(3)超伝導特性をよく再現でき、(4)作製プロセスが簡便なこと等が挙げられる。Y123はこれらの条件を満たしており、また図1-6に示す様に^{[16][18]}、他の高温酸化物超伝導体に比べて不可逆磁場 H_{irr} が高く、液体窒素温度での高磁場における応用に適していると考えられる。Nd123については後述する様に、Y123を上回る高磁場での J_c 特性を示すことが報告されており^[19]、特にエネルギー分野への応用に対する期待が大きい。

一方、液相エピタキシー (Liquid Phase Epitaxy, LPE) 法はIII-V族化合物半導体の作製に用いられた技術で、成長物質を溶かした融液あるいは溶液から、直接基板上に単結晶膜をエピタキシャル成長させるプロセスである。この方法の最大の特徴は熱平衡に非常に近い状態で成膜できることであり、比較的容易に完全度の高い結晶を得ることができる。発光ダイオードや半導体レーザーの生産など、欠陥の少な

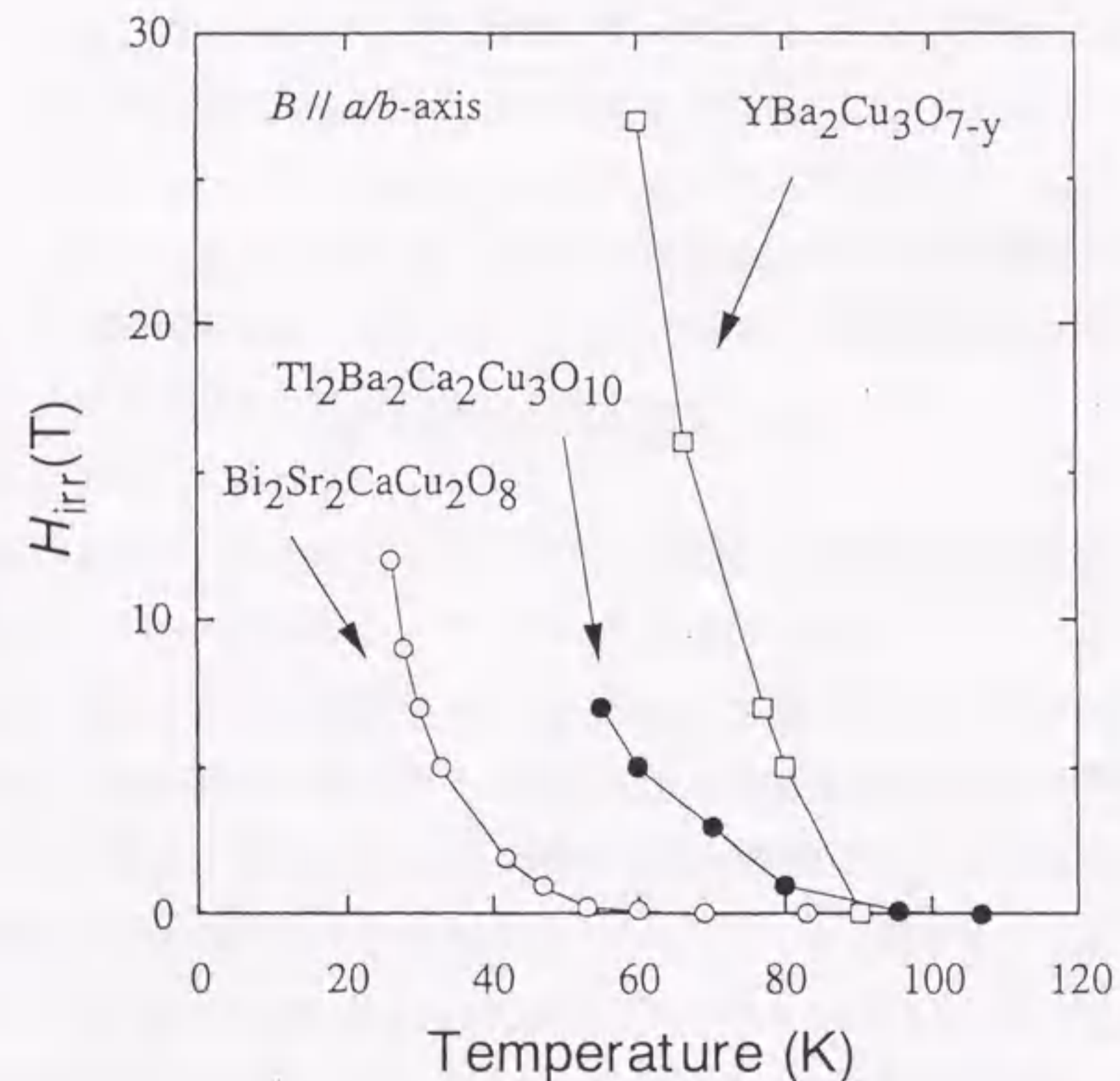


図1-6 高温酸化物超伝導体の不可逆磁場の温度依存性^{[16][18]}。

い結晶を要求される分野で用いられている製造方法である。酸化物超伝導体についてもY123などの123系^{[20][23]}、ピスマス系^{[24][26]}、タリウム系^{[27][28]}などで報告がある。また最近Y123を用いて、数 $\mu\text{m}/\text{min}$ の高成膜速度、数10Aの臨界電流値 (J_c) を有するc軸配向厚膜が作製され^[29]、線材などへのエネルギー応用が期待されている。しかし、Nd123への応用は、ほとんど行われていない。

以上の観点から、本研究では超伝導体のエネルギー分野への応用において材料開発の中心となる線材化を意識して、LPE法によるNd123厚膜の成膜とその超伝導特性に関する検討を行った。Nd123が持つ優れた超伝導特性を引き出すために、LPEプロセスを最適化することを目的とし、その要素技術の中で最も重要な成長様式と膜性状、超伝導特性との関係について検討した結果をまとめたものである。

1.5 本研究の構成

本研究は、以下の8章から構成される。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べる。

第2章では、まず、本研究で用いたNd123超伝導体の結晶構造、物性およびNd123超伝導体が注目を集めるきっかけとなった溶融法による作製法について述べる。さらに、Nd123の超伝導特性をY123と比較して、その特徴を述べる。次に、本研究で用いたLPE法の原理、成長方法および高温酸化物超伝導体への応用例について述べる。

第3章では、本研究で用いた具体的な試料作製方法および評価方法について述べる。

第4章では、各種基板上へLPE成膜を行い、Nd123がエピタキシャル成長するのに適した種膜および基板について選定を行った結果について述べる。

第5章では、第4章で選定した種膜および基板を用いて膜厚を変えて成膜を行い、その超伝導特性に及ぼす依存性について述べる。また、膜厚と成長様式の関係について議論する。

第6章では、結晶成長において重要な過飽和溶液の作製法を変えることによ

り、成長様式を変化させて成膜を行った結果について述べる。まず、各成長様式における成長時間依存性について検討を行い、結晶成長機構について議論する。次に、形成された膜の表面観察を行い、表面モフォロジーに及ぼす成長様式の影響について議論する。

第7章では、各成長様式で作製した膜の超伝導特性について述べ、成長様式によって影響を受ける膜断面の組成および微細組織と超伝導特性との関係について議論する。

第8章では、本論文を総括する。

参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes : Leiden Comm., 120b, 122b, 124c (1911).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer : Phys. Rev., **108** (1957) 1175.
- [3] G. Ascherman, E. Frederic, E. Just and J. Kramer : Phys. Z., **42** (1941) 349.
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit : Phys. Rev., **95** (1954) 1435.
- [5] J. R. Gavaler : Appl. Phys. Lett., **23** (1973) 480.
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B, **64** (1986) 189.
- [7] 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.
- [8] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott : Nature, **363** (1993) 56.
- [9] 伊藤佳孝 : 博士論文 (名古屋大学, 1997).
- [10] W. Meissner and R. Ochsenfeld : Naturwissenschaften, **21** (1933) 787.
- [11] V. L. Ginzburg and L. D. Landau : Zh. Eksperim. Teor. Fiz., **20** (1950) 1064.
- [12] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick : 超伝導入門, (産業図書, 1978) p.187.
- [13] M. Murakami : *Melt Processed High-Temperature Superconductors* (Word Scientific, 1992) p.193.
- [14] 萩原宏康 : 超電導考現学, (工業調査会, 1993) p.182.
- [15] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L1000.
- [16] T. Sakakibara, T. Goto, Y. Iye, N. Miura, H. Takeya and H. Takei : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L1892.
- [17] T. Nabatame, J. Sato, Y. Saito, K. Aihara, T. Kamo and S. Matsuda : Physica C, **193** (1992) 390.
- [18] T. T. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak : Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 1662.
- [19] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L715.
- [20] R. F. Belt, J. Ings and G. Diercks : Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 1805.
- [21] H. J. Scheel, M. Berkowski and B. Chabot : Physica C, **185-189** (1991) 2095.
- [22] C. Dubs, K. Fischer and P. Goernet : J. Cryst. Growth, **123** (1992) 611.

- [23] C. Klementz and H. J. Scheel : J. Cryst. Growth, **129** (1993) 421.
- [24] S. Narayanan, K. K. Raina, R. K. Pandey and C. D. Brandle : Mater. Lett., **11** (1991) 212.
- [25] H. Takeya and H. Takei : Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L229.
- [26] J. S. Shin and H. Ozaki : Physica C, **173** (1991) 93.
- [27] R. S. Liu, Y. T. Huang, P. T. Wu and J. J. Chu : Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L1470.
- [28] R. S. Liu, Y. T. Huang, J. M. Liang and P. T. Wu : Physica C, **156** (1988) 785.
- [29] M. Yoshida, T. Nakamoto, T. Kitamura, O. B. Hyun, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 26.

第 2 章

$\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体とLPE法

2.1 Nd123超伝導体の構造と物性

2.1.1 結晶構造

(1) Y123超伝導体

図2-1(a)に123系の基本となるY123超伝導体の結晶構造を示す¹⁾。ABO₃の化学式で示されるペロブスカイト構造のうちBサイトにCuが入り、Cuを中心にして酸素によるピラミッド構造が形成されている。AサイトにYとBaが、Ba-Ba-Y-Ba-Ba-Yの順序で規則的に配置し、Yサイトの酸素はすべて欠損した酸素欠損型ペロブスカイト構造となっている。Yサイトを挟むCu面をCuO₂面と呼ぶ。このCuO₂面の上下に位置するCu面は酸素が半分欠損し、チェーンサイトと呼ばれる。チェーンサイトの酸素はa軸上の(1/2, 0, 0)の位置のみを選択的に占有するため、a軸とb軸の長さが異なり斜方晶となる(a=3.8824 Å, b=3.8282 Å, c=11.6878 Å)¹⁾。チェーンサイトは、超伝導を担うCuO₂面にキャリアであるホールを供給する役割を有する。したがって、チェーンサイトの酸素欠損量が、Y123の超伝導特性を決定する重要な因子となっている。

YBa₂Cu₃O_{7-δ}では、δ=0においてT_c=92Kを示すが、温度の上昇と共にa軸上から酸素が抜け始めてチェーンサイトの酸素量は減少する¹⁾。約600°Cを超えるとa、b軸の差が急激に小さくなり、δ=0.5程度でT_cは約60Kとなる。δ=0近傍の90K級の相をオルソ-I相、δ=0.5近傍の60K級の相をオルソ-II相と呼ぶ。さらに温度が上昇し、δ=0.7程度になると超伝導を示さなくなり、約700°Cでa=bとなり正方晶に転移する¹⁾。従って、Y123で90K以上のT_cを得るためには、酸素雰囲気中で時間をかけてアニールし、チェーンサイトに酸素を導入する必要がある。

(2) Nd123超伝導体

図2-1(b)に本研究の対象となるNd123の結晶構造を示す¹⁾。Nd123をY123と比較すると以下の点で大きく異なっている。Y123の場合には、ABO₃ペロブスカイト構造のAサイトにYとBaが規則的に配列しているが、Nd123ではNdイオンとBaイオンのイオン半径が比較的近いので、NdイオンがBaサイトを置換しやす

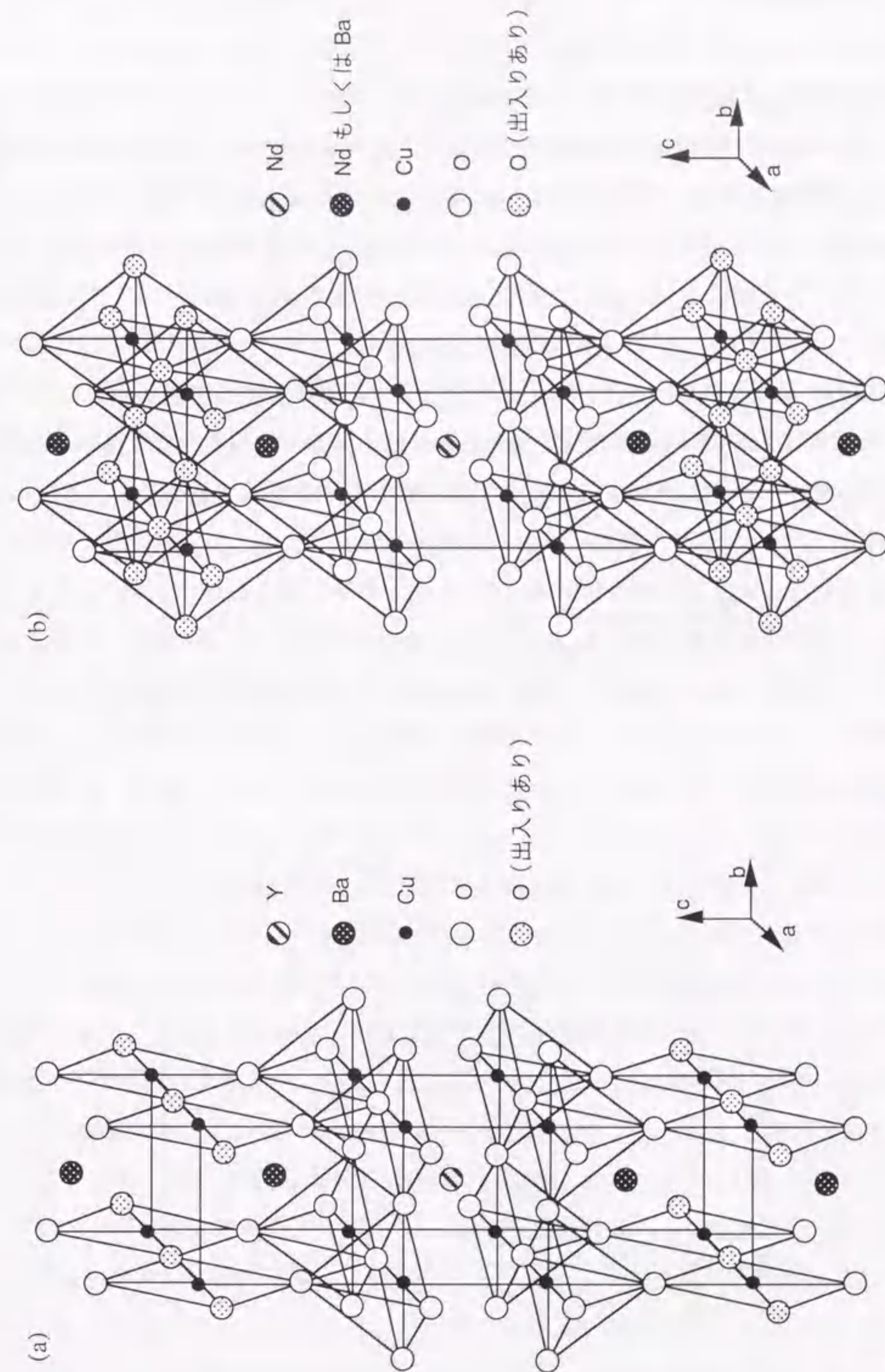


図2-1 (a) Y123および(b)Nd123の結晶構造の模式図。

く規則的な配列を取りにくい。すなわち、NdとBaの置換を許すような固溶体を形成する。その化学式は一般に $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.4$) と書かれる。+2価であるBaイオンのサイトに+3価であるNdイオンが入ると CuO_2 面のキャリア濃度が低下するため T_c は低下する^[6]。図2-2に $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ における T_c と格子定数のNd過剰量であるx依存性を示す^[7]。 T_c はxの増加と共に単調に減少し、 $x=0.4$ 付近で超伝導は消失する。格子定数はxの増加と共に、a軸とb軸の長さが接近して、 $x=0.2$ で正方晶になる。また、BaサイトにNdが入ることにより、Y123では欠損している(0, 1/2, 0)の位置に酸素が入りやすくなり、 CuO_2 面のキャリア濃度が有効に制御されない。このことも T_c が低下する原因であると言われている。

以上のようにY123と異なり固溶体を形成することがネックとなって、Y123と同様な合成方法で T_c が90Kを超えるNd123超伝導体を合成することは、難しいとされてきた。

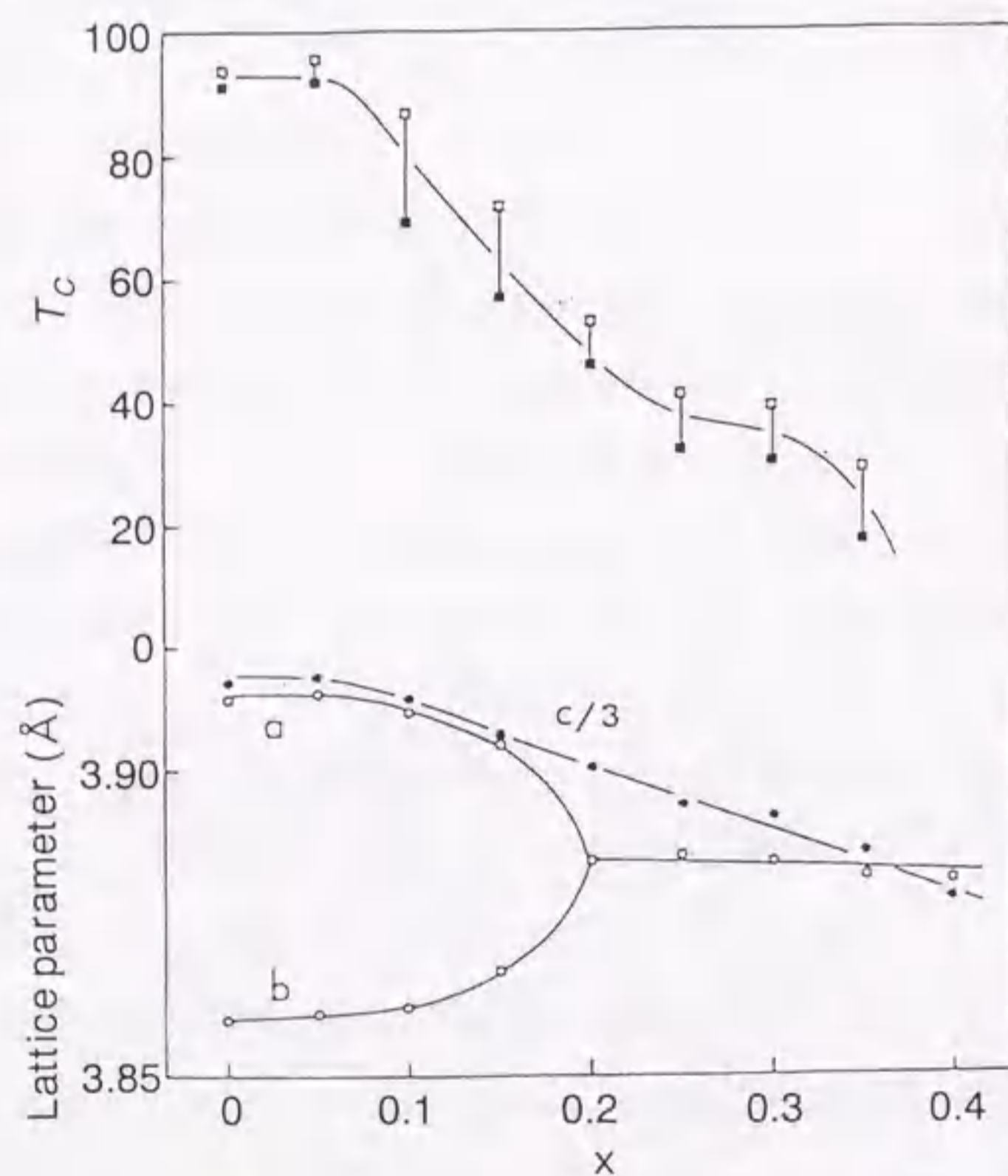


図2-2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ における T_c と格子定数のNd過剰量x依存性^[7]。

2.1.2 状態図

結晶構造から予測されるように123系は異方性の強い材料であり、物性評価の観点のみならず応用面からも単結晶あるいは擬似単結晶の育成が求められてきた。結晶が成長するためには、その駆動力となる過飽和あるいは過冷が必要であるが、基本的には熱平衡に近い状態での結晶育成であることから、結晶育成温度近傍における高温平衡状態図の知見が重要となる。

図2-3(a)にY123の^[8]、(b)にNd123の擬二元系状態図^[9]をそれぞれ示す。ここで、Y123の状態図は大気雰囲気での、Nd123の状態図は1at.% O_2 -99at%Ar雰囲気でのものである。Nd123は先に述べたように、Nd-Ba置換が存在することが知られていたが、後述する溶融法において低酸素分圧下での作製により、置換が抑制されることが明らかとなったため、低酸素雰囲気での状態図を示す。

Y123、Nd123ともに超伝導相である123相は同じ組成の液相から直接には晶出ししない。123相は、高温安定相である Y_2BaCuO_5 (Y211) または $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Nd422) と液相の半溶融状態から包晶反応を介して生成する。この包晶反応を利用し、123相の生成する温度近傍から徐冷して大きい結晶粒を得る方法が溶融法である。溶融法では、包晶反応の不完全さから、成長した123相内に粒状のY211またはNd422相が取り残される。

Nd123の融点(包晶温度)は大気中で 1076°C ^[10]、1at.% O_2 雰囲気でも約 1040°C であり、Y123の大気中での融点 1000°C に比べ高い。また、Nd123はY123に比して、123相と液相が安定に存在する温度領域が広く、包晶温度近傍における溶解度も高く、さらに123相と平衡する液相線勾配も緩やかになっていることがわかる。1at.% O_2 雰囲気、溶媒として $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ を用いた場合のNd123の包晶温度近傍の液相線を、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析により求めた結果を図2-4に示す。大気中でのY123の液相線^[11]も併せて示す。図から明らかなように、 1000°C でのY原子の溶解度が約0.5at.%であるのに対し、Nd原子のそれは約0.8at.%と大きい。この事実より成長速度を律速する一因である溶質物質移動が、Nd123ではY123よりも速くなることが予測される。単結晶引き上げ法やLPE法においては、123相と液相が共存する温度範囲で、溶液に基板を導入することに

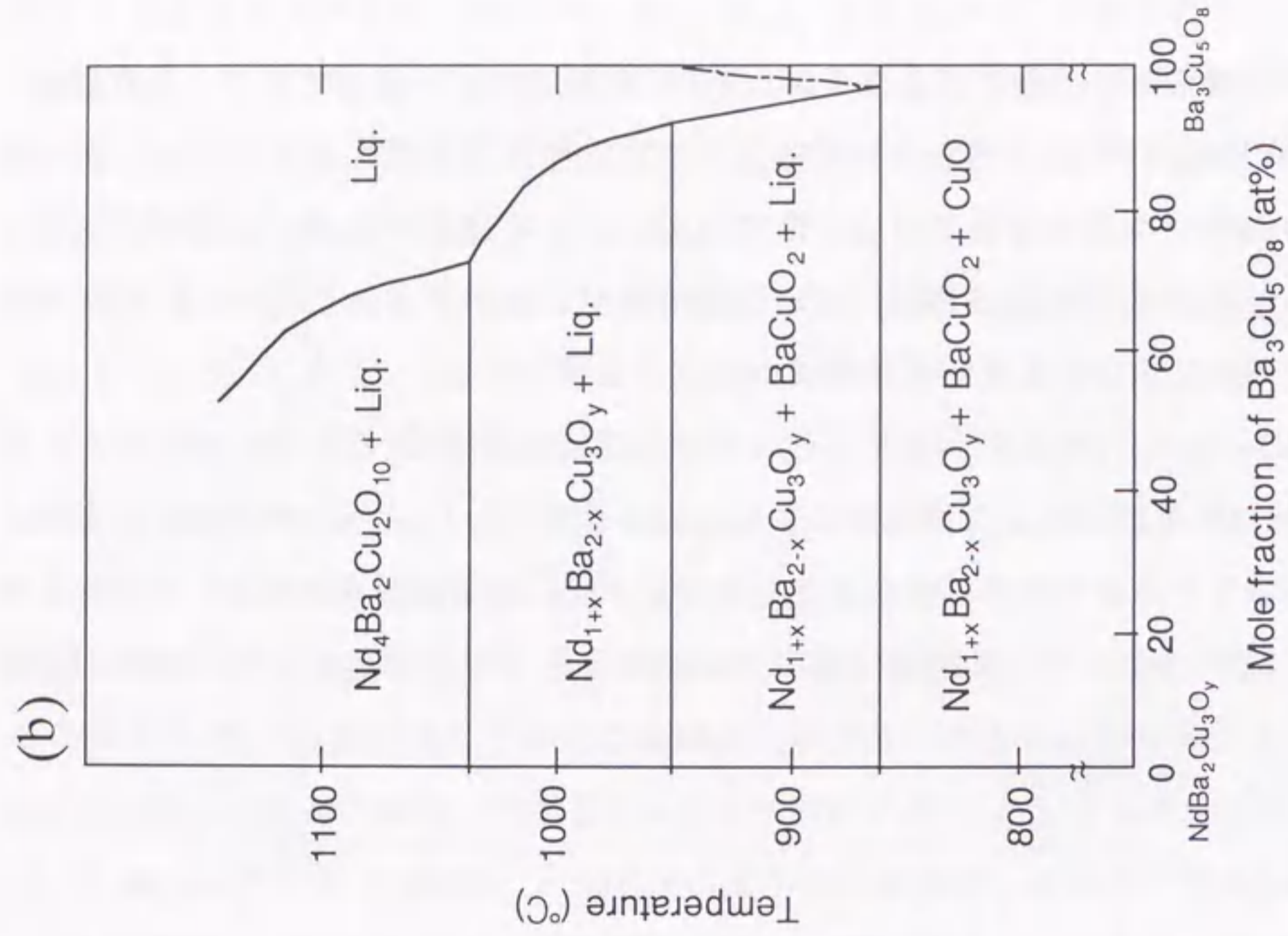
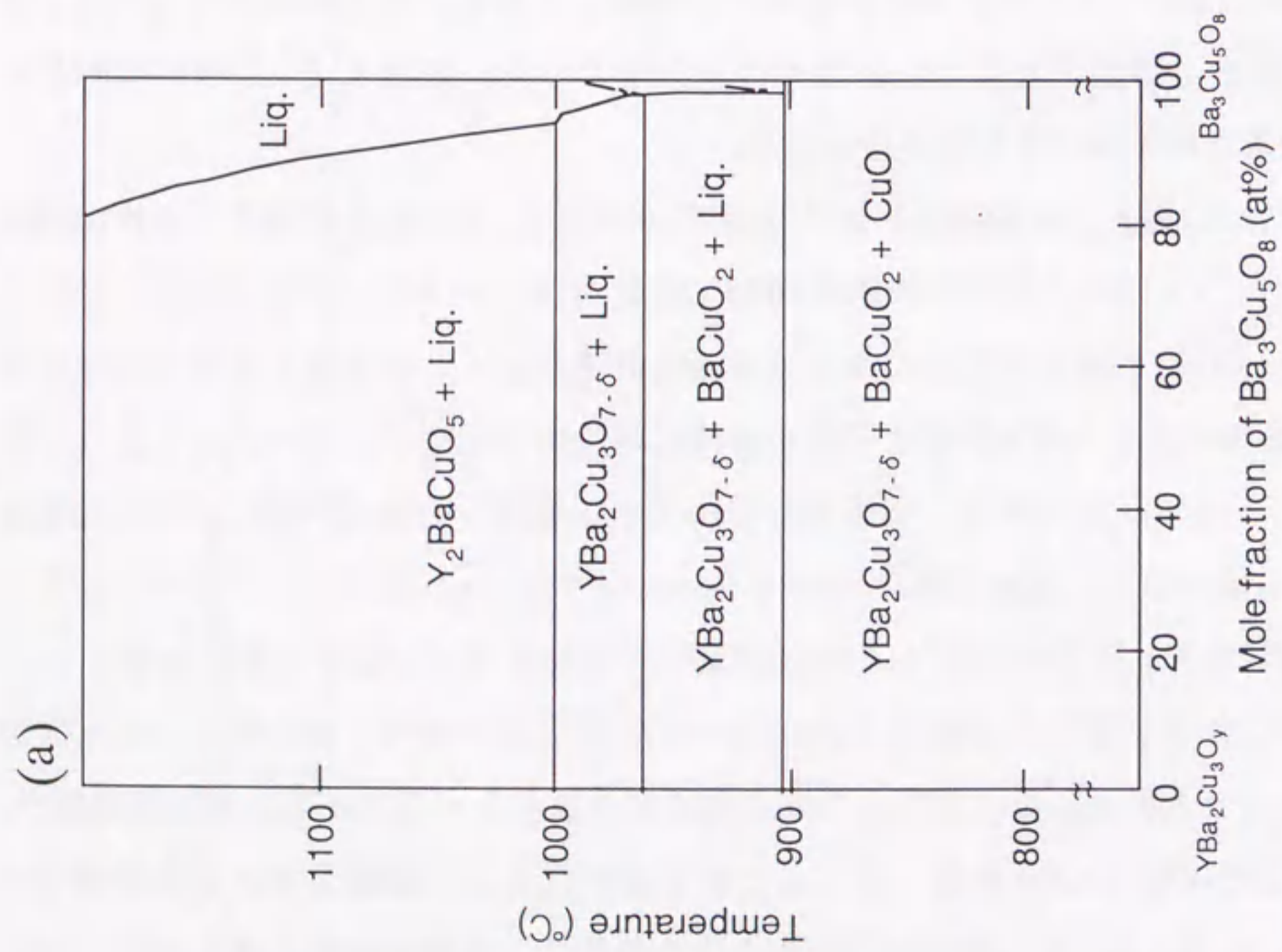


図2-3 (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}\text{-Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ (大気中) および (b) $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y\text{-Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ (1at.% O_2 +99at.%Ar) 擬二元系状態図。

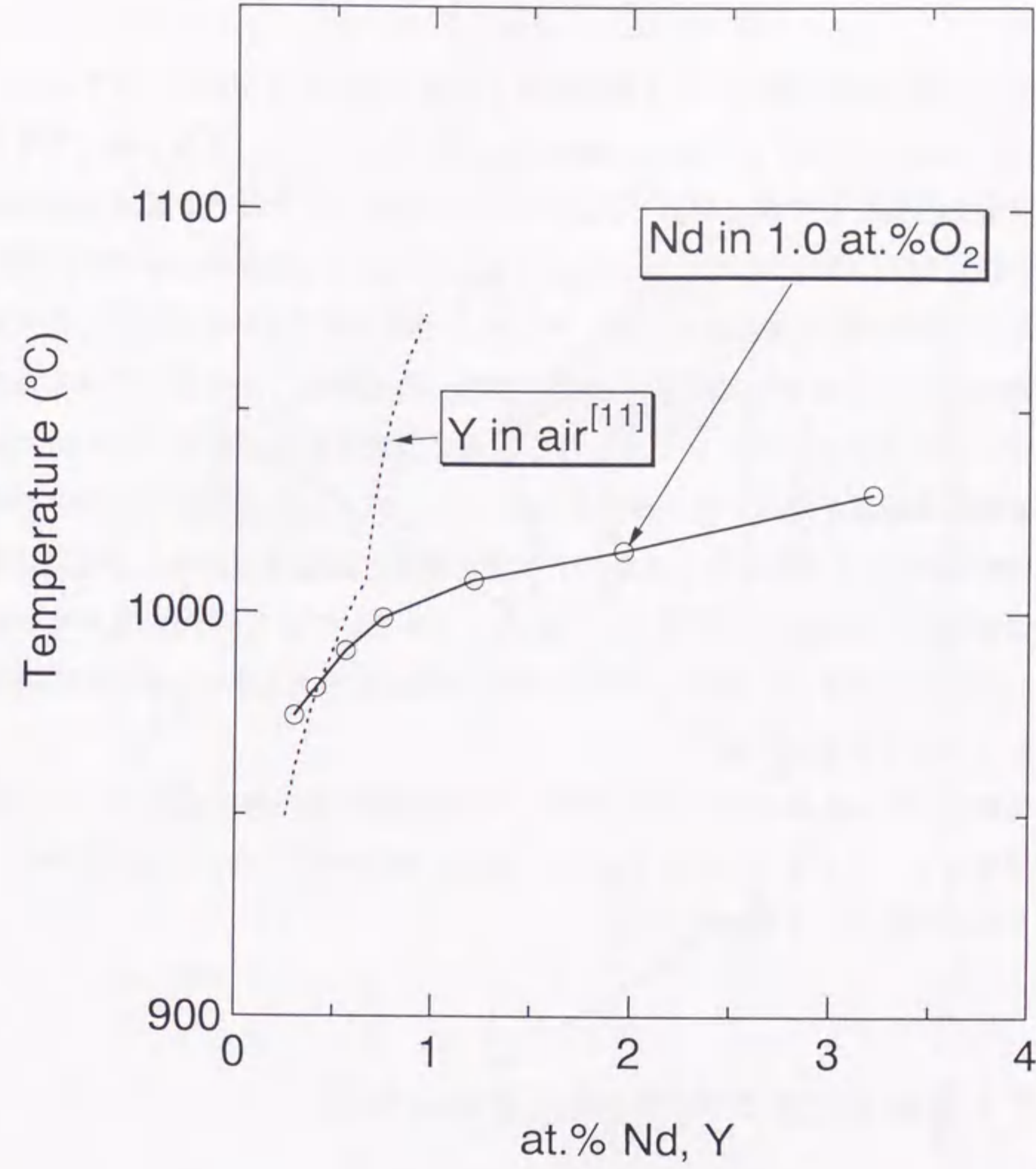


図2-4 Nd、 Y^{III} の $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 液相中の飽和溶解度。

より123単結晶の作製を行っている。

本研究においては、液相からNd123が初晶として析出する1000°CをLPE成膜温度とした。

2.1.3 固溶体について

Nd123には、Nd-Ba置換による固溶範囲が存在することを指摘してきた。このことが、Y123に比べてより優れた超伝導特性を持ちながら、置換を抑えた単結晶の作製を困難にしてきた要因である。Y123とNd123における等温状態図を模式的に図2-5に示す^[12]。Y123においては、図2-5(a)に示した太線ab上での液相組成からY123相(c)が晶出するが、Nd123においては、図2-5(b)に示した太線abの液相組成から晶出する固溶体組成は太線cdの範囲で、図中細線で示した等化学ポテンシャルタイラインで得られる組成に限定される。例えば、Nd123の化学量論組成結晶が晶出できる液相組成は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 固溶体 ($x \geq 0$) の場合、図中aの組成だけとなる。また、この固溶体範囲は酸素分圧および温度の関数で決まることが実験により明らかにされつつある。つまり、Y123よりも自由度が一つ多いことが、Nd123などの希土類系で置換を抑えた $x=0$ の高 T_c 相が得られなかった原因と考えられる。

酸化物超伝導体発見当初にY123の高 T_c 相が比較的容易に得られたが、これは、ある意味でストイキオメトリックなY123相が、再現性良く得られる材料であったことから幸運であったと思われる。

2.2 熔融法によるNd123超伝導体の作製

Y123超伝導体は、発見当初、固相焼結法により作製されていた。この試料は多結晶体であったため、結晶方位がそろっておらず、またポイド等の欠陥や結晶粒界等の弱結合を多く含んでいたため、その臨界電流密度は数百 A/cm^2 と低かった。このようなことから、高温酸化物超伝導体の臨界電流密度向上のための指針として、以下の項目が挙げられた。

- ①結晶方位をそろえる。
- ②結晶粒を成長させて粒界をなくす。
- ③有効なピン止め点を導入する。

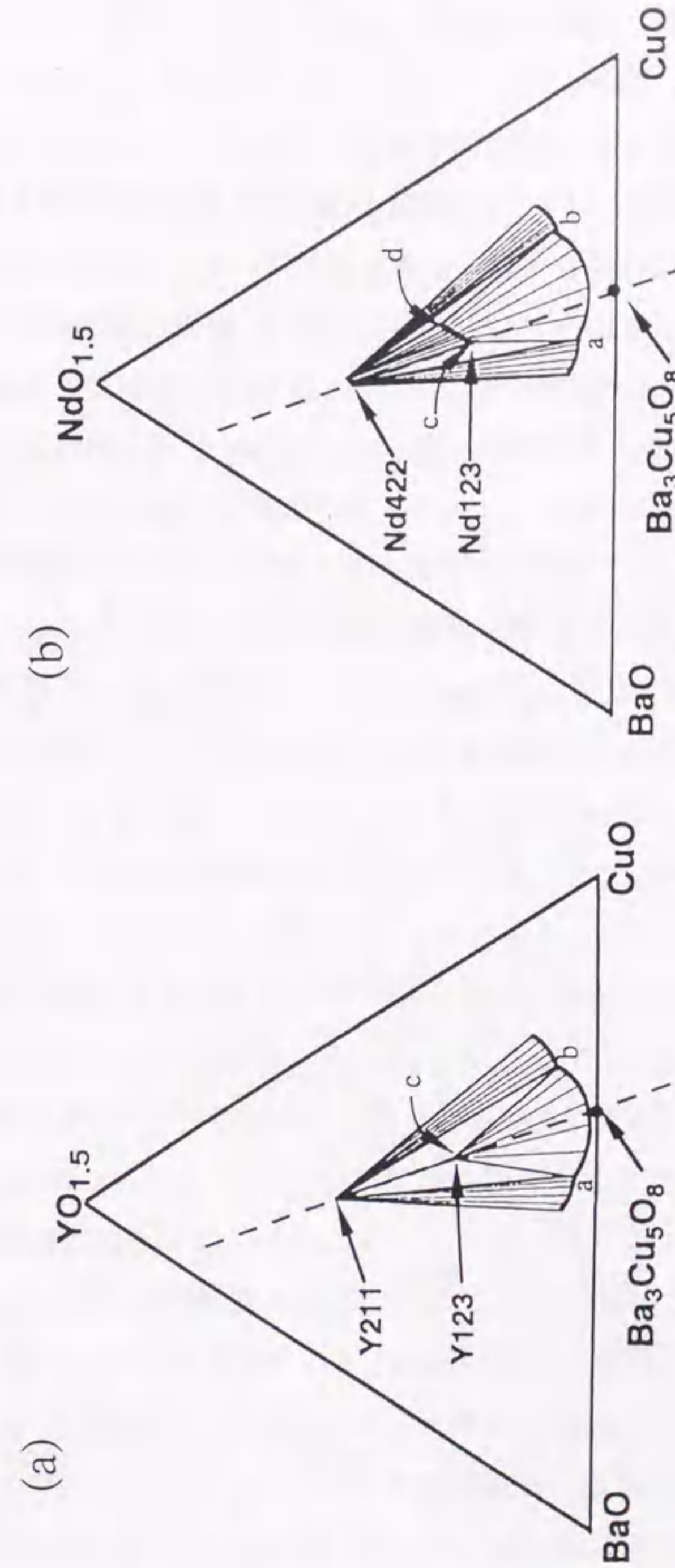


図2-5 (a) $\text{YO}_{1.5}$ -BaO-CuOおよび(b) $\text{Nd}_{1.5}$ -BaO-CuO擬三元系平衡状態図の包晶温度近傍における等温断面図の模式図^[12]。

溶融法は、これらの条件を満足する作製プロセスとして開発されたものである。

Jinらは、Y123の焼結体を融点以上に昇温して半溶融状態とし、温度勾配をつけた炉の中で徐冷することにより、粒界の少ない配向性に優れた試料を得た^[13]。この作製方法をMTG (Melt-Textured-Growth) 法と呼ぶ。この方法により J_c は1Tで約4000A/cm²となった。MTG法を改良して、ピン止め点として働くY211相の微細化を図った方法が、MMTG (Modified MTG) 法^[14]である。この方法は、半溶融状態で123相を211相と液相に分解させた後、直ちに融点直下まで急冷し、そこから徐冷することにより211相の液相中での粒成長を抑制した。さらに211相を微細化する手段として、高温側の包晶反応 ($Y_2O_3 + Liq. \rightarrow Y_2BaCuO_5$) を利用して211相の分散状態の制御を行ったQMG (Quench and Melt Growth) 法^[15]やMPMG (Melt-Powder-Melt-Growth) 法^[16]がある。作製プロセスの改良以外にも、微量のPtを添加して溶融、徐冷を行うことによりY211の粒成長を抑制し、123相内に211相が微細に分散した組織が得られている^[17]。これらプロセス技術の進歩により、123相内に粒径が1 μ mより小さい211相を均一に分散させて有効なピン止め点を導入することが可能となり、現在では1T、77Kで30000A/cm²の J_c を有するY123バルク超伝導体を得られるようになっている。

Nd123超伝導体についても、Y123と同様に溶融法が適用されたが、2.1.1で述べたようにNdイオンとBaイオンのイオン半径が比較的近いこと、NdとBaイオンの間で置換を生じて固溶体を形成し、Y123を超える T_c を有する超伝導体を得にくかった^[18]。しかし、Yooらは、1%以下の低酸素分圧下で溶融法を行うことにより、Nd-Ba間の置換が抑制された高 T_c のNd123バルク超伝導体の作製に成功した^[19]。この低酸素分圧下での溶融法はOCMG (Oxygen-Controlled Melt Growth) 法と呼ばれるようになった。このように作製されたNd123相内にもY123相内のY211相と同様に、常伝導相であるNd422相が分散する。Nd422相についてもY211相と同様なピン止め点としての効果が期待されたが、Y211で有効であったMPMGやPt添加による微細化の効果があまり顕著でなく^{[20]、[21]}、平均粒径が1 μ m以下となる微細分散組織はまだ得られていない。現時点でもっとも有効なNd422相の粒径制御は、あらかじめ仮焼したNd123相とNd422相の微粉末を出発原料に用いる我々が開発した方法^{[22]、[23]}である。また、Nd422相の代わり

に、あらかじめ仮焼したSm211相などの他のRE相を添加した溶融バルクも作製され、凝固組織やピン止め効果などの超伝導特性に及ぼす影響について調べられている^[24]。

2.3 Nd123超伝導体の超伝導特性

Y123のY元素を希土類元素 (RE) で置換したRE123の T_c は、図2-6に示すように、REのイオン半径が大きくなるに従い上昇する傾向にある^{[25]、[26]}。しかし、

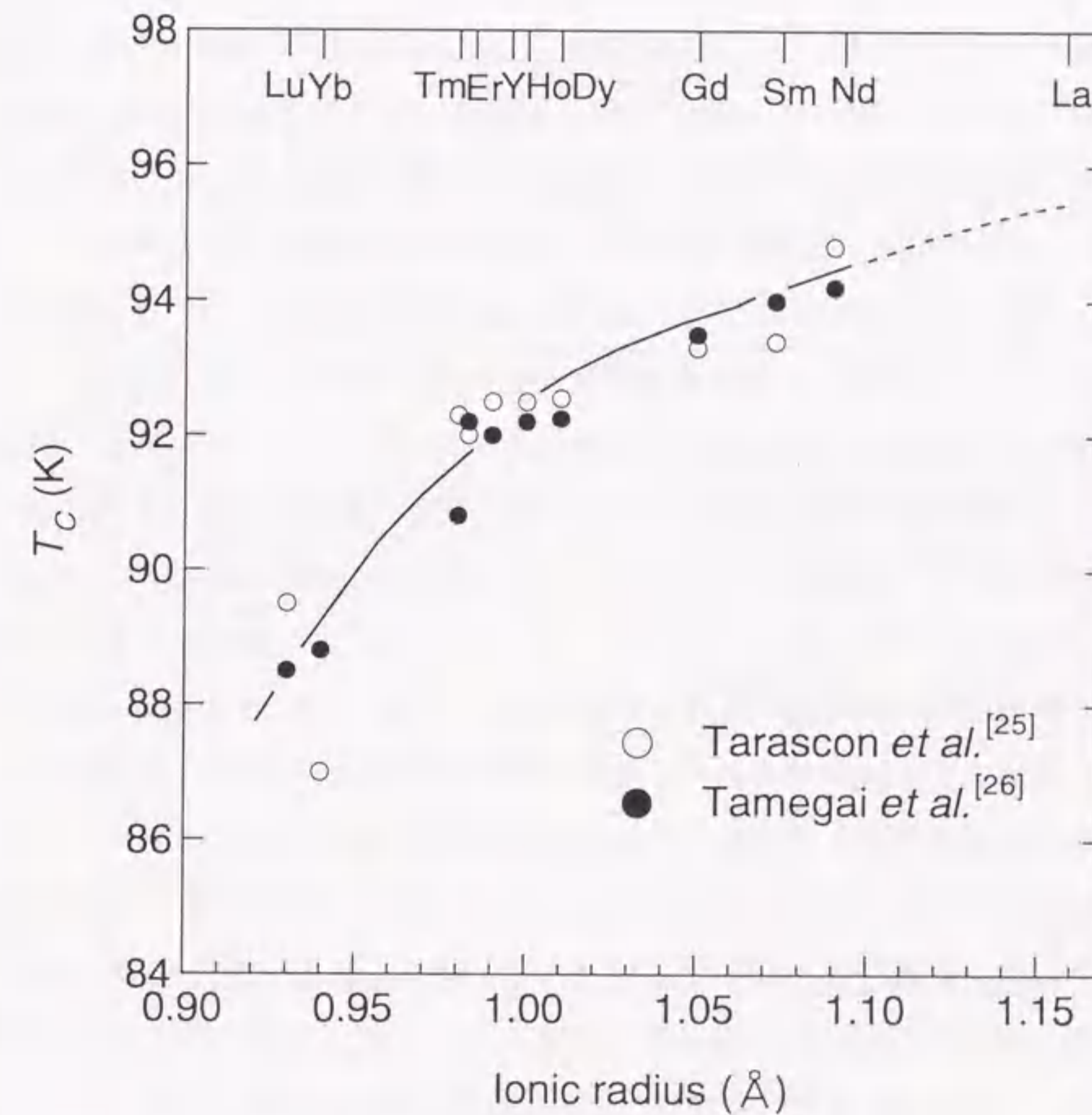


図2-6 RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_yのREイオン半径と T_c の関係^{[25]、[26]}。

REのイオン半径が大きくなるに従い、REイオンとBaイオンのイオン半径(1.49 Å)が近くなり、ストイキオメトリックな123相を作製することが困難となる。このような状況の中、Nd123超伝導体が注目を集めたのは、OCMG法で作製したバルク体の T_c が、Y123を上回る値を示したことによる^[24]。また、123超伝導相を形成できるREの内、Laを除くとNdは最もイオン半径が大きいので、高 T_c が期待できる。図2-7に、Arフロー中で溶融法により作製したNd123バルク超伝導体の磁化の温度依存性を示す^[24]。 T_c は94~95Kを示し、Y123の $T_c=92K$ を上回ることがわかる。液体窒素温度(77K)での応用を考えた場合、このわずかな数Kのマージンが非常に大きい。

さらに特異な現象として、 c 軸に平行に磁場を印加した場合、磁化曲線において磁化がある磁場でピークをとることである。これはY123で報告されているような酸素欠損によるもの^[27]ではないと考えられている。このピーク効果については、次節で述べる。図2-8に、図2-7と同じ試料の77Kにおける磁化の磁場依存性を示す^[24]。磁化はExtended Beanモデル^[28]により J_c に換算してある。また、比較のためY123バルク超伝導体のデータ^[29]も併せて示す。図から明らかなように、Nd123は高磁場領域においてY123を上回る臨界電流密度を持つことがわかる。さらに、1~1.5Tの磁場で、臨界電流密度がピークを持つこともわかる。

前節で述べたように、Nd123バルク超伝導体においては、Y123で用いられた溶融プロセスの改良やPt添加によるNd422常伝導相の微細化が成功していない。例えば、OCMG法で作製したNd123に分散したNd422の粒径は20 μm ^[30]と、Y211の1 μm 以下に比べると、はるかに大きい。しかし、あらかじめ仮焼したNd123とNd422を微粉化し、所定比に混合して溶融法を行うことにより、数 μm まで粒径を小さくすることが可能である^[23]。この試料とOCMG法で作製した試料^[30]の磁化の磁場依存性を比較した結果を、図2-9^[23]に示す。縦軸は、磁化がピークを示す1Tでの磁化の値で規格化してある。ここで、あらかじめ仮焼したNd123とNd422を混合した試料は、その比を3:2としてある。また、OCMG法で作製した試料は、仕込み組成がNd123の組成となっているが、包晶反応の不完全さから、成長したNd123結晶粒内には粗大なNd422相が取り残されている。

この図から、0.5T以下の磁化は、あらかじめ仮焼、微粉化したNd422を多量

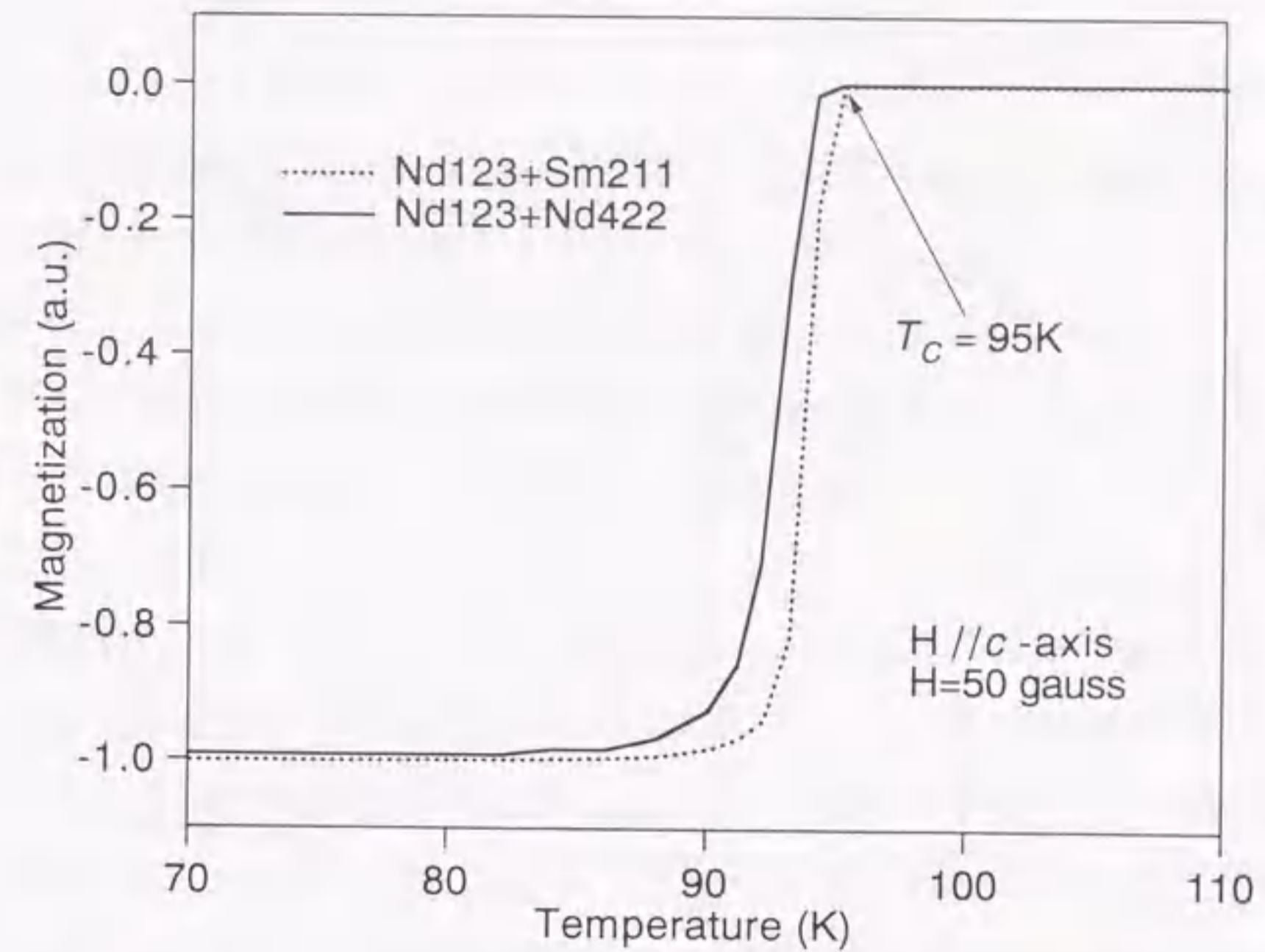


図2-7 Arフロー中で作製したNd123バルク超伝導体の磁化の温度依存性^[24]。どちらの試料もあらかじめ仮焼したNd123とNd422またはSm211をモル比で3:2に混合した後、溶融法で作製した。

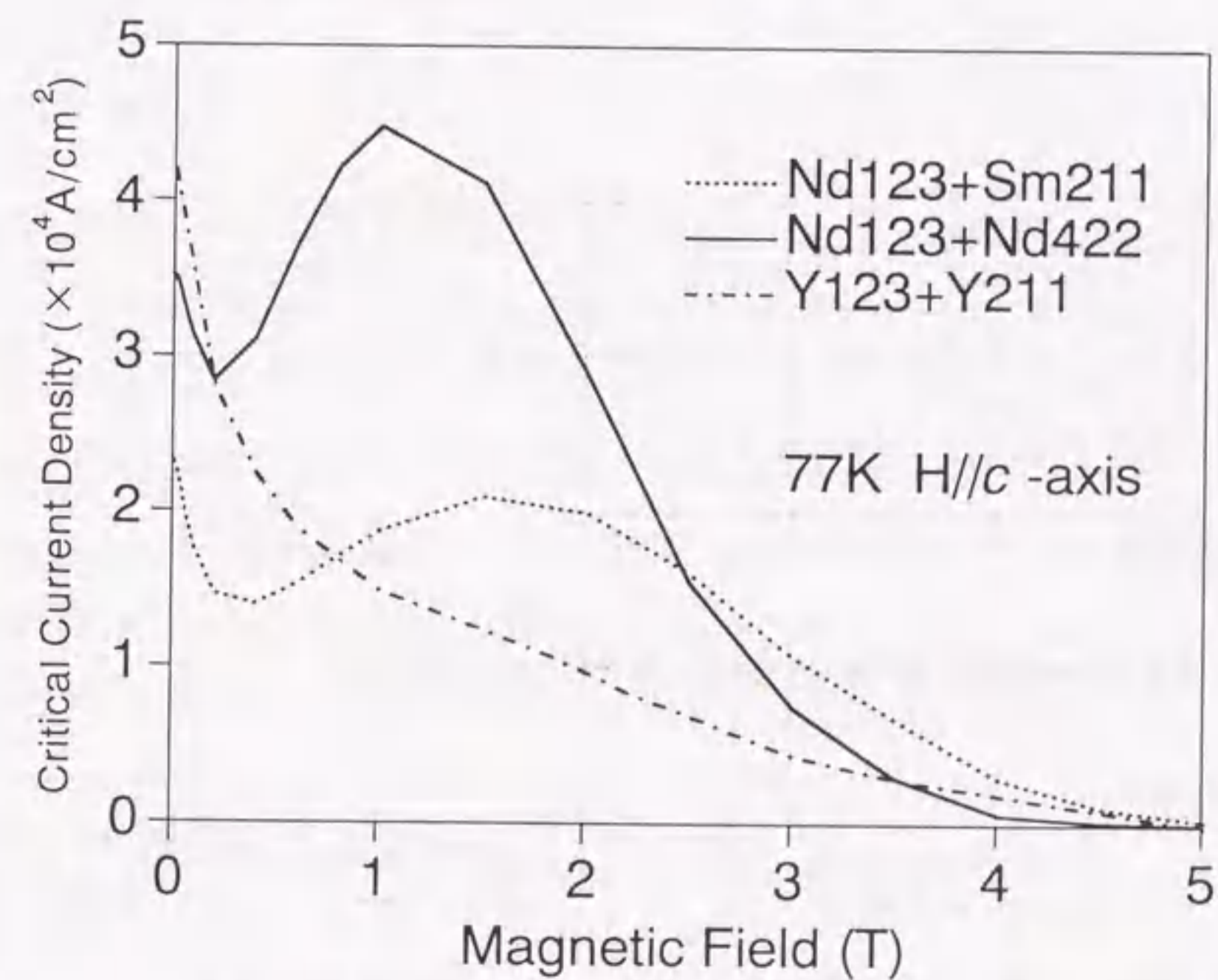


図2-8 Arフロー中で作製したNd123バルク超伝導体の J_c の磁場依存性^[24]。比較のため、Y123に30at.%のY211が含まれたバルクのデータ^[29]も示す。

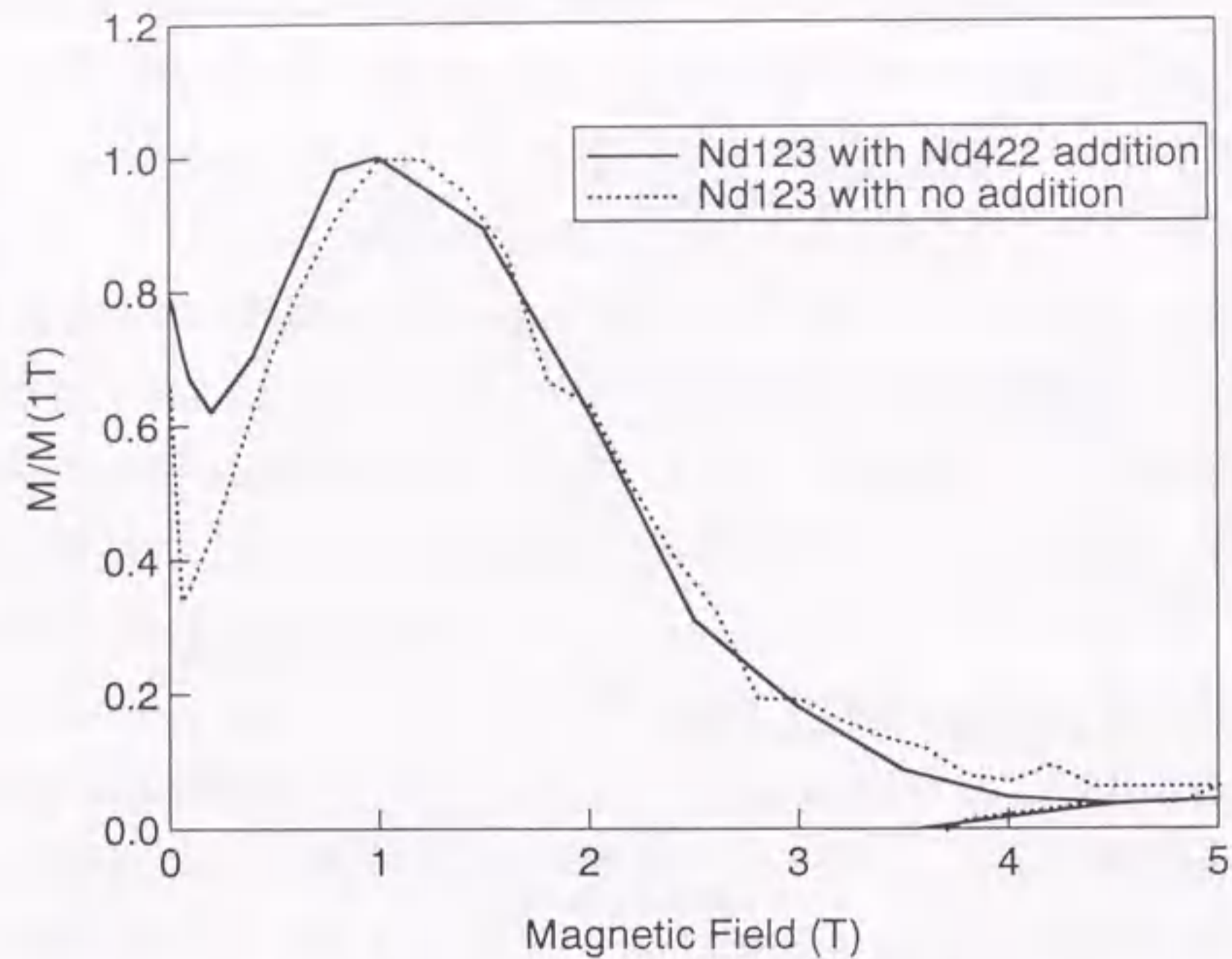


図2-9 あらかじめ仮焼、微粉化したNd422の添加の有無によるNd123の磁化の磁場依存性の比較^[21]。

に含んだ試料の方が高いことがわかる。このことは、Y123におけるY211と同様に、Nd422が低磁場領域においてピン止め点として作用し、低磁場でのピンニング力を強めることに寄与していることを示している。

このようにNd123は高い T_c を示すだけでなく、高磁場領域で高い J_c を示す。さらに、最近77Kで13Tを越える高い不可逆磁場 H_{irr} が報告されており^[21]、Y123に代わる超伝導材料として大変注目されている。

2.4 Nd123超伝導体におけるピン止め点

前節で述べたように、Nd123の磁化の磁場依存性は、ある磁場でピーク値を呈する。これをピーク効果と呼ぶ。ピーク効果の結果として、高磁場領域でY123より高い J_c が得られ、高 T_c とともに応用上優れた特性となっている。このピーク効果の原因について現在のところ明確になっていないが、以下の二つの

機構が有力な機構として提唱されている。

①低酸素雰囲気で作製したNd123においても、NdがBaをわずかに置換した固溶相が存在し、この T_c の低い固溶相が、高磁場領域で常伝導相に転移して磁場誘起型のピン止め点となる^{[19], [29], [30]}。

②Nd123は、500°C付近でスピノーダル分解による相分離を起こし、これにより生じた10nmオーダーの偏重構造と磁束線の間隔がマッチングする^{[22], [24]}。

どちらも機構の違いこそあるが、Nd-Ba間の置換に起因することには変わりはない。

Y123においては、Y211とY123の相界面やY123相内の双晶、転位、積層欠陥などがピン止め点として作用すると考えられている。特にY211とY123の相界面については、Y211の含有量や粒径など工業的な制御が可能のため研究が進んでおり、Y211の混合量の影響^[25]、 J_c がY211/Y123界面の有効表面積に比例すること^[26]、電子顕微鏡による観察で界面近傍に欠陥が存在すること^[27]などが報告されている。Y211の粒径が細かい程、同じ含有量でも界面の面積は増えることになり、ピン止め効果は大きくなることになる。Nd123においては、Y211に相当するNd422の1 μ m以下への微粒化が成功しておらず、大きなピン止め力を得ることができていない。Nd123溶融バルクにおいては、Nd422相の微細化が大きな課題である。

一方、上記のNd-Ba置換に起因するピン止め点は、Nd123相に内在するピン止め点であり、溶融バルクだけでなく、Nd422を含まないNd123単結晶や本研究の対象となるLPE厚膜においても存在する筈である。実際、TSFZ (Traveling-Solvent Floating-Zone) 法で作製したNd123単結晶において、ピーク効果が確認されている^[28]。また、磁石などへの応用を目指す溶融バルクと異なり、通電目的の線材応用の場合、より結晶配向度の高い単結晶が必要となる。したがって、Nd-Ba置換を制御してピン止め力を大きくすることが、応用上重要な課題となってくる。本研究においては、Nd123のLPE成長において、成長様式を変化させることによりNd-Ba置換を制御し、その超伝導特性を制御することができることを示す。

2.5 配向制御と結晶育成法

高温酸化物超伝導体の J_c 向上のためには結晶配向が不可欠である。キャリアとなるホールは二次元的に広がった CuO_2 面上を動くので、ホールの電気伝導は ab 面内で生じ、特に線材応用を考えた場合、 c 軸配向膜が必要となる。また酸化物超伝導体の場合、結晶粒界が弱結合となるため、 ab 面内の配向度の向上も必要である。

高温酸化物超伝導材料の線材化を意図した場合、その結晶育成法には以下の三つの方法が挙げられる。

- ①固相法：超伝導粉末を銀パイプに充填して、塑性加工を用いて線材化する方法で、機械的応力により ab 面を配向させる。
- ②液相法：超伝導材料を溶解し、溶液から種結晶や基板結晶などの基材に、基板結晶方位を受け継いだ単結晶膜を成長させる。
- ③気相法：超伝導薄膜を金属基板などに蒸着する方法で、薄膜成長時に ab 面を配向させる。

Bi系は、単に c 軸配向させるだけで結晶粒間の弱結合が大幅に改善でき、しかもその c 軸配向が圧延や熔融凝固によって比較的容易に達成できる。したがって、①の銀シース法と呼ばれる機械的加工法を用いて、超伝導コイルやケーブルが既に試作され、液体ヘリウム、液体窒素あるいは冷凍機といった冷却手段も含めて、具体的な応用を念頭に置いた線材開発が進められている。

Bi系が機械的加工法により配向させやすい理由として、その結晶形態が薄片状であることが挙げられるが、Y123に代表される123系は粒状結晶であることから^[40]、機械的加工法による結晶配向が期待できず、成膜時や熔融凝固時の結晶成長の配向性を利用する②や③の方法が考えられている。さらに123系の J_c 特性は、Bi系に比べて結晶粒間の隣接角度に大きく依存し、 ab 面内の配向性がより重要なパラメータとなっている。図2-10にY123の J_c と結晶粒間の隣接角度との関係を示す^[40]。縦軸は、粒内 J_c に対する粒界 J_c の比になっている。図から隣接角度が10度以上の場合、 J_c は1/10以下に低下することがわかる。

以上のことから、Y123の線材応用に対しては、従来薄膜の作製に用いられて

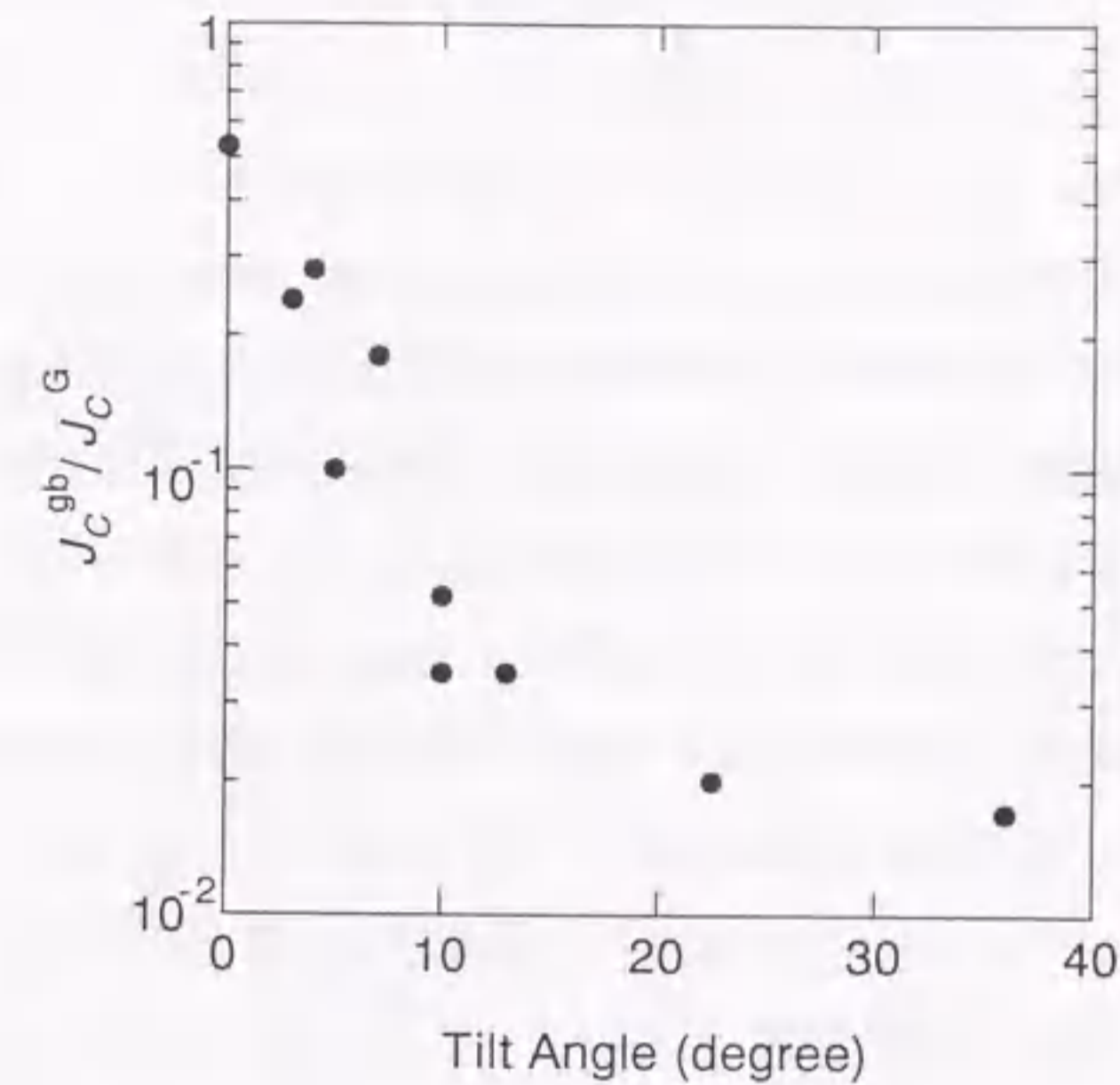


図2-10 5KでのY123双結晶の粒界 J_c の粒内 J_c に対する比率と配向角度のズレの関係^[40]。

きた③のレーザーアブレイション (LA) 法などの物理蒸着 (PVD) 法と化学蒸着 (CVD) 法が検討されてきた。どちらの方法も一般的に、基材として可撓性を有するハステロイテープを用い、Y123膜と基材との間にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を存在させている。これは、Y123と基材が蒸着時に相互拡散して超伝導体の組成が化学量論組成からずれるのを防止するのが目的である。また、YSZはイオンビームアシスト蒸着 (IBAD) 法を用いて、 c 軸だけでなく a 、 b 軸も配向させることが検討されており^[41]、その上に蒸着するY123膜をエピタキシャル成長させ、結晶配向させている。LA法で作製したY123膜の場合、短尺試料で $J_c = 5 \sim 8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (0T, 77K)^[42, 43]、1m長の試料でも 10^4 A/cm^2 以上の J_c が報告されている^[44]。また、 J_c - B 特性も77K、0.6Tで $J_c = 1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、8Tでも $J_c = 5.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ を保っており^[42]、Bi系銀シース線材に比べかなり高い J_c の磁場特性が報告されている。CVD法で作製したY123膜についても、50mm長で $1.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の J_c が報告されている^[45]。

しかし気相法の短所として、成膜速度が $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ 以下と遅いこと、また高い

J_c を保ったまま成膜可能な膜厚が数 μm 程度であることなどがあり、高成膜速度、高い臨界電流値 (I_c) が要求される線材化プロセスへの適用に対して多くの課題を残している。

液相法を123系に適用する場合、123系が分解溶融型化合物であることから、融液からの成長法は適用できず、溶液からの成長となる。溶液成長は図2-11に示すように様々な種類があるが^[46]、現在123系の単結晶育成には、ほとんど溶剤(フラックス)を用いたフラックス法が用いられている。フラックス法は徐冷法が最も一般的であるが、育成できる結晶のサイズは数mm角程度の小さなものに限られる。線材化応用には長尺化や、大きな領域に渡る結晶配向が必要なため、②に記したように、基材上へ結晶成長させる方法が必要となる。この方法を液相エピタキシー(LPE)法と呼び、123系の線材化などのエネルギー応用だけでなく、膜の表面平滑性や配向制御の必要なデバイス応用にも期待されている。

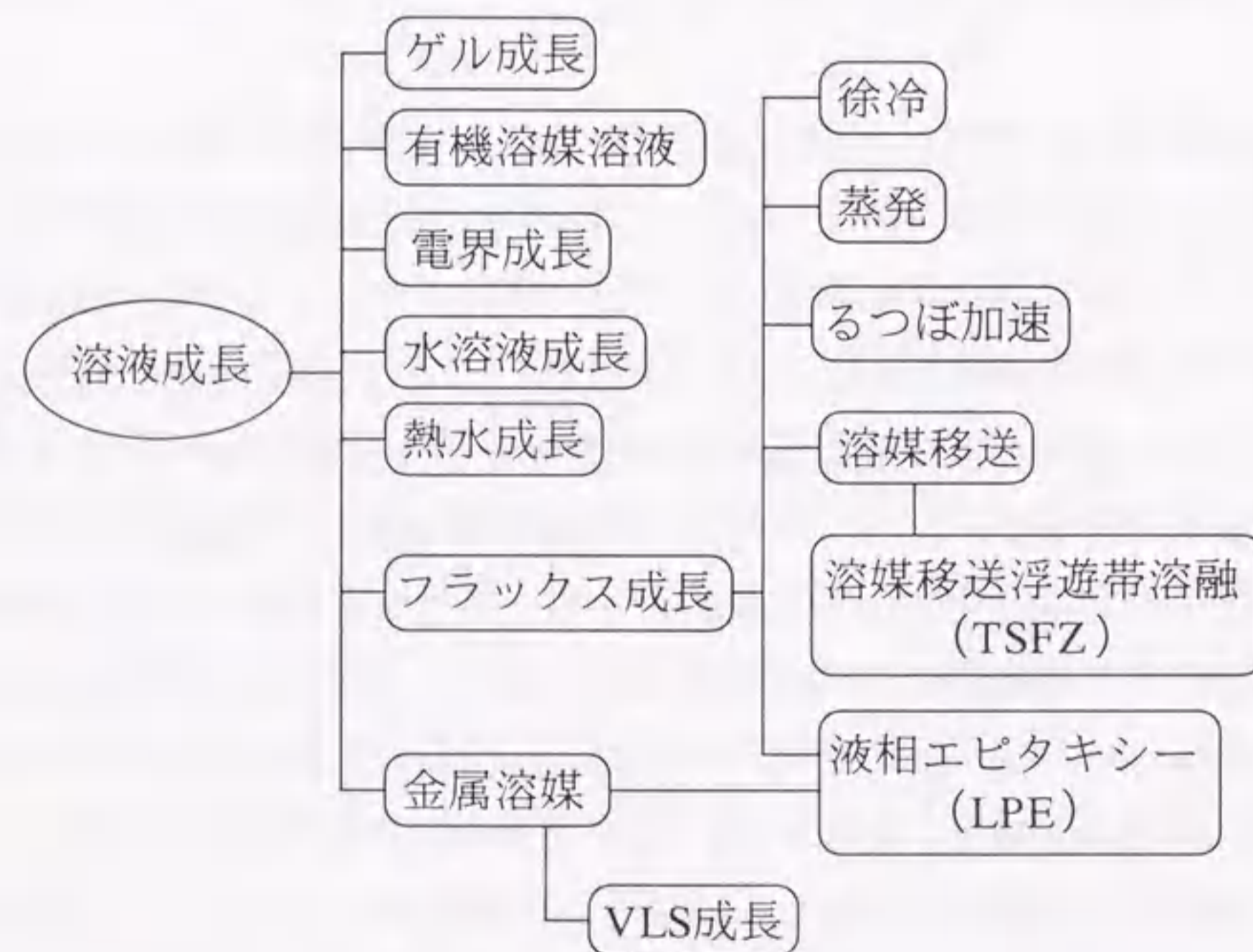


図2-11 溶液成長の様々な方法^[46]。

2.6 LPE法について

液相エピタキシー(Liquid Phase Epitaxy : LPE)法はこれまで、半導体レーザーや発光ダイオードなどのデバイスの主要な成膜技術として重要な役割を果たしてきた。LPE法の最大の特徴は、熱平衡に非常に近い状態で成膜できることであり、成長速度が大きく厚い結晶相が容易に得られること、凸部が選択的に溶解し、また凹部への埋め込み成長ができること、異種基板上への高品質結晶相の成長が可能である^[47]など、他の方法には無い特徴を持っている。本節では、LPE法の概要および高温酸化物超伝導体への応用について述べる。

2.6.1 原理と成長方法

LPE法は、低融点の溶媒の中に溶質を飽和溶解させておき、溶解度の温度依存性を利用して過飽和状態にした溶質を種結晶基板上に析出させて、基板と同一の結晶方位を持つ単結晶の成長相を得る方法である。この過飽和状態を実現する方法の違いによって、LPE法は冷却法と温度差法に大別される。

(1) 冷却法

冷却法は、Nelsonがシーソー炉を用いてGaAs膜の成長に成功したことに始まる^[48]。本方法は低融点溶媒に成長温度で溶質を飽和溶解させておき、この溶液を種結晶基板に接触させ、冷却することによりLPE成長を行うものである。冷却法は、成長系の冷却方法ならびに成長開始時の溶液と基板との接触のさせ方によって、(a)ランプクーリング法、(b)ステップクーリング法、(c)スーパークーリング法、(d)トランジェント法の四種類に分類できる^{[49]・[50]}。これらの冷却法の温度プログラムなどを図2-12に示す。ランプクーリング法は図2-12(a)に示すように、成長開始直前まで温度 T_H に保持して飽和に達した溶液を、時刻 t_1 でそれと等しい温度にある基板結晶と接触させ、温度 $T_1 = T_H$ から一定の冷却速度で温度 T_2 まで降温する間に結晶成長を行うものである。本方法では、成長初期の成長力すなわち成長に寄与する溶質元素の過飽和度が小さく、溶液が一度基板を溶解

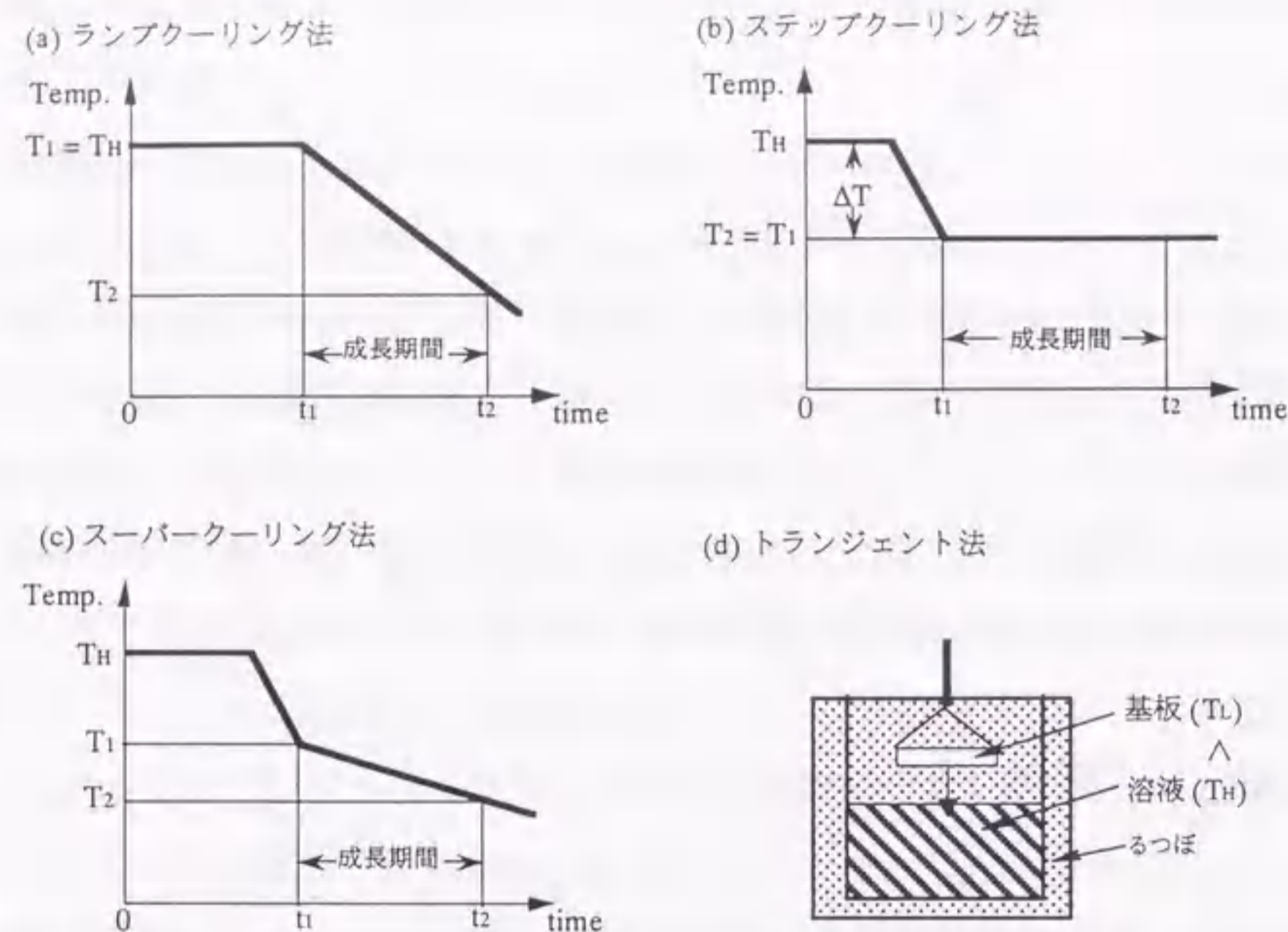


図2-12 各種冷却法の過飽和溶液の作製方法^{[49], [50]}.

する現象であるメルトバックが起こりやすい。この問題を解決したのが、図2-12(b)に示したステップクーリング法である。この方法は、飽和溶解温度 T_H の溶液を温度 T_1 まで ΔT だけ過冷却してから、時刻 t_1 において基板結晶を接触させ、温度を T_1 に一定に保ちながら、 t_1 から t_2 までの期間結晶成長を行うものである。図2-12(c)に示したスーパークーリング法は、飽和溶解温度が T_H の溶液を T_1 まで下げることにより、 ΔT だけの過冷却を実現した後基板と接触させ、その後一定速度で冷却を行って結晶成長させるものである。この方法は(a)と(b)を組み合わせたものと考えられることができる。トランジェント法は前述の三つの方法と異なり、図2-12(d)に示すように、溶液温度は一定に保ち、溶液温度より低い一定の温度差を有する基板を接触させることにより、基板と溶液との成長界面で局所的な過飽和を発生させ、結晶成長を行うものである。この方法の特徴は溶液温度が一定であるため、他の方法を用いる際に生じる溶液表面やるつぼ壁などの基板以外の箇所での結晶成長が起きないため、安定した状態の溶液を用いて成膜できる点にある。

LPE成長法を成長装置の機構に基づいて分類すると、ネルソン法^[48]、回転ポード法^[51]、ディッピング法^[52]、スライディングポード法^[53]、縦型摺動法^[54]、ワイプレス法^[55]などがある。図2-13にネルソン法、ディッピング法、スライディングポード法の模式図を示す^[56]。ネルソン法は、成長炉を傾けることにより、溶液を基板上に取り入れたり基板から取り除いたりする方法である。簡便な方法ではあるが、基板からの溶液の切れが悪く、多層構造の膜を成長できない難点がある。ディッピング法は、溶液中に基板を直接浸す方法であり、最も簡単で量産向きのためGaP発光ダイオードなどの生産に使われている。本研究においては、この方法を用いた。スライディングポード法はLPE法の主流で、多層構造成長用の多数の溶液を持ち、溶液を入れたポードをスライドして基板から溶液を取り除く。この方法を用いることにより、多層構造の膜を成長させることができると同時に、基板上の溶液をカーボンポードのエッジではじきながら押しよけるため、完全に溶液を基板上から取り除くことができ、精密な構造制御

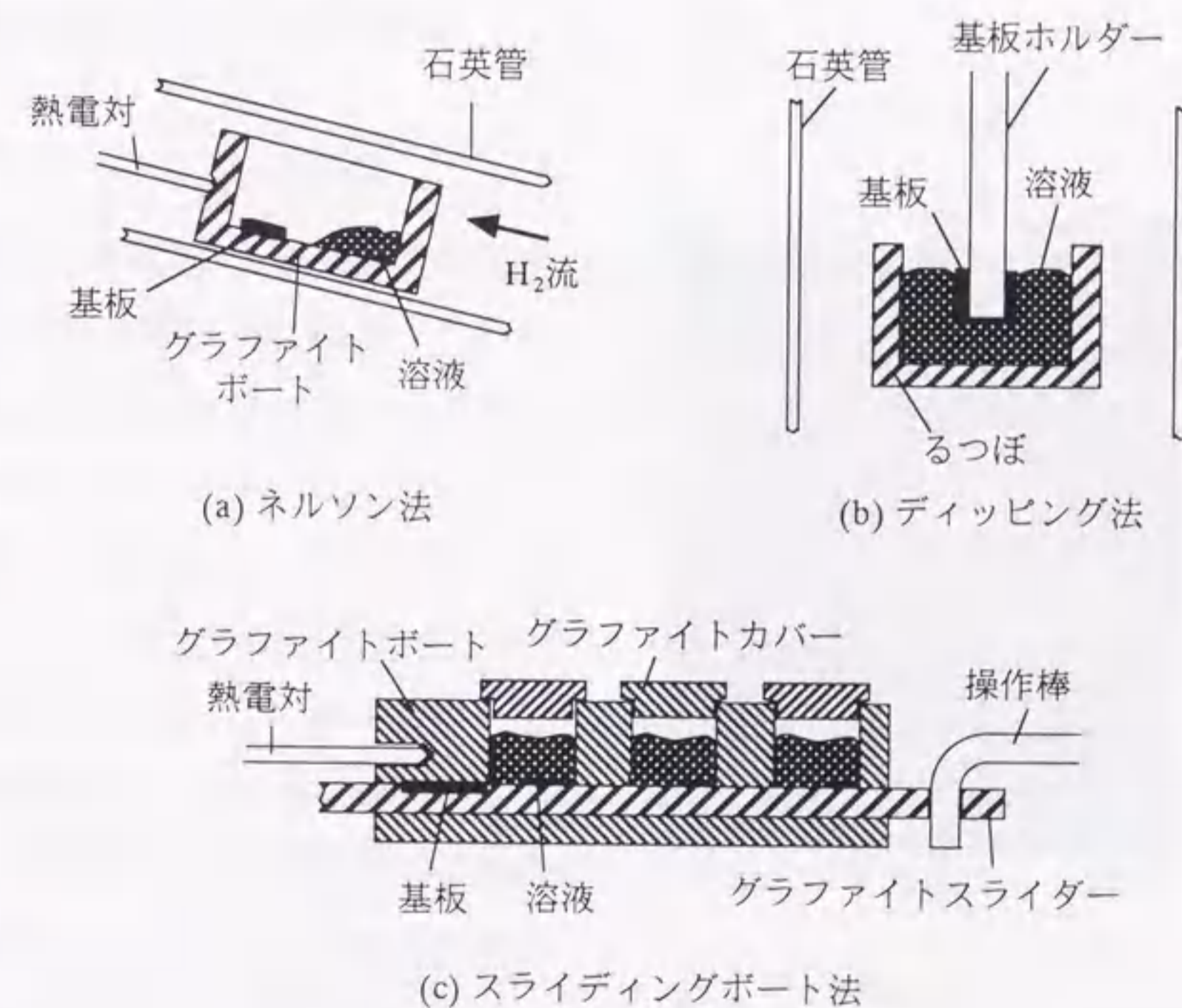


図2-13 各種のLPE成長法^[56].

が初めて可能となった。LPE法の発展はスライディングボート法の発明による
ところが大きく、半導体レーザーなどの発展に大きく寄与した。

(2) 温度差法

温度差法は、TrumboreらがGeおよびSiへの不純物の固溶度ならびに偏析係数
を測定するために用いたのに始まる^[57]。西澤らは、低温成長できることと均一組
成が得られることに着目してデバイス制作に応用した。その後、蒸気圧制御を
併用することによって、III-V族化合物半導体の成長法として発展をみた^{[58]、[59]}。

温度差法の原理を図2-14に示す^[60]。原料となる溶質を溶媒に飽和溶解させた溶
液を作製する。図に示すように溶液部に温度勾配をつけ、高温側に原料結晶、
低温側に種結晶を配置する。高温側に置かれた原料結晶から溶解した溶質が熱
拡散および密度拡散により、低温部に置かれた種結晶へ輸送され、そこで過飽
和になる。そして、過飽和分が種結晶基板上に析出し、結晶として成長する。

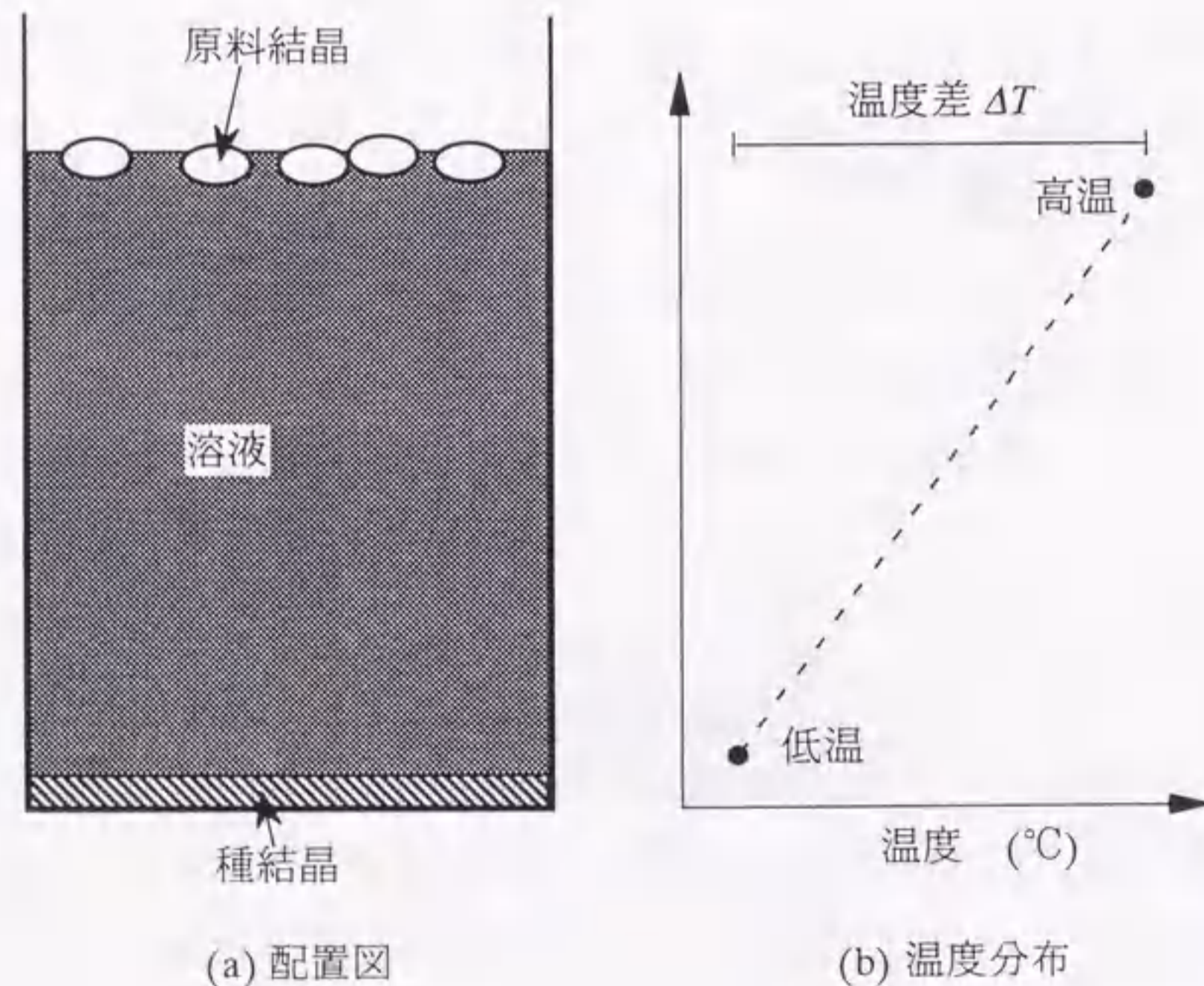


図2-14 温度差法の原理^[60]。

温度差法の特徴は以下の二つである。

- ①定常状態での成長なので、偏析係数の温度依存性の問題がなく、均一組成の成長層が得られる。
- ②成長温度を低くできるため、るつぼや雰囲気ガスからの不純物による汚染が減少でき、また蒸気圧の高い成分を含む結晶の場合には化学量論組成からのずれを少なくできる。

この方法の温度の高低を上下逆にし、溶質供給のための原料結晶を下部に、種結晶を上部に配置して引き上げることにより、大型の単結晶を作製できるようにした方法を溶質供給チヨクラスキー法^[61]と呼ぶ。当初この方法において、原料結晶と種結晶との間に生じる温度差のため、溶質の供給量が過剰になりやすく、安定した成長が得られなかった。この問題点を解決するために、小孔をもつ隔壁を原料結晶側と種結晶側との溶液を二分するように設け、その小孔によって種結晶が置かれた結晶成長部への溶質の供給量を調節する方法が採られている^[62]。溶質供給チヨクラスキー法は、次節で述べる高温酸化物超伝導体の単結晶作製に応用されている。

(3) その他の方法

半導体デバイスの研究開発が活発化し新機能の追及が盛んになるにつれて、より均質なバルク単結晶が求められる。そのため従来のLPE法を改良した新しい方法が開発されている。この中で溶質成分の供給を電氣的に制御するエレクトロエピタキシー (Liquid Phase Electro-Epitaxy : LPEE) ^[63]およびソース電流制御法^[64]を紹介する。

LPEEは、成長系全体を等温に保持し、種結晶基板と成長用溶液との界面に電流を通じたときのペルチェ冷却と電気泳動を利用して結晶成長を行う。物質輸送の機構は、固-液界面におけるペルチェ冷却と溶液中における物質の電気泳動に基づいている。この二つの効果の内、成長は主に電気泳動に支配され、ペルチェ冷却は成長初期の成長速度のみに寄与する^[65]。この方法を用いて作製したGaAsが組成の均一性、結晶構造の完全性、ならびに純度において融液から引き上げた結晶よりも優れていることが報告されている^{[66]、[69]}。

ソース電流制御法は、原料結晶と溶液の間に電流を通じて、ペルチェ効果による加熱とジュール熱とによって、原料結晶の溶解を促進させ、結晶成長によって溶液中で枯渇する溶質成分を補給する方法である。この方法をGaInAsに適用し、均一組成のバルク単結晶の引き上げに成功している^[70]。

2.6.2 高温酸化物超伝導体への応用

LPE法の高温酸化物超伝導体への応用については、表2-1 に示すように多数報告されている^{[71]-[82]}。しかし、表面モフォロジーや結晶性についての報告がほとんどであり、超伝導特性については T_c が測定されている程度で応用への可能性については示されていないのが現状である。その中で、KitamuraらはY123にLPE法を適用し、MgO(100)基板とY123の格子ミスフィットを利用して膜中に積層欠陥を導入することにより^[82]、高 J_c および数10Aの高 J_c ^[83]を得ている。従来の化合物半導体のLPE成長が、欠陥の少ない結晶性に優れた単結晶の作製を目的としていたのに対し、超伝導体への応用についてはピン止め点として有効な欠陥や常伝導相の導入が必要な技術となる。

最後に、Y123の単結晶作製のために開発されたSRL-CP (Solute Rich Liquid-Crystal Pulling) 法^{[84], [85]}について述べる。この方法は前節で述べた溶質供給チョクラルスキー法を応用したもので、図2-15に示すように、るつぼ底部にY211を配置し、その上にフラックスとなるBa-Cu-Oの化合物を乗せ、一定温度勾配下において加熱する。この際、るつぼ底部はY123の包晶温度以上の T_b に、溶液表面はY123の包晶温度以下の T_s に設定する。こうすることにより、温度 T_b のるつぼ底部においてY211が溶解し、種結晶の回転と溶液の温度勾配によって生じる溶液の対流により、Y溶質が溶液表面に供給される。この時、溶液表面温度は包晶温度以下であるため、Y123相が晶出する。溶液の温度勾配と基板の回転数を一定に保っているため、溶液の対流が定常的となり結晶成長に必要なYが定常的に供給される。この方法を用いて、Y123だけでなく他のRE123 (RE=Pr^[86], Sm^[87], Nd^[88]) においても良好な結晶性を有する単結晶が作製されている。

表2-1 LPE法による高温酸化物超伝導体作製の応用例^{[71]-[82]}

HTSC	Solvent	Substrate	Cooling and growth rate	T_c (K)	Surface	Reference
Y123	KCl	LaGaO ₃ (001)	0.5°C/min	78	Smooth, shiny	Belt <i>et al.</i> [71]
Y123			0.5µm/min			
Bi2212	KCl+PbO	LaGaO ₃ (100)	Gradient transport	75	Mirror-like	Balestrino <i>et al.</i> [72],[73]
		SrTiO ₃ (100)	0.6Å/s	75	Mirror-like	
		LaGaO ₃ (100)		75	Smooth continuous	
Bi2212	2212 in KCl 1:4	NdGaO ₃ (001)	3-6°C/h	40	Lamellar grains oriented parallel to each other	Narayanan <i>et al.</i> [74]
Bi2212	2212 in KCl 1:7	MgO(100)	1µm/min	< 50	Flat grains, size 10-50µm	Takeya and Takeji[75]
Bi2212	Bi ₂ Ca ₃ Sr ₃ Cu ₄ O _y	MgO(100)	0.5-2°C/min	81	Flat terrace-like	Liu <i>et al.</i> [76],[77]
Tl1223/1324	Tl ₄ Ba ₄ Ca ₃ Cu ₆ O _y	MgO(100)	0.3-1°C/min	111	Flat terrace-like	
			4µm/min			
Y123	BaO-CuO	Sapphire(1102)	15°C/h	85	Large single-crystalline films	Yue <i>et al.</i> [78]
Bi2212	Bi ₂ O ₃ -CuO	Sapphire(1102)	19°C/h	80	Fairly flat, layered structure	Shin and Ozaki[79]
Bi2212	2212 in KCl 1:7	MgO(100)	NM	82	Large polygonal grains, needle-like crystals	Peng <i>et al.</i> [80]
Y123	Ba ₃ Cu ₇ O ₁₀	MgO(100)	NM	61	Single-crystalline epitaxial, facet with growth steps and cracks	Klemenz <i>et al.</i> [81]
Y123	Ba ₃ Cu ₇ O ₁₀	Sapphire	NM	61		
Y123	BaCuO ₂ -CuO	LaGaO ₃ (001)	0.16-0.33°C/h	nm		
Nd123	BaCuO ₂ -CuO	LaGaO ₃ (001)	30-50Å/s	nm		
Y123	Ba ₃ Cu ₅ O ₈	MgO(100)	2µm/min	89	epitaxial, Single-crystalline with growth steps	Kitamura <i>et al.</i> [82]

NM = not mentioned, nm = not measured

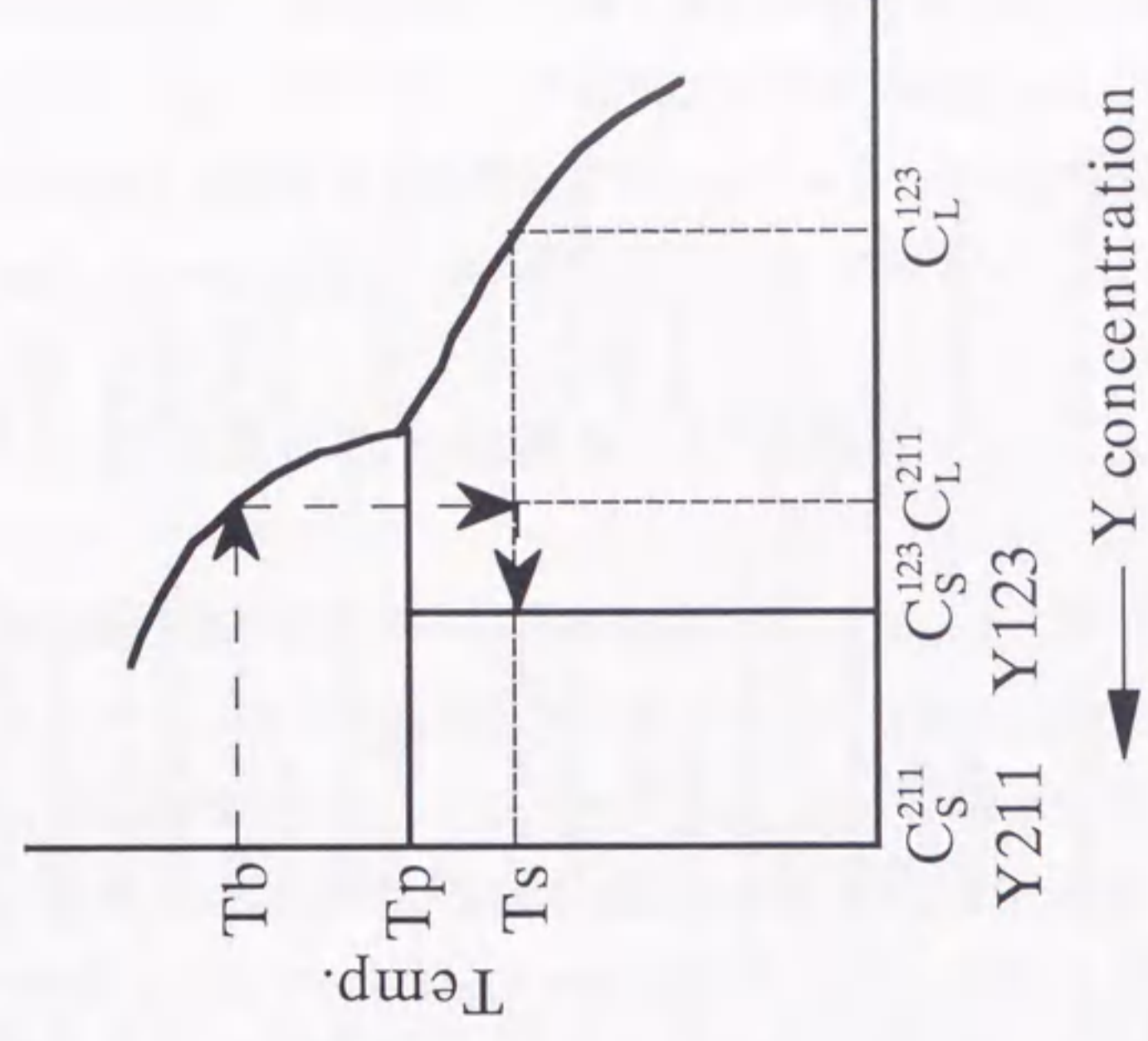
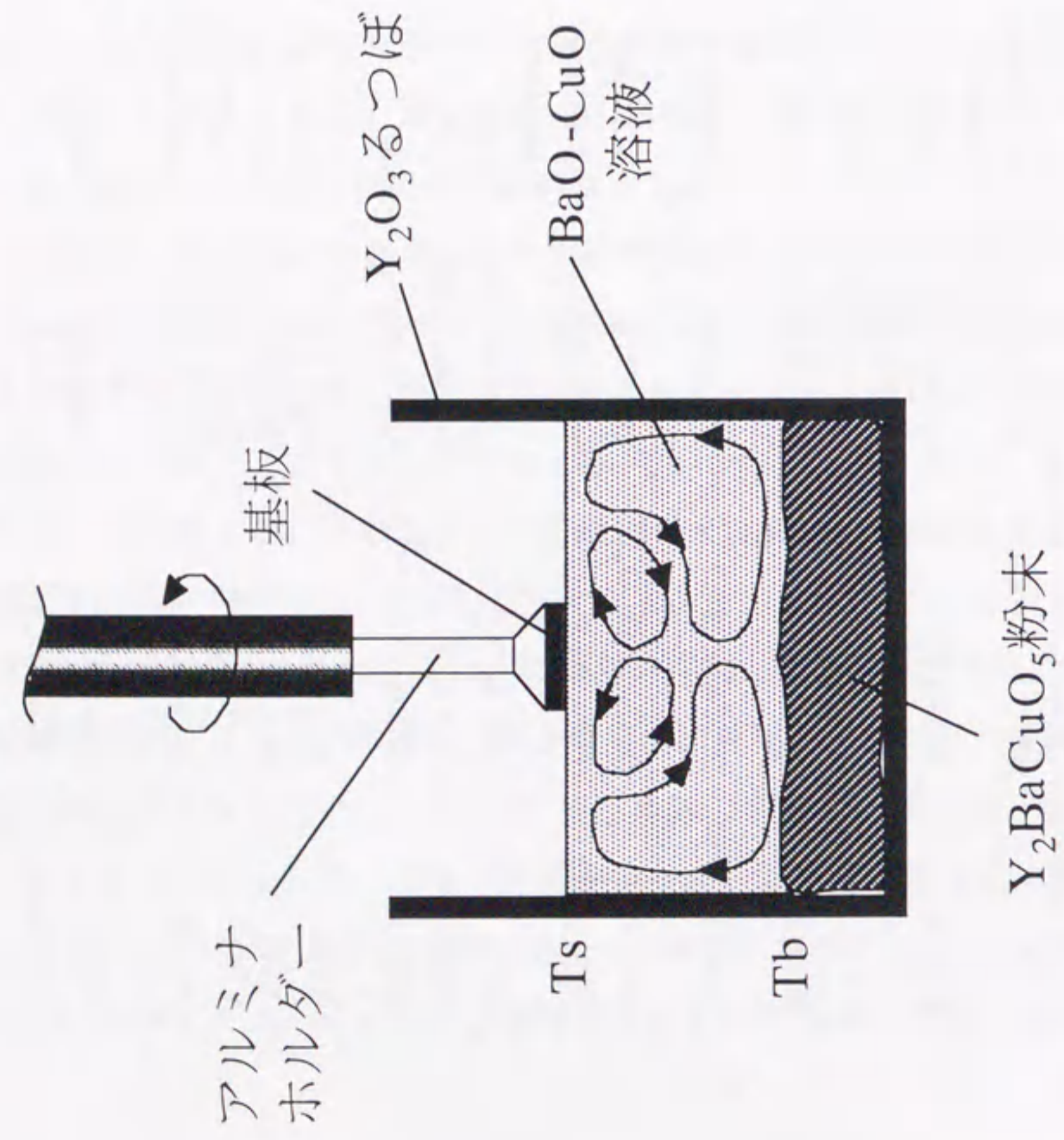


図2-15 SRL-CP法のるつぼ内模式図と溶質供給概念図^{[84], [85]}.

以上のように、LPE法により、ピン止め点の導入を念頭に置いた高温酸化物超伝導体の厚膜育成に関する研究は、ほとんどなされていない。そこで本研究では、LPE法により、優れた超伝導特性を有するNd123超伝導厚膜の作製を目標とし、その要素技術となる成長様式と超伝導特性に関する基礎研究を行った。

参考文献

- [1] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama, Y. Uchida and N. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1193.
- [2] F. Izumi, H. Asano and T. Ishigaki : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L617.
- [3] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, T. Kitazawa and K. Fueki : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1228.
- [4] Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, K. Koga and K. Terakuma : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L796.
- [5] F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1616.
- [6] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh and K. Masuda : Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L607.
- [7] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L57.
- [8] B. J. Lee and D. N. Lee : J. Am. Ceram. Soc., **73** (1991) 78.
- [9] 飯田和昌, 滝沢武男, 高橋幹雄, 伍島伸五, 劉相任, 坂井直道, 村上雅人 : 1996年 春季 第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 p.175.
- [10] M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano : *Advances in Superconductivity III*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1991) p.733.
- [11] Ch. Krauns, M. Tagami, M. Sumida, Y. Yamada and Y. Shiohara : *Advances in Superconductivity VI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1994) p.767.
- [12] 塩原融 : ISTEJジャーナル Vol. 9, **No. 4** (1996) 40.
- [13] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith : Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 2074.
- [14] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun : Appl. Phys. Lett., **54** (1989) 2352.
- [15] M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto : Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 1189.
- [16] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka : *Advances in Superconductivity II*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1990) p.285.
- [17] N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Physica C, **177** (1991) 101.
- [18] K. Sawano, M. Morita, K. Kimura, K. Doi and K. Miyamoto : *High Temperature Superconducting Compounds II*, (1990) p.61.
- [19] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami : Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 633.
- [20] S. I. Yoo, M. Murakami and N. Sakai : *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) p.341.
- [21] T. Saitoh, K. Kamata, K. Segawa, N. Sakai, S. I. Yoo and M. Murakami : *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) p.713.
- [22] 高木淳, 山崎剛生, 山田裕, 水谷宇一郎, 柳陽介, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 岡徹雄 : 1995年 春季 第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 p.121.
- [23] A. Takagi, T. Yamazaki, T. Oka, Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, Y. Yamada and U. Mizutani : Physica C, **250** (1995) 222.
- [24] A. Takagi, T. Yamazaki, S. Ikeda, Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, Y. Yamada and U. Mizutani : *Advances in Superconductivity VIII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) p.703.
- [25] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Vogel : Phys. Rev., **B36** (1987) 226.
- [26] T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro and Y. Iye : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L1304.
- [27] M. Daeumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larbalestier : Nature **346** (1990) 332.
- [28] E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak : Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 283.
- [29] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L715.
- [30] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L1000.
- [31] T. Wolf, H. Küpfer and H. Wühl : *Proc. 8th Int. Workshop on Critical Currents in Superconductors, Kitakyusyu, 1996* (World Scientific, Singapore, 1996) p.411.
- [32] M. Nakamura, T. Hirayama, Y. Yamada, Y. Ikuhara and Y. Shiohara : Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 3882.
- [33] M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara and S. Tanaka : Physica C, **259** (1996) 259.
- [34] T. Hirayama, Y. Ikuhara, M. Nakamura, Y. Yamada, Y. Shiohara and S. Tanaka : J. Mater. Res., **12** (1997) 293.
- [35] T. Oka, Y. Itoh, Y. Yanagi, H. Tanaka, S. Takashima, Y. Yamada and U. Mizutani : Physica C, **200** (1992) 55.

- [36] M. Murakami : Supercond. Sci. Technol., **5** (1992) 185.
- [37] W. Ruikun, R. Hongtao, X. Ling, H. Qing, W. Chaoqun and Y. Dingan : Supercond. Sci. Technol., **3** (1990) 344.
- [38] T. Egi, J. G. Wen, K. Kuroda, H. Unoki and N. Koshizuka : Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 2406.
- [39] M. Okada, K. Tanaka and T. Kamo : Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 2634.
- [40] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues : Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 219.
- [41] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno : Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 769.
- [42] Y. Iijima, K. Onabe, N. Futaki, N. Tanabe, N. Sadakata, O. Kohno and Y. Ikeno : J. Appl. Phys., **74** (1993) 1905.
- [43] X. D. Wu, S. R. Foltyn, P. Arendt, J. Townsend, C. Adams, I. H. Campbell, P. Tiwari, Y. Coulter and D. E. Peterson : Appl. Phys. Lett., **65** (1994) 1961.
- [44] K. Fujino, N. Yoshida, N. Hayashi, S. Okada, T. Hara and H. Ishii : *Advances in Superconductivity VI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1994) p.763.
- [45] K. Onabe, S. Nagaya, N. Hirano, T. Yamaguchi, Y. Iijima, N. Sadakata, T. Saito and O. Kohno : *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) p.601.
- [46] 福山秀敏, 石川征靖, 武居文彦 : セミナー高温超伝導, (丸善株式会社, 1988) p.111.
- [47] T. Nishinaga, T. Nakano and S. Thang : Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L964.
- [48] H. Nelson : RCA Rev., **24** (1963) 603.
- [49] J. J. Hsieh : J. Cryst. Growth, **27** (1974) 49.
- [50] R. Deitch : J. Cryst. Growth, **7** (1970) 69.
- [51] J. Vilms and J. P. Garrett : Solid State Electron., **15** (1972) 443.
- [52] H. Rupprecht, J. M. Woodall and G. D. Pettit : Appl. Phys. Lett., **9** (1967) 221.
- [53] M. B. Panish and S. Sumski : J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969) 129.
- [54] G. H. B. Thompson and P. A. Kirkby : J. Cryst. Growth, **27** (1974) 70.
- [55] 堀越佳治 : 応用物理, **46** (1977) 934.
- [56] 赤崎勇 : アドバンストエレクトロニクスシリーズ I-1 III-V族化合物半導体, (培風館, 1994) p.28.
- [57] E. A. Trumbore : J. Phys. Chem. Solids, **9** (1959) 60.
- [58] J. Nishizawa, K. Suto and T. Teshima : J. Appl. Phys., **48** (1977) 3484.

- [59] Y. Okuno, K. Suto and J. Nishizawa : Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1972) 757.
- [60] 監修 権田俊一 : 薄膜作製応用ハンドブック, (エヌ・ディー・エス, 1995) p.454.
- [61] 助川徳三, 田中昭 : 静岡大学電子工学研究所研究報告, **19** (1985) 55.
- [62] A. Watanabe, A. Tanaka and T. Sukegawa : J. Cryst. Growth, **128** (1993) 462.
- [63] K. Kumagawa, A. F. Witt, M. Lichtensteiger and H. C. Gatos : J. Electrochem. Soc., **120** (1973) 583.
- [64] K. Nakajima and S. Yamazaki : J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 904.
- [65] L. Jastrzebski, J. Lagowski, H. C. Gatos and A. F. Witt : J. Appl. Phys., **49** (1978) 5909.
- [66] J. J. Daniel and A. J. Hebling : J. Appl. Phys., **52** (1981) 4325.
- [67] C. F. Boucher, Jr., O. Ueda, T. Bryskiewicz, J. Lagowski and H. C. Gatos : J. Appl. Phys., **61** (1987) 359.
- [68] T. Bryskiewicz, M. Bugajski, J. Lagowski and H. C. Gatos : J. Cryst. Growth, **85** (1987) 136.
- [69] T. Bryskiewicz, C. F. Boucher, Jr., J. Lagowski and H. C. Gatos : J. Cryst. Growth, **82** (1987) 279.
- [70] K. Nakajima, T. Kusunoki and C. Takenaka : J. Cryst. Growth, **113** (1991) 485.
- [71] R. F. Belt, J. Ings and G. Diercks : Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 1805.
- [72] G. Barlestrino, V. Foglietti, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti and P. Paroli : IEEE Trans. Magnetics, **MAG-27** (1991) 1589.
- [73] G. Barlestrino, V. Foglietti, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, P. Paroli and G. Luce : Solid State Commun., **76** (1990) 503.
- [74] S. Narayanan, K. K. Raina, R. K. Pandey and C. D. Brandle : Mater. Lett., **11** (1991) 212.
- [75] H. Takeya and H. Takei : Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) L229.
- [76] R. S. Liu, Y. T. Huang, P. T. Wu and J. J. Chu : Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L1470.
- [77] R. S. Liu, Y. T. Huang, J. M. Liang and P. T. Wu : Physica C, **156** (1988) 785.
- [78] A. S. Yue, W. S. Liao and H. J. Choi : preprint 16.1.1992.
- [79] J. S. Shin and H. Ozaki : Physica C, **173** (1991) 93.
- [80] L. H. Perng, T. S. Chin, K. C. Chen and C. H. Lin : Supercond. Sci. Technol. **3** (1990) 233.
- [81] C. Klemenz and H. J. Scheel : J. Cryst. Growth, **129** (1993) 421.

- [82] T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Sugawara, Y. Ikuhara, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Physica C, 256 (1996) 64.
- [83] M. Yoshida, T. Nakamoto, T. Kitamura, O. B. Hyun, I. Hirabayashi, S. Tanaka, A. Tsuzuki, Y. Sugawara and Y. Ikuhara : Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 1714.
- [84] Y. Yamada, M. Tagami, M. Nakamura, Y. Shiohara and S. Tanaka : *Advances in Superconductivity V*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1993) p.561.
- [85] Y. Yamada and Y. Shiohara : Physica C, 217 (1993) 182.
- [86] M. Tagami, M. Sumida, Ch. Krauns, Y. Yamada, T. Umeda and Y. Shiohara : Physica C, 235-240 (1994) 361.
- [87] Ch. Krauns, M. Tagami, M. Nakamura, Y. Yamada and Y. Shiohara : *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) p.641.
- [88] M. Nakamura, H. Kutami and Y. Shiohara : Physica C, 260 (1996) 297.

第 3 章

実験方法および測定原理

3.1 試料作製法

3.1.1 種膜の作製法

次章で詳述するが、酸化物超伝導体の単結晶を、LPE法により基板上にエピタキシャル成長させる場合、一部の基板を除いて基板上に種結晶となる薄膜が必要となる。この種膜の作製法として、レーザーアブレーション (Laser Ablation : LA) 法、化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法、金属有機化合物塗布 (Metal Organic Deposition : MOD) 法を検討したので簡単に紹介する。

(1) LA法

本研究で使用したLA装置の模式図を図3-1(a)に示す。レーザー光源はエキシマレーザーで、KrF (buffer Ne) の混合ガスによる波長248nmのレーザー光を使用する。エキシマレーザーはおよそ10nsecのパルス幅を持つパルスレーザーで、レーザー発振の繰り返し周波数を数Hz~数10Hzまで変えることができる。また、レーザーパルスの平均エネルギーも変えることができる。本研究では、良好なc軸配向Nd123薄膜を得る条件として、繰り返し周波数を5Hz、射出口直後の位置でエネルギーを140~180mJ/pulseと選定した。レーザー光はチャンバー内に導かれ、ターゲットを照射する。ターゲットはNd:Ba:Cu=1:2:3に混合した焼結体である。そして図3-1(b)に示すように、ブルームと呼ばれる紡錘状のプラズマがターゲットの法線方向に形成される。このブルームを形成するのは、ターゲットの構成元素である各種イオンや原子、分子、ターゲット物質のクラスターなどである。この放出粒子の一部が基板上に膜として堆積する。このときの基板温度は840°C、成膜時間は15minとした。

(2) CVD法

図3-2にCVD装置の模式図を示す。Nd、Ba、Cuそれぞれの原料は、マントルヒーターで加熱する。加熱され、気化した各原料はキャリア用のArガスにより

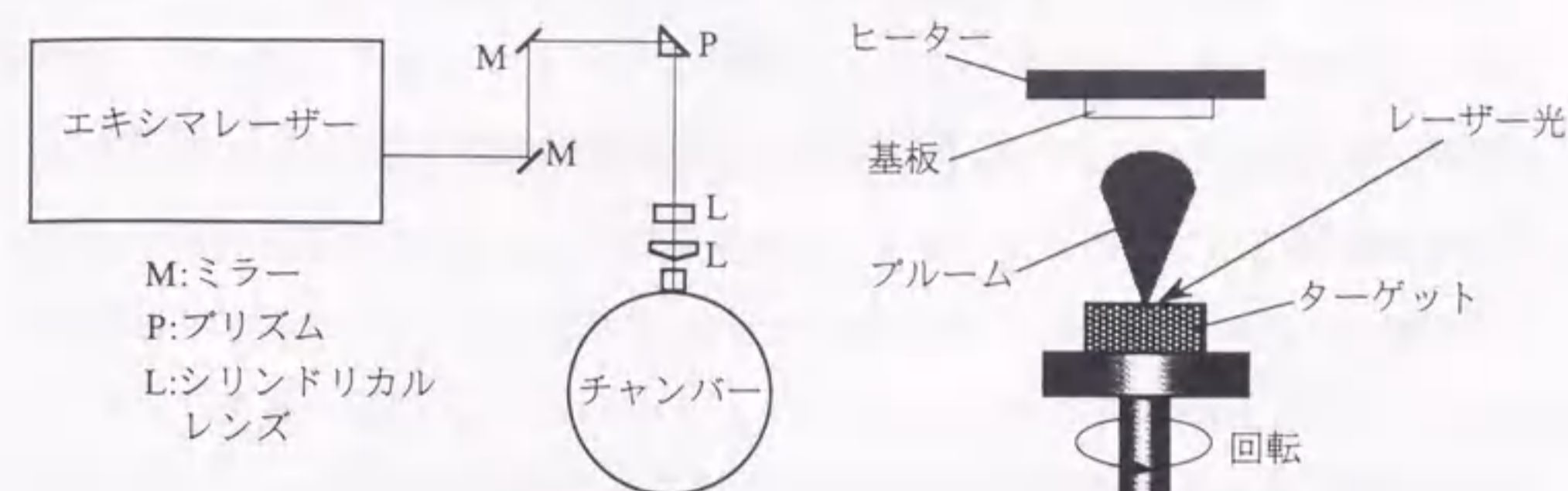


図3-1 (a)レーザーアブレーション装置の模式図および (b)レーザーアブレーションの概念図。

成膜部となる反応管内に導入される。Arガスは流量コントローラで流量を制御し、膜組成の調整を行う。Arの流量コントローラと各原料容器のガス入り口の間には圧力計を設置し、原料の蒸発やバルブの閉鎖に伴う圧力上昇をモニタしている。O₂ガスは成膜用と冷却用があり、Arと同様に流量コントローラで流量制御している。成膜用O₂はノズル直前で原料供給ガスに混合させている。チェ

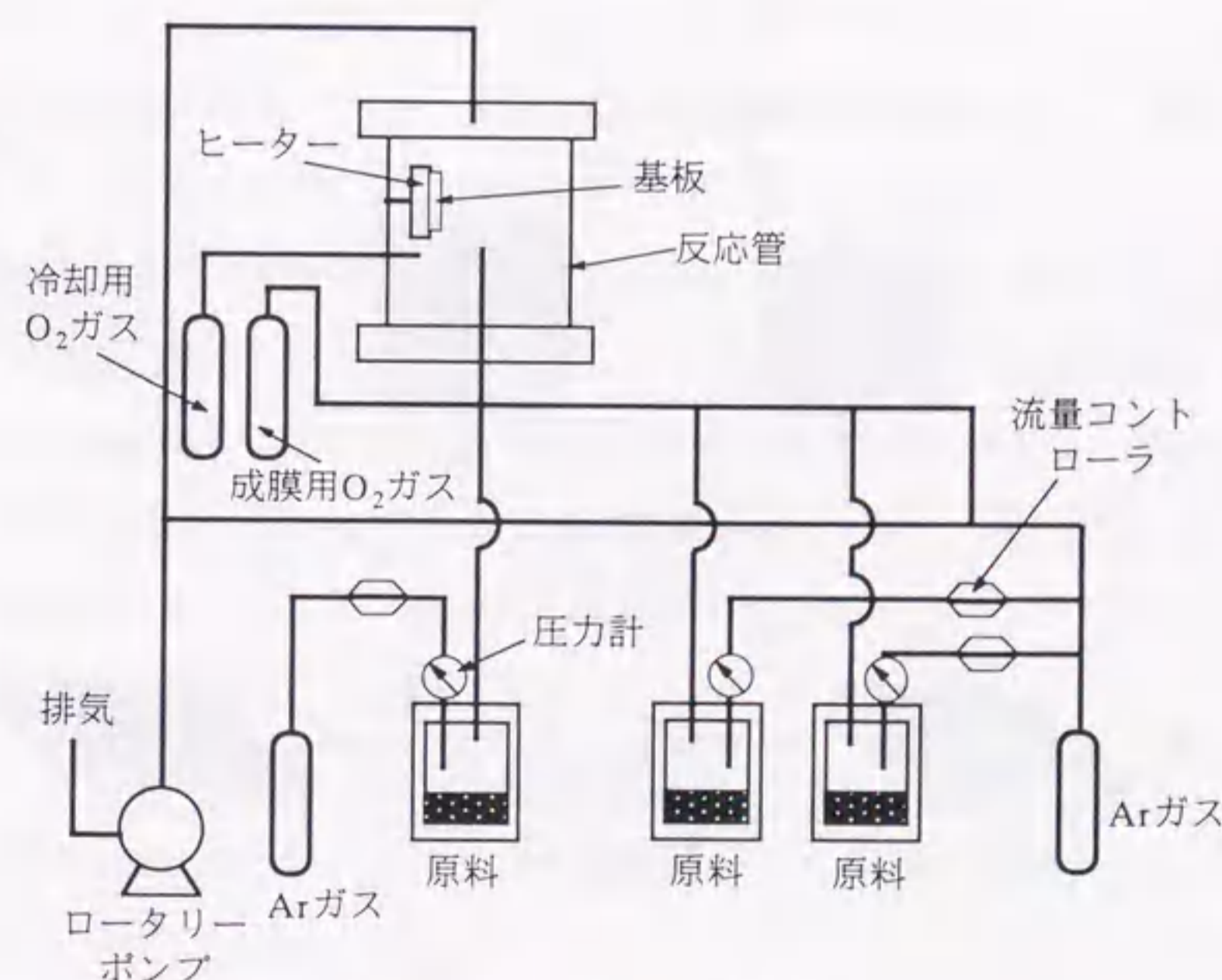


図3-2 CVD装置の模式図。

ーンサイトに酸素を導入する場合に用いる冷却用 O_2 は、直接反応管へ成膜終了後から基板取り出しまで導入される。基板はヒーターにより加熱され、原料ガスを吹き付けることにより成膜を行う。成膜時の基板温度は $800^{\circ}C$ 、成膜時間は60minとした。

(3) MOD法

MOD法とは、金属有機化合物の均一溶液を基板に塗布成膜し、有機成分の熱分解を経て酸化物膜などを調整する方法である。図3-3に作製プロセスを模式的に表わす。原料となる金属有機化合物を所定比となるように混合し、均一溶液を作製する。この溶液を基板上に一様な厚さで塗布できるように、基板を回転させるなどして溶液のディッピングを行う。乾燥、仮焼により有機成分の分解・燃焼を行った後、本焼成して膜を結晶化させる。本研究では、仮焼を $300\sim 500^{\circ}C$ で6hr行い、本焼成を純Arフロー中、 $400\sim 800^{\circ}C$ で4hr行った。

いずれの製法においても、種膜の膜厚が $2000\sim 3000\text{\AA}$ 程度になるように調整を行った。

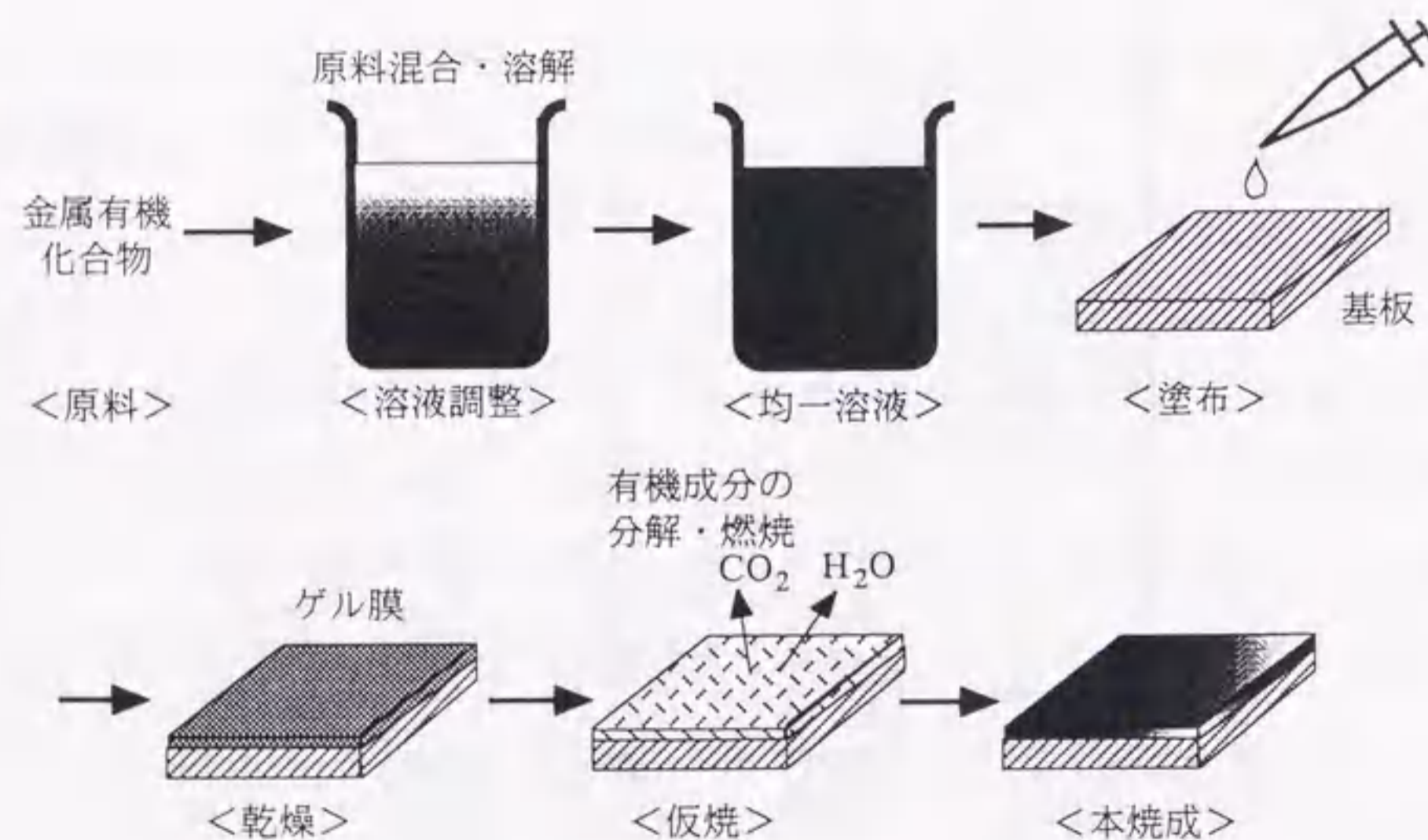


図3-3 MOD法の作製プロセスの模式図.

3.1.2 LPE膜の作製法

本研究で用いたLPE成膜装置の模式図を図3-4に示す。本装置は、原料となる溶液を加熱、保持する管状炉部と基板を回転、昇降させるホルダ部から構成される。雰囲気制御できるようにホルダ部をベローズで被い、炉内を外界から遮断できるようにしてある。原料は、 $Ba : Cu = 3 : 5$ の組成比からなるBa-Cu-O粉末(純度99.9%)をフラックスとして用い、 Nd_2O_3 るつぼ(純度99.9%)に100g充填した。るつぼサイズは内径40mm、深さ40mmとした。

フラックスを充填したるつぼは管状炉内に設置され、加熱される。昇温後、フラックスの体積が減少したところで、さらにフラックスを200g追加する。炉内の温度特性を改善するために、断熱材としてアルミナ製の焼結体を用いた。炉の設定温度、雰囲気温度および溶液温度はPt/Rh熱電対により測定した。 $1000^{\circ}C$ 程度まで加熱したところで、ペレット状に成形したフラックスを投入した。Ndは、るつぼからの溶け込みのみにより供給した。Nd溶質を溶液中に飽和させるため、るつぼは一定加熱温度で10hr程度保持した。

成膜温度は、状態図からNd123相が安定して成長できる $1000^{\circ}C$ 一定とした。この際、5ゾーンヒーターを調整してるつぼの上下方向に温度差が生じないようにした。これは、実験の間に液面が上下しても、成膜温度が変化しないようにするためである。温度プロファイルなどの過飽和溶液の作製条件は、各章で述べることとする。

成膜に用いた基板は、Ptの針金を用いてアルミナ製ホルダに固定した。基板は、 $MgO(100)$ 、 $NdGaO_3(110)$ 、 $SrTiO_3(100)$ 、 $YSZ(100)$ の各単結晶基板を用いた。基板サイズは、10mm角とした。成膜時の基板回転数は、特に断わらない限り180rpmとした。成膜時間は、 $3\sim 330\text{sec}$ とした。また、低酸素雰囲気成膜を行うために、Arガス(純度99.999%)をフローし、酸素濃度計で酸素濃度をモニタして0.5at.% O_2 雰囲気となるように調整を行った。

作製したNd123厚膜は、酸素雰囲気追アニールした。アニール条件は $300\sim 500^{\circ}C \times 168\sim 672\text{hr}$ とした。また一部の試料については $10\text{atm-}O_2$ 雰囲気成膜で $400^{\circ}C \times 100\text{hr}$ のアニールを行った。

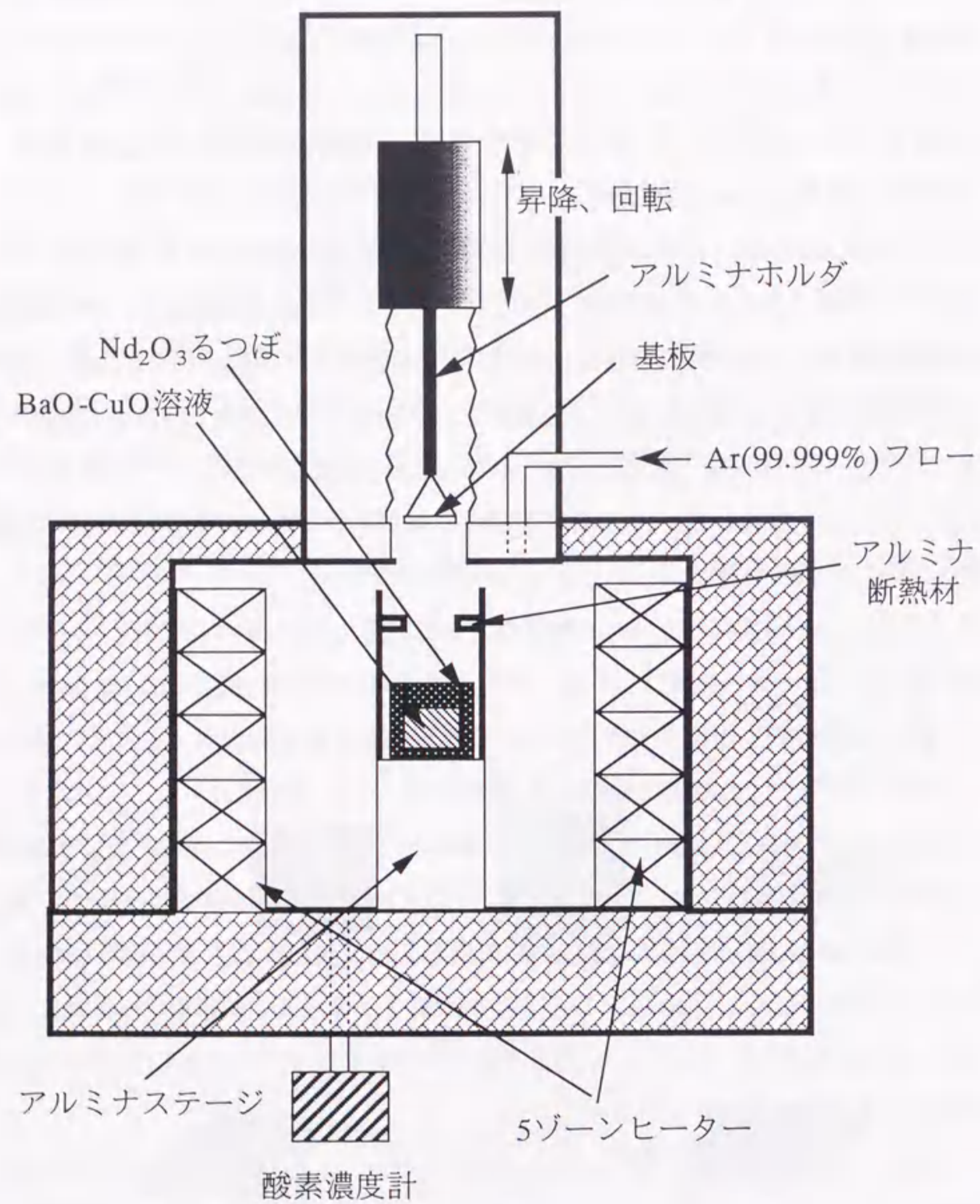


図3-4 LPE成膜装置の模式図.

3.2 結晶構造解析

作製した試料の相同定、配向性、格子定数はディフракトメータ型X線回折装置 (RIGAKU製ロータフレックスRU-200B、XG2100) により測定した。X線回折実験は、集中法および極図形法¹¹⁾により行った。

3.2.1 集中法

この方法の特徴は分解能が高く、回折X線の強度が強いことである。図3-5に、実験に用いたX線ディフракトメータの光学系の概略図を示す。図に示すように、焦点円 (フォーカルサークル) を仮想し、この焦点円に接するような曲面を持つ

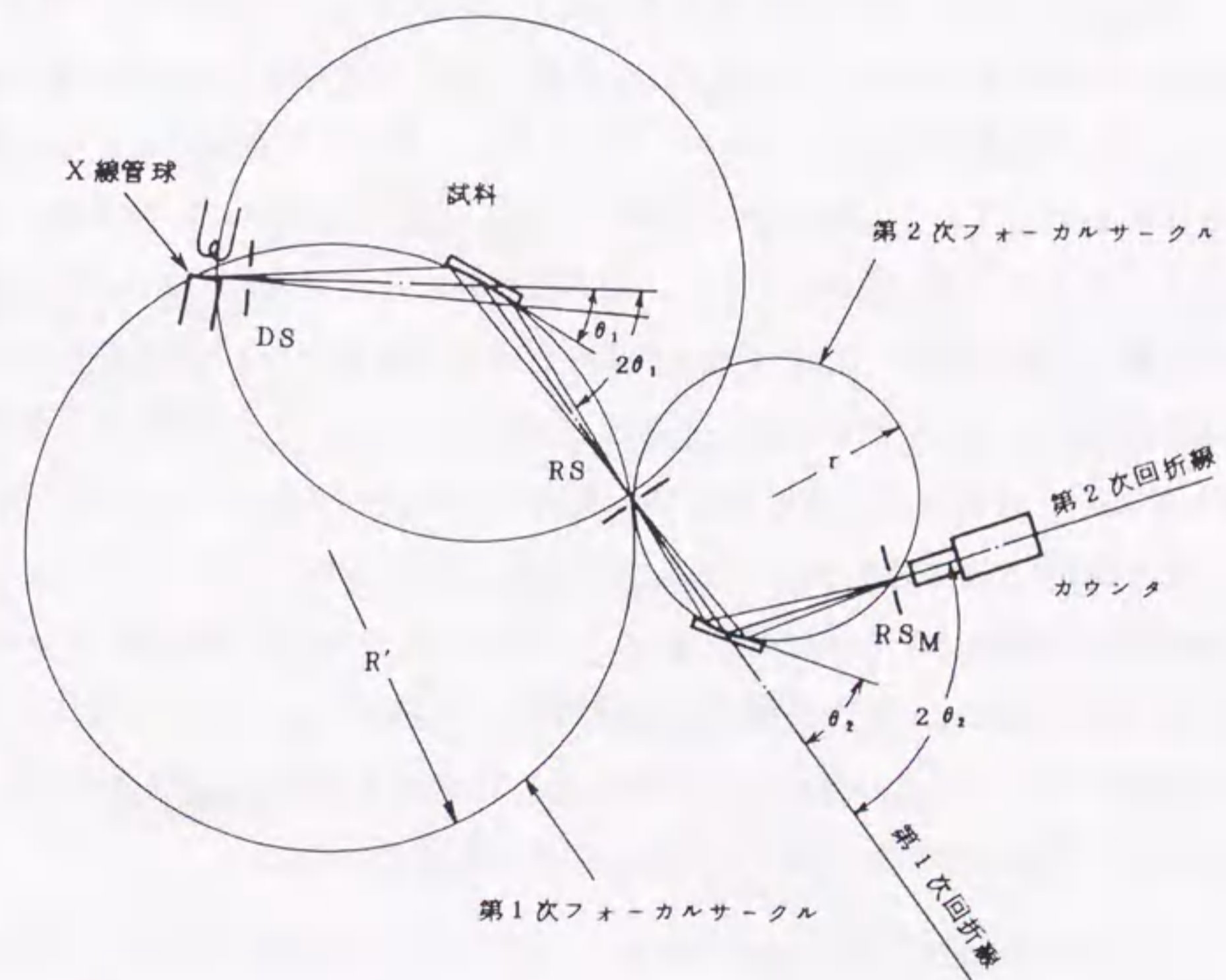


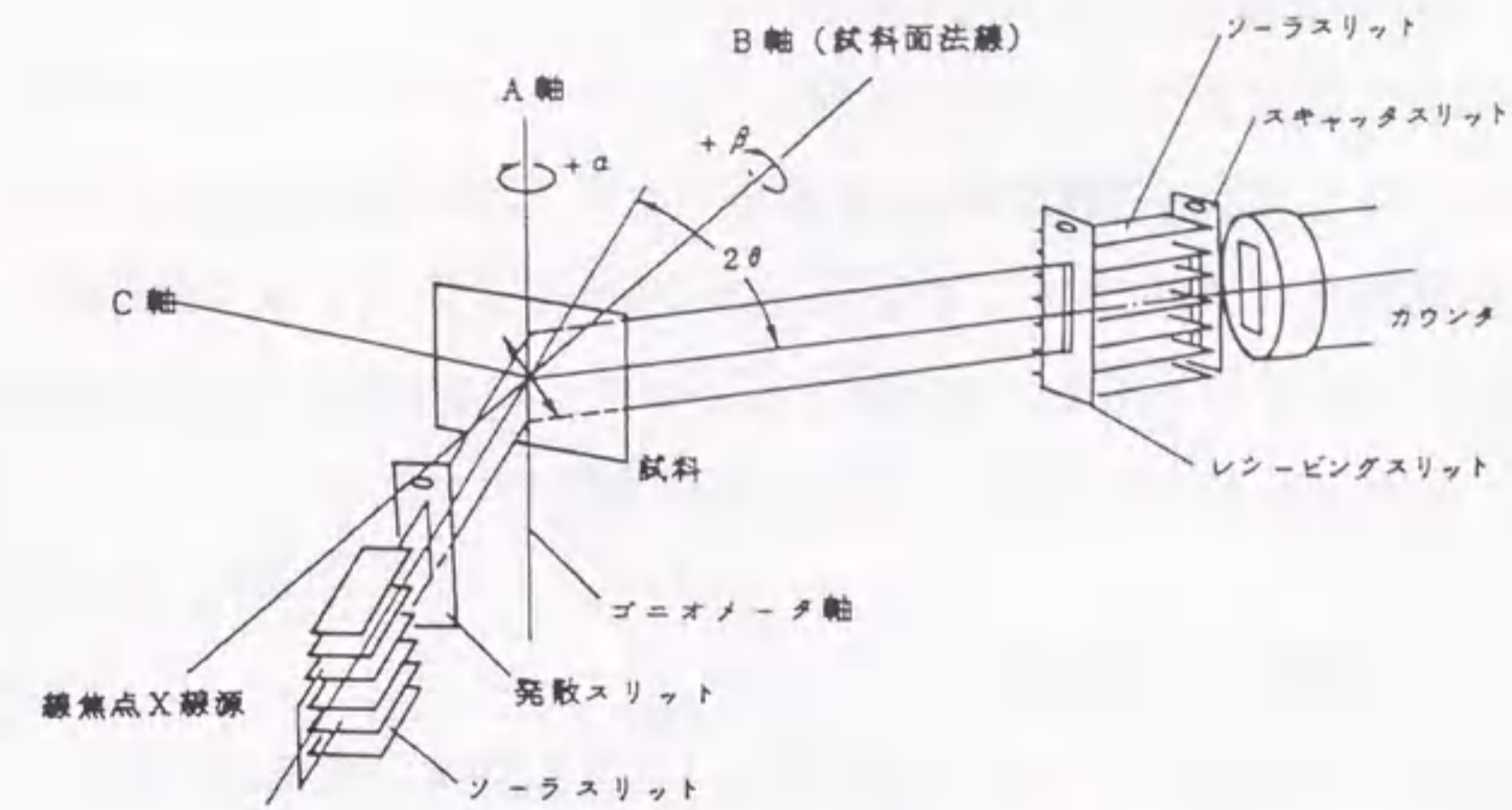
図3-5 X線ディフракトメータの光学系の概略図.

つ試料による回折を考える。焦点上にあるX線源から発散したX線を試料に入射させる。試料からのX線回折は焦点円上の点で集中し、ここに受光スリットを置く。2θを測定するゴニオメータは任意の2θで集中条件が満足されるよう考慮されている。

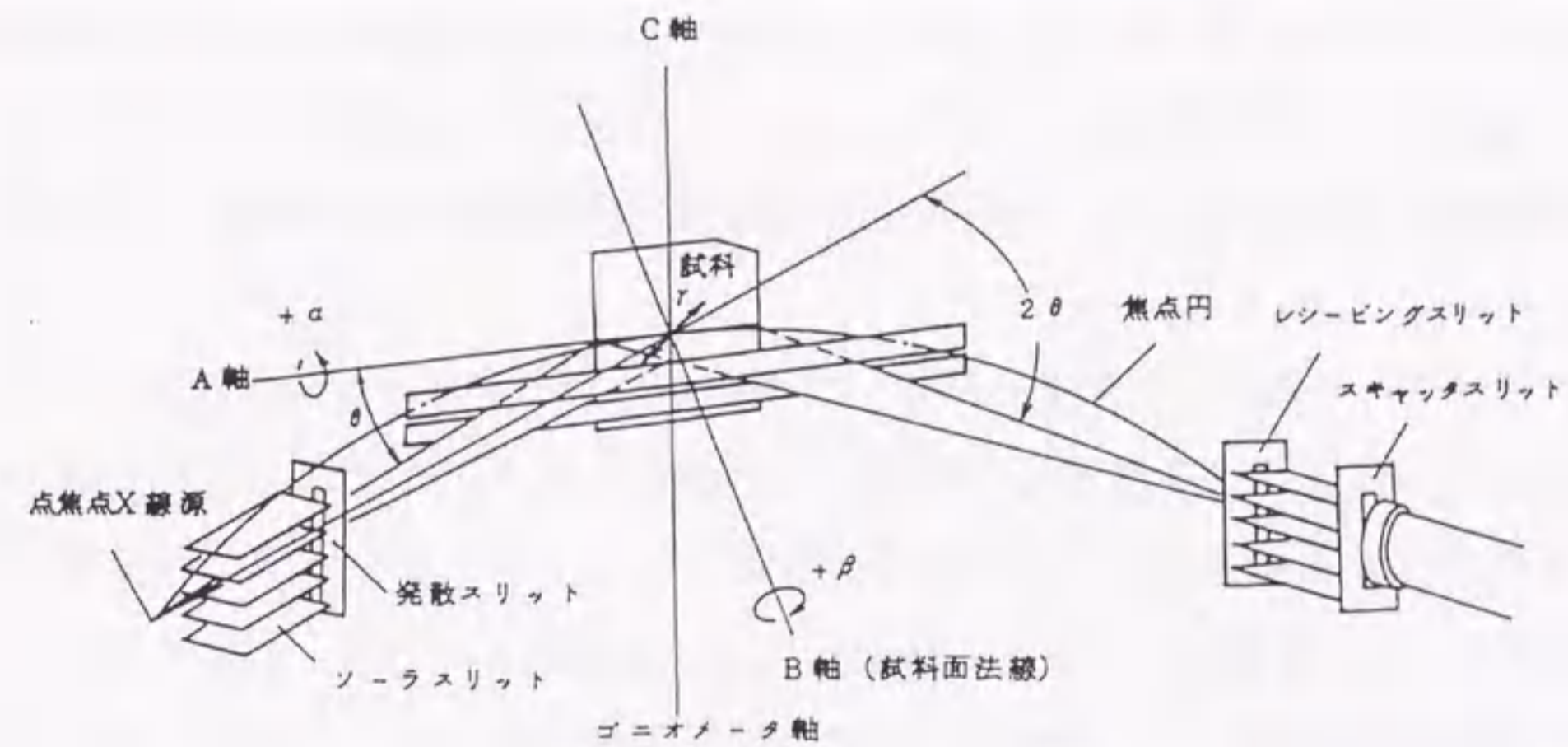
線源はCuKα線を用い、測定角は2θ = 5-70°の範囲で行った。管電圧および管電流は各々40kV、50mAとした。測定は、4deg/minの速度、0.04degのサンプリング幅で連続スキャンモードで行った。本実験で用いた試料は基板上的膜であるため、基板の裏面を粘土で基板ホルダに圧着することにより測定した。

3.2.2 極図形法

集中法では、試料面に平行なab面の配向性は測定できない。この面内の方位配列を、試料面に平行なステレオ投影上に一つの極の密度として表現する方法が、極図形法である。極とは結晶を中心とする球と格子面の法線の交点を示す。この目的を達成するために、試料を互いに直交する二つの軸である試料面内のA軸および試料面法線のB軸のまわりに回転させる。試料の計数強度は試料に選択配向があると、試料の二軸まわりの回転に伴って変化する。この強度変化をステレオ投影であるポーラネット上に、極の密度分布として表現する。A軸まわりの回転をα回転、B軸まわりの回転をβ回転と呼び、測定できるα角の範囲によって透過法と反射法に分けられる。その原理図を図3-6に示す。一般的に、透過法はα = 0-45°、反射法はα = 45-90°の範囲の測定に用いられる。反射法の場合、集中法と同様に2θを回折角として入射角と反射角が各々θとなっている。膜の面内配向性を測定するためには、基板ピークと重ならない比較的強いピークを示す反射面を選択し、その面の回折角2θでピークが出るようにα角を固定し、β角を回転することにより極図形を作成する。本研究では作製した試料が厚く透過法による測定はできないので、反射法のみでの測定を行った。



(a) 透過法



(b) 反射法

図3-6 極図形法の原理図.

3.3 表面観察

作製した試料の表面モフォロジーは、偏光顕微鏡 (OLYMPUS製VANOX-T)¹⁾および原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM、セイコー電子製SPI 3700)²⁾により評価した。

3.3.1 偏光顕微鏡による観察

偏光顕微鏡は、複屈折性を有する物体を微視的なレベルで調べる顕微鏡である。通常の金属顕微鏡の集光レンズと光源の間に偏光子、対物レンズと接眼レンズの間に検光子を配置してある。本研究では、作製した膜表面の100倍程度の低倍の表面モフォロジーおよび膜厚測定に偏光顕微鏡を用いた。

3.3.2 AFMによる観察

AFMは、Åのオーダーで物質表面の凹凸を検出することができる装置である。この顕微鏡は、図3-7に示すプローブと呼ばれる先端の尖った針と物質間に働く力の変化を利用して、試料表面の形態を調べるものである。プローブと試料の間の距離が、数Åまでは斥力が働き、それ以上になると電荷や極性物質の電気双極子による静電気力、磁極による静磁気力により引力が働く。このような力を検出するために、小型・軽量のてこを使用する。プローブの面内方向の走査に伴う上下動を、てこの変

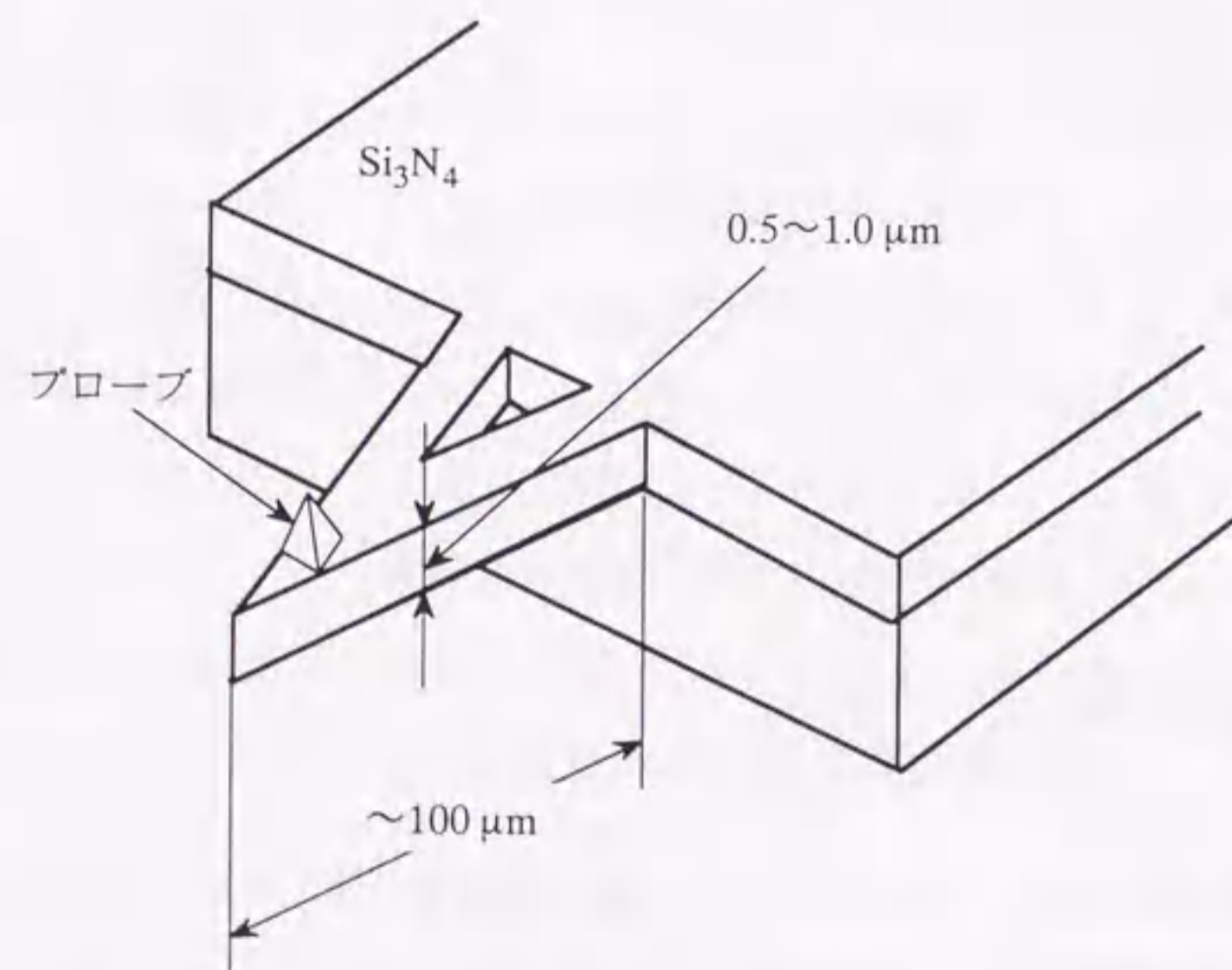


図3-7 AFMのプローブ^[3]

位として画像化する。てこの変位の検出方法は、レーザー干渉計と光てこを使う方法である。この方法により、原子分解能で三次元の形状情報を数値的に得ることができる。AFMの特徴は、導電性のない絶縁体も観測できること、電子顕微鏡では使用できない大気中で簡単に測定できること、非破壊で測定できることなどである。

3.4 組成分析

作製した試料の組成分析は、誘導結合プラズマ (Inductive Coupled Plasma : ICP) 発光分析法 (日本ジャーレル・アッシュ社製ICAP-757V)^[4]およびエネルギー分散型X線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer : EDX、日本電子製JED-2000)^[5]を用いたX線微小部分分析 (X-ray microanalysis : XMA) により測定された。

3.4.1 ICP発光分析法

ICP発光分析法は化学分析法の一種で、物質を構成する元素からの発光スペクトルを利用して物質内に含まれる元素の同定や定量化を行う方法である。原子発光スペクトルを測定するには、通常では固体、液体、気体の状態のいずれかにある物質から原子 (またはイオン) を遊離させることが必要になると同時に、原子を励起状態にする励起源も必要である。そのため、一般に高温媒体が必要となり、用途や実験手法に応じて様々なものが存在する。ICP分析では、希ガスプラズマを高温媒体として使用する。本研究で用いたICP装置は、アルゴンガスを高温媒体として使用しており、励起温度が6000~8000Kに達し、ほとんどの元素を効率よく励起することができる。硝酸に溶かした試料をアルゴンプラズマ内に導入することにより溶液はガス化し、各イオンは励起され、それぞれ独自の波長 (色) で発光する。この光の強度を分光器で測定することにより、試料中に含まれる成分元素の組成を定量分析することができる。

3.4.2 EDXによる分析

加速された電子が固体表面に入射すると、入射電子のエネルギーの大部分は固体内部で熱に変わるが、一方で入射電子は試料中の原子と衝突を繰り返し、2次電子やいろいろなエネルギーの電磁波を励起する。この励起される電磁波のうち、元素の定性および定量分析に利用される最も重要なものが、特性X線である。従来の比例計数管などのX線検出器では、近接したエネルギーのX線光子に対して、出力パルスの高さを確実に区別することは困難であった。EDXは、エネルギー分解能の高いSi(Li)半導体検出器とマルチチャンネルの多重波高分析器 (multi channel pulse height analyzer : MCA) をはじめとする計数回路、さらには波形分離や定量計算を行うコンピュータを組み合わせたシステムを意味する。図3-8にEDXの基本構成を示す¹⁾。Si(Li)半導体検出器は、比例計数管に比べてエネルギー分解能が5~10倍優れている。図3-9にSi(Li)半導体検出器の基本構造を示す¹⁾。Si(Li)半導体は、常温にしておくとLiが移動してしまい、検出特性が劣下してしまうので、常時液体窒素で冷却しておく必要がある。冷却状態にしておくと霜が付いてしまうので、Beを窓とした気密室に保持する必要がある。

本研究においては、電子線のビーム径を1 μ m以下に絞り、膜断面の組成分析にEDXを用いた。

3.5 微細組織観察

作製した試料の原子レベルの微細組織は、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM、HITACHI製H-9000UHR) を用いて観察した。装置の構成を図3-10¹⁾に示す。TEMは、一般的に照射系、試料室、レンズ系、観測・記録装置および排気装置から構成される。電子線の光源である電子銃は、ヘアピン型のタングステン系金属線 (~0.3mm ϕ) を加熱してヘアピンの先端から熱電子を放出する陰極と、これに対向する陽極からなり、その間に直流電

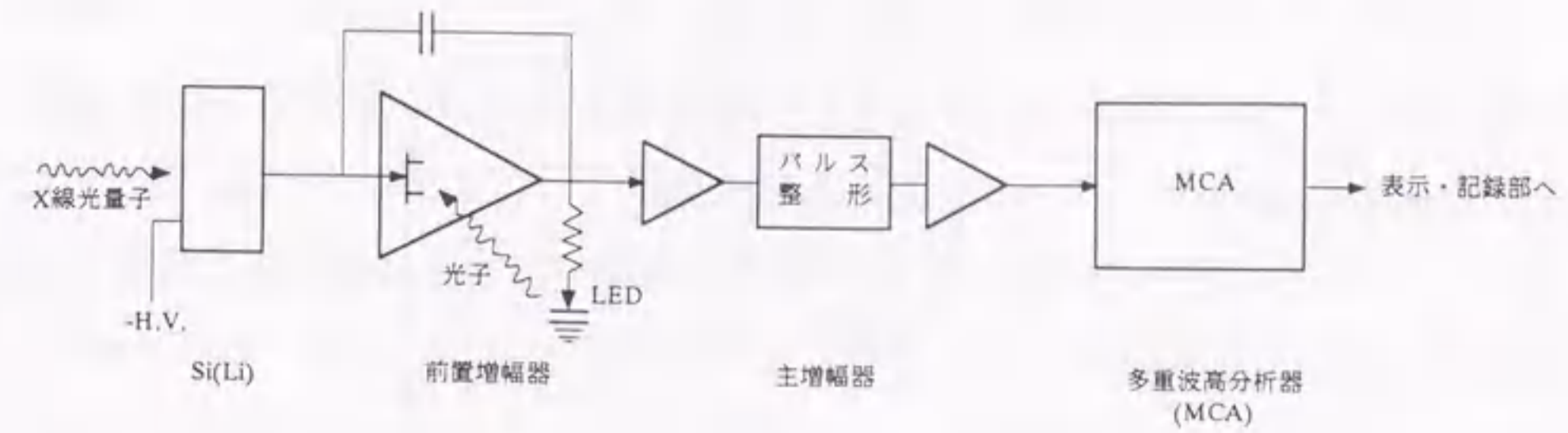


図3-8 EDXに用いられている基本構成¹⁾。

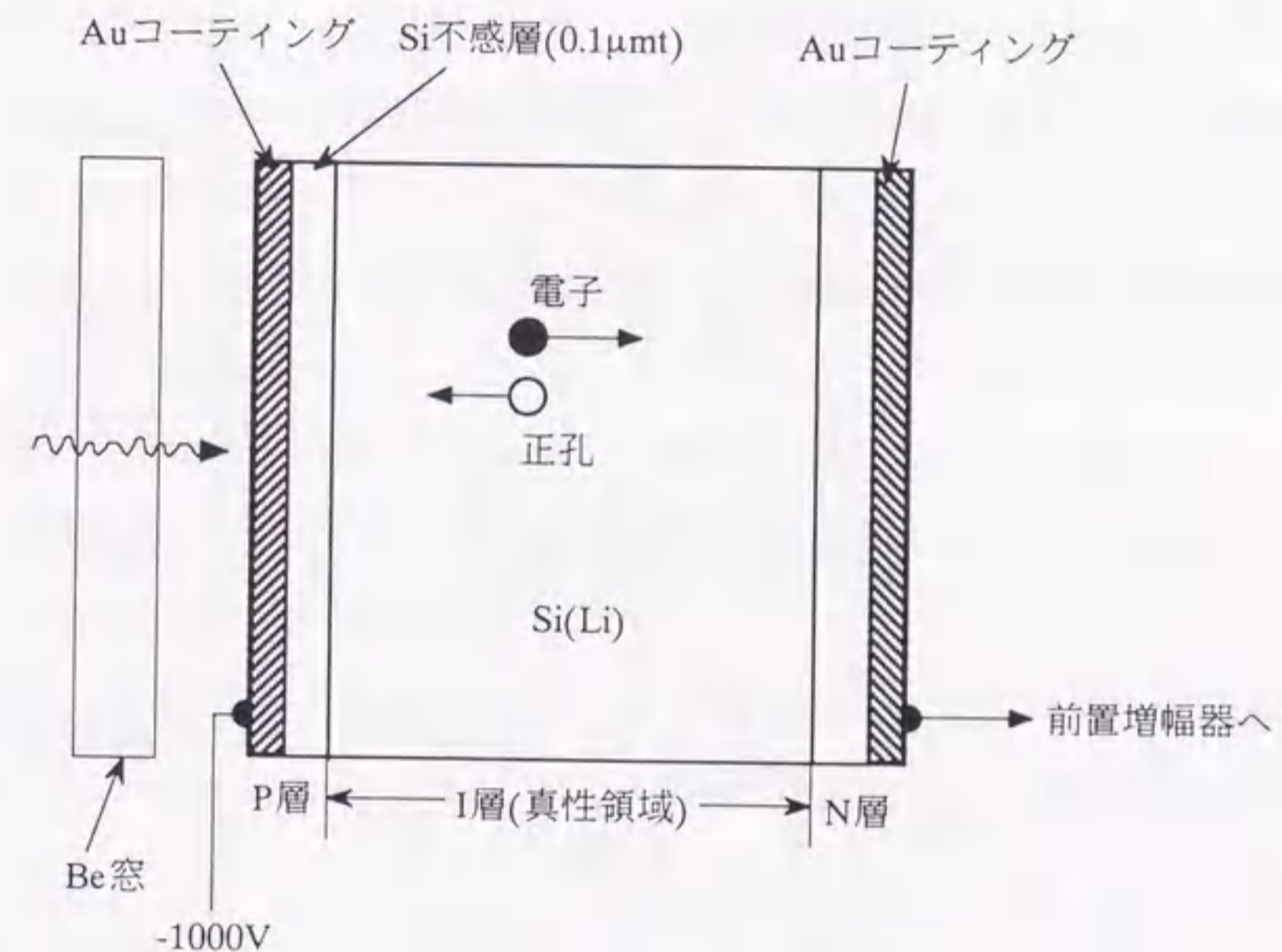


図3-9 Si(Li)半導体検出器の基本構造¹⁾。

圧をかけて電子を加速する。陰極の先端近くに小孔を持つ負電極を置き、陽極との間に生ずる電場の静電レンズ作用で電子線を集光し、クロスオーバー点を作らせる。小さい点に集められた電子線はコンデンサレンズを通り、機械的な微動または光軸に垂直な磁場を作る幾組かの偏光コイルによって試料面を照射す

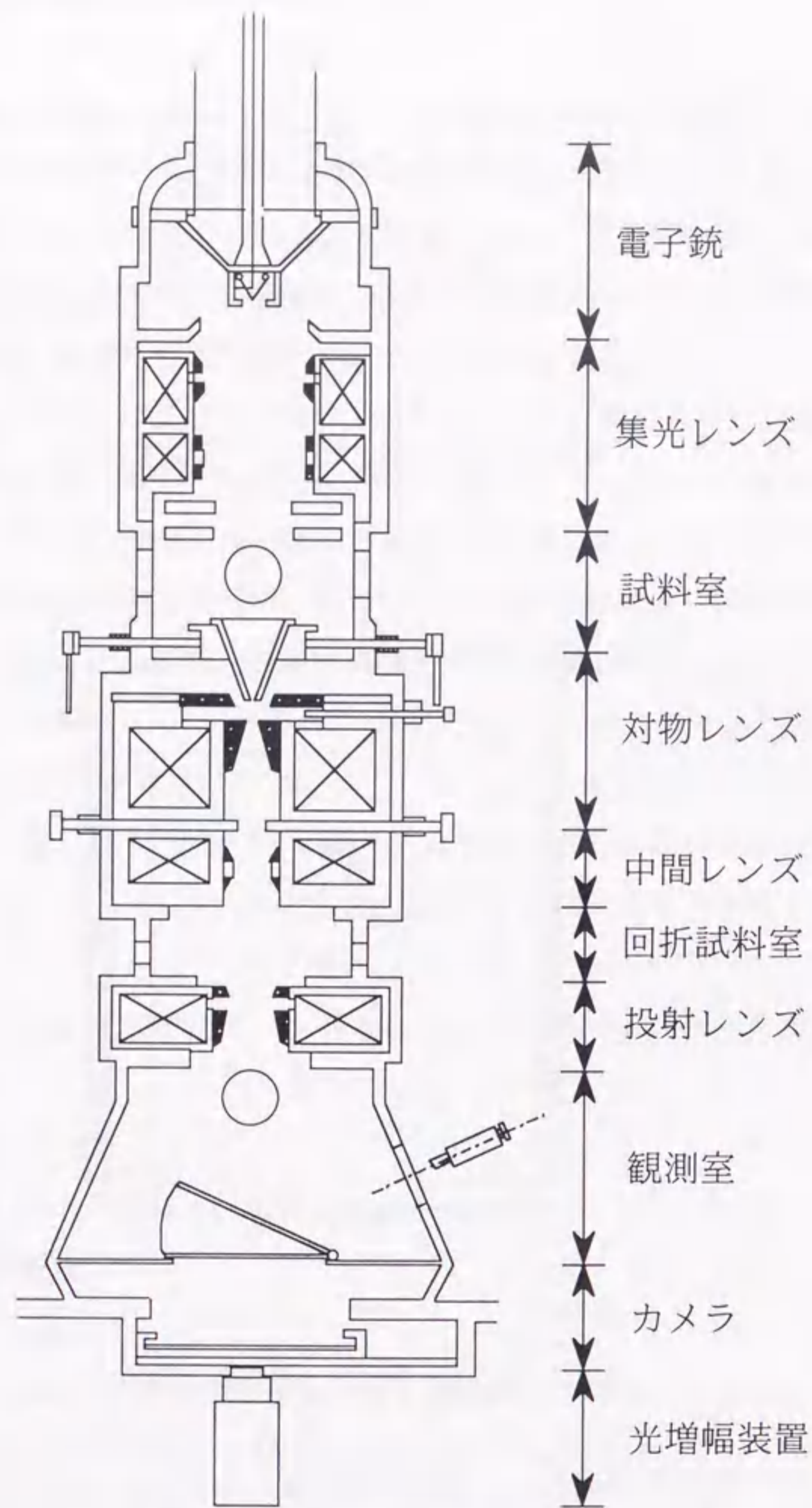


図3-10 TEMの構成⁶⁾.

る。数十nm程度の非常に薄い試料に照射された電子は、試料を構成する原子により散乱され、球面波の干渉により回折波を生じ、試料を透過する。回折波は、磁場によって電子線を屈折させる磁界型電子レンズにより結像され、試料の拡大像や回折像が蛍光板によって肉眼で見えるようになる。電子線を取り扱う必要上、装置全体は常に $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr程度の高真空中で動作させる。

本研究においては、以下に説明する低倍率拡大像、高倍率拡大像および暗視野像による観察を行った。

- ①低倍率拡大像：対物レンズによる第一段像を、中間レンズを越えて投射レンズ側に作らせると、中間レンズが縮小レンズとして働き、500～5000倍の低倍率像が得られる。試料結晶の広い範囲を観察したり、高倍率観察の目的箇所の選択や位置付けをするのに用いられる。
- ②高倍率拡大像：最も一般的に使用され、試料の倒立実像の形成を三度繰り返す。倍率は、対物、中間、投射各レンズの倍率の積で与えられ、最高25～50万倍まで撮ることができる。倍率を大きくするためには、それに応じた光源の明るさが要求され、強い電子線による試料損傷などに十分な注意を払う必要がある。
- ③暗視野像：主光線を光軸からさえぎり、散乱波のみを用いて結像させる方法で、視野は暗黒となるが、強い散乱を起こしている部分が明るくなり、コントラストの高い像が得られる。

試料調整は、機械研磨法とイオンシニング法を用いて行い、観察は試料の[110]、[100]および[001]方向より電子線を入射して行われた。その際、加速電圧は300kVとした。

3.6 超伝導特性評価

作製した試料の超伝導特性評価は、直流磁化測定および直流四端子法により行った。

3.6.1 直流磁化測定

直流磁化の測定は、超伝導量子干渉装置 (Superconducting Quantum Interference Device : SQUID、Quantum Design社製MPMS5またはMPMS7) を用いて行った。この装置の模式図を図3-11に示す。超伝導ソレノイド磁石により発生する一様な磁場中に、一对のピックアップコイル (二次微分型磁界勾配計) が設置される。その中へ試料を通過させ、そのとき生じる誘導起電力を時間積分して磁化に変換する。磁化の測定範囲および測定感度は各々±2emuと 1×10^{-6} emuである。試料温度はヘリウムガス冷却方式を用いて、2-700K程度まで制御可能である。温度精度は、4.2Kにおいて0.01Kであり、測定による試料の移動区間4cmの温度勾配は±0.1Kである。

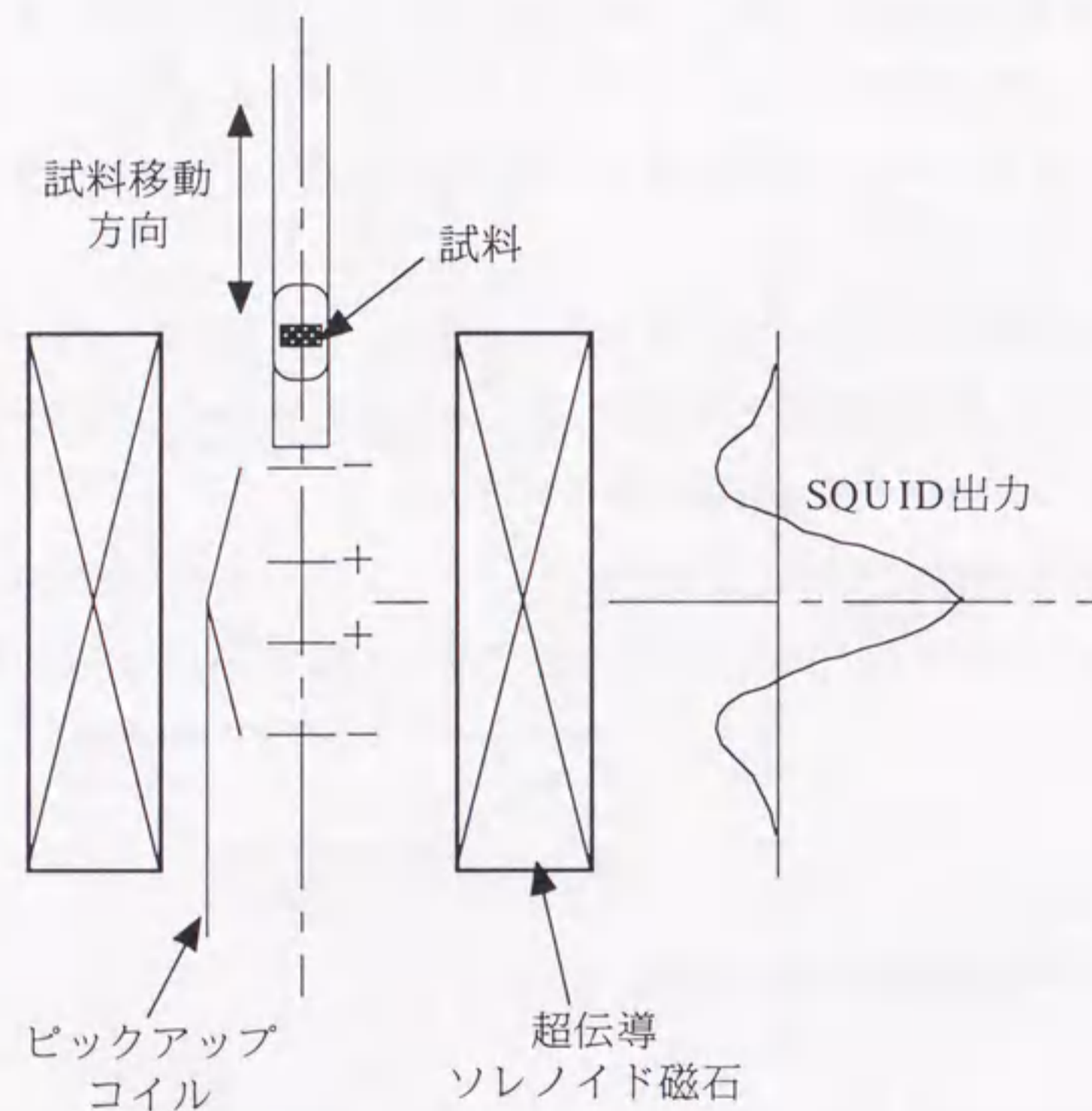


図3-11 SQUIDの模式図.

本研究においては、10gaussの磁場中で10~150Kまでの磁化の温度依存性および20~77Kの温度範囲で-5~5Tまでの磁化曲線を測定し、 T_c および磁化挙動の評価を行った。

3.6.2 直流四端子法

作製した試料の電気抵抗の温度依存性の測定は、直流四端子法により行った。膜は酸を用いて、幅200 μ m、長さ3~5mmの細線状にパターンニングされ、端子接続部には接触抵抗を低減するために金蒸着を行い、被膜を形成した。

電気抵抗は、20~300Kの温度範囲で測定した。試料の両端に5mAの定電流を流し、内側の二端子間の電圧を測定することにより電気抵抗値を求め、これと同時に試料支持台に固定したSiダイオード温度計 (Lakeshore製) で温度を測定した。電気抵抗率 ρ_i は、試料に流した電流 I 、電圧 V 、電圧端子間の距離 L 、試料の幅 d_s 、厚さ t_s より

$$\rho_i = \frac{V}{I} \cdot \frac{t_s \cdot d_s}{L} \quad (3.1)$$

として求めることができる。

参考文献

- [1] X線回折の手引, (理学電機, 1986).
- [2] 物理学辞典, (培風館, 1986).
- [3] 走査型トンネル顕微鏡, (電子情報通信学会, 1993).
- [4] 日本分析化学会 編: ICP発光分析法, (共立出版, 1988).
- [5] 副島啓義: 電子線マイクロアナリシス, (日刊工業新聞, 1987).
- [6] 日本化学会編: 新実験化学講座6 基礎技術5 構造解析, (丸善, 1977).

第 4 章

各種基板上へのLPE成膜

4.1 緒言

LPE法に限らず、酸化物超伝導体をエピタキシャル成長させる際に用いる基板は、以下の条件を満足することが必要である。

- ①超伝導膜と反応（拡散）しないこと。
- ②超伝導膜と熱膨張係数が近いこと。
- ③結晶構造の類似性と格子定数のマッチングが良いこと。
- ④超伝導膜が経験する温度範囲（ T_c ～成膜温度）に相転移がないこと。
- ⑤高周波デバイス応用については、低誘電率、低誘電損失であること。

これらの条件を満たす基板として、本研究ではMgO(100)、YSZ(100)、SrTiO₃(100)およびNdGaO₃(110)の各単結晶基板を選定した。これらの基板の物性値をまとめて表4-1に示す^{[1][2]}。気相成長法においては、これら4種すべての基板上に成膜可能であるが、溶液成長であるLPE法の場合、溶液中の分子または原子の密度が高く、結晶分子との相互作用が非常に強い。そのため気相成長に比べ、単結晶基板上へのエピタキシャル成長が困難であるとされる。実際、北村らはY123のLPE成長を各種基板上へ行い、後述する格子ミスフィット値が1%以上の基板へ直接成膜することは困難であると報告している^[4]。Nd123についても、MgO基板などの格子ミスフィットの大きい基板に直接LPE成膜を試みたが、エピタキシャル成長膜を作製することはできなかった。結晶成長初期では、核と呼ばれる分子または原子のクラスターが生成すると考えられている。この核は、臨界半径と呼ばれるある一定の半径以上に達しないと成長することができない。基板によって、核が成長することができる臨界半径に差がある。Y123の場合、格子ミスフィット値が1%以上の基板へLPE成膜するためには、結晶成長の核となる種膜が必要であると報告されている^[4]。

溶液中における結晶成長については第5章で述べることとし、本章では、まずLPE成膜する際の重要なパラメータとなる格子ミスフィットと優先的に成長する結晶の方位を記述するNear Coincident Site Lattice (NCSL) 理論^[5]について述べ、次にNd123超伝導体をLPE法によりエピタキシャル成長させるのに適する基板および種膜を選定した結果について述べる。

表4-1 各種基板の物性値^{[1][2]}

単結晶材料	化学的相互作用	熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)	晶系 (結晶構造)	格子定数 (Å) a b c	格子ミスフィット(%)	比誘電率
MgO	○	13.8	立方 (NaCl)	4.213	8.65	10 ◎
YSZ	△	10.3	立方 (CaF ₂)	5.139	12.15	27 △
SrTiO ₃	○	11.1	立方 (ペロブスカイト)	3.905	1.03	310 ×
NdGaO ₃	○	10	斜方晶 (GdFeO ₃)	5.426 5.502 7.706	0.26	25 △
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}		10~11	斜方晶	3.892 3.826 11.68		
NdBa ₂ Cu ₃ O _y			斜方晶	3.911 3.859 11.74		

4.2 NCSL理論

結晶が成長するためには、結晶の自由エネルギーが、結晶成長とともに増大する表面エネルギーに打ち勝つことが必要となる。成長させたい結晶と異なる元素や結晶構造を有する基板上にエピタキシャル成長させるヘテロエピタキシャル成長では、表面エネルギーに相当する基板と結晶の界面エネルギーが最小となるように結晶の優先配向方位が決まる。この界面エネルギーを支配する最も重要な因子が、格子ミスフィットである。格子ミスフィットが小さい、すなわち格子マッチングが良好ならば界面エネルギーは小さくなる。

格子マッチングに関しては、高角度で低エネルギーの結晶粒界の形成を記述するために使われてきたCoincidence Site Lattice (CSL) 理論^[6]があるが、成長する結晶と基板の格子定数が異なるヘテロエピタキシャル成長においては、対応する格子位置が完全に一致することはまれである。NCSL理論は、対応する格子位置の密度と格子位置の差、すなわち格子ミスフィットによって優先的に配向する結晶方位を記述しようとするものである。

基板と基板上に成長する結晶の二次元的なマッチングを考える。今、基板の格子定数を a とし、互いに直交する大きさ a の単位ベクトルを \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 とすると、任意の格子ベクトル \mathbf{T}_{sub} およびその大きさは以下のように表わされる。

$$\mathbf{T}_{\text{sub}} = k\mathbf{a}_1 + l\mathbf{a}_2 \quad (k, l : \text{整数}) \quad (4.1)$$

$$|\mathbf{T}_{\text{sub}}| = a\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} \quad (\sigma_{\text{sub}} = k^2 + l^2) \quad (4.2)$$

同様に、結晶の格子定数を b とし、互いに直交する大きさ b の単位ベクトルを \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 とすると、任意の格子ベクトル \mathbf{T}_{cry} およびその大きさは以下のように表わされる。

$$\mathbf{T}_{\text{cry}} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 \quad (m, n : \text{整数}) \quad (4.3)$$

$$|\mathbf{T}_{\text{cry}}| = b\sqrt{\sigma_{\text{cry}}} \quad (\sigma_{\text{cry}} = m^2 + n^2) \quad (4.4)$$

これら二つの矩形格子を、格子ベクトルの始点を一致させ、格子ベクトルの方向が合うように Ω だけ回転させた時の格子の一致の程度は、以下の格子ミスフィット δ によって測定される。

$$\delta = \frac{2(a\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} - b\sqrt{\sigma_{\text{cry}}})}{(a\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} + b\sqrt{\sigma_{\text{cry}}})} \quad (4.5)$$

$$\Omega = \tan^{-1}(l/k) \pm \tan^{-1}(n/m) \quad (4.6)$$

このとき、一致したと見なす格子の密度は、 σ_{sub} および σ_{cry} が小さいほど高くなる。したがって、 δ 、 σ_{sub} 、 σ_{cry} が小さい配置ほど界面エネルギーが低くなり、優先配向しやすいことになる。Hwangらは、MgO基板上にLA法によりY123の多結晶膜を作製し、グレインの配向度がこの理論によく一致すると報告している^[6]。

4.3 種膜の検討

種膜の作製には、第3章で述べたように、LA法、CVD法、MOD法を用いた。図4-1に、各種基板上に成膜した各種種膜の表面を集中法により測定したX線回折 (X-ray diffraction : XRD) パターンを示す。図から明らかなように、どの基板上の種膜もNd123の(00 n)ピークが支配的で、いわゆる c 軸配向した膜であることがわかる。LA膜以外は(00 n)ピークに加えて(103)ピークが確認された。(103)面は、123相において結晶を構成する原子が最も密に詰まった特異面であり、結晶表面に現われやすい面である。SrTiO₃ (STO) 基板上のMOD膜については、BaCuO₂などの異相が確認された。種膜と基板との方位関係は、以下のとおりである。

$$(001)\text{Nd123} // (001)\text{MgO}$$

$$(001)\text{Nd123} // (001)\text{STO}$$

$$(001)\text{Nd123} // (001)\text{YSZ}$$

極図形法により ab 面内の配向性を測定した結果を図4-2に示す。反射面として基板ピークと重ならない面として、MgO、STO基板については(102)面を、YSZ基板については(103)面を用いた。測定時において、 $\beta = 0^\circ$ を各基板の[100]方向に平行にセットした。MgO基板上のMOD膜を除いて $\beta = 0, 90, 180, 270^\circ$ において、四回対称のスポットが確認された。MgO基板上のMOD膜については、リン

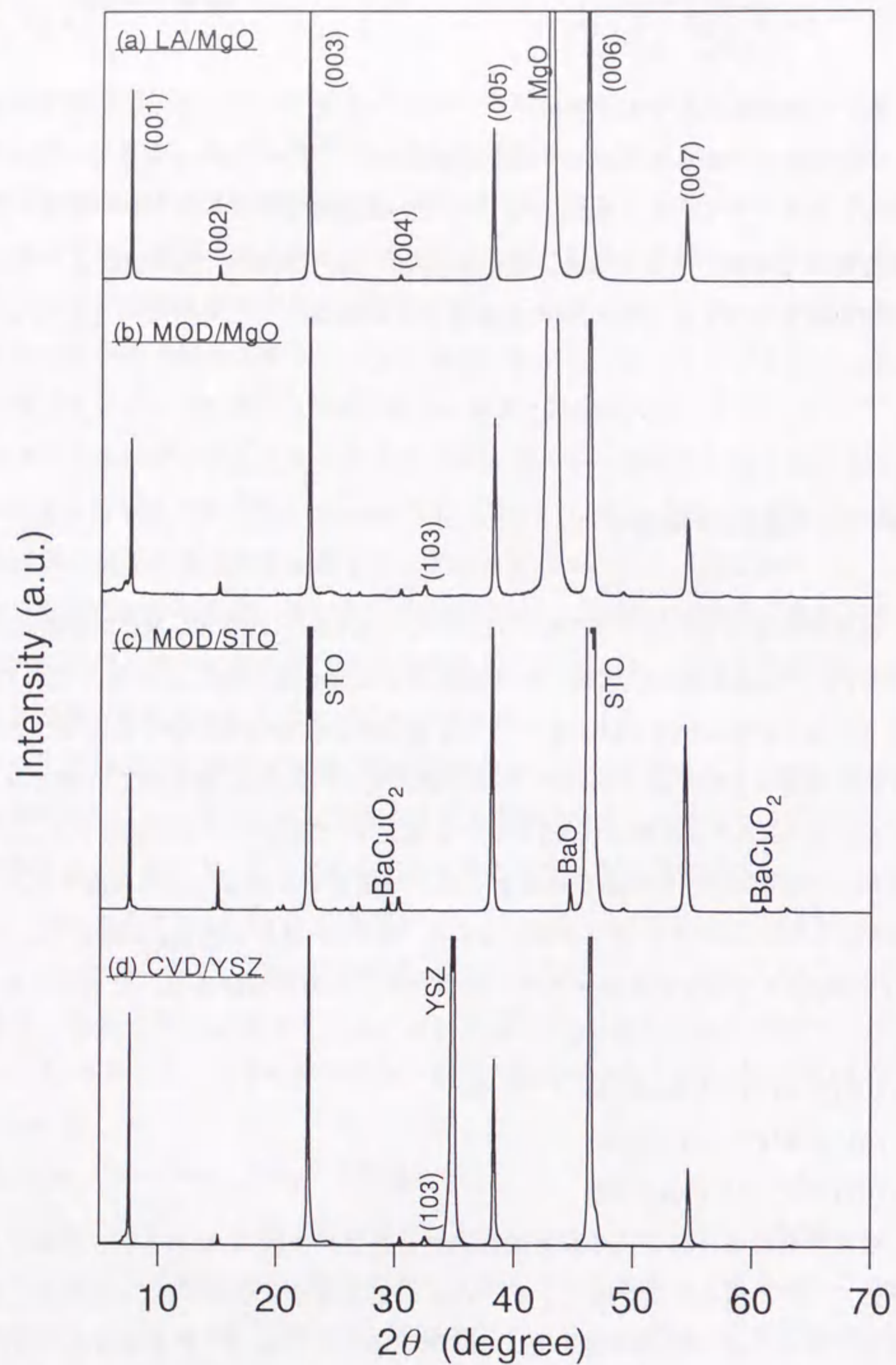
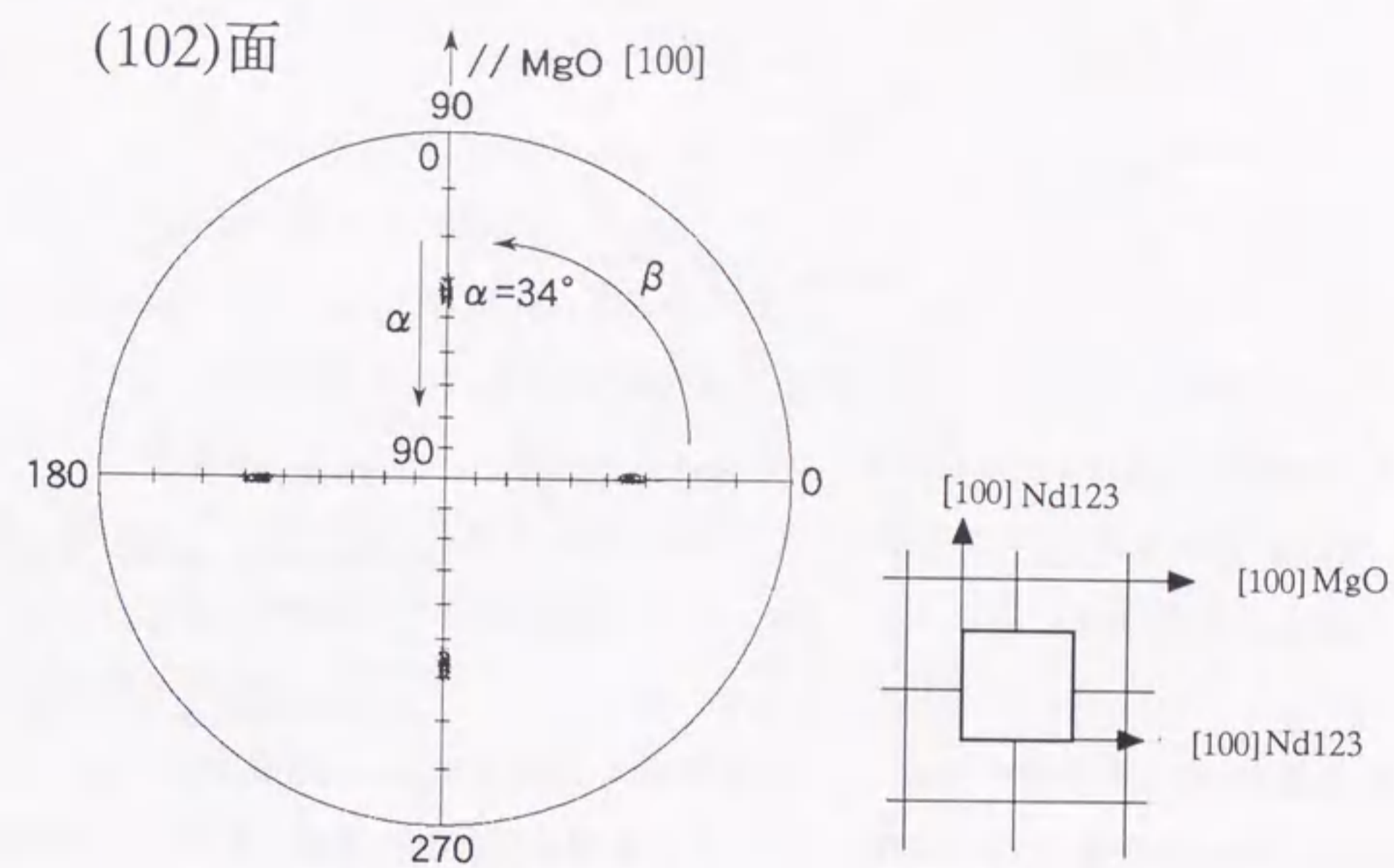


図4-1 各種種膜のXRDパターン.

(a) LA膜/MgO



(b) MOD膜/MgO

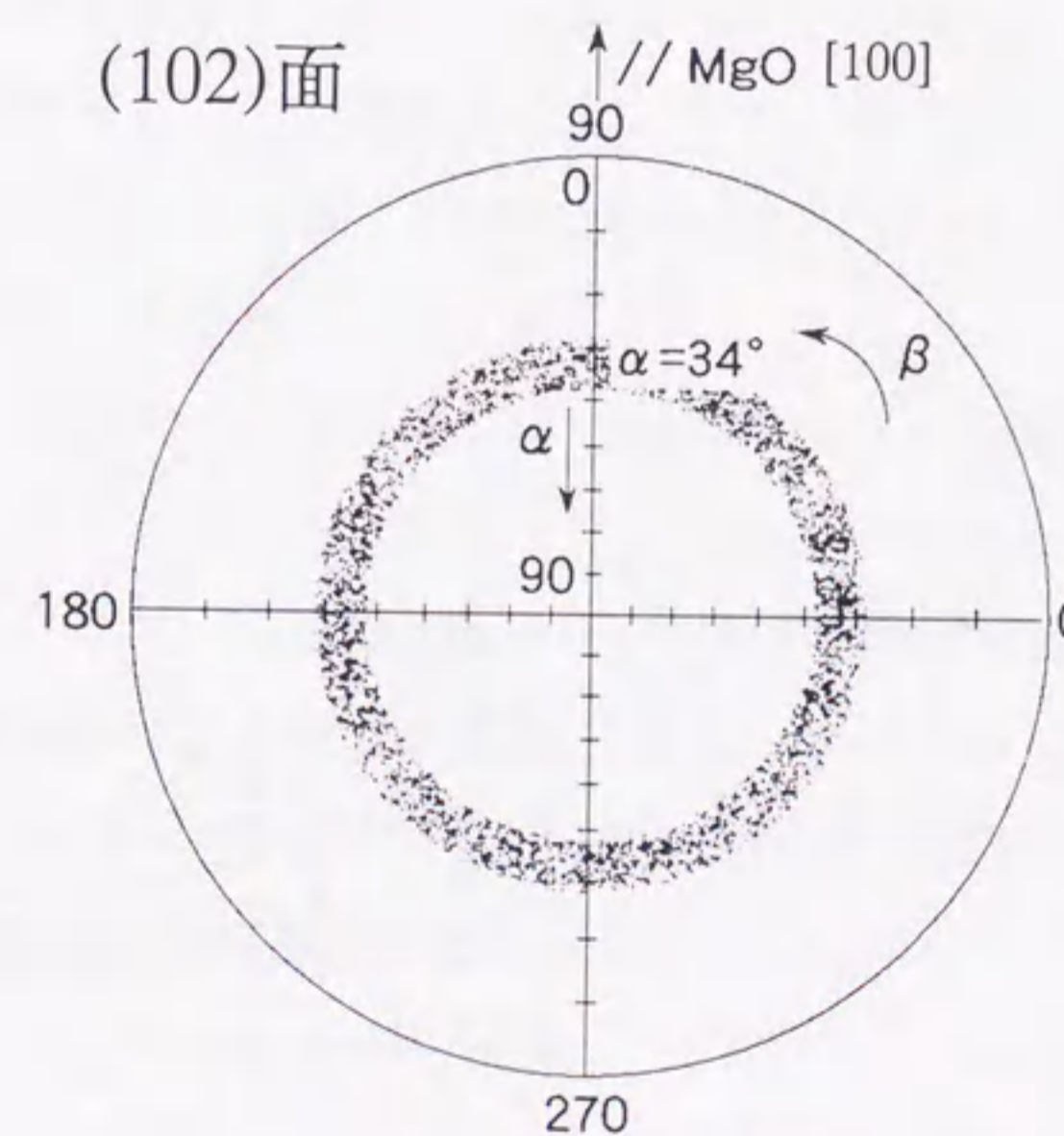
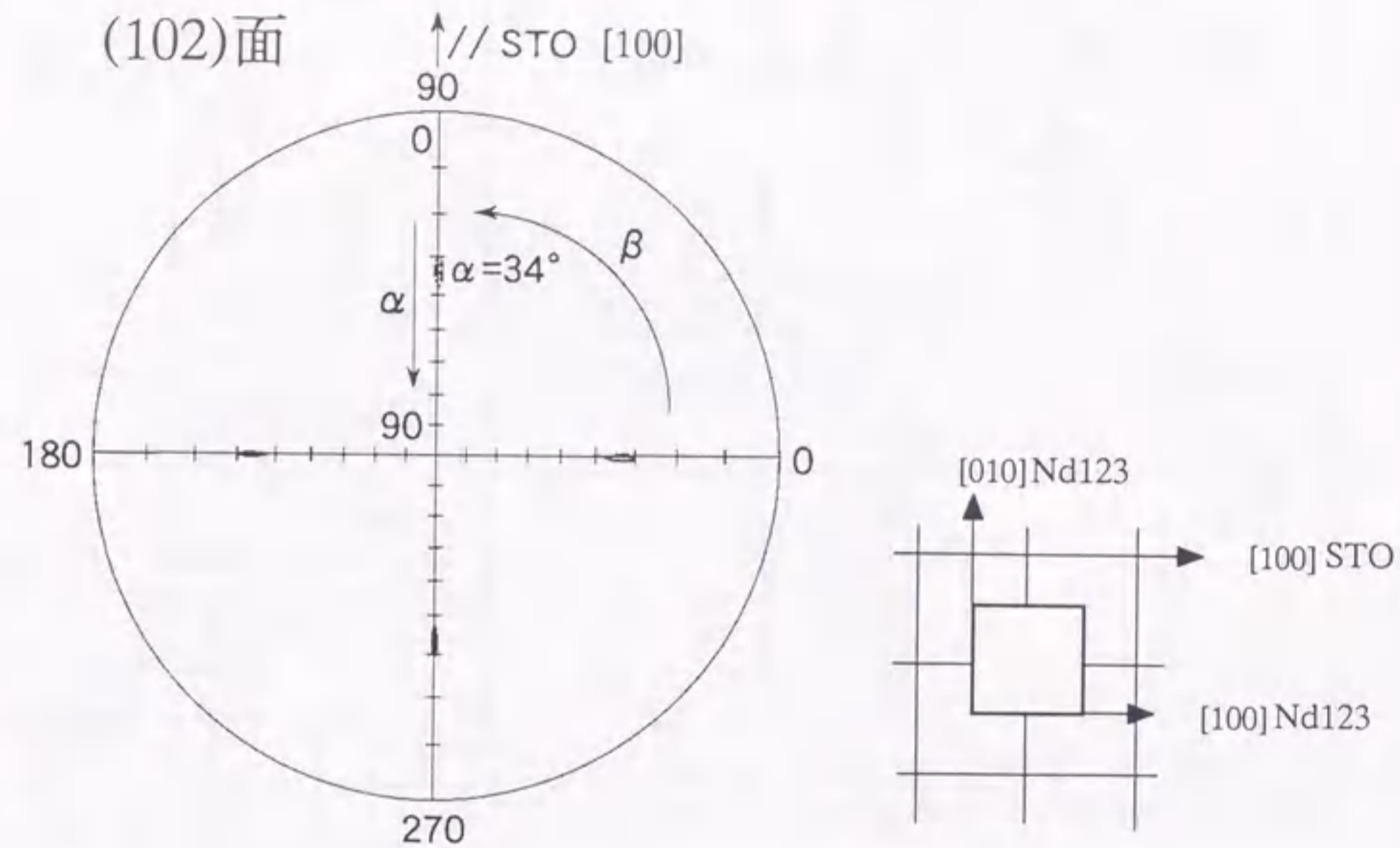


図4-2(1) 各種種膜の極図形.

(c) MOD膜/STO



(d) CVD膜/YSZ

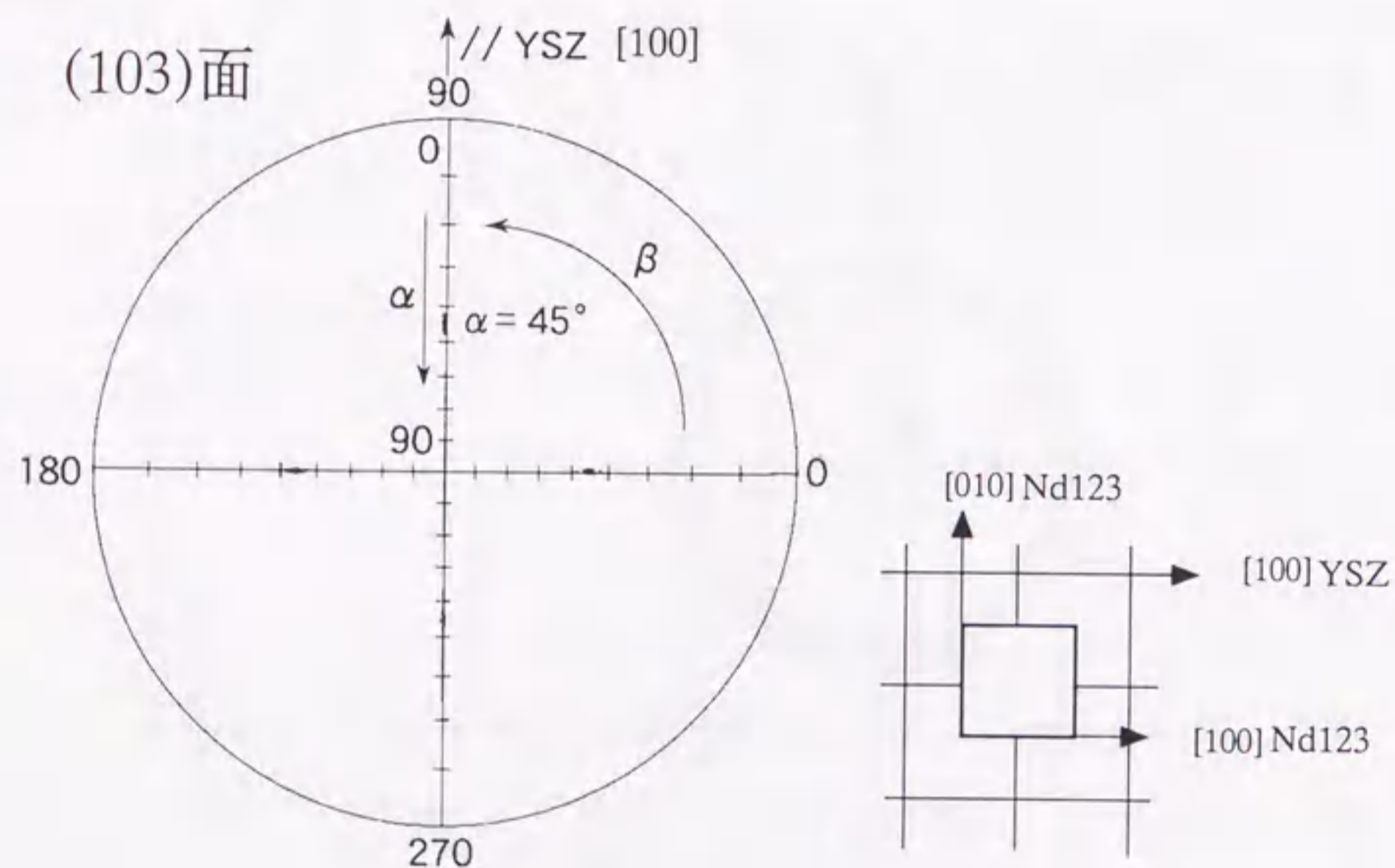


図4-2(2) 各種種膜の極図形.

グ状の極図形パターンであり、面内配向していないことがわかった。図4-2に模式図を示したとおり、面内配向した種膜の基板との方位関係は、以下のとおりである。

$$[100]\text{or}[010]\text{Nd123} // [100]\text{MgO} (\alpha = 34^\circ)$$

$$[100]\text{or}[010]\text{Nd123} // [100]\text{STO} (\alpha = 34^\circ)$$

$$[100]\text{or}[010]\text{Nd123} // [100]\text{YSZ} (\alpha = 45^\circ)$$

このように、基板と膜の面法線同士が平行であるような形態、すなわち回転角 $\Omega = 0^\circ$ の界面を、ブロック・オン・ブロックまたはキューブ・オン・キューブ構造と呼ぶ。この他にMgO基板上にCVDによりc軸配向の種膜を作製したが、ブロック・オン・ブロックの結晶以外に $\Omega = 45^\circ$ のグレインを一部含む八回対称の膜が得られた。

図4-3に、各種種膜のAFM観察による表面モフォロジーを示す。MgO基板上のLA膜およびSTO基板上のMOD膜は、サブミクロンの小さな結晶粒の集合体であることがわかる。これらの膜は、極図形測定の結果から単結晶的であると考えられたが、AFM観察により、実際は同一方位を有する結晶粒の集合体であることが確認された。YSZ基板上のCVD膜については、非常に緻密な単結晶的な膜であることが確認された。また、極図形測定において面内配向が確認されなかったMgO基板上のMOD膜については、 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大な結晶粒を含む粒密度の低い膜であることが確認された。

このように、本研究で用いた気相法などの種膜の作製方法によれば、格子ミスフィットの大きい基板上にもエピタキシャル成長したNd123の薄膜を作製できることが、明らかとなった。以上の種膜の検討結果から、c軸配向でかつab面内配向を有する種膜を作製することができたMgO、STO、YSZ各基板およびY123において種膜なしでLPE成膜が可能であったNdGaO₃基板に対して、Nd123のLPE成膜の検討を行った。

(a) LA膜/MgO



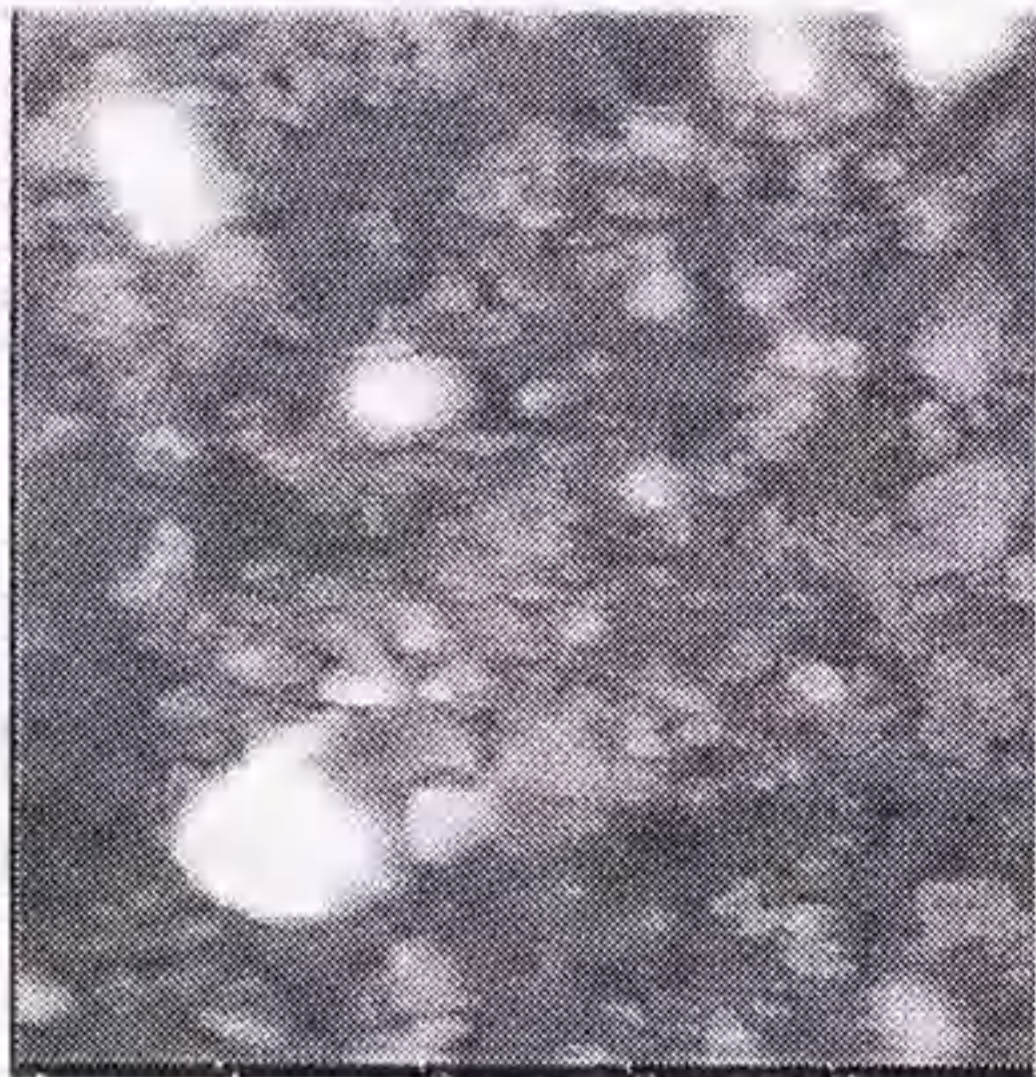
1μm

(b) MOD膜/MgO



1μm

(c) MOD膜/STO



1μm

(d) CVD膜/YSZ



1μm

図4-3 各種種膜のAFMによる表面モフォロジー

4.4 LPE膜の検討

4.4.1 LPE成膜条件

選択した基板上でNd123のLPE膜が成長するか否かを検討することが目的のため、LPE膜の成膜条件には、結晶成長の駆動力となる過飽和度の大きい条件を設定した。結晶成長したNd123が溶液中に再溶解してしまうメルトバックが生じないように、基板と溶液の温度差を利用するトランジェント法¹¹⁾と溶液そのものを過冷却するステップクーリング法¹²⁾を併用して、LPE膜の作製を行った。

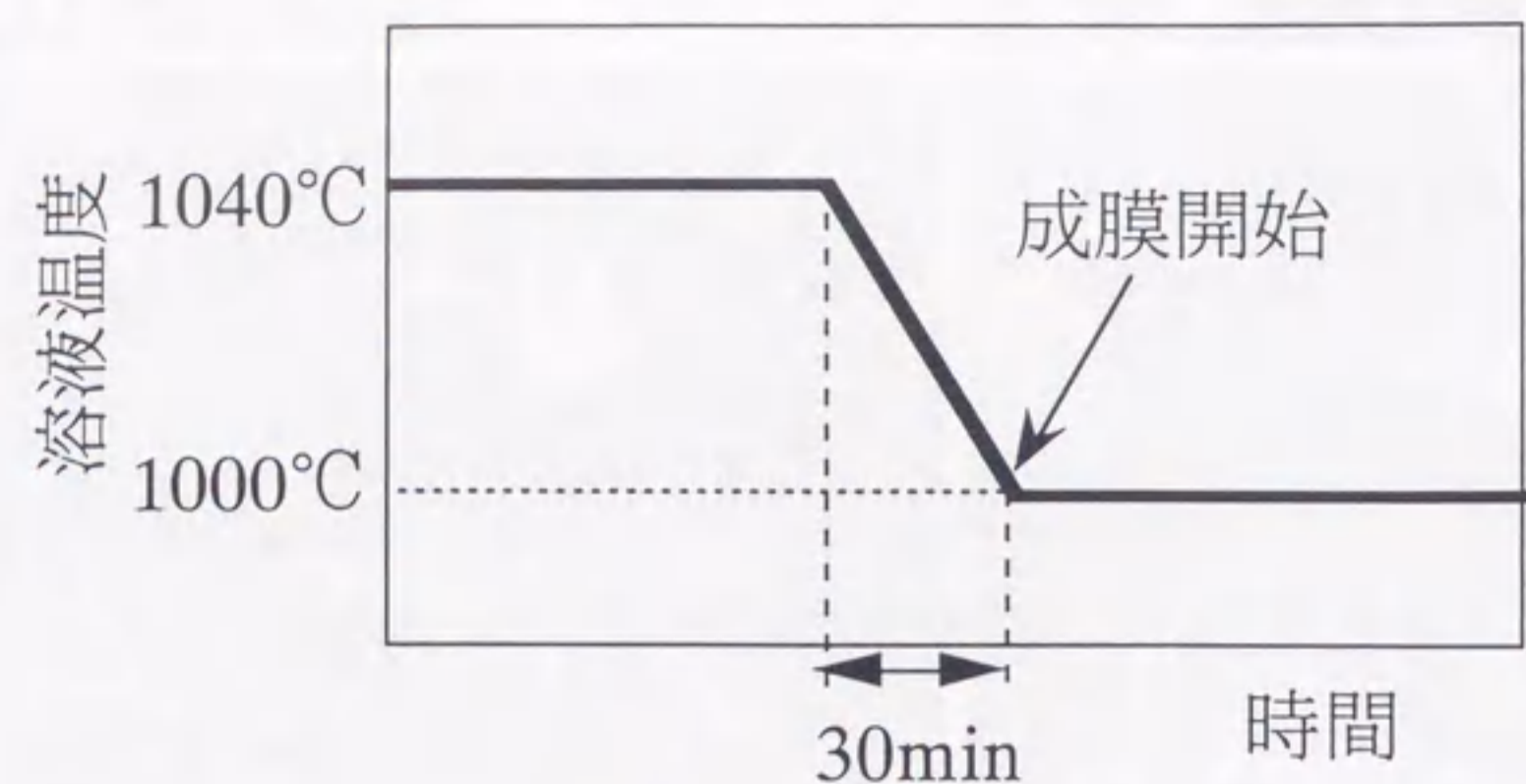
具体的には、図4-4(a)に示すように1040°Cに加熱・保持され、Nd溶質が飽和した溶液の温度を30minで成長温度である1000°Cまで下げ、その後1000°C一定に保つ。図4-4(b)に示すように成長開始直前まで室温付近で保持した基板は250mm/minの一定速度で溶液表面まで降下し、溶液が1000°Cになると同時にディッピングさせた。成膜時の基板回転数は180rpmとし、成膜時間は180~300secとした。

4.4.2 結晶方位

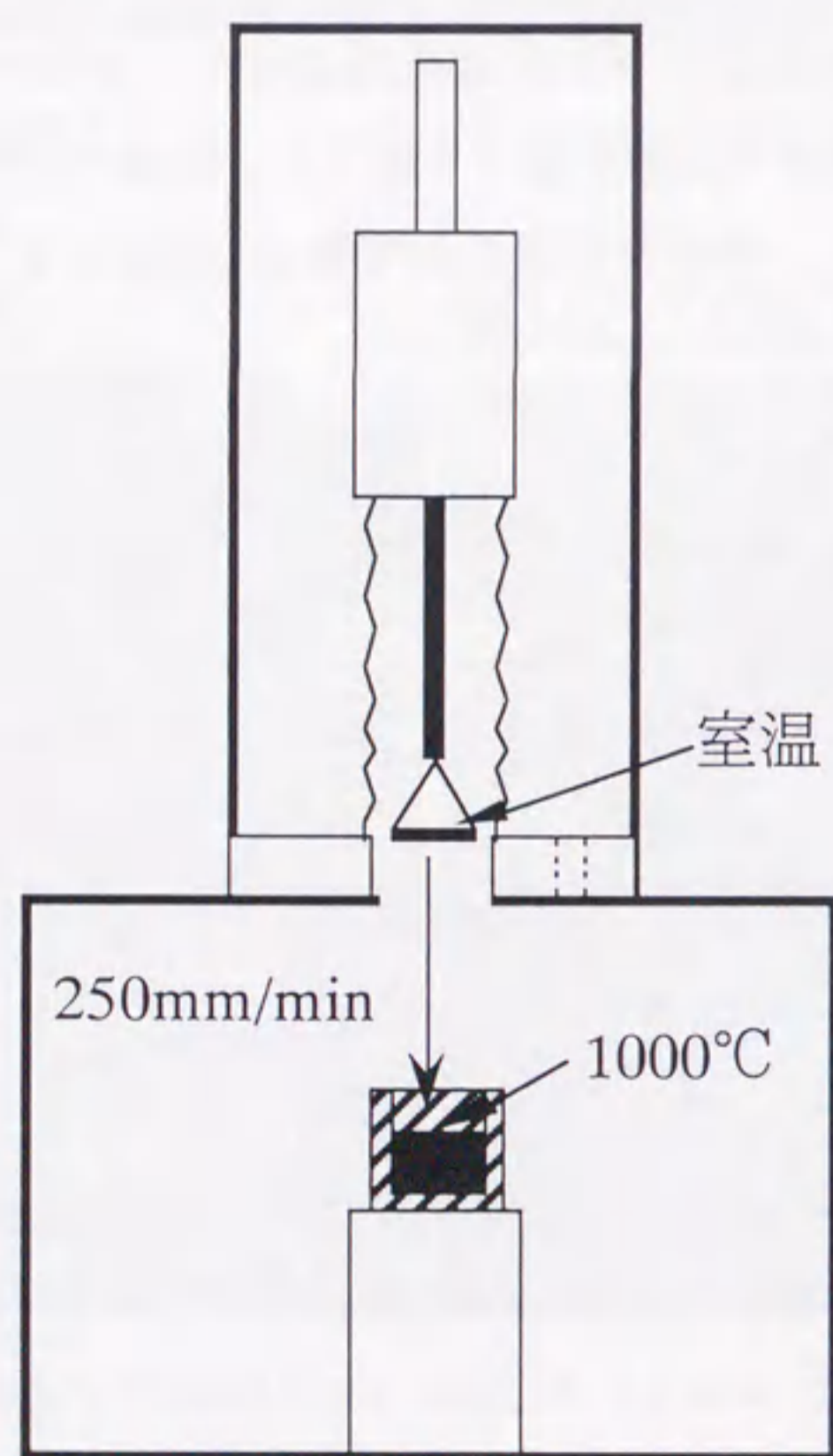
上記成膜条件によりLPE成膜したところ、すべての基板上で成膜が可能となったことが明らかとなった。偏光顕微鏡により膜厚を測定したところ、20~90μmであった。各種基板上に成膜したLPE膜の膜表面のXRDパターンを図4-5に示す。図から明らかなように、どの基板上のLPE膜もNd123の(00*n*)ピークのみが確認され、*c*軸配向した膜であることがわかる。種膜の段階で、(103)ピークやBaCuO₂などの異相ピークが確認されたSTO基板上的MOD膜やYSZ基板上的CVD膜の上にLPE成膜されたNd123には、(103)やBaCuO₂のピークは無い。これらのピークは、結晶成長時に消滅し、今回のLPE成膜条件では優先的に成長できなかったものと考えられる。LPE膜と基板との方位関係は、以下のとおりである。

(001)Nd123 // (001)MgO

(001)Nd123 // (110)NdGaO₃



(a) 溶液温度プロフィール



(b) 成膜直前の炉内模式図

図4-4 各種基板上へのLPE成膜条件.

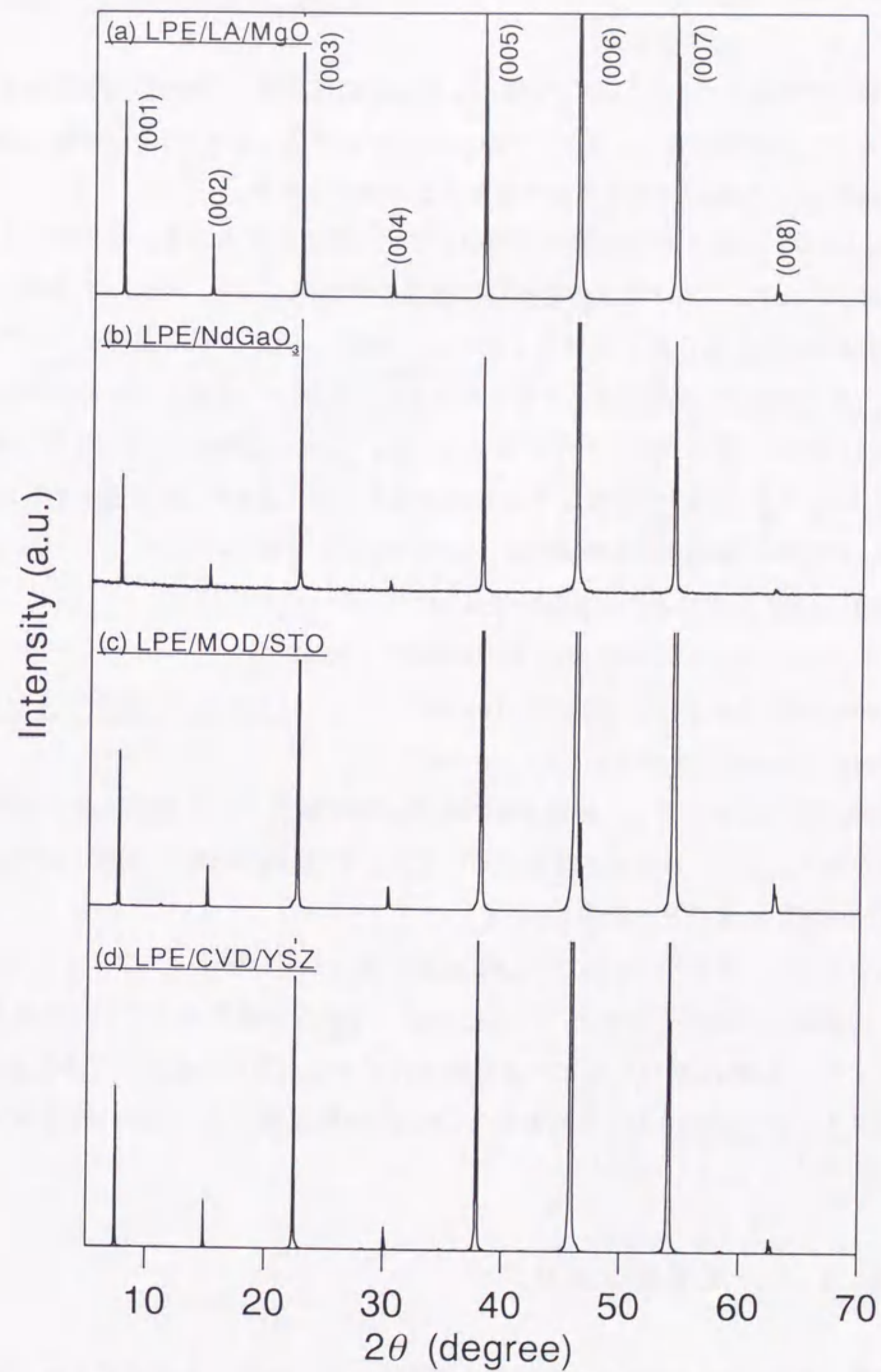


図4-5 各種基板上のLPE膜のXRDパターン.

(001)Nd123 // (001)STO

(001)Nd123 // (001)YSZ

本研究で作製したNd123のLPE膜は、種膜の結晶方位と同一の、*c*軸配向の膜となることが確認された。また、NdGaO₃基板についてはY123のLPE膜と同様に、種膜なしで*c*軸配向膜を作製できることが確認された。

図4-6には、これらのLPE膜の極図形法による測定結果を示す。反射面としては、MgO、STO、YSZ基板の場合には種膜の時と同じ面を、NdGaO₃基板については(108)面を用いた。測定時において、MgO、STO、YSZ基板については $\beta=0^\circ$ を各基板の[100]方向に平行にセットし、NdGaO₃基板については $\beta=0^\circ$ を[001]または[1 $\bar{1}$ 0]方向に平行にセットした。すべての基板上で $\beta=0, 90, 180, 270^\circ$ において、四回対称のスポットが確認された。図4-6に模式図を示したとおり、LPE膜と基板との方位関係は、以下のとおりである。

[100]or[010]Nd123 // [100]MgO ($\alpha=34^\circ$)

[100]or[010]Nd123 // [001]or[1 $\bar{1}$ 0]NdGaO₃ ($\alpha=68^\circ$)

[100]or[010]Nd123 // [100]STO ($\alpha=34^\circ$)

[100]or[010]Nd123 // [100]YSZ ($\alpha=45^\circ$)

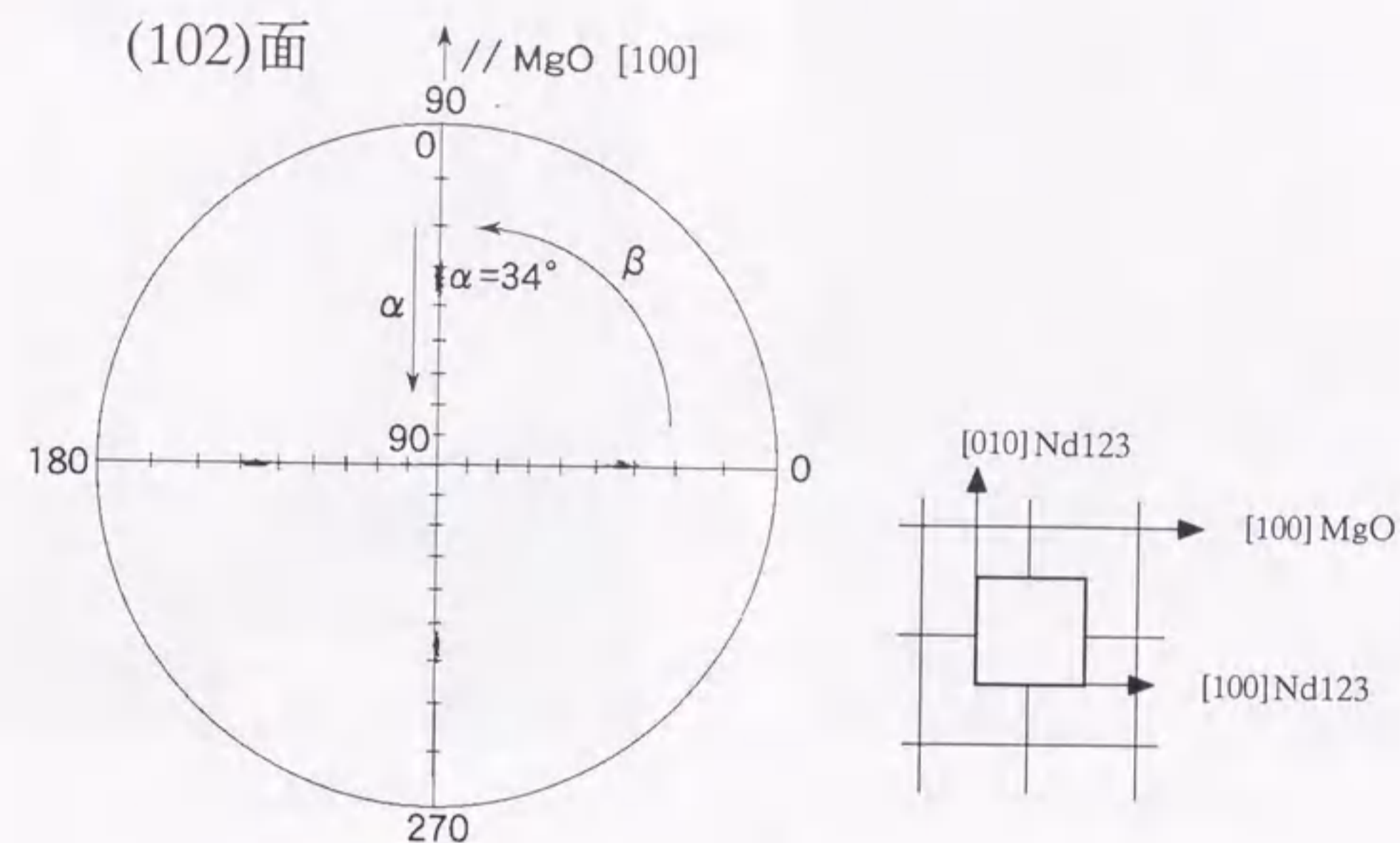
面内配向性についても、種膜の面内配向と同じ結晶方位を有することが明らかとなった。また、NdGaO₃基板についても、Y123のLPE膜と同様に面内配向したLPE膜であることが確認された。

このように、本研究のNd123のLPE成膜においても、格子ミスフィットが1%以上の基板上に成膜する場合、Y123と同様に種膜が有効であることが確認された。また、種膜が*c*軸以外のピークや異相のピークを多少含んでいても、*c*軸配向がメインならば、その上に成長するLPE膜は*c*軸配向することが、明らかとなった。

4.4.3 表面モフォロジー

作製したNd123LPE膜について偏光顕微鏡により観察した表面モフォロジーを図4-7に示す。どの基板上の膜もスパイラル状の結晶形態であることがわかる。

(a) LPE膜/LA膜/MgO



(b) LPE膜/NdGaO₃

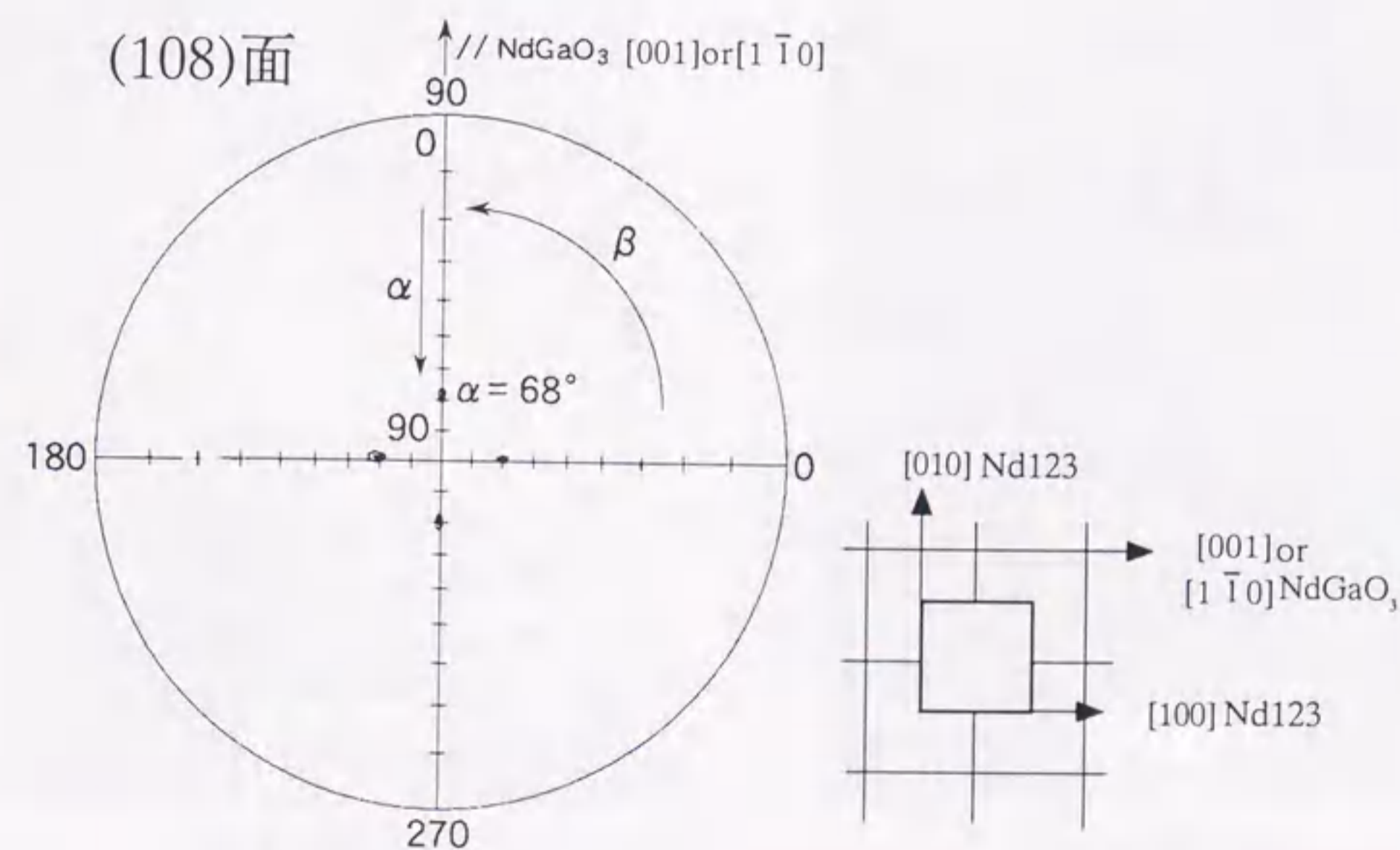
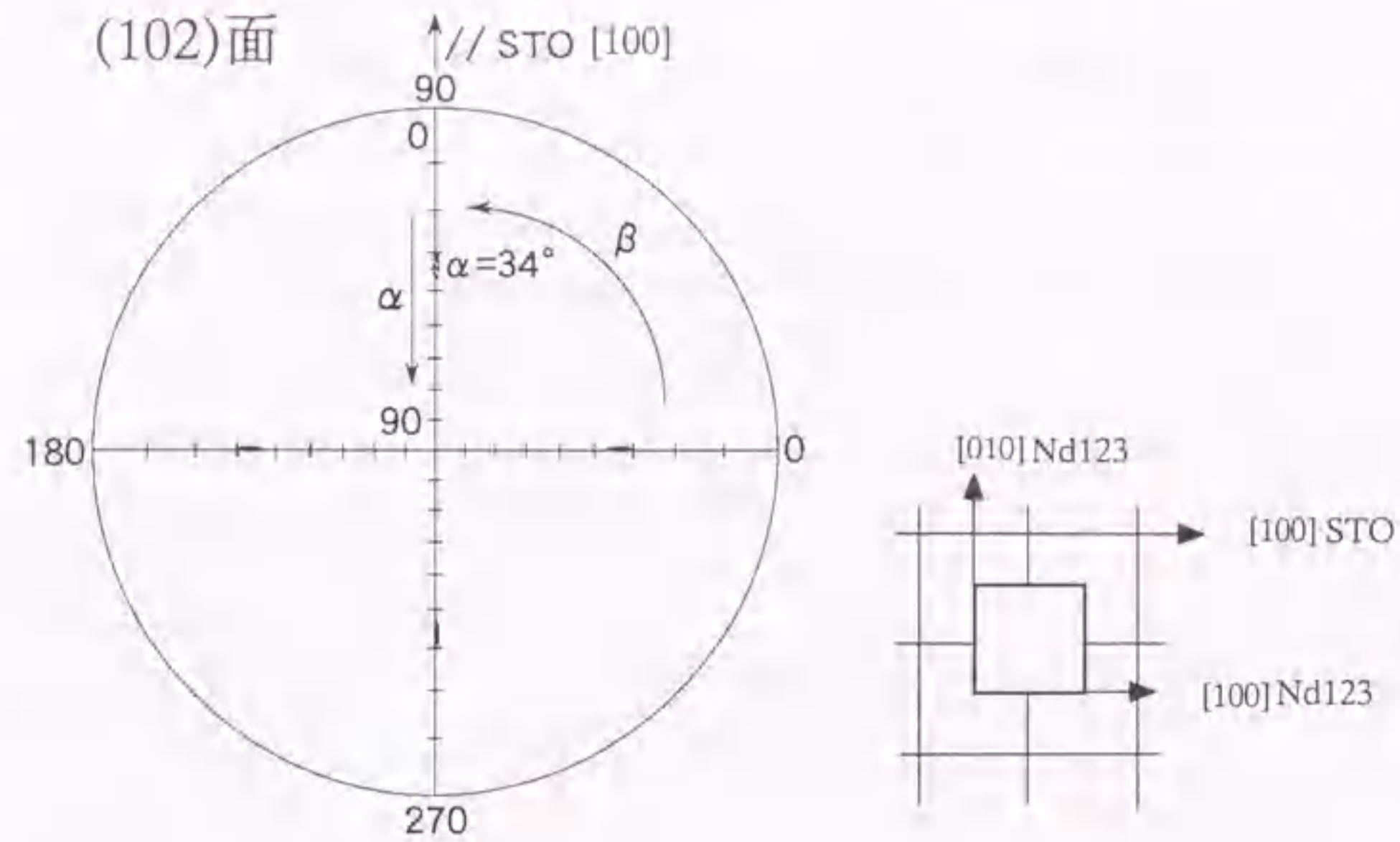


図4-6(1) 各種基板上のLPE膜の極図形.

(c) LPE膜/MOD膜/STO



(d) LPE膜/CVD膜/YSZ

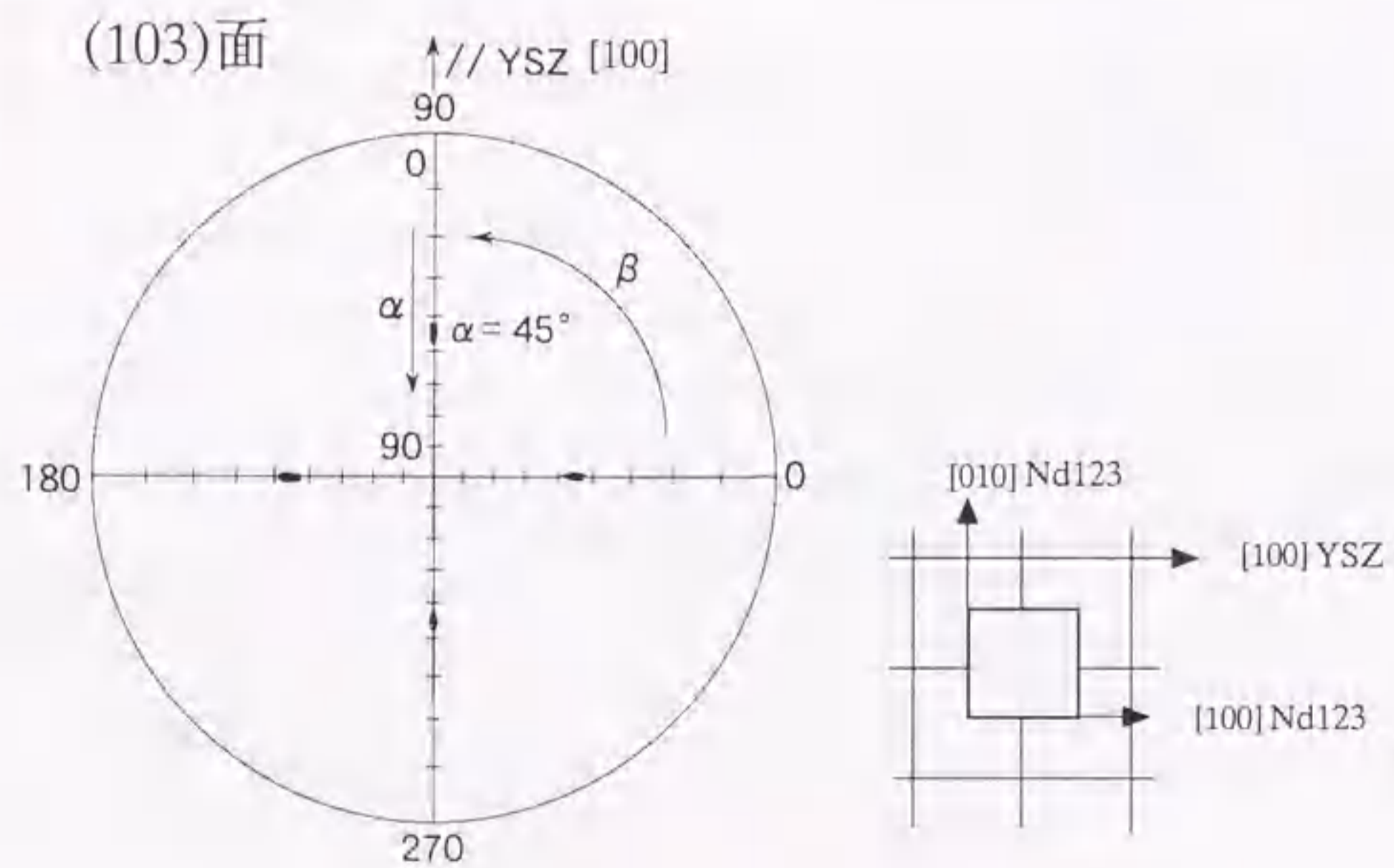
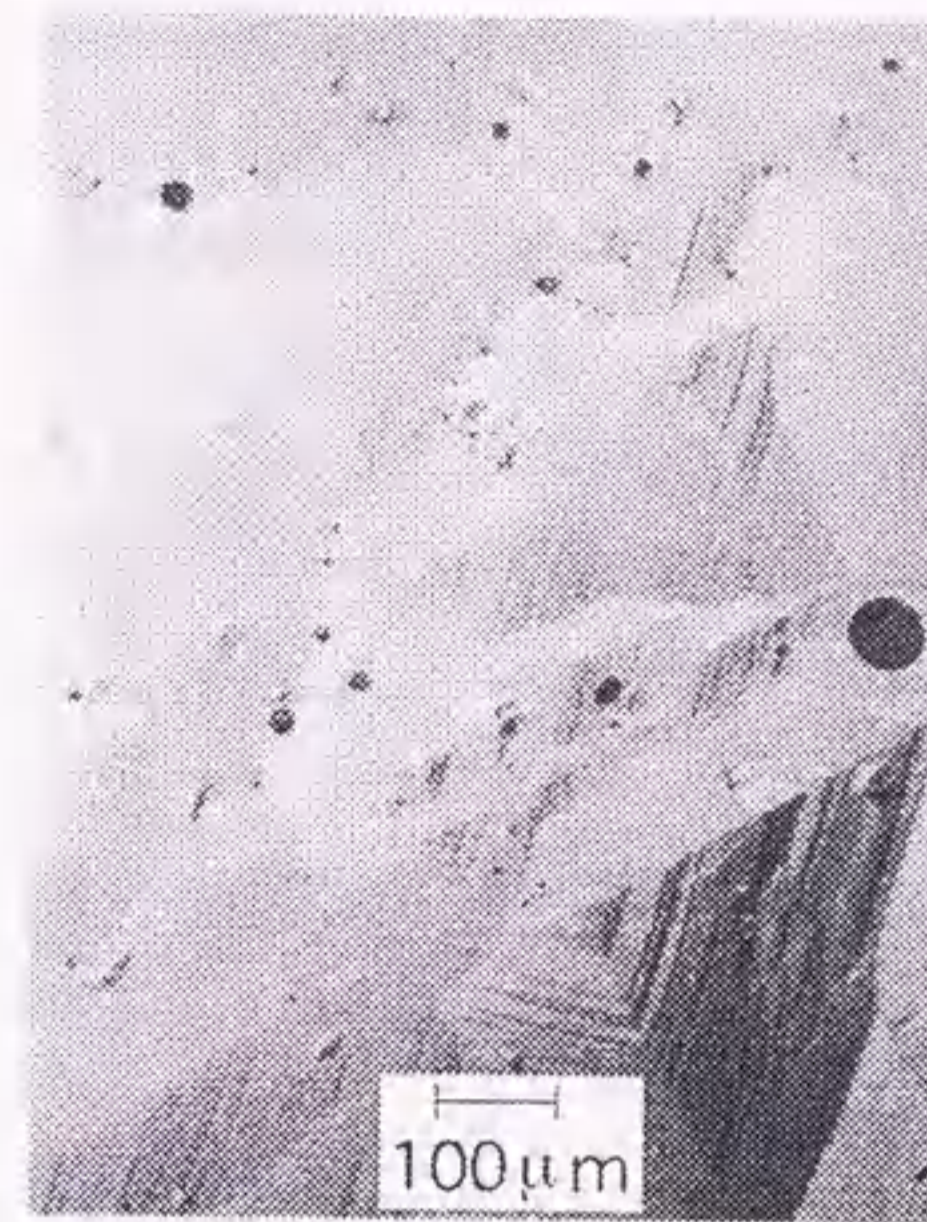


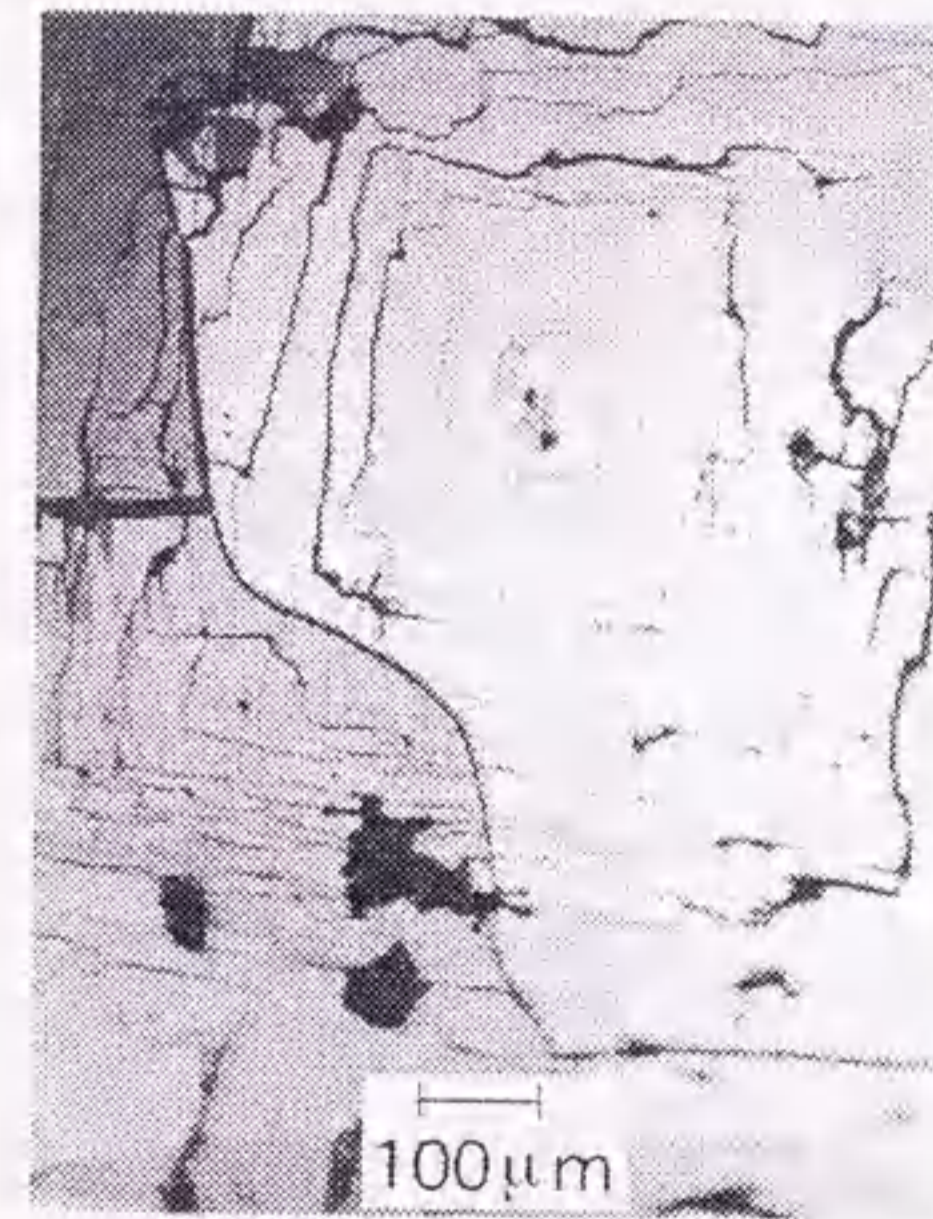
図4-6(2) 各種基板上的LPE膜の極図形.



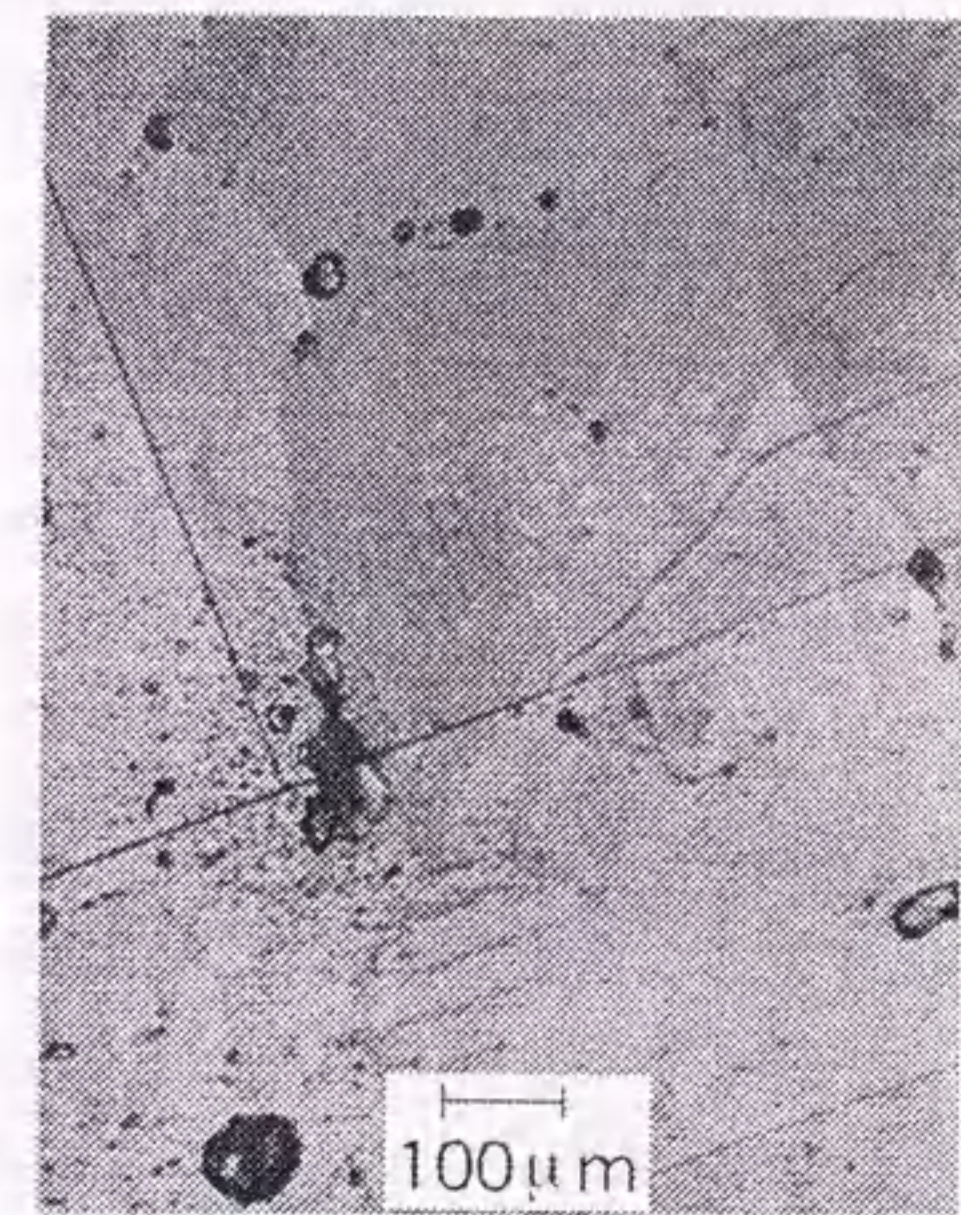
(a) LA膜/MgO



(b) NdGaO₃



(c) MOD膜/STO



(d) CVD膜/YSZ

図4-7 各種基板上的Nd123LPE膜の表面偏光顕微鏡写真.

このスパイラル成長については5.4.2で詳しく述べる。図から明らかなように、MgO基板上の膜以外には、クラックが多数発生していることが確認された。特にYSZ基板上の膜は、基板の[100]方向に平行に、すなわちNd123膜の ab 軸に平行にクラックが発生している。このクラックの発生は、格子ミスフィットの小さいNdGaO₃基板上の膜においても起こっていることから、格子ミスフィットが原因とは考えにくい。同様なクラックはY123LPE膜においても発生している¹⁰⁾。考えられる原因の一つとして、基板と膜の熱膨張係数の違いが考えられる。表4-1に示したように、MgO基板以外の基板の熱膨張係数は、Y123のそれと比べて同程度以下である。すなわち1000°Cで成膜した試料の温度を室温近くまで下げると、基板よりもLPE膜の方が早く縮むことになり、膜に引っぱり応力が加わり、クラックが発生する。これに対してMgO基板では、膜に圧縮応力が加わるため、クラックが発生しないことになる。クラックの発生は、通電特性に大きな影響を与えるため、応用上どうしても避けなければならない問題である。また、基礎評価において試料を取り扱う上でも、クラックは大きな障害となる。MgO基板以外の基板を使用してLPE成膜を行う場合、バッファ層を工夫するなどして、クラックを防止する対策が必要である。

4.4.4 超伝導特性

最後に、作製したLPE膜の超伝導特性を示す。試料はすべて酸素雰囲気、340°C×168hrのアニールを行った。膜厚は20~30μmである。図4-8は、SQUIDにより測定した磁化の温度依存性である。STO基板上的LPE膜を除いて、 T_c はオンセットで92Kであり、磁化の温度依存性にも大きな差はない。STO基板については、種膜において異相が確認されており、LPE膜と基板の界面でも同様の異相が生成し、 T_c を低下させている可能性がある。

図4-9に、MgOおよびNdGaO₃基板上的Nd123LPE膜の50Kにおける磁化ヒステリシス曲線を示す¹⁰⁾。磁場は c 軸に平行に印加した。 T_c は図4-8に示したように、どちらも約92Kで、膜厚はともに80~90μmである。なおMgO基板上的種膜はCVD膜であり、この場合は後述するようにLPE膜は八回対称性を示す。図から

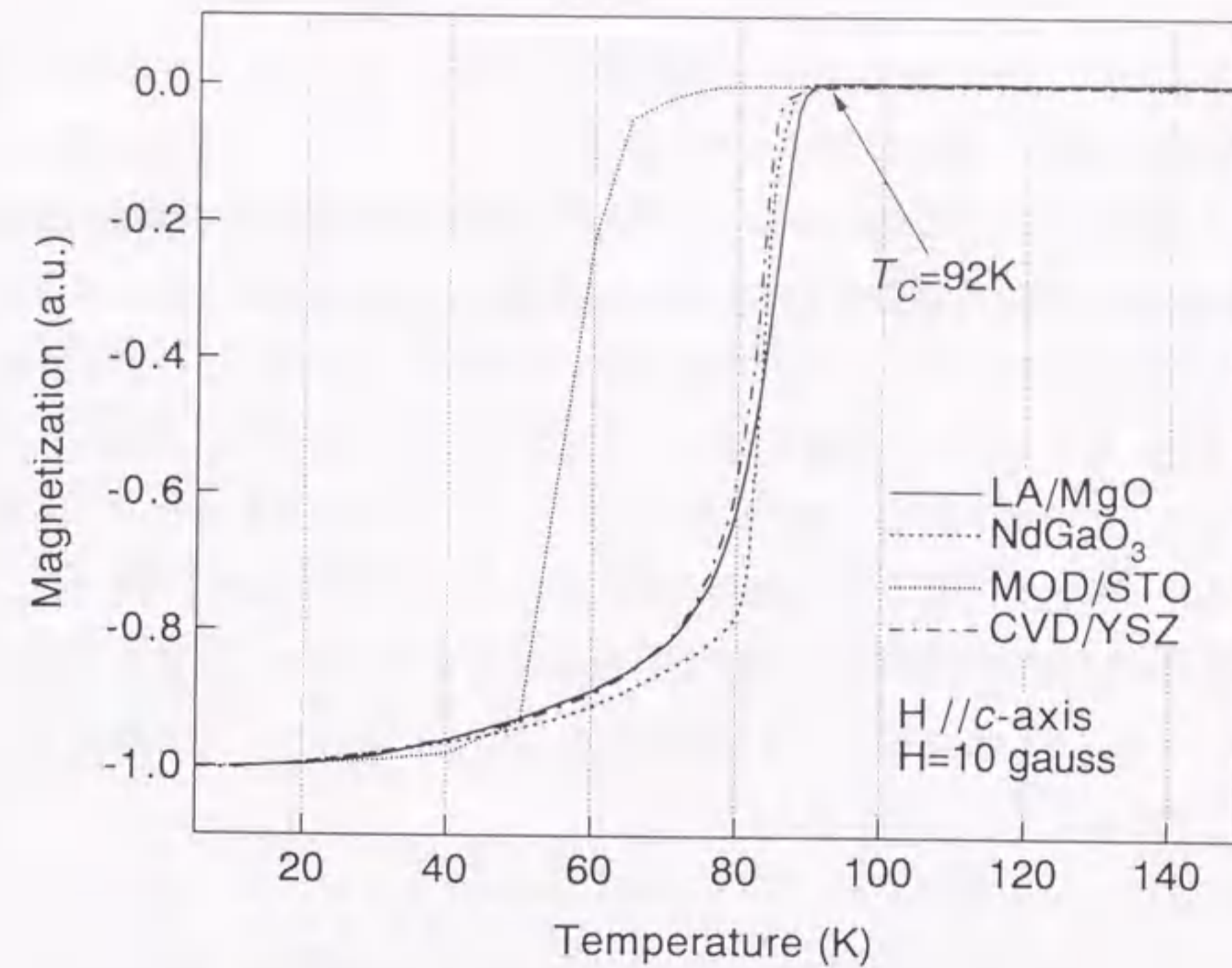


図4-8 各種基板上にLPE成膜したNd123の磁化の温度依存性.

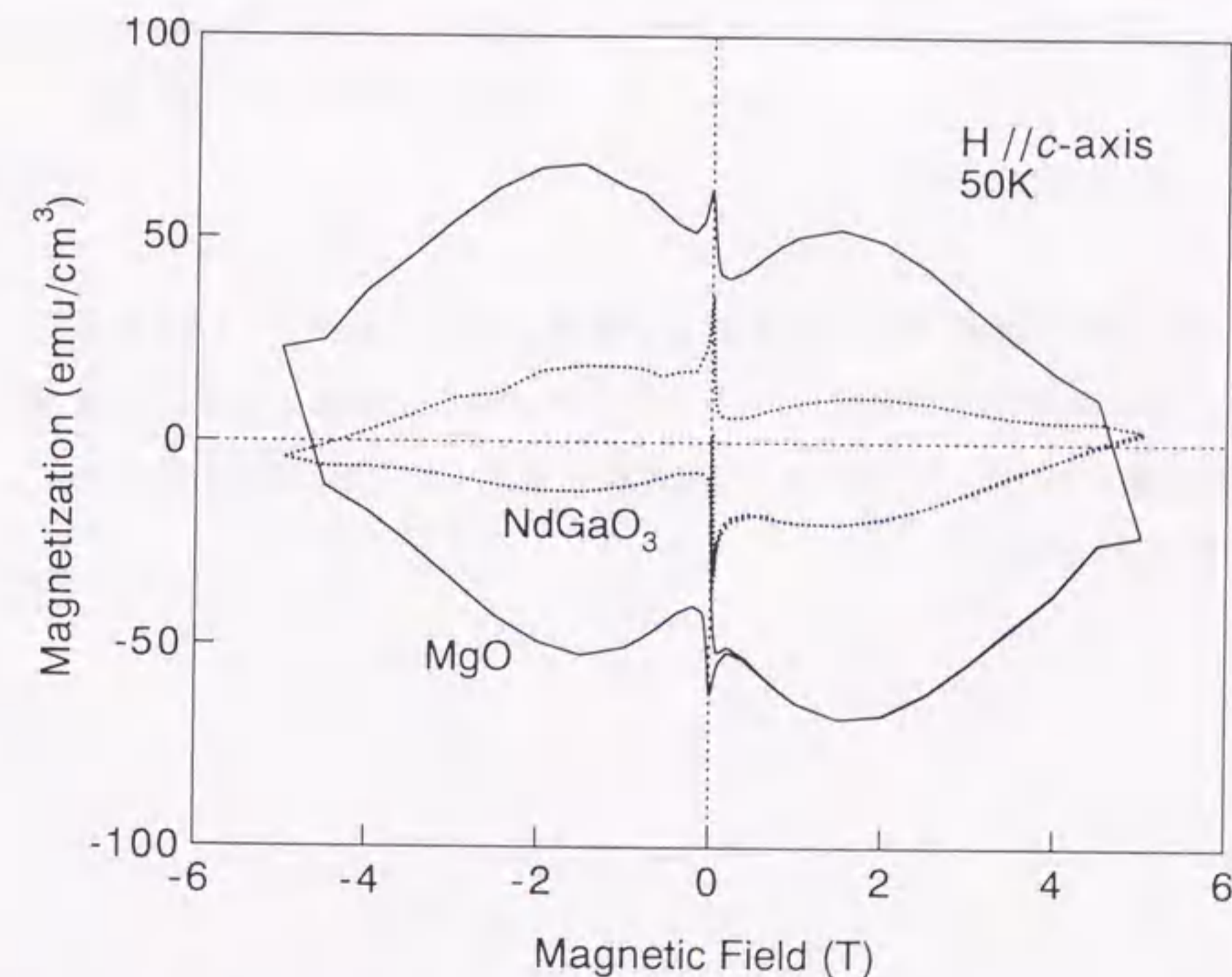


図4-9 MgOおよびNdGaO₃基板上的Nd123LPE膜の磁化ヒステリシス曲線¹⁰⁾.

明らかなように、どちらも1.5T付近の磁場でヒステリシスがピークを示す。さらに、MgO基板上の膜の方がヒステリシスが大きく、ピーク効果も強調され、ピン止め力が大きいことがわかる。このような磁化ヒステリシスの基板依存性は、Y123のLPE膜でも確認されており、MgO基板の場合、格子ミスフィットにより膜中に積層欠陥が導入され、これがピン止め点として働いていると報告されている^[11]。ただし、この積層欠陥によるピン止め点は、磁場を ab 軸に平行に印加した場合に有効であると報告されている^[11]。Nd123の場合も同様なことが考えられるが、本研究において、磁場は c 軸に平行に印加されており、Y123のLPE膜で磁場を c 軸に平行に印加した場合には観察されなかったピーク効果が確認されたことから、Nd-Ba置換による磁場誘起型ピン止め点のサイズや組成が基板によって変化していることも考えられる。

以上のように、本研究のNd123LPE膜用の基板としては、クラックが発生せず、超伝導特性に優れた膜を作製できるMgO(100)単結晶基板を選択することにした。種膜としては主に、MgO基板上で良好な配向性が確認されたLA膜を用い、一部CVD膜も使用した。

4.5 まとめ

Nd123のLPE成膜に適した基板および種膜を検討した結果、LPE膜にクラック発生のないMgO基板が優れていることがわかった。種膜として、MgO基板上で c 軸配向膜の得られたLAおよびCVD膜を選定し、LPE成膜を行ったところ92Kの T_c が得られた。

参考文献

- [1] H. J. Scheel, M. Berkowski and B. Chabot : *Physica C*, **185-189** (1991) 2095.
- [2] N. Honma, S. Okayama, H. Takahashi, S. Kawamoto, I. Yoshida, M. Kamei, T. Morishita, T. Haga and K. Yamaya : *Physica C*, **194** (1992) 430.
- [3] 川崎雅司 : *低温工学*, **31** (1996) 563.
- [4] 北村祐 : 博士論文 (名古屋大学, 1996).
- [5] R. W. Balluffi, A. Brokman and A. H. King : *Acta Metall.*, **30** (1982) 1453.
- [6] D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, S. W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, X. D. Wu, A. Inam and T. Venkatesan : *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 1690.
- [7] R. Deitch : *J. Cryst. Growth*, **7** (1970) 69.
- [8] J. J. Hsieh : *J. Cryst. Growth*, **27** (1974) 49.
- [9] Y. Yamada, J. Kawashima, Y. Niiori and I. Hirabayashi : *Prog. & Ext. Abstr. 1997 Int. Workshop on Superconductivity, Hawaii, 1997* (ISTEC, Tokyo, 1997) p.303.
- [10] A. Takagi, T. Kitamura, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and U. Mizutani : *Advances in Superconductivity IX*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1997) p.801.
- [11] T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Sugawara, Y. Ikuhara, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and S. Tanaka : *Physica C*, **256** (1996) 64.

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side.

第 5 章

超伝導特性の膜厚依存性

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side.

5.1 緒言

前章で述べたように、MgO基板上にLPE成膜したNd123厚膜は、クラックの発生がない良好なc軸配向膜であることがわかった。超伝導特性については $T_c = 92\text{K}$ を示したが、熔融バルク^[11]やバルク単結晶^[12]で報告されている96Kには及ばなかった。バルク体よりも T_c が低くなった原因として、基板の影響およびアルミナ断熱材からの不純物の混入が考えられる。Y123のLPE膜においても同様な現象が確認されており、バルク体よりも3~4K低い T_c が報告されている^[13]。Y123のLPE膜の場合、アルミナ断熱材からの混入と思われる0.1wt.%程度のAlが検出されている。今回作製したNd123厚膜についてもICPにより組成分析を行ったところ、基板から拡散したと考えられる0.05wt.%程度のMgが検出された。バルク単結晶の場合、基板から離れた箇所の結晶を評価に用いることが多く、少なくとも基板との反応や基板構成元素の拡散などによる不純物混入の影響は少ないと考えられる。またLPE膜の場合、先に述べた基板と膜の格子ミスマッチから、界面における構造的な歪あるいはそれを緩和するために導入される欠陥などが、超伝導特性に影響を与えるものと考えられる。さらにNd123の場合、Nd-Ba置換に起因する固溶相の形成が、界面近傍と膜表面では異なることも考えられる。

以上の事実より、LPE膜はバルク単結晶に比べて、基板との相互作用が大きいと考えられる。本章では、まず言葉の定義も含めて溶液中における結晶成長の基本的な概念^[14]について述べ、上記の観点からMgO基板上で膜厚を大きく変化させてLPE成膜を行い、その特性を比較検討した結果^[15, 16]について述べる。

5.2 溶液中における結晶成長機構

結晶成長の分野では、結晶をとりまく溶液相や気相を環境相と呼ぶ。溶液成長や気相成長の場合、結晶に組み込まれる原子または分子に注目したときに、注目した原子の単位体積あたりの数密度が、結晶相と環境相とで著しく違って

いるため、環境相は特に希薄環境相と呼ばれる^[14]。希薄環境相での結晶成長過程は、一般に次に説明するコッセル機構^[7, 18]により進行するものと考えられている。

5.2.1 コッセル機構

この機構はKossel^[7, 18]によって提案されたもので、その後Stranski-Kaischew^[9]、Becker-Döring^[10]、Volmer^[11]たちによって発展させられた。そして、少し時代を経て、Burton-Cabrera-Frank^[12]によって改めて詳細に検討された。コッセル機構という場合、注目する結晶は結晶構造に何の乱れもない、理想的に完全な結晶であるということが、考察の前提となっている。

希薄環境相での結晶成長の場合、その成長結晶面に次々と原子などの結晶の構成単位が積み重ねられて結晶が厚くなっていくと考えられる。溶液成長の場合、この結晶の構成単位は原子、分子、イオンなどが考えられるが、以下、本研究においては単に溶質と呼ぶことにする。また、液相を形成する混合物を溶液、溶液の主成分を溶媒と呼ぶ。

図5-1に示すように、厚化の途中の成長結晶面の上には、未完成の1分子層のふちに相当する位置にステップS-Tがあり、ステップの線上には単分子に相当するくいちがいの場所としてキंकKがあると考えられる。環境相から成長結晶面上の平坦部であるテラスに付着した溶質は、表面拡散によってある確率でキंकKに到達し、そこで結晶相に安定に組み込まれる。このような溶質の流れによって、キंकKの前進、したがってステップS-Tの前進が起こり、ついに図示した未完成の1分子層が完成される。さらに、この完成された結晶面の上に、次の新しい1分子層が付け加えられるといった手順で、繰り返し1分子層ずつ結晶の厚みが増していくものと期待される。これが、Kosselらのいう理想完全結晶の成長機構である。

溶液中の結晶成長において、結晶に取り込まれる際の溶質の構造や反応経路については不明な部分が多い。本研究においては、Ba-Cuの酸化物フラックスを溶媒としてNdが溶解している溶液中から、Nd、Ba、Cu原子単体あるいはこれらが結合した分子が溶質となり、Nd123結晶相を形成すると考えられる。これ

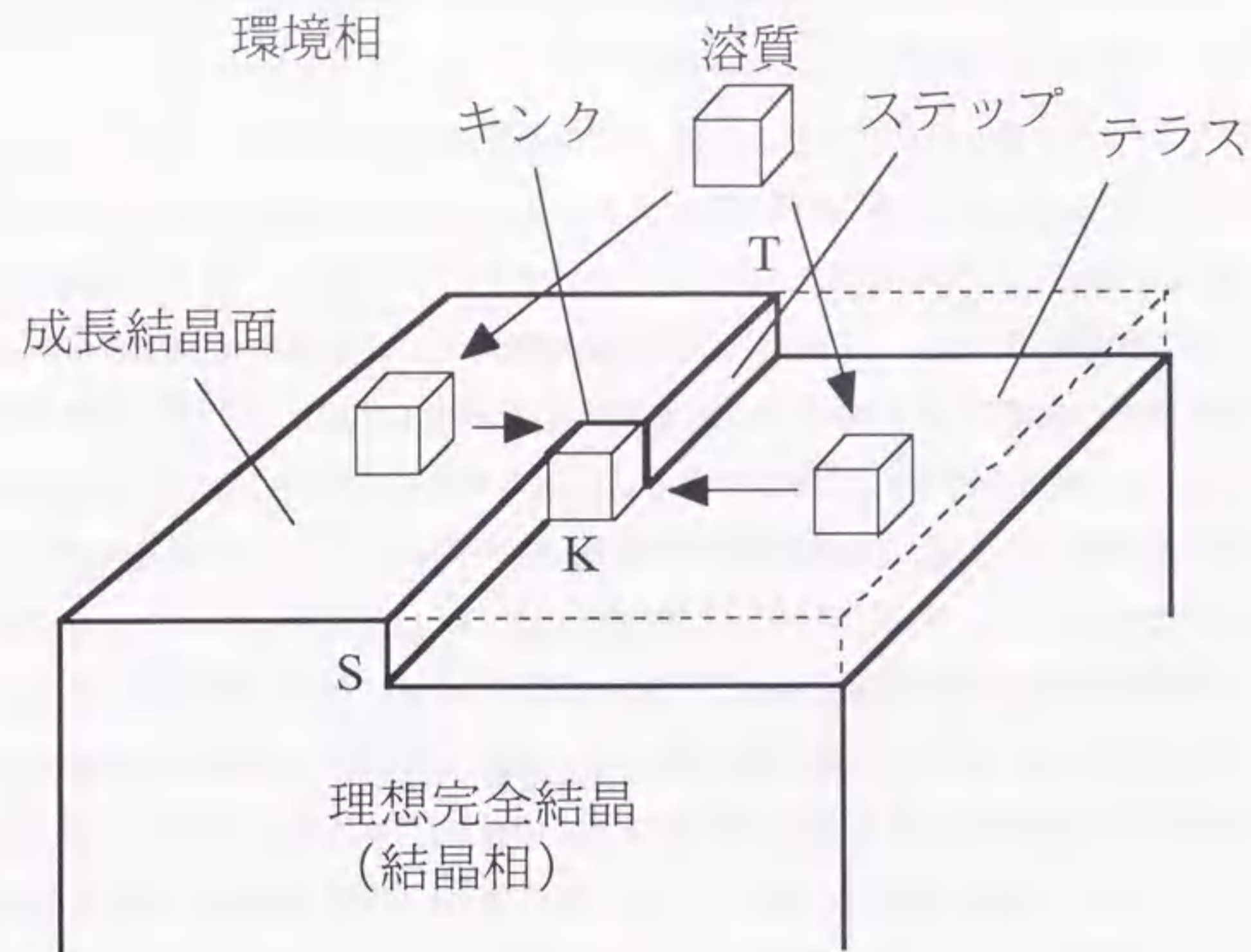


図5-1 理想完全結晶の成長結晶面^{[7][8]}.

らの溶質が、結晶相に組み込まれる際に原子単体なのか、Nd123構造を構成しているのか、あるいはそれらが集合したクラスターなのかは結晶成長させる際の温度や過飽和溶液の作製条件などにも依存すると考えられる。

5.2.2 結晶成長の駆動力

物質が一つの相と呼ばれる均質な状態から、他の相に移り変わる現象は、一般に相転移と呼ばれる。したがって溶液からの結晶化、その逆の結晶の溶解は、溶液相と結晶相の間に起こる相転移である。結晶成長の駆動力とは、相転移を起こさせる駆動力にほかならない。そこでまず、相転移を熱力学的に考察する。

温度や圧力が指定された時に、物質がとる状態を決める要素には次の二つがある。一つはエネルギー E のより低い秩序正しい状態をとろうとする傾向であ

り、もう一つは、原子や分子の熱運動によって無秩序な状態をとろうとする傾向である。熱力学では、無秩序の程度を表わす量 W (微視的に見た状態数) はエントロピー S という概念と結び付き、以下の式で表わされる。

$$S = k \log_e W \quad (5.1)$$

ここで k はボルツマン定数である。また温度 T が高くなるにつれて原子や分子の熱運動は盛んになるので、温度上昇と共に、エネルギー E の低い状態をとろうとする傾向よりも、エントロピー S の大きな無秩序状態になろうとする傾向が強くなる。この相反する二つの傾向の競い合いの結果、ある温度、圧力の下で熱力学的に安定な状態は、次式で表わされる自由エネルギー G を最小にする状態として定まる。

$$G = E - TS \quad (5.2)$$

(5.2) 式において、温度が非常に低い時は、自由エネルギー最小の状態はエネルギー最小の状態を意味するから、低温では原子や分子の集団は秩序配列を持つ結晶構造をとる。他方、高温では第二項が効くので、エントロピーの大きな状態が自由エネルギー最小の状態となる。したがって、高温では、原子、分子は格子点を離れて動きだし、無秩序な液体状態が安定となる。また、二相が安定に共存できる温度 T_m が存在する。この T_m は平衡温度または融点と呼ばれる。

二相の共存状態では、 dN 個の粒子が相転移を起こして液相から結晶相に、あるいは逆に結晶相から液相に変わった時に、系全体の自由エネルギー $G = G^L + G^C$ がそのまま極小値をとりつづける。 G^L 、 G^C は各々液相および結晶相の自由エネルギーである。したがって、圧力 P 、温度 T が一定の条件下で二相が共存するためには、液体の粒子数 N が一個増加した時の液体の自由エネルギー G^L の変化量 $\mu^L = (\partial G^L / \partial N)_{P,T}$ が、結晶の粒子数が一個増した時の結晶の自由エネルギー G^C の変化量 $\mu^C = (\partial G^C / \partial N)_{P,T}$ に等しくなければならない。 μ^L 、 μ^C は、各々液相および結晶相の化学ポテンシャルと呼ばれ、それらの大小関係が液相と結晶相の間の相転移の向きを決め、それらの差 $\Delta\mu$ が相転移を起こさせる駆動力の大きさとなる。

たとえば、溶液の温度 T が平衡温度 T_m 以下の過冷却状態では、液相の化学ポテンシャル μ^L は結晶の化学ポテンシャル μ^C よりも高くなる。この時、液相から

結晶相への相転移が起こると系全体の自由エネルギーは一粒子あたり、

$$\Delta\mu = \mu^l - \mu^c > 0 \quad (5.3)$$

だけ減少する。したがって、過冷却溶液の中では化学ポテンシャルのより低い結晶状態をめざして結晶成長が起ころうとする。また、 $\Delta\mu$ が大きい程、その傾向が強い。

溶液成長の場合、溶媒に溶ける溶質の濃度の上限は、飽和濃度あるいは溶解度と呼ばれる。一般的に飽和濃度 C_e は、図5-2に示すような温度依存性を持つ^[13]。たとえば、Aの状態にある飽和溶液の温度を T_2 に冷却すると、溶液の状態Bは、その温度の飽和状態Cと比べて過飽和になっているので、そこへ種結晶を入れれば結晶成長が起こる。溶液成長の駆動力 $\Delta\mu$ は、実際の濃度 C と飽和濃度 C_e から決まる過飽和度

$$\sigma = \frac{C - C_e}{C_e} \quad (5.4)$$

が高い程大きくなる。溶液成長の場合、 $\Delta\mu$ は以下の式で表わされる。

$$\Delta\mu = kT \log_e \frac{C}{C_e} = kT \log_e (1 + \sigma) \quad (5.5)$$

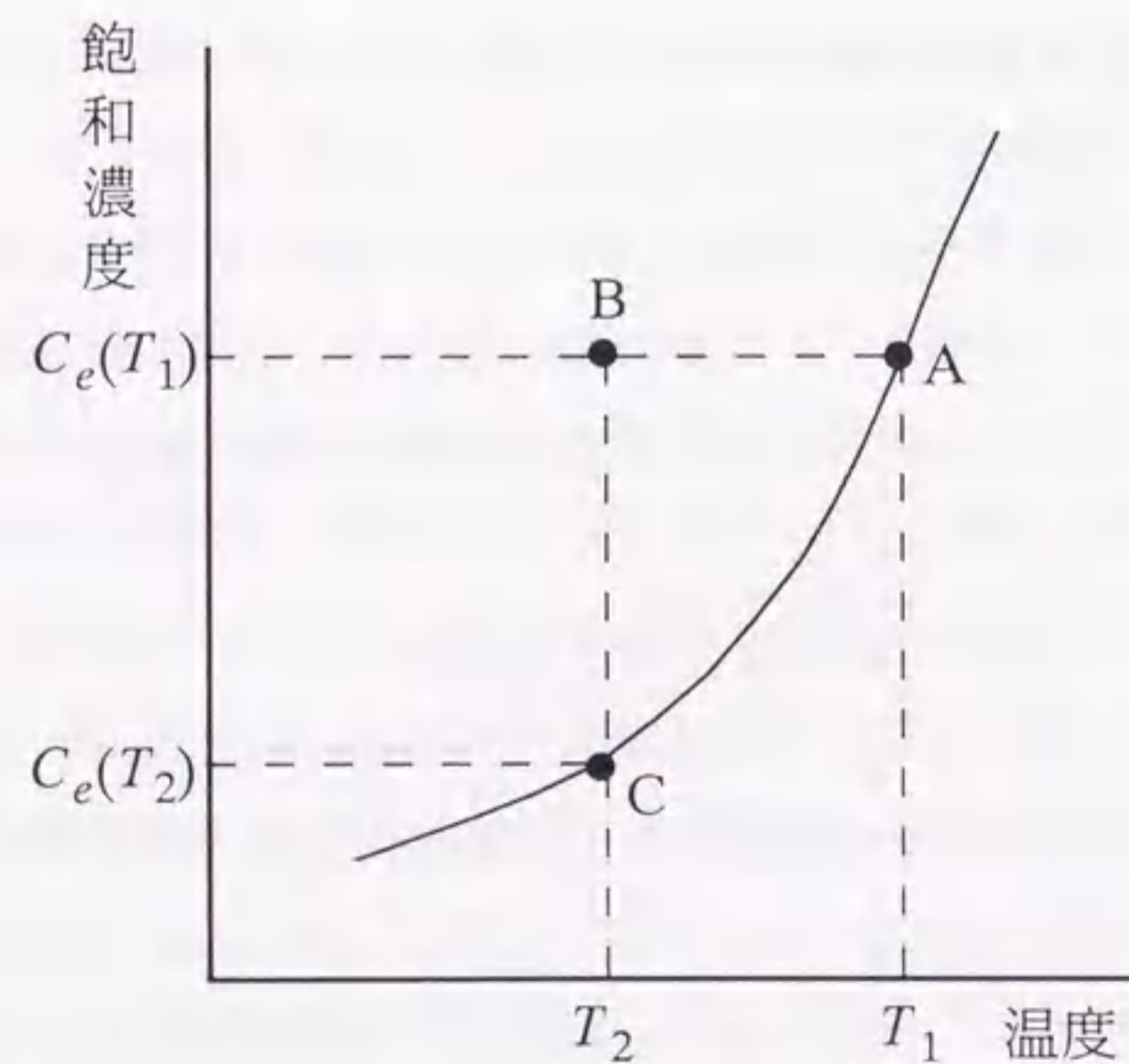


図5-2 飽和濃度の温度依存性^[13]。

5.3 LPE成膜条件

LPE膜の成膜条件は、4.4.1ですすでに述べた条件である。すなわち、基板と溶液の温度差を利用するトランジェント法^[14]と溶液を1040°Cから1000°Cまで過冷却するステップクーリング法^[15]を併用して、LPE膜の作製を行った。膜厚は、基板を溶液にディッピングする時間すなわち成膜時間を変化させることにより調整した。膜厚測定は偏光顕微鏡を用いて行った。成膜時間30secで10 μ m、330secで100 μ mと膜厚を大きく変化させた2種類の膜を作製した。また、種膜としてはCVD膜を用いた。

5.4 結晶方位

図5-3に、作製したLPE膜の膜表面のXRDパターンを示す。10 μ m、100 μ mの膜厚どちらの試料とも、Nd123の(00n)ピークのみが確認され、強くc軸配向した膜であることがわかる。膜と基板の方位関係は、(001)Nd123 // (001)MgOである。

図5-4に、極図形の測定結果を β 軸スキャンデータと共に示す。反射面は(102)面を用い、 $\beta = 0^\circ$ を基板の[100]方向に平行にセットした。どちらの試料とも $\alpha = 34^\circ$ で $\beta = 0, 90, 180, 270^\circ$ に強いスポットが確認された。したがって、結晶は主にブロック・オン・ブロックで成長しており、基板と結晶の方位関係は、[100]or[010]Nd123 // [100]MgOである。さらに、 $\alpha = 34^\circ$ で $\beta = 45, 135, 225, 315^\circ$ に弱いスポットも確認された。これは、上記の主な結晶に対して 45° 傾いた結晶 ($\Omega = 45^\circ$) が一部存在していることを示す。これらのことは、種膜であるMgO基板上的CVD膜が八回対称の膜であることから、LPE膜がエピタキシャルに成長していることを示す。また、膜厚100 μ mの試料の $\Omega = 45^\circ$ の結晶のピークの方が、膜厚10 μ mのそれに比べて若干強くなっており、この結晶がより成長していることを示している。

4.2で述べたように、結晶の成長方位は、Nd123結晶とMgO基板の界面エネ

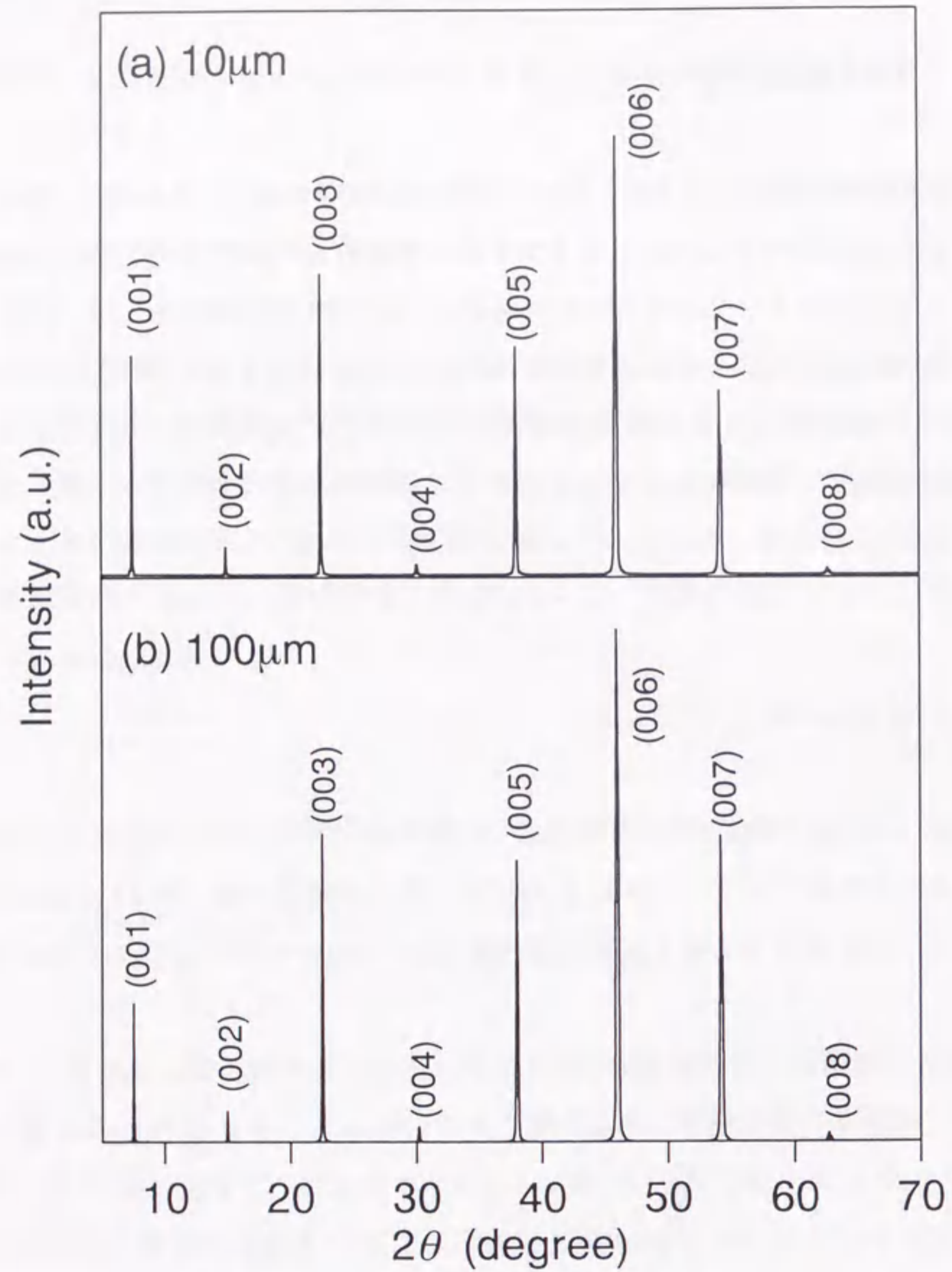
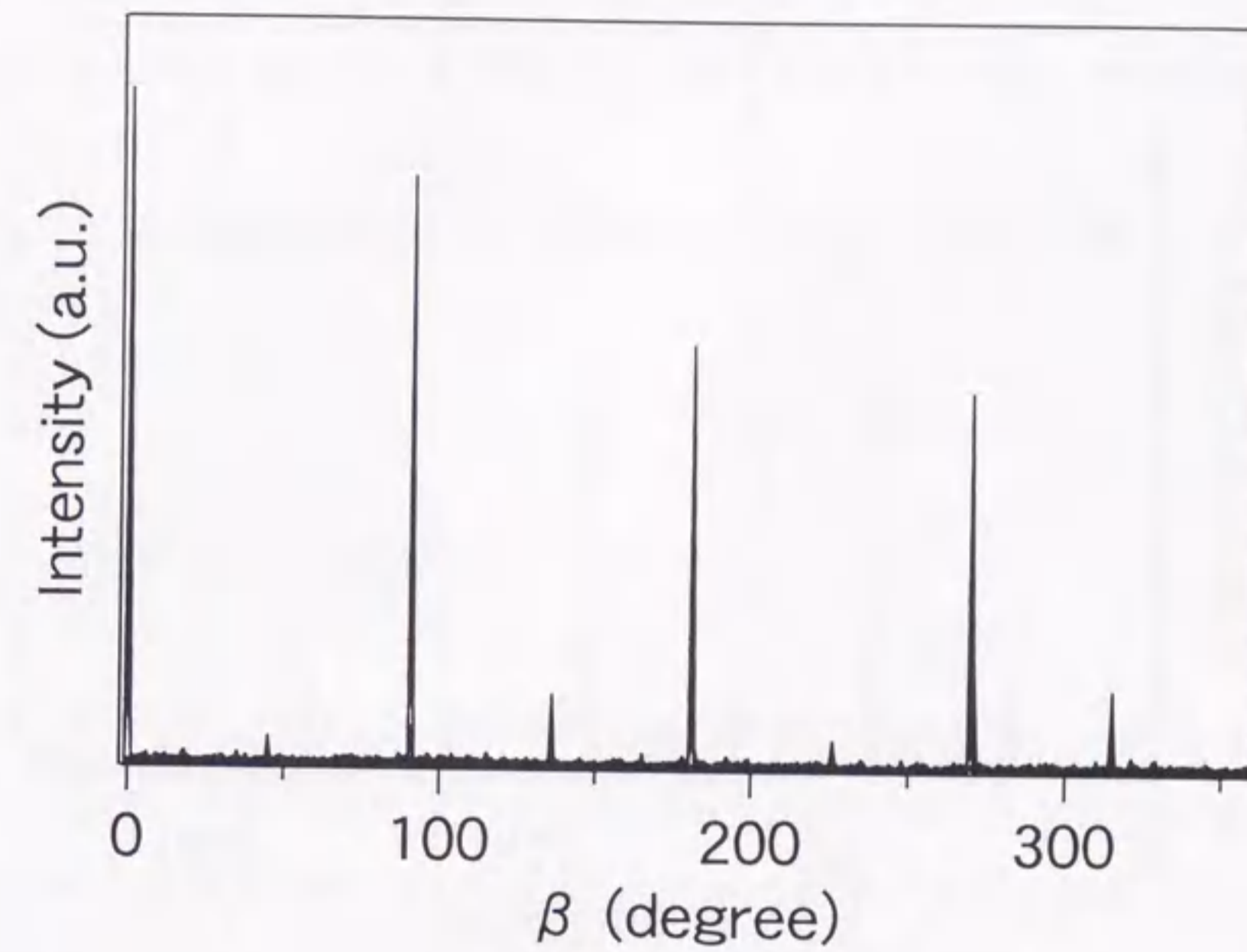


図5-3 CVD膜/MgO基板上的Nd123LPE膜のXRDパターン.
(a)膜厚10 μ m、(b)膜厚100 μ m.

ルギーを最小にするように決定される。界面エネルギーは、一致する格子サイトのマッチングに大きく影響を受ける。NCSL理論^[16]を用いたHwangらの計算によると^[17]、[100]Y123と[100]MgOの間の角度すなわち $\Omega = 45^\circ$ の時、格子ミスフィット値は2.29%となって、 $\Omega = 0^\circ$ のブロック・オン・ブロック成長の時の8.65%よりも小さくなる。ただし一致する格子の密度は、 $\Omega = 0^\circ$ の時の方が高くなる。よってY123は、MgO(100)基板上で $\Omega = 0, 45^\circ$ の角度でエピタキシャ

(a) β 軸スキャンデータ



(b) 極図形

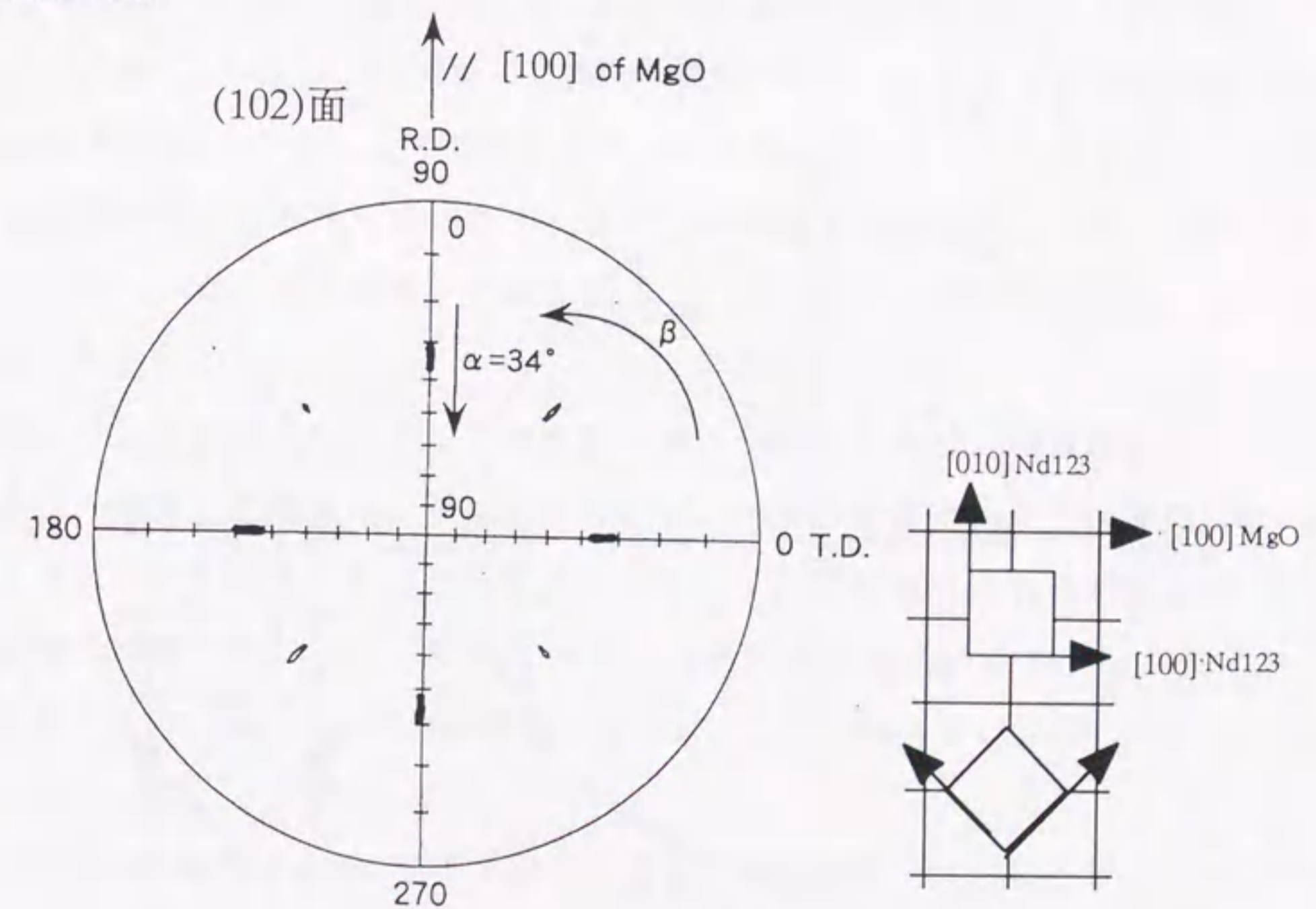
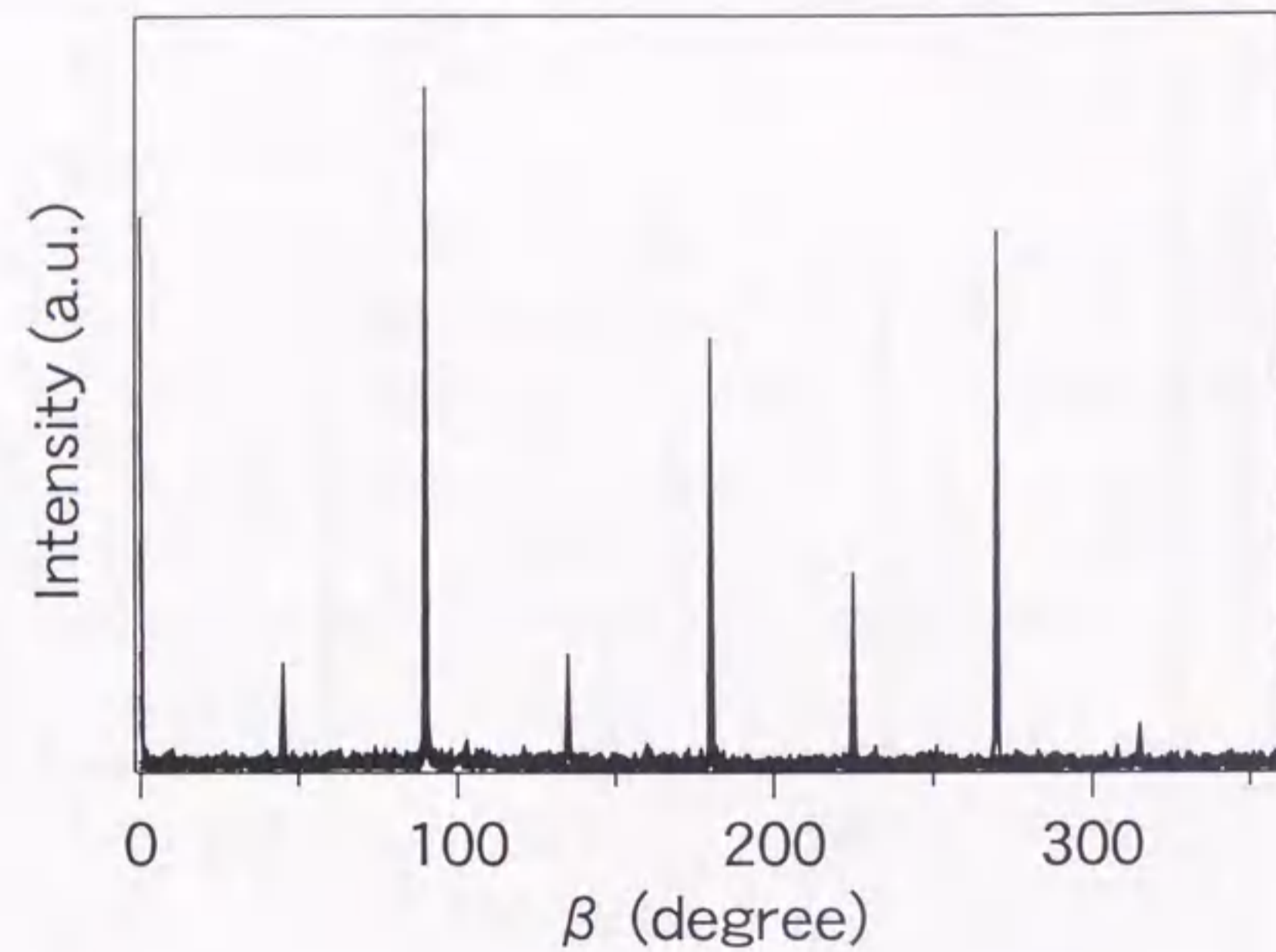


図5-4(1) CVD膜/MgO基板上的Nd123LPE膜 (膜厚10 μ m) の極図形.

(a) β 軸スキャンデータ



(b) 極図形

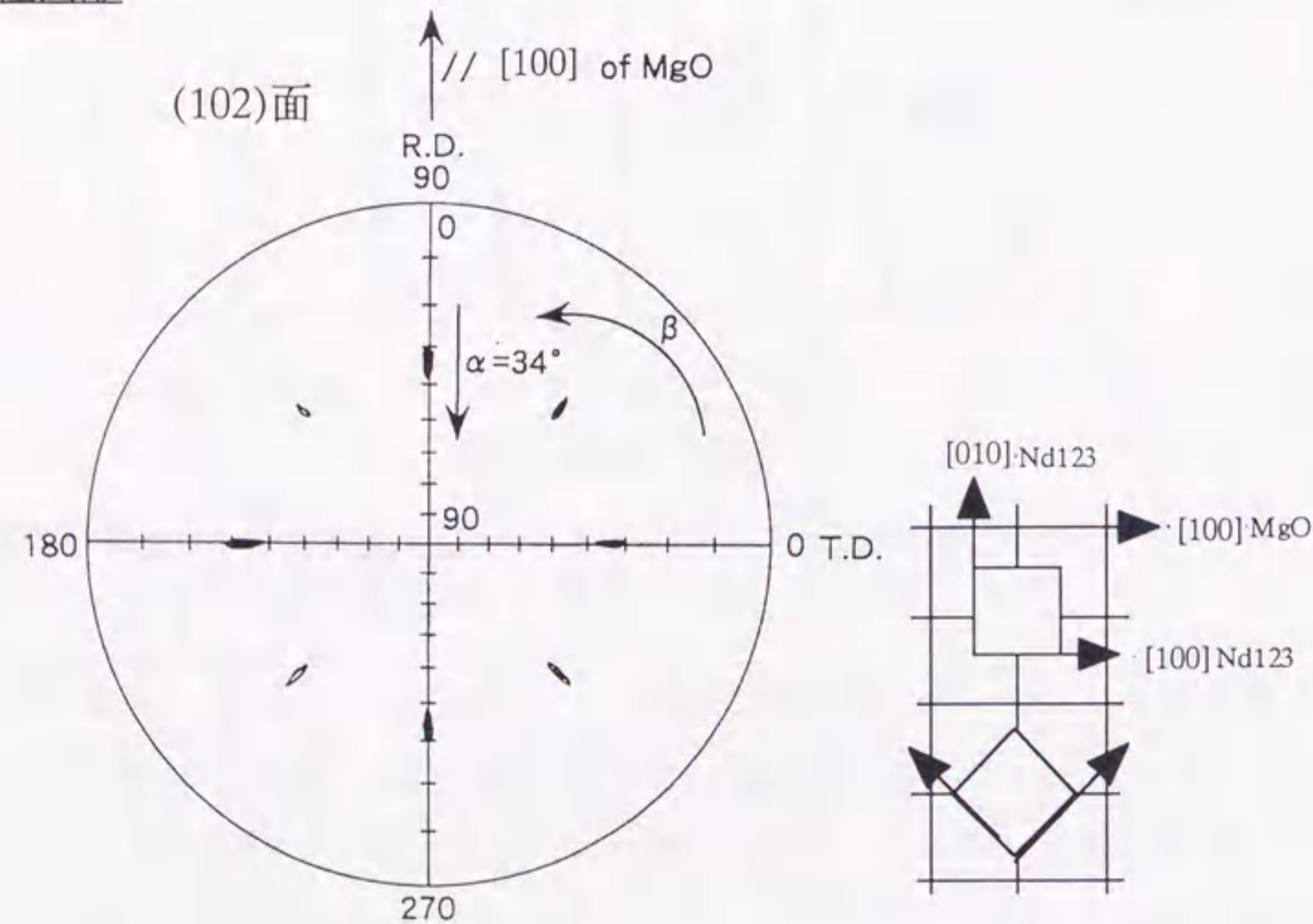


図5-4(2) CVD膜/MgO基板上のNd123LPE膜 (膜厚100 μm) の極図形.

ル成長しやすいと言える。Nd123についてもMgO(100)基板上で成長する場合、Y123と同様に $\Omega = 45^\circ$ の結晶成長は比較的起こりやすいものと考えられ、種膜に存在した結晶粒の方位を受け継いで、LPE膜がエピタキシャル成長したものと考えられる。

XRDによる結晶構造解析では、膜厚10 μm と100 μm の試料の間に、大きな違いは確認されなかった。

5.5 表面モフォロジー

図5-5に、作製したLPE膜の膜表面の偏光顕微鏡写真を示す。図から明らかのように、ほぼ正方形の形態を有するスパイラル状のステップがはっきりと確認できる。そして膜厚100 μm の試料のスパイラルのサイズは、膜厚10 μm のそれと比べて大きくなる。ステップ高さをAFMで測定したところ、膜厚10 μm については15~30nm、膜厚100 μm については80~100nmであった。また、テラス幅については各々、2~3 μm 、10~数十 μm であった。一方、スパイラルの密度は最初10 μm の時に高く、100 μm では減少する。これは、スパイラルの核生成サイトが結晶成長初期には数多くあったが、スパイラル成長の進行とともに、結晶の面方向でスパイラル同士が相互作用を起こし、多くのスパイラルが消滅していったことを示す。

もしキンクを備えたステップが結晶表面に供給されれば、環境相から入射してそこへ吸着した溶質は、表面拡散を行い、キンク位置で次々と結晶相に組み込まれる。その結果、キンクの移動、ステップの面に沿った前進が起こり、結晶の厚みが増していく。この様な面方向に優先的な成長様式を沿面成長とか、層成長と呼ぶ^[19]。ステップの供給源としては、二次元核あるいはらせん転位が考えられている。

Frankらは、スパイラル成長の場合、結晶に含まれるらせん転移がステップの供給源としての役割を果たすことを指摘した^[19]。図5-6(a)に示すように、らせん転位Sが結晶表面に露頭してできた直線状のステップを考える。直線上のステッ

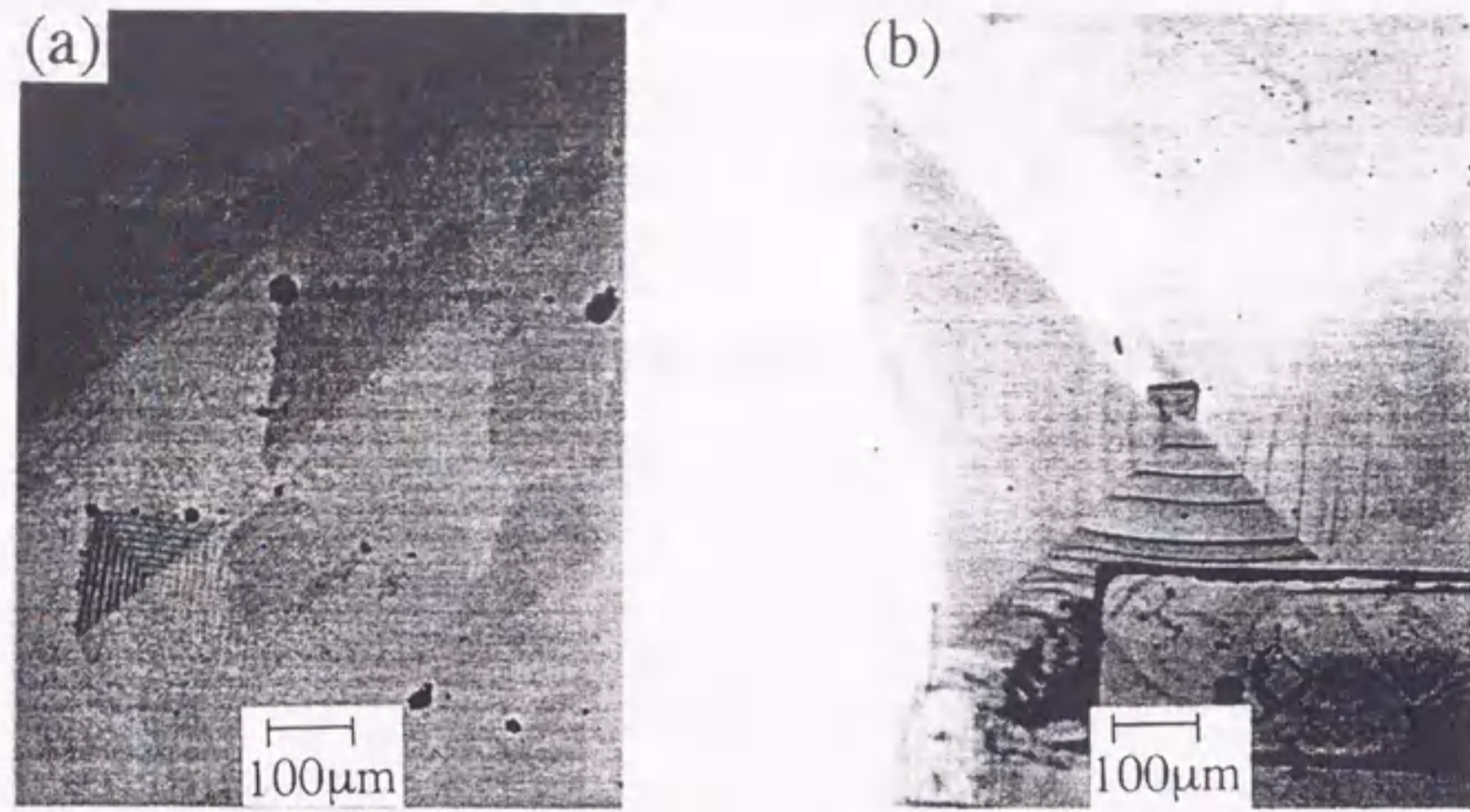


図5-5 Nd123LPE膜の表面偏光顕微鏡写真.
(a)膜厚10 μ m、(b)膜厚100 μ m.

ステップの各点は、同一の移動速度 v で前進するから、固定されたSに近い部分は、遠い部分より大きな角速度で回転し、ステップは渦を巻きはじめ (図5-6(b))、S点近くのステップの曲率半径 ρ が小さくなっていく (図5-6(c))。曲率半径が小さくなると、ステップの前進速度は下式にしたがって小さくなる。

$$v(\rho) = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right)v \quad (5.6)$$

ここで ρ_c は、これ以上小さくなると結晶が成長することのできなくなる臨界曲率半径と呼ばれる大きさである。したがってスパイラルは、固定点Sの ρ が ρ_c に等しくなるまで渦を巻き込める。その結果、最終的には、ステップのどの部分も同じ角速度で回転する定常的なスパイラル模様 (図5-6(d)) を描きながら、結晶が成長するようになる。この点については、6.6.2 で述べる。

今回の成膜条件で作製した膜は、膜厚10 μ m、100 μ mともにこのようなスパイラル成長であることが確認されたが、スパイラルのサイズおよび密度に大きな差のあることがわかった。このことは、膜厚10 μ m以下の結晶成長初期において、成長様式が異なっていることを示唆している。

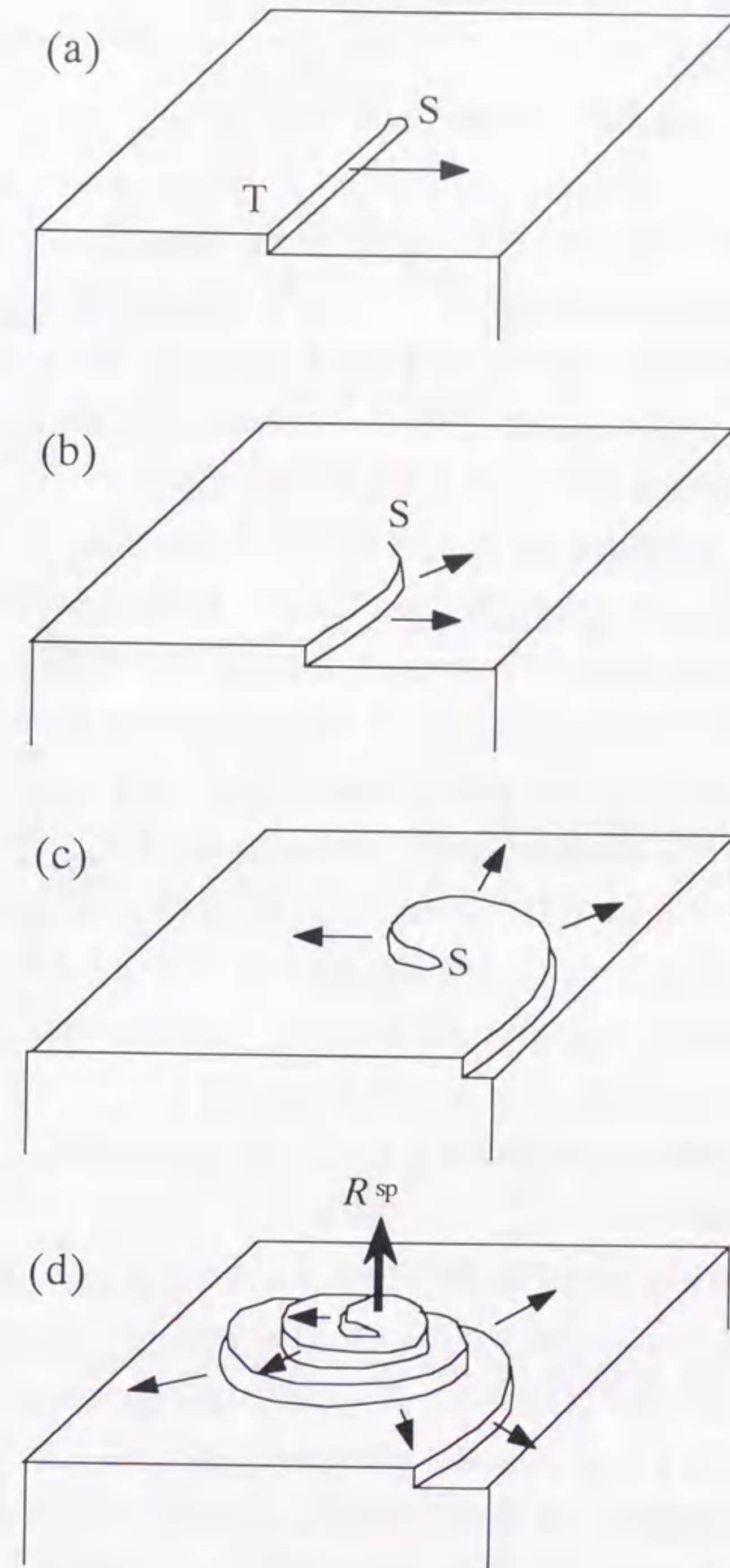


図5-6 らせん転移によるスパイラル成長の模式図.

5.6 成長様式の変化と超伝導特性

5.6.1 成長様式の変化

上記の成膜条件で述べたように、成膜直前まで室温に保持した基板は、成膜時に一定速度で溶液表面まで降下され、1000°Cの溶液中に導入される。したがって、基板表面で大きな局所的な過飽和が形成されると考えられる。このトランジェント法による結晶成長は一般的に、成長初期の成長速度は非常に高いが、基板が周囲の溶液と熱平衡に達すると結晶成長の駆動力を失い、成長速度は減少し負となる。この時膜厚は、GaAsの成長で報告されているように^[14]、成長初期で急激に増加した後、減少に転じる。このような結晶成長様式を、トランジェント (Transient mode LPE : TMLE^[14]) 成長と呼ぶ。

また、先の実験方法で述べたように、今回のLPEプロセスの間、基板は連続的に180rpmの回転数で回転している。基板の回転は、溶液内に強制対流を生じ、結晶成長の間、一定の過飽和状態を維持するのに寄与する。ステップクーリング法で形成された過飽和状態の溶液中で、溶質は連続的に基板上の成長界面に輸送され、Nd123相の定常的な成長が促進される。このような結晶成長様式は、定常成長 (Steady-state growth)^[20]と呼ばれる。この定常成長は、基板と溶液表面の温度差が消滅した後に始まると考えられる。そして、ステップクーリング法で形成された過飽和状態が維持される限り、定常的に続くものと考えられる。これらの成長様式に関しては、次章で詳述する。

図5-7に、膜厚100 μm の試料の膜断面の組成分析をEDXにより測定した結果を示す。図中、膜厚0 μm の位置が基板とLPE膜の界面を指す。図から明らかなように、Cu/Nd、Ba/Nd組成比ともに、界面に近づく程Nd123の化学量論組成からのずれが大きくなり、3 μm の膜厚まで組成ずれの領域が続いている。その後の領域は、化学量論組成に近い組成比で成長していることがわかる。これは、成長初期の3 μm の膜厚まではTMLE成長し、その後、定常成長が100 μm の膜厚まで続いていると解釈できる。すなわち、TMLE成長では、結晶成長とともに成長温度が変化するため、Nd-Ba置換相が形成される。定常成長では、成長温度

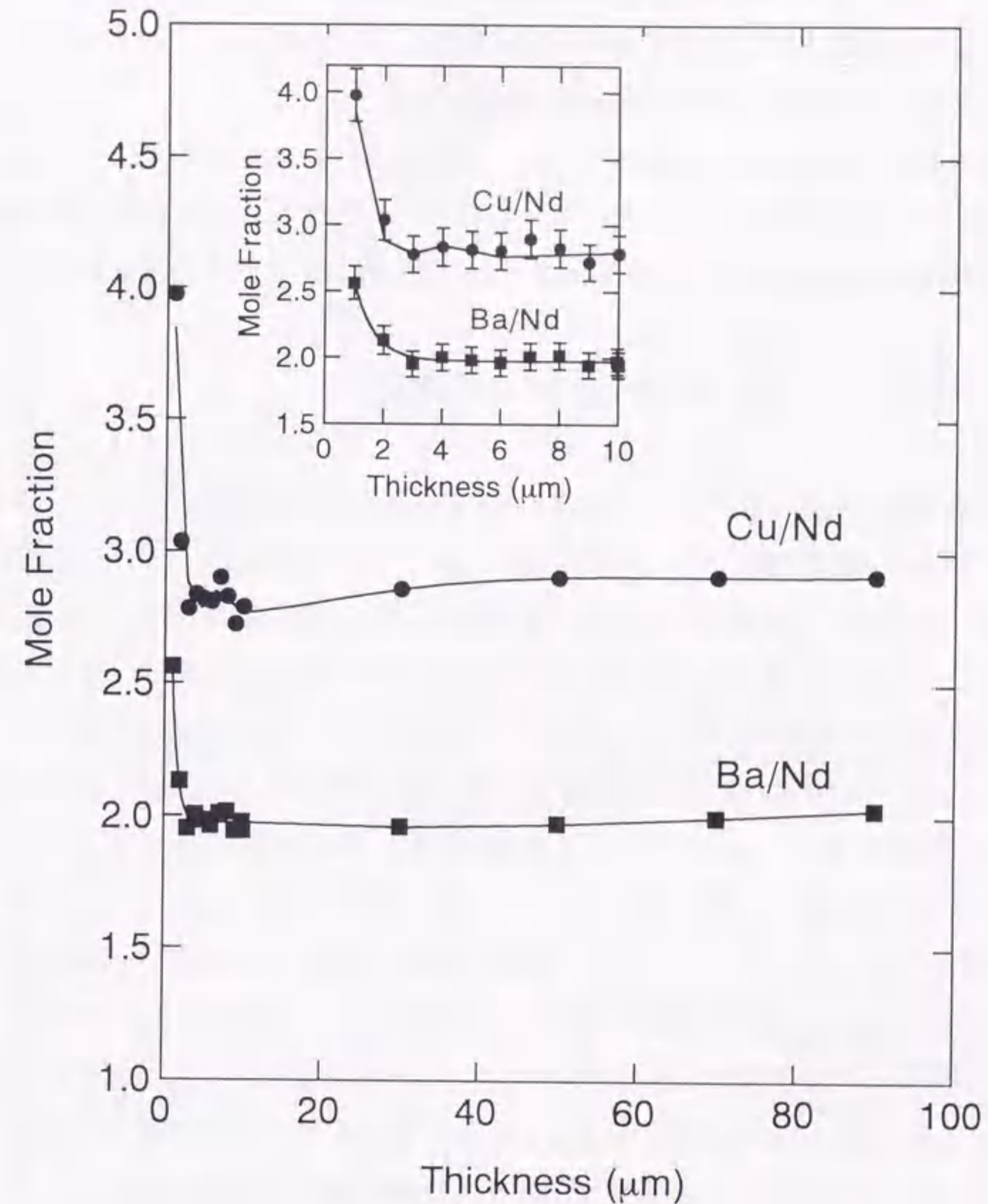


図5-7 Nd123LPE膜断面のEDX分析によるCu/Nd、Ba/Nd組成比の膜厚依存性。

は1000°C一定と考えられるため、化学量論組成に近いNd123相が形成されると考えられる。TMLE成長時に形成するNd-Ba置換相については、バルク等で報告されているNdリッチな相ではなく、Ndレスな相となっている。これは、Nd123が固溶体を形成するという自由度を有することと、MgO基板との間の界

面エネルギーおよび成長温度などの成膜条件の影響から、BaイオンがNdサイトを置換する現象が起こったものと考えられる。この点については、バルクでは観察されないLPE膜に特異な興味深い現象である。

以上のように、今回の成膜条件では、基板と溶液の温度差によるTMLE成長が結晶成長初期に起こり、その後ステップクーリング法により形成された過飽和溶液中での基板回転による定常成長へと変化していくことが結論された。

5.6.2 超伝導特性の膜厚依存性

酸素アニール後の膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料の磁化の温度依存性を図5-8(a)に示す。 T_c は、アニール温度 300 、 320 、 340°C の時、オンセットで各々 80 、 85 、 93K である。 T_c は、アニール温度が高くなる程、高くなる。超伝導転移はすべて、温度の低下とともに徐々に進行しており、形成されたNd123相の組成が不均質で、様々な T_c を有する領域が膜中に存在していることを示している。これに対して、膜厚 $100\mu\text{m}$ の試料の磁化の温度依存性は、図5-8(b)に示すように、はるかに鋭い超伝導転移を示す。 T_c は、アニール温度 300 、 320 、 340°C の時、オンセットで各々 90 、 85 、 83K となり、膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料とは逆の傾向となった。

図5-9(a)に、膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料の中で T_c の最も高かった、 $340^\circ\text{C} \times 168\text{hr}$ の酸素アニールを行った試料の磁化ヒステリシス曲線を示す。磁場は c 軸に平行に 5T まで印加した。測定温度は 20 および 50K である。磁化ヒステリシスの大きさ(ΔM)は、磁場の増加とともに減少する。これは、磁束ピン止め力が弱く、磁場の増加とともに減少することを意味する。Nd123の溶融バルク超伝導体などで特徴的なピーク効果は、この膜では観察されなかった。膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料の磁化ヒステリシス曲線の大きさは、酸素アニール温度にかかわらずすべて同様に小さかった。

膜厚 $10\mu\text{m}$ の試料に対して、膜厚 $100\mu\text{m}$ の試料の磁化ヒステリシス曲線においては、明確なピーク効果が観察された。これを、図5-9(b)に示す。この試料は T_c が最も高かった、 $300^\circ\text{C} \times 168\text{hr}$ の酸素アニールを行ったものである。ピーク効果は、この試料だけでなく、他の温度で酸素アニールした膜厚 $100\mu\text{m}$ の試料に

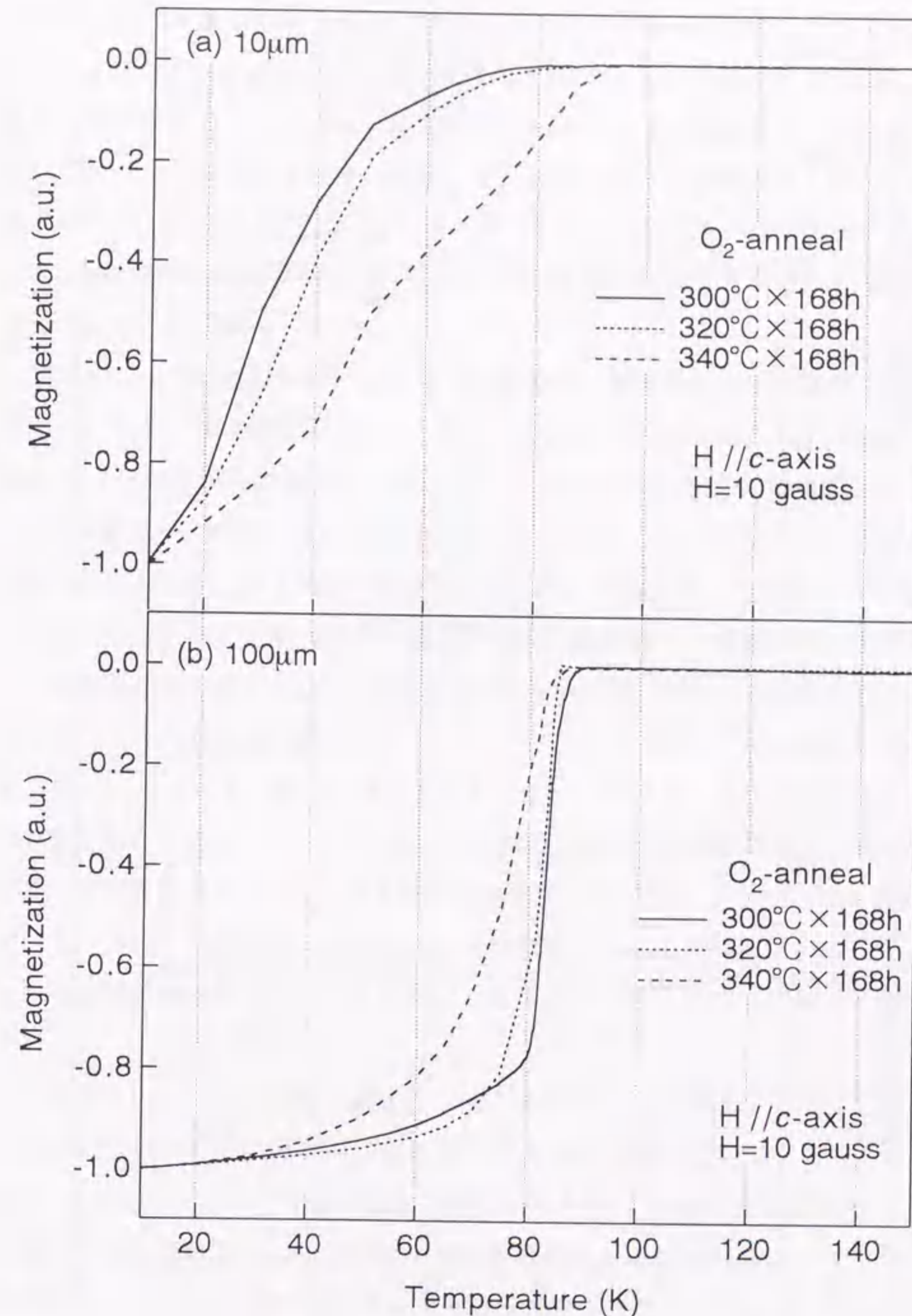


図5-8 酸素アニールしたNd123LPE膜の磁化の温度依存性。
(a)膜厚 $10\mu\text{m}$ 、(b)膜厚 $100\mu\text{m}$ 。

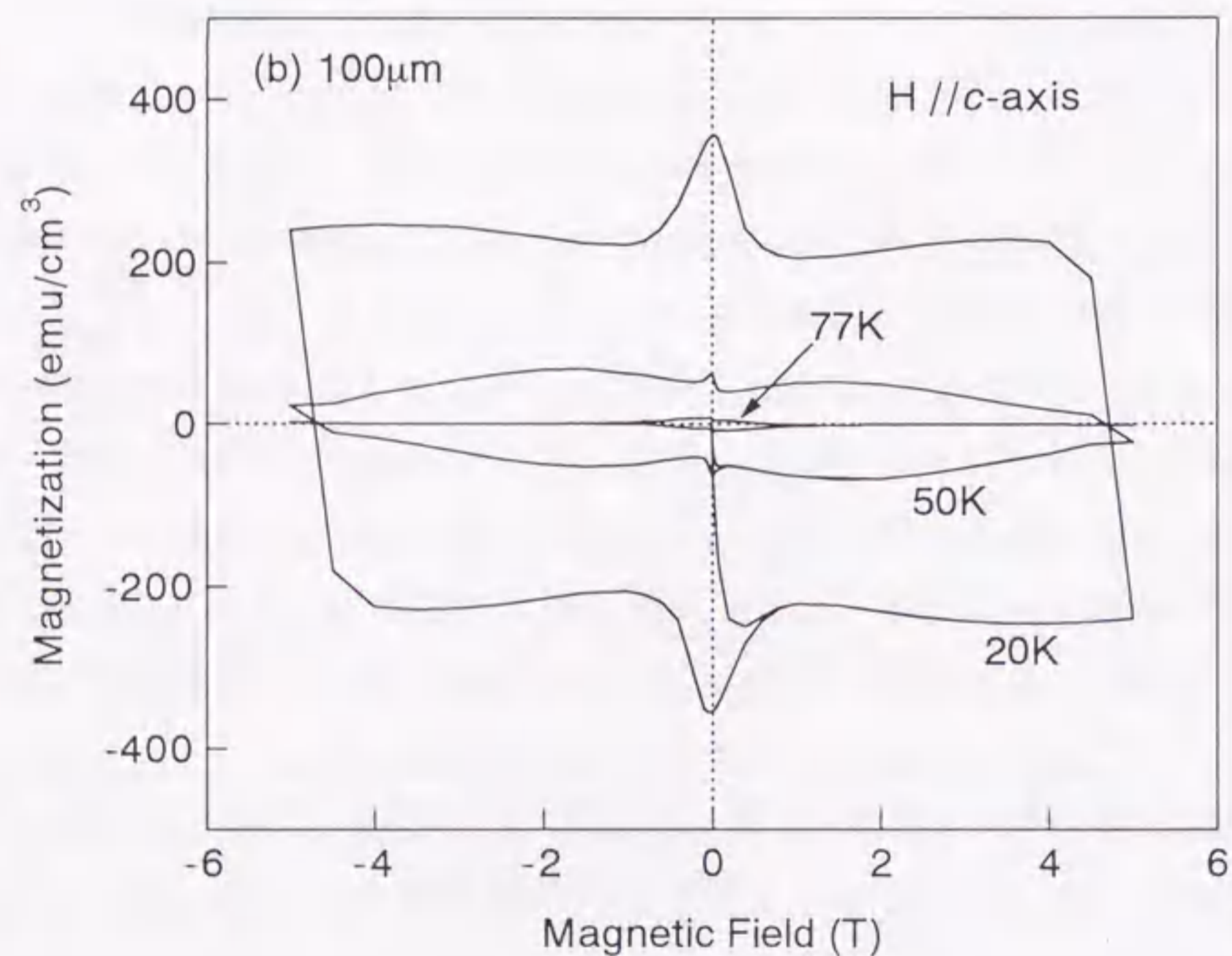
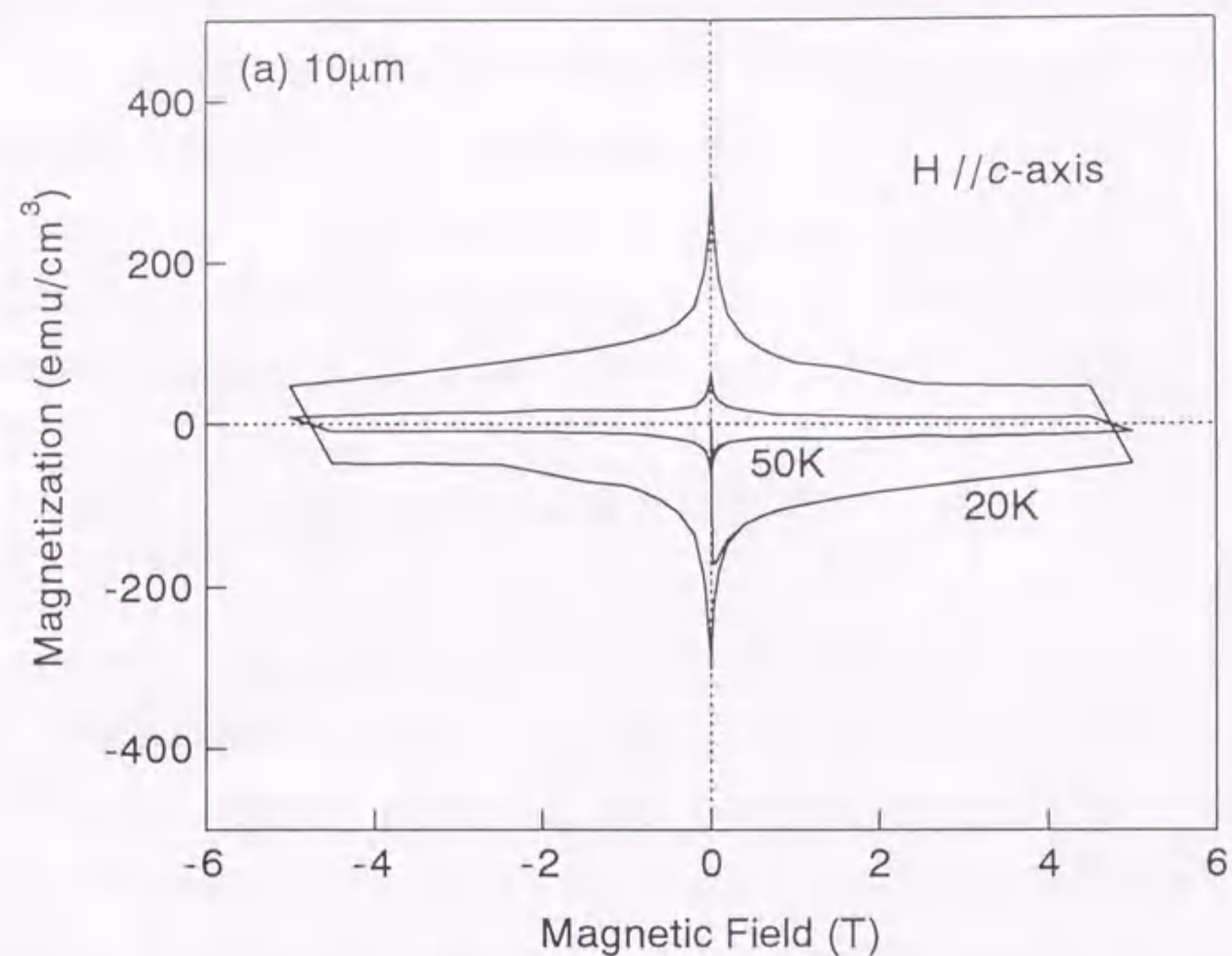


図5-9 酸素アニールしたNd123LPE膜の磁化ヒステリシス曲線.
(a)膜厚10 μm 、(b)膜厚100 μm .

においても確認された。この図から、磁化ヒステリシス曲線は、膜厚10 μm の試料のそれに比べてはるかに大きく、磁束ピン止め力が大きく増加していることを示す。測定は、20、50および77Kで磁場を c 軸に平行に印加して行われた。ピークは、77Kでははっきりしないが、測定温度が低下する程明確になってくる。さらに、ピークの現われる磁場の値は、測定温度が低下する程大きくなり、測定温度が50Kにおいて1.5Tとなる。20Kの測定温度においては、5Tの磁場まで磁化の減少傾向が見られず、ピークを示す磁場の値は、5T以上にシフトしていることを示している。

膜厚100 μm の試料の磁束ピン止め力の増加は、磁場誘起型ピン止め点によると考えられる。測定温度が低下するにしたがってピーク位置が高磁場側にシフトするピーク効果の原因としては、化学量論組成からわずかに組成のずれたNd123固溶体^[1]やY123における酸素欠損^[2]のような、マトリックスより T_c の低い領域の存在が原因である機構が提案されている。今回作製した試料については、膜厚の厚い100 μm の試料でピーク効果が確認されたので、酸素欠損の影響を考え、酸素雰囲気ですらに168hrの追アニールを行った。図5-10に示すように、追アニールにより T_c は1K増加した。磁化ヒステリシス曲線は、図5-11に示すように、追アニールによりさらに大きくなり、ピーク効果もより強く現われることが確認された。また、50Kでの磁化ヒステリシス曲線から明らかなように、ピークを示す磁場の値は、アニール時間により変化していない。これらのことから、追アニールは、Nd123内の酸素欠損を減少させることに寄与しているが、今回のLPE成膜で観測されたピーク効果は、酸素欠損によるものではないと解釈する。

このように、超伝導特性に関して、強い膜厚依存性が確認された。これは、今回のLPE成膜における成長様式の変化と密接に関係していると考えられる。膜厚10 μm の試料においては、様々な組成を有するNd123相が成長するTMLE成長過程が支配的である。それに対して、膜厚100 μm の試料においては、 $T_c = 90 \sim 91\text{K}$ を有するNd123相が成長する定常成長過程が支配的となる。この超伝導特性の成長様式依存性は、Y123のLPE膜では報告されておらず^[2]、Nd123のLPE成長に特有な特徴と考えられる。これは、Y123相が置換相を生じないのに対し

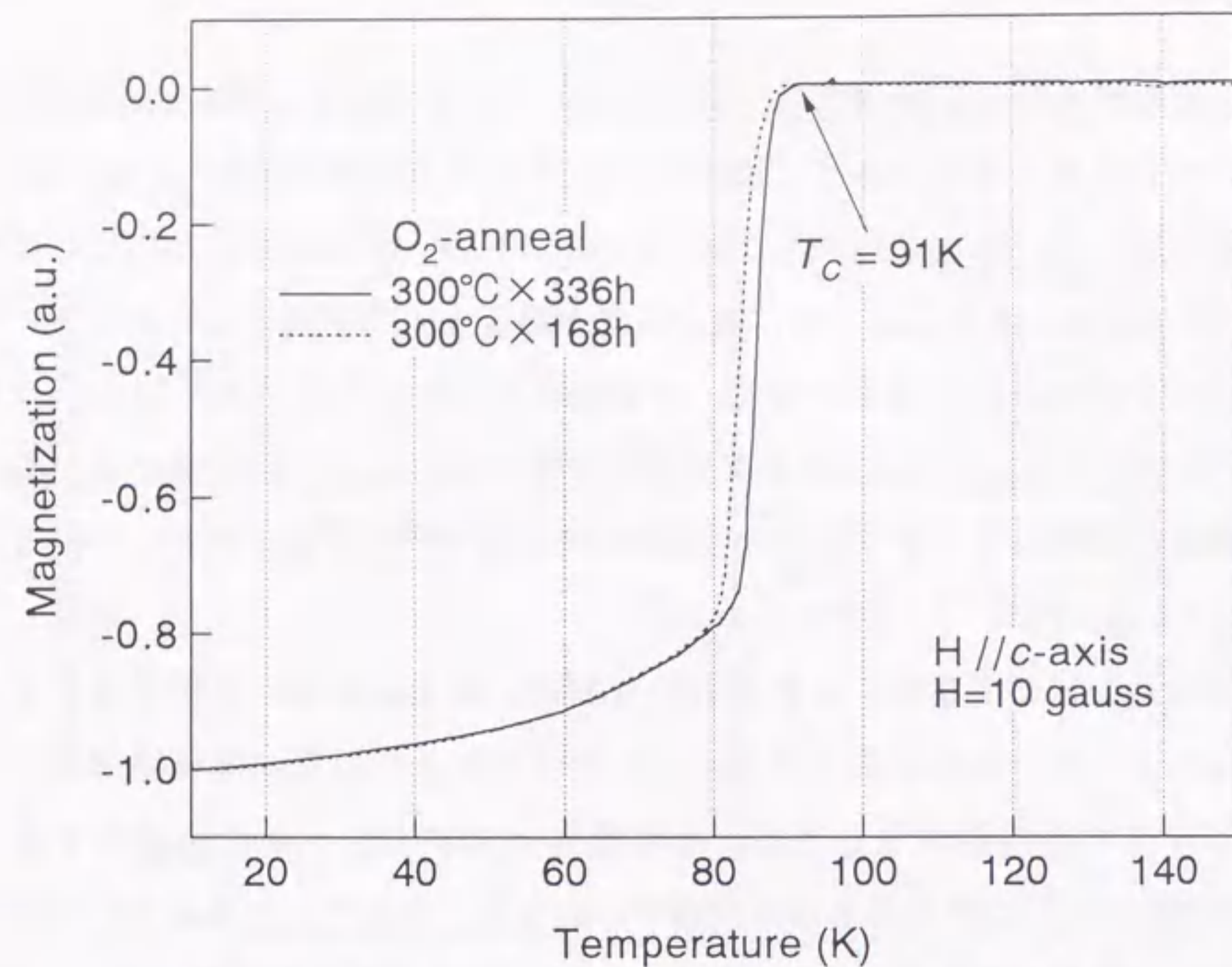


図5-10 膜厚100 μm のNd123LPE膜の磁化の温度依存性.
酸素アニール時間を168hr増すことにより T_c は1K増加した.

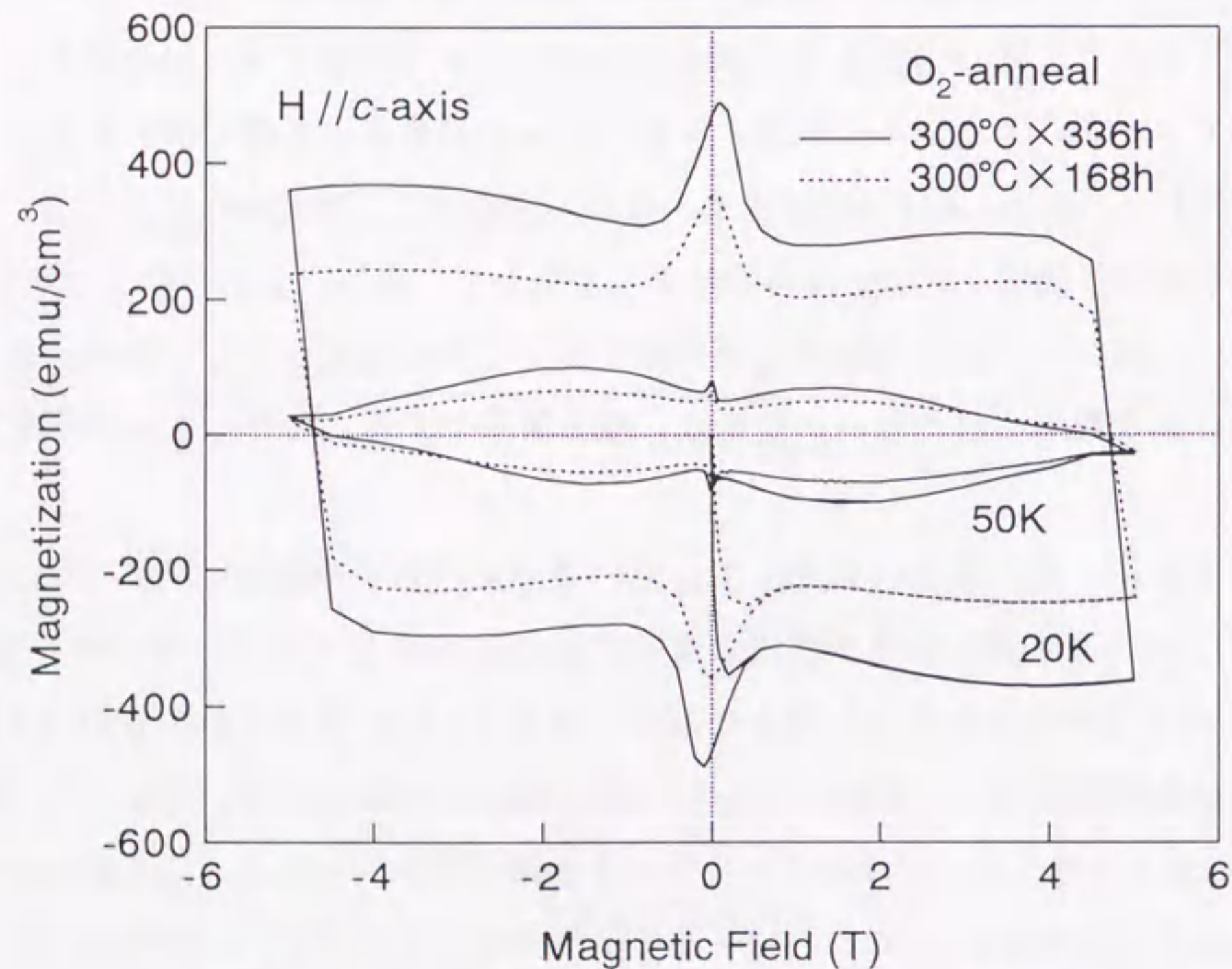


図5-11 膜厚100 μm のNd123LPE膜の磁化ヒステリシス曲線.
酸素アニール時間を168hr増すことにより、磁化ヒステリシス曲線は大きくなった.

て、Nd123相ではNd-Ba間の置換の自由度があるため、形成されるNd123相の組成変動が大きくなるためである。

以上のことから、Nd123のLPE成膜においては、各成長様式において、どのような超伝導特性が生ずるかを把握することが、重要な課題であることが明らかとなった。

5.7 まとめ

Nd123のLPE厚膜の膜厚依存性を調べたところ、膜厚の厚い100 μm の試料は、膜厚の薄い10 μm の試料に比べて、超伝導特性が優れていることが明らかとなった。この膜厚依存性は、TMLE成長から定常成長への成長様式の変化に起因していると結論した。

参考文献

- [1] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L1000.
- [2] M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara and S. Tanakai : Physica C, **259** (1996) 259.
- [3] 北村祐 : 博士論文 (名古屋大学, 1996).
- [4] 大川章哉 : 結晶成長, (裳華房, 1977) p.1.
- [5] A. Takagi, I Hirabayashi and U. Mizutani : J. Cryst. Growth, **179** (1997) 444.
- [6] A. Takagi, T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Yamada, Y. Shiohara, I. Hirabayashi, S. Tanaka and U. Mizutani : IEEE Trans. Appl. Supercond., **7** (1997) 1388.
- [7] W. Kossel : Nach. Ges. Wiss. Göttingen, (1927) 135.
- [8] W. Kossel : Naturwissenschaften, **18** (1930) 901.
- [9] I. N. Stranski and R. Kaischew : Z. Phys. Chem., **(B) 26** (1934) 31.
- [10] R. Becker and W. Döring : Ann. Phys., **24** (1935) 719.
- [11] M. Volmer : *Kinetik der Phasenbildung* (Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1939).
- [12] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank : Phil. Trans. Roy. Soc., **A243** (1951) 299.
- [13] 黒田登志雄 : 結晶は生きている, (サイエンス社, 1984) p.38.
- [14] R. Deitch : J. Cryst. Growth, **7** (1970) 69.
- [15] J. J. Hsieh : J. Cryst. Growth, **27** (1974) 49.
- [16] R. W. Balluffi, A. Brokman and A. H. King : Acta Metall., **30** (1982) 1453.
- [17] D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, S. W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, X. D. Wu, A. Inam and T. Venkatesan : Appl. Phys. Lett., **57** (1990) 1690.
- [18] 黒田登志雄 : 結晶は生きている, (サイエンス社, 1984) p.116.
- [19] F. C. Frank : Disc. Faraday Soc., **5** (1949) 48.
- [20] G. B. Stringfellow and P. Greene : J. Electrochem. Soc., **118** (1971) 805.
- [21] M. Daeumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larbalestier : Nature, **346** (1990) 332.
- [22] T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Shiohara, I. Hirabayashi, S. Tanaka, Y. Sugawara and Y. Ikuhara : J. Cryst. Growth, **158** (1996) 61.

第 6 章

膜の成長様式と結晶成長機構

6.1 緒言

前章で述べた、膜の超伝導特性に及ぼす膜厚の効果に関する考察から、結晶成長初期の成長様式とその後の成長様式が異なることが、Nd123LPE膜の超伝導特性に大きく影響していることがわかった。これは、前章で用いた成膜条件が、結晶成長の駆動力を大きくとるためにトランジェント法^[1]とステップクーリング法^[2]を併用したことに起因すると考えられる。この点を明確にするためには、膜の成膜方法を分離して個々の成長様式で成膜を行う必要がある。

成膜方法として、トランジェント法あるいはステップクーリング法を用いたとしても、膜の成長が実際にトランジェント (Transient mode LPE : TMLE^[1]) 成長あるいはステップクーリング成長 (Step-cooled growth) のどちらの形態で進行しているかをコントロールすることはできない。GaAsなどの化合物半導体において、これらの成膜方法を用いてLPEを行った場合の成長様式の解析方法として、よく用いられるのが、膜厚の成膜時間依存性を調べる方法である。理想的な成長様式で結晶が成長する場合、成膜時間による膜厚の変化を、ある程度推定することができる。また、溶質の溶液中における拡散方程式を解くことにより、定量的な式を導くことも可能である。

本章では、従来の化合物半導体で用いられてきたLPE法による成長様式の内、本研究に関係するTMLE、ステップクーリング、定常の各成長様式について紹介する。次に、これらの成長様式で成長させたNd123厚膜について調べた結果を示す^{[1], [4]}。

6.2 成長様式について

6.2.1 TMLE成長

TMLE成長とは、溶液よりも温度の低い基板を溶液中に導入し、溶液温度を低下させることにより発生する局所的な過飽和を、結晶成長の駆動力として利

用する方法であるが、TMLE成長と認められるためには、次の二つの条件が必要である。

①膜を形成する結晶が単相であること。

②膜の成長速度が、成膜時間に依存して正から負に変化すること。

①の条件については、膜中に異相が存在すると成長速度が変化する可能性があり、成長させたい結晶の成長速度を正確に把握できなくなることから要請される。これは、他の成長様式においても必要な条件である。②については、基板近傍の溶液温度の不安定性から生じる現象である。TMLE成長については、DeitchがGaAsのLPE成長で報告を行っている^[1]。彼は、飽和状態にある800°Cの溶液よりも50°C温度の低いGaAs基板を溶液中に導入し、膜厚の成膜時間依存性を測定した。この結果を図6-1に示す。Ga-As系の相図によれば、この基板温度における初相はGaAs単相である。図から明らかなように、成長初期において急激な膜厚増加が認められた後、成長速度がゼロとなり、その後膜厚の減少が確

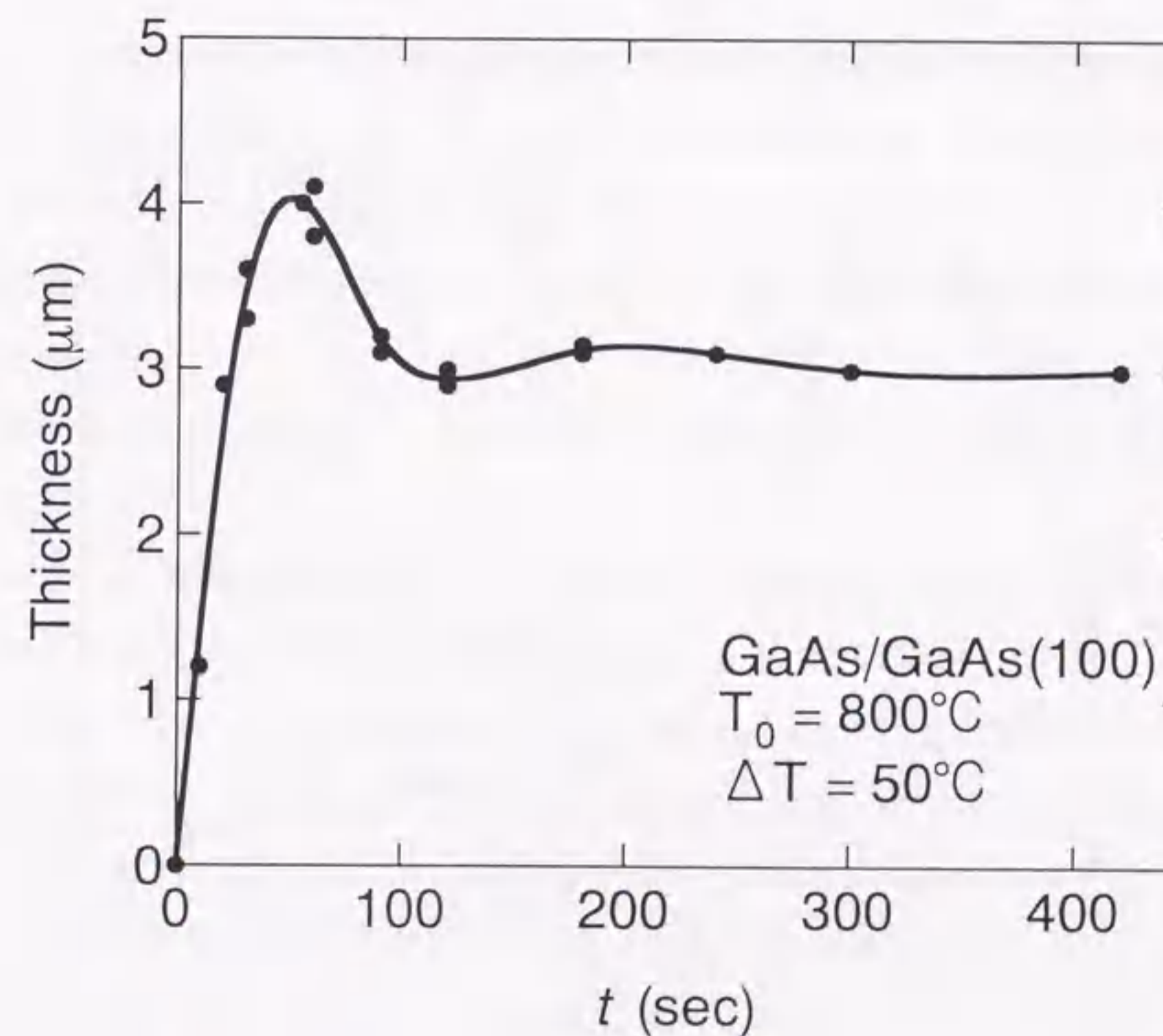


図6-1 TMLE成長における膜厚の成膜時間依存性(1)^[1]。

認められる。本来、膜厚が減少に転じる時に他からの溶質の供給がなければ、膜厚はゼロに向かう筈である。基板と溶液の温度差が時間とともに無くなり、溶液が基板導入前の平衡温度になれば、一旦析出した結晶はすべて再溶解する筈だからである。図6-1を見ると、膜厚はゼロではなく、一定値に近付いている。これは、基板がホルダーおよびロッドに取り付けられているために、熱伝導により、溶液の最終的な平衡温度が低くなっていることによると考えられている^[9]。この熱伝導による影響を極力取り除けば、図6-2に示すようにTMLE成長による膜厚は最終的にゼロに向かう^[9]。TMLE成長は、結晶成長初期の成長駆動力が大きいため、格子ミスフィットが3.7%程度あるGaP基板上のAlGaAsやInP基板上のGaAs成膜においても結晶成長可能と報告されている^[9]。

また、溶液の上下方向に温度差がない場合、導入する基板の回転の有無は、TMLE成長の本質である膜厚の減少に大きな影響を与えないと考えられる。基板回転が引き起こす最も大きな現象は、溶液対流による成長界面への溶質の輸

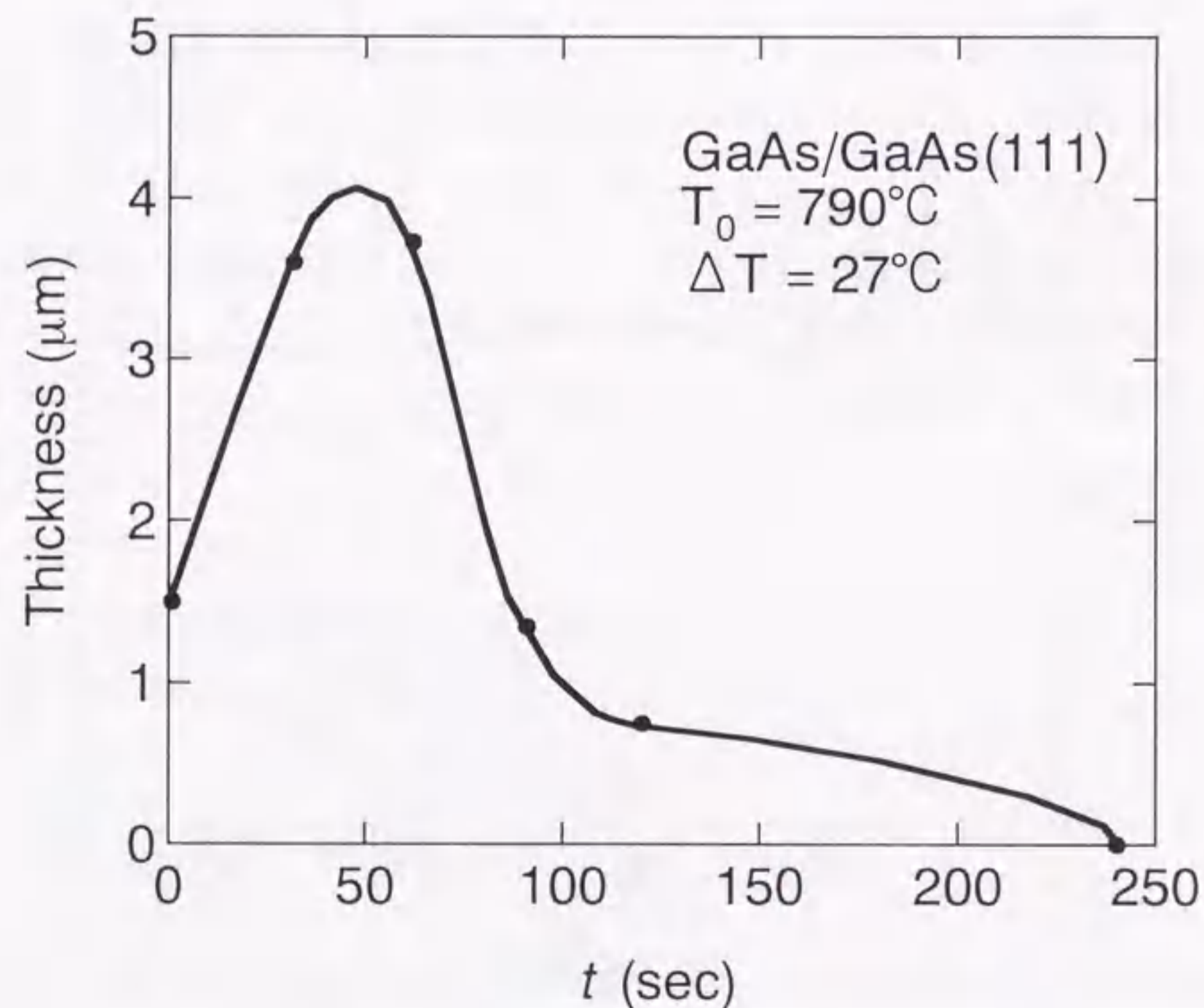


図6-2 TMLE成長における膜厚の成膜時間依存性(2)^[9]。

送である。TMLE成長のように、熱平衡にある溶液中で対流を発生させても、溶質の移動があるだけで、結晶成長の駆動力となる過飽和は発生しない。よって、基板回転の有無にかかわらず、基板と溶液の温度が等しくなるにしたがって、膜厚は減少する。唯一影響を与えるとすれば、溶質の移動と共に輸送される熱である。基板導入により温度の下がった溶液が、基板回転による熱の輸送により、無回転のときよりも速く熱平衡温度に近づくことが考えられる。この時、最大となる膜厚は無回転の時と比べて小さくなり、また膜厚がゼロとなる時間も短くなると考えられる。

いずれにしても、成長初期に膜厚が急激に増加し、その後、成膜時間により成長速度がゼロから負に転じるとともに膜厚が減少することが、TMLE成長の最も重要な現象である。

6.2.2 ステップクーリング成長

ステップクーリング成長は、飽和状態にある溶液全体の温度を下げ、溶液を均一な過冷却状態にすることにより発生した過飽和を、結晶成長の駆動力とする成長様式である。成膜時における溶液中の溶質の分布状態によって、成膜速度の時間依存性が異なるため、溶液対流による溶質輸送の影響が無視できない。過飽和状態がステップクーリング法により形成されても、基板回転により溶液の強制対流がある場合、その成長様式は次項で述べる定常成長を含むと考えられるからである。

Ghezは、拡散方程式を解くことにより、一定温度で冷却される溶液中に基板を導入した時に成長する結晶相の膜厚を、成膜時間に対して導出している^[11]。Hsiehは、Ghezの成膜開始直後の結果を、基板無回転で溶液対流が無い場合のステップクーリング法に対して適用した^[12]。この時の膜厚の成膜時間依存性を、以下に示す。

結晶相が溶液から成長する時、時間 t の間に溶液から基板に析出する単位面積当たりの溶質の総量 M_t は、以下の式で表わされる。

$$M_t = \int_0^t D \left(\frac{\delta C(x,t)}{\delta x} \right)_{x=0} dt \quad (6.1)$$

ここで、 D は溶質の拡散係数、 $C(x,t)$ は基板から距離 x における溶液中の溶質濃度である。結晶相の成長面の面積を S 、結晶相の厚さを d 、結晶相の単位体積当たりの溶質濃度を C_s とすると、以下の式が成立する。

$$M_t \cdot S = C_s \cdot S \cdot d \quad (6.2)$$

よって、

$$d = M_t / C_s \quad (6.3)$$

である。 M_t を求めるための $C(x,t)$ は、 x だけを変数とする一次元系の拡散方程式を解くことにより得られる。Fickの第二法則から、

$$D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} = \frac{\delta C}{\delta t} \quad (6.4)$$

が成り立つ。ここで、境界条件を $C(x,0) = C_0$ 、 $C(0,t) = C_1$ とする。 C_0 は飽和状態である温度 T_H における溶質の濃度、 C_1 は成長温度である温度 T_L における溶質の濃度である。これらの境界条件に対する(6.4)式の解は、

$$\frac{(C - C_1)}{(C_0 - C_1)} = \text{erf} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (6.5)$$

となる。ここで $\text{erf} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right]$ は、ガウスの誤差関数と呼ばれ、以下の式で表わされる。

$$\text{erf} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp^{-y^2} dy \quad (6.6)$$

(6.5)式の解法については、付録A-1で示す。(6.1)および(6.5)式から、

$$M_t = 2(C_0 - C_1)(Dt/\pi)^{1/2} \quad (6.7)$$

を得る。(6.7)式を(6.3)式に代入して、

$$d = 2(T_H - T_L)(1/C_s m)(D/\pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (6.8)$$

となる。ただし、 m は液相線の勾配で、以下の式で表わされる。

$$m = (T_H - T_L)/(C_0 - C_1) \quad (6.9)$$

すなわち、基板回転が無い場合のステップクーリング成長における膜厚は、成膜時間の1/2乗に比例する。

図6-3に、ステップクーリング成長により成膜したInGaAsPの膜厚の成膜時間依存性を示す^[6]。図から明らかなように、膜厚が成膜時間の1/2乗に比例して、結晶成長していることがわかる。直線の傾きから、この場合の拡散係数を見積もると、約 $6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ となる。

6.2.3 定常成長

定常成長とは、結晶成長のために必要な溶質の供給量と消費量が等しく、膜の成長速度が一定の成長様式である。定常成長については、2.6.2で述べたSRL-CP法^{[8], [9]}によるY123単結晶の結晶成長モデルで議論されている^[10]。SRL-CP法においては、図2-15に示したように、温度勾配下に設置したるつぼの底部にY211相を堆積させ、液相を通して溶質を自然対流と基板回転による強制対流

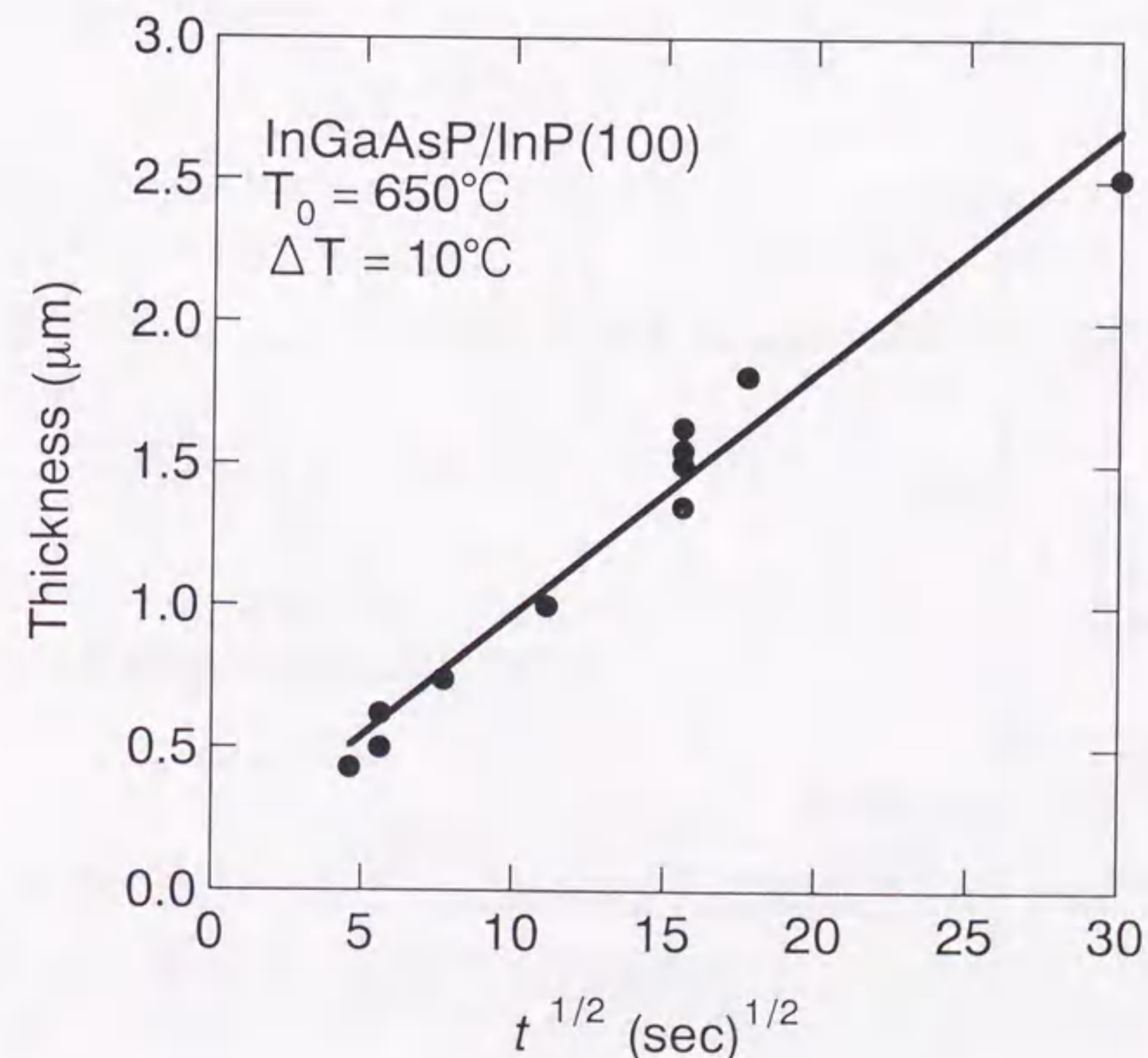


図6-3 ステップクーリング成長における膜厚の成膜時間依存性^[6]。

により輸送させ、低温部にある種結晶上に結晶を成長させる。るつぼ内に温度勾配を設定しているため、平衡状態が、液相の上部と下部で異なっている。液相の底および結晶成長界面での温度を各々 T_b 、 T_s とし、平衡液相濃度を各々 C_L^{211} 、 C_L^{123} とする (図2-15参照)。結晶作製時には、基板を回転させているので、溶液は攪拌されており、液相内の溶質濃度は、結晶表面近傍を除いて、ほぼ一定の値 C_L^{211} であると考えられる。その様子を図6-4に示す。結晶界面に輸送された溶質が、すべて結晶相へ取り込まれるわけではないので、界面の濃度は平衡液相濃度 C_L^{123} より高い C_i となる。

成長界面前方には、 C_i から C_L^{211} へ濃度が変化する溶質拡散境界層が存在することになる。静止した液体中で回転する平滑円盤による対流については、Cochranが解析を行っており^[11]、この回転円盤近傍の対流をCochran流と呼ぶ。Cochran流を仮定した場合、溶質拡散境界層の厚み δ_c は、以下の式で与えられる^[12]。

$$\delta_c = 1.6 D_L^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (6.10)$$

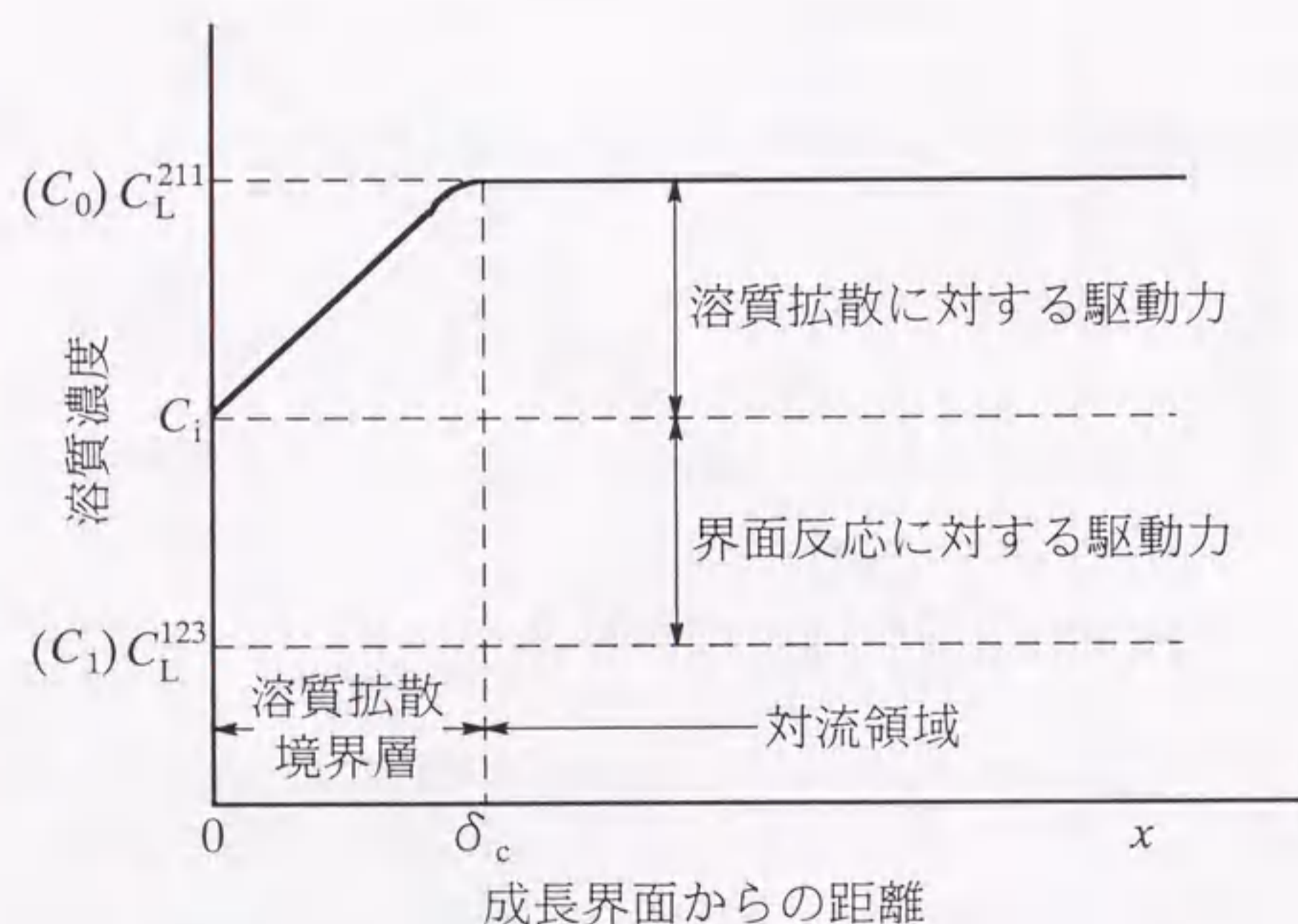


図6-4 結晶成長界面からの距離と液相中の溶質濃度との関係の模式図。

ここで、 D_L は液相中の溶質の拡散係数、 ν は動粘性係数、 ω は回転する基板の角速度である。(6.10) 式の導出については、付録A-2で述べる。溶質拡散境界層中の溶質流束 j_L は、Fickの第一法則を用いて、

$$j_L = -D_L \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = -\frac{D_L}{\delta_c} (C_L^{211} - C_i) \quad (6.11)$$

で与えられる。一方、結晶が一定の成長速度 R で定常成長する場合、成長に必要な溶質流束 j_{123} は、固液界面における固相側、液相側の溶質濃度差と成長速度 R の積、

$$j_{123} = -R (C_s^{123} - C_i) \quad (6.12)$$

で与えることができる。ここで C_s^{123} は、結晶相における溶質濃度 (Y濃度) である。定常成長している場合、 j_L と j_{123} は等しい。したがって (6.10)、(6.11)、(6.12) 式より

$$R = \frac{D_L (C_L^{211} - C_i)}{\delta_c (C_s^{123} - C_i)} \quad (6.13)$$

となる。

この定常成長の成長モデルを、本研究で用いている基板回転がある場合のステップクーリング法に対して適用すると、 C_L^{211} を飽和状態である温度 T_H における溶質濃度 C_0 に、 C_L^{123} を成長温度である温度 T_L における溶質濃度 C_i に置き換えることになる。よって、(6.13) 式は、

$$R = \frac{D_L (C_0 - C_i)}{\delta_c (C_s^{123} - C_i)} \quad (6.14)$$

となる。この時、基板回転により成長界面に供給される溶質に対して、結晶に組み込まれる溶質の割合を r_i とすると、

$$r_i = \frac{(C_0 - C_i)}{(C_0 - C_L^{123})} \quad (6.15)$$

となる。図6-4において、 $(C_0 - C_i)$ および $(C_i - C_L^{123})$ の大きさは各々、結晶成長のための溶質拡散および界面反応に必要な駆動力の大きさに相当する。この時、既知の D_L 、 ν 、 ω から計算した δ_c と実験から求められる R を (6.14) 式に代入して C_i を決定することにより、結晶成長の律速過程を推定することができる。

すなわち、 $(C_0 - C_1)$ が大きく従って r_1 が大きい場合、溶質の拡散過程が律速となり、一方 $(C_1 - C_2)$ が大きく r_1 が小さい場合、成長界面における反応過程が律速となっていると考えられる。

以上のことから、ある結晶成長の成長様式を決定するには、結晶相の相同定と成長時間に対する膜厚の変化を測定することが必要であることがわかる。

6.3 LPE成膜条件

6.3.1 トランジェント法

トランジェント法での成膜は、図6-5に示したように1000°Cで飽和状態とした溶液に、250mm/minの一定速度で降下した基板を、一定時間ディッピングすることにより行った。種膜としては、四回対称性を有するレーザーアブレーション(LA)膜を用いた。成膜時間は、3~180secとした。また、基板は180rpmの

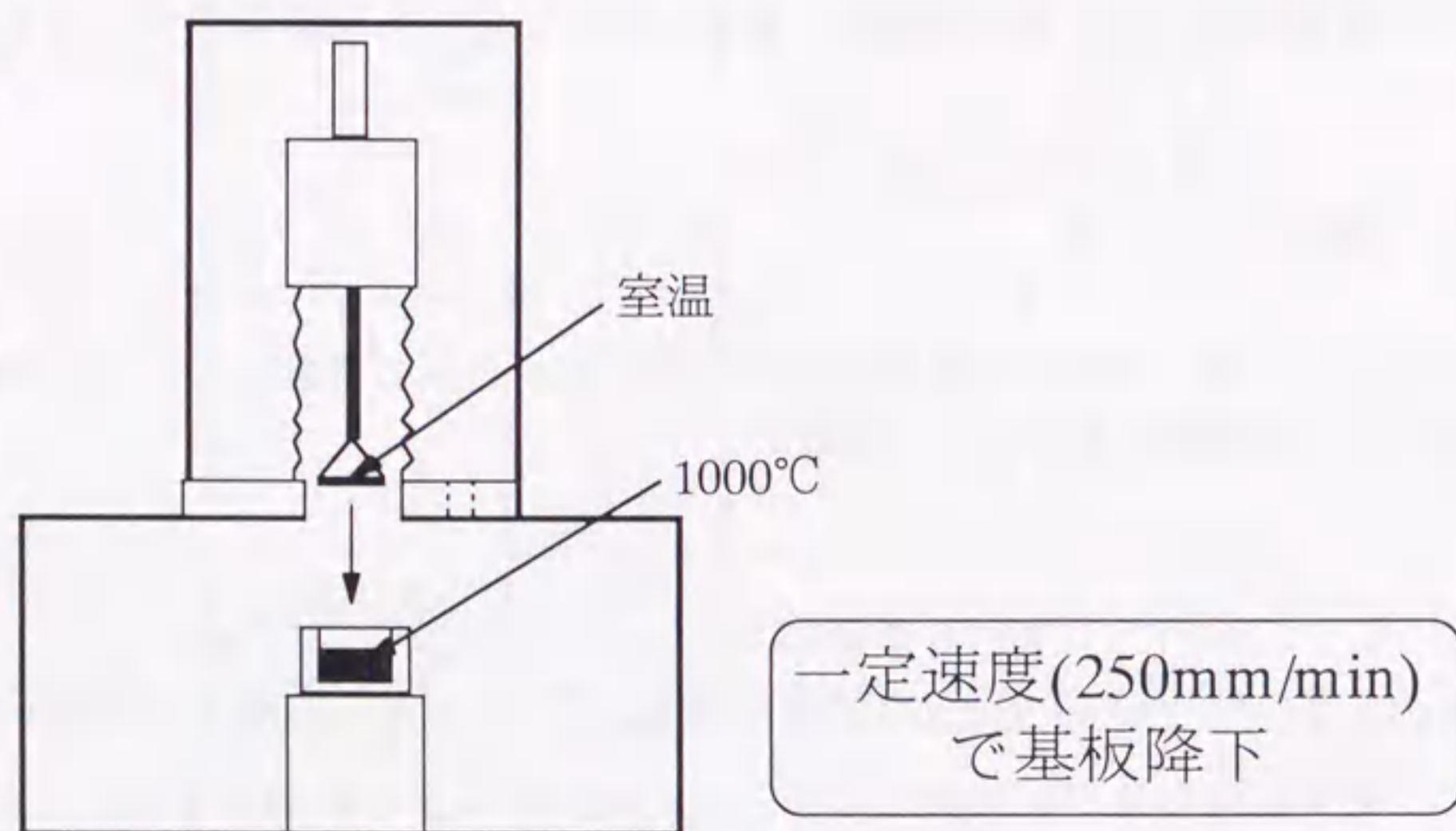


図6-5 トランジェント法によるLPE成膜条件.

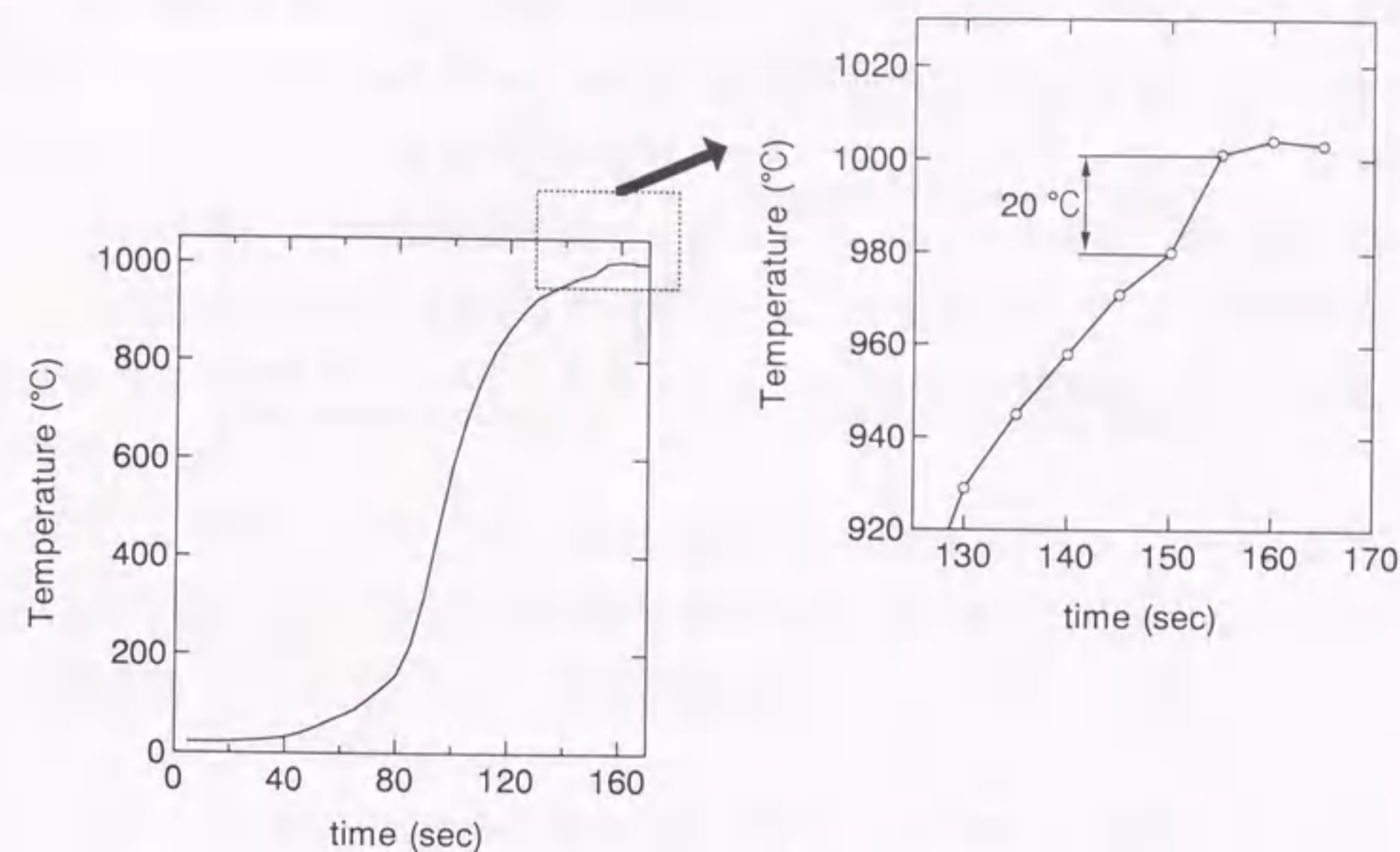


図6-6 トランジェント法における基板の温度変化. 横軸は室温にある基板の降下開始からの時間を示す.

回転数で回転された。

成膜時の基板と溶液の温度差を把握するために、基板の裏側に熱電対を取り付け、基板降下からディッピングに至るまでの温度変化を測定した。この結果を図6-6に示す。基板は、降下を開始してから150secで溶液に接触する。この時、基板は炉内で昇温されて980°Cとなっており、溶液に接触後、5~10secで溶液温度である1000°Cになることが確認された。よって、成膜直前の基板と溶液の温度差は20°Cであることがわかった。基板を常に250mm/minの速度で室温から下降させることにより、基板と溶液の温度差が毎回20°Cとなるようにし、一定の過飽和状態を形成できるようにした。

6.3.2 ステップクーリング法

ステップクーリング法における溶液の温度プロファイルを図6-7に示す。図から明らかなように、1015°CでNd溶質が飽和した溶液を、30minで1000°Cまで温度低下させ、成膜を開始する。ステップクーリング法では、結晶成長の駆動力

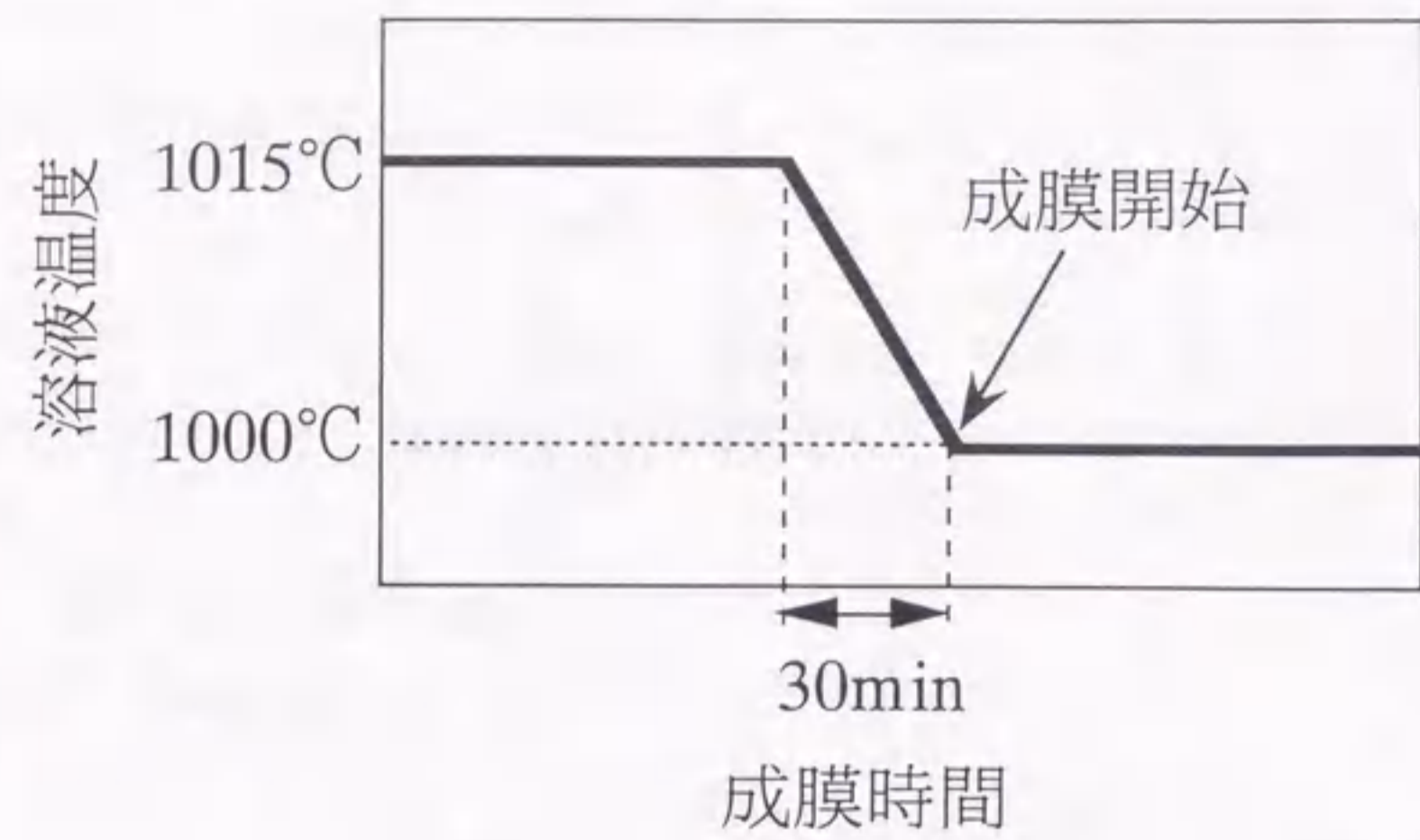


図6-7 ステップクーリング法における溶液温度プロファイル.

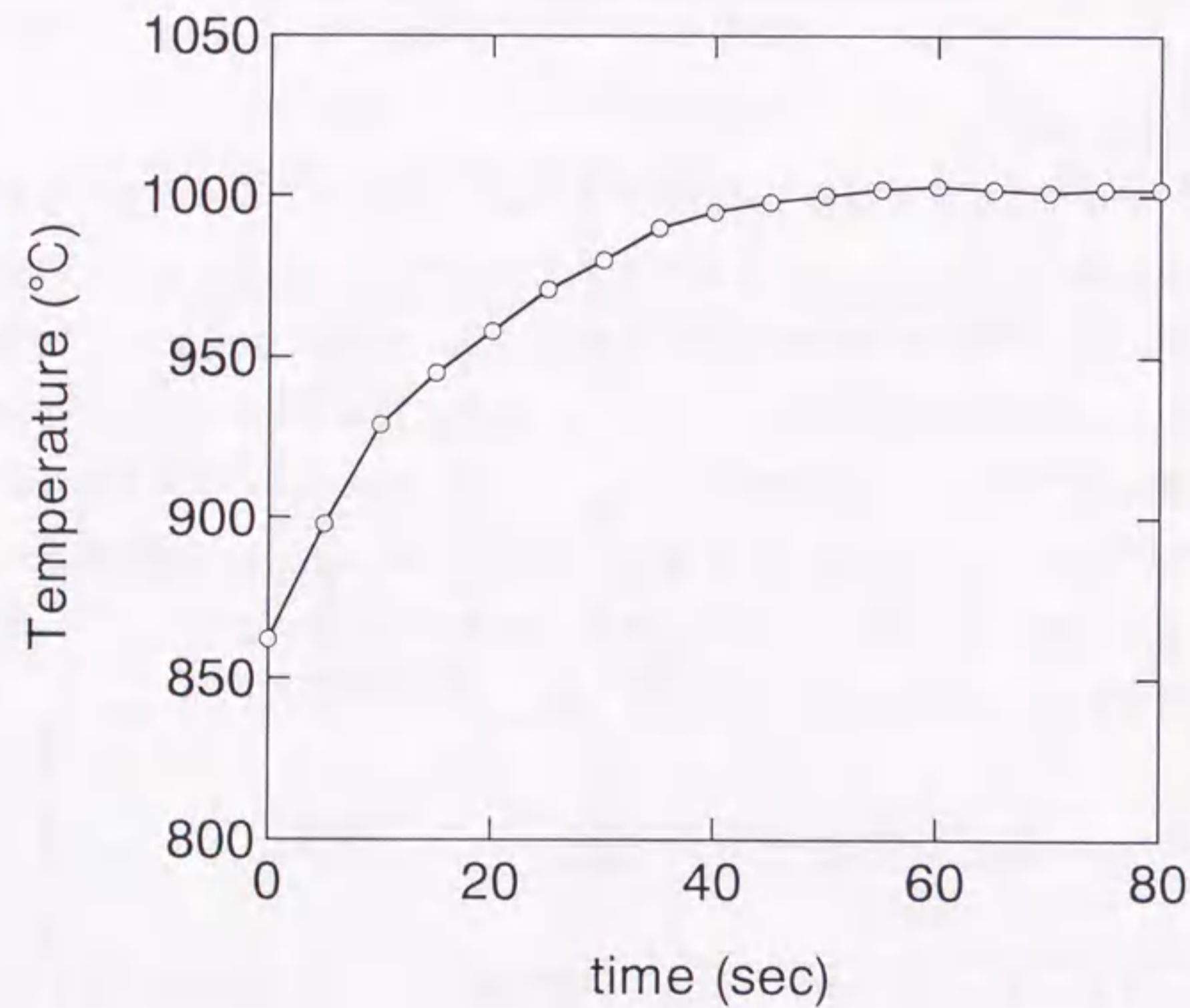


図6-8 1000°Cの溶液直上に保持した基板の温度変化.

は、溶液温度の変化でのみ制御されるので、成膜時において基板と溶液の温度差をゼロに保たねばならない。そのため、成膜直前に基板を溶液表面から5mmの位置に保持して、基板と溶液の温度差を無くすようにした。図6-8に、溶液直上5mmの位置に保持した基板の温度変化を示す。基板の温度は、保持後約1minで溶液温度の1000°Cとなることが確認された。本研究においては、成膜時の基板と溶液の温度を確実に一致させるために、基板を成膜前に5min間、溶液直上で保持した。

種膜としては、トランジェント法と同様に、四回対称性を有するLA膜を用いた。成膜時間については10~180sec、基板回転については無回転および180rpmで成膜を行った。

6.4 結晶方位

図6-9に、トランジェント法およびステップクーリング法で30sec成膜した膜の表面のXRDパターンを示す。ステップクーリング法においては、基板回転を行っている。トランジェント法で作製した膜の方が、MgOのピークが大きくなっているが、これは、同じ成膜時間でもトランジェント法で作製した膜の方が膜厚が薄いためである。どちらの膜についても、Nd123の(00n)ピークのみが確認され、c軸配向した膜である。また、どちらの膜についてもMgOのピークが確認されたことから、X線は基板まで到達しており、XRDパターンは膜と基板の界面から膜表面までの結晶相すべての情報を含んでいると考えられる。よって、結晶相は異相のないNd123単相であることが確認された。この時の膜と基板の方位関係は、(001)Nd123 // (001)MgOである。

図6-10には、(102)面を反射面として用いた極図形の測定結果を示す。この時、 $\beta = 0^\circ$ を基板の[100]方向に平行にセットした。どちらの試料とも $\alpha = 34^\circ$ で $\beta = 0, 90, 180, 270^\circ$ に強いスポットが確認され、四回対称のブロック・オン・ブロックで成長した膜であることが確認された。これは、どちらのLPE膜も、MgO基板上のLA膜からエピタキシャルに成長していることを示す。膜と基板の

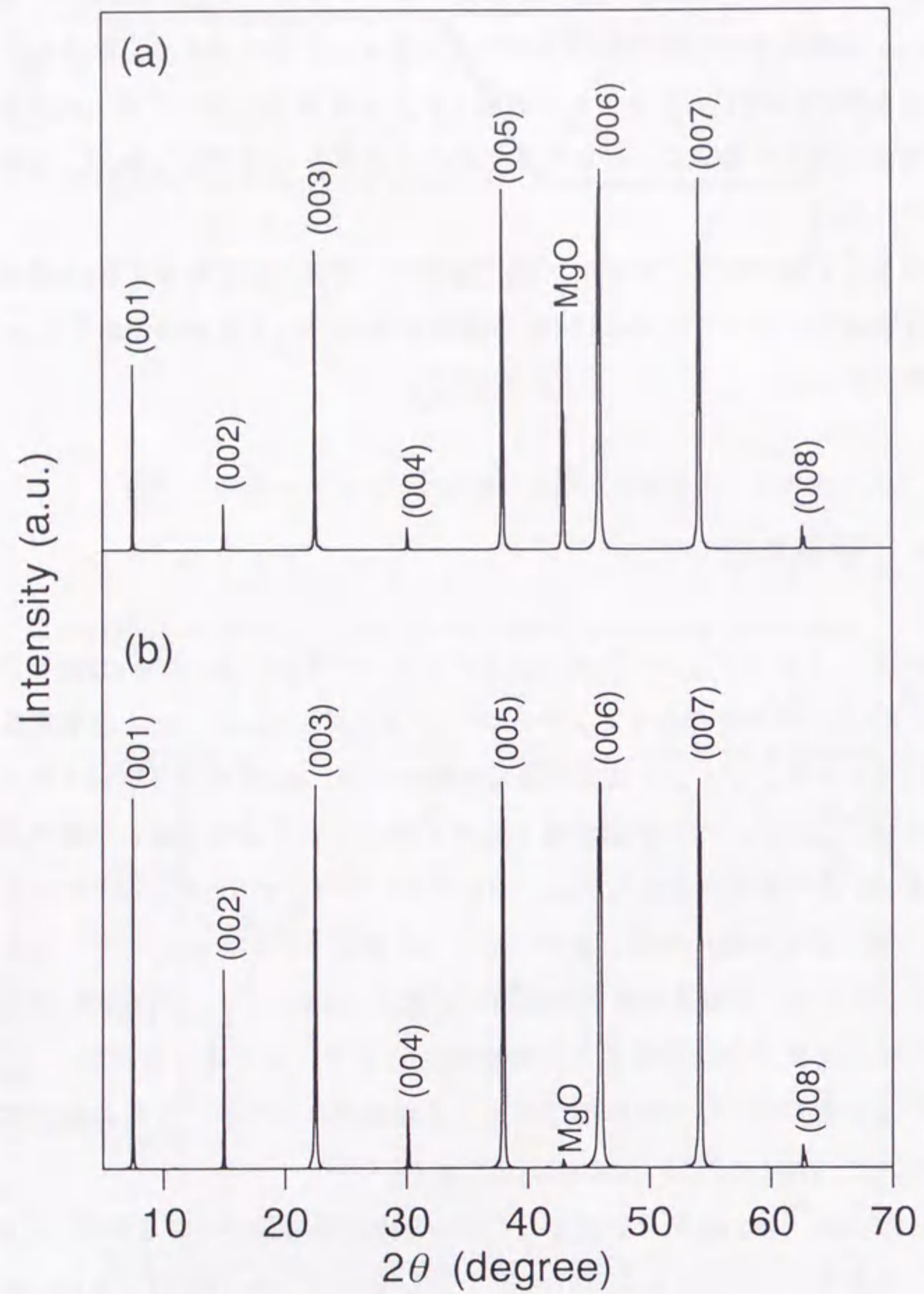


図6-9 LA膜/MgO基板上のNd123LPE膜のXRDパターン.
(a)トランジェント法、(b)ステップクーリング法.

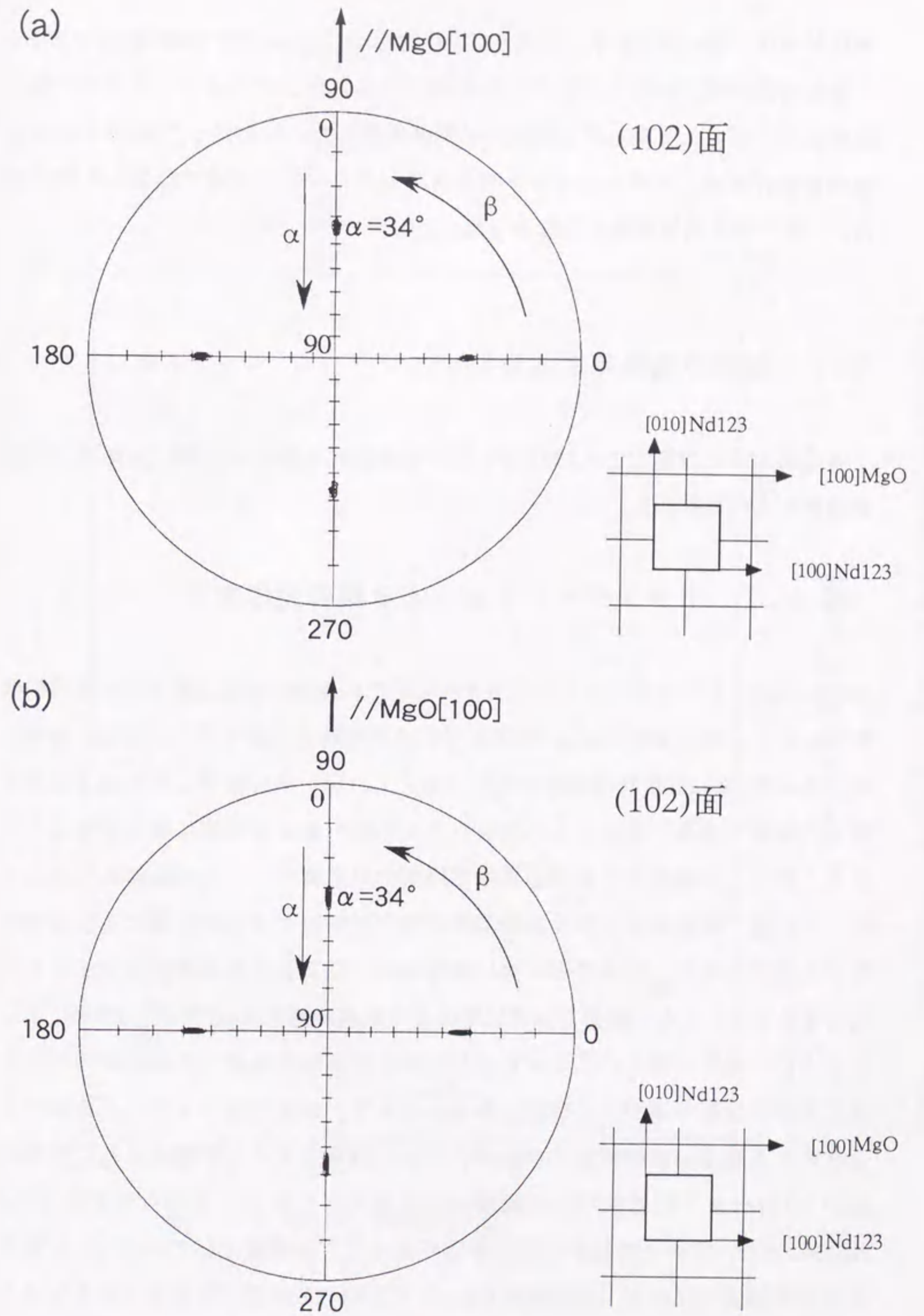


図6-10 LA膜/MgO基板上のNd123LPE膜の極図形.
(a)トランジェント法、(b)ステップクーリング法.

方位関係は、図6-10にも示したように、 $[100]_{\text{or}}[010]_{\text{Nd123}} // [100]_{\text{MgO}}$ である。

他の成膜時間で作製した膜や、基板無回転のステップクーリング法で作製した膜についても、上記と同じ結晶方位関係を示した。したがってXRDによる結晶構造解析では、トランジェント法とステップクーリング法で作製した膜の間に、本質的な差異は確認されなかった。

6.5 膜厚の成長時間依存性

各成膜方法で作製したNd123LPE膜の成長様式を調べるために、膜厚の成膜時間依存性を測定した。

6.5.1 トランジェント法による膜の膜厚変化

図6-11に、トランジェント法により作製したNd123LPE膜の膜厚の成膜時間依存性を示す。成膜時間が10sec程度までの成長初期に急激な膜厚の増加が確認され、その後30sec程度まで膜厚は減少する。これは、先に説明したTMLE成長に特有の現象である。すなわち、溶液より 20°C 低い基板を溶液に導入することにより、基板と溶液における成長界面で局所的な過飽和が生じ結晶成長が起こるが、その後、結晶成長に伴う凝固潜熱の逃げと溶液からの熱伝導により基板温度が上昇するため、成長時間に伴い過飽和度が低下し成長速度が減少するものと考えられる。また、膜厚が急激に増加する成膜時間10secまでは、図6-6に示したように、基板が溶液にディッピングされてから溶液温度である 1000°C となるまでの基板温度が増加する時間である。よって、基板のディッピングにおける温度変化と膜厚の成膜時間依存性が、よい一致を示すことが確認され、成膜開始から10secまでは結晶成長の駆動力が存在していることが明らかとなった。XRDにより、すべての膜がNd123単相であることが確認されていることと膜厚の成膜時間依存性から、成膜時間30secまではTMLE成長が支配的であると考えられる。

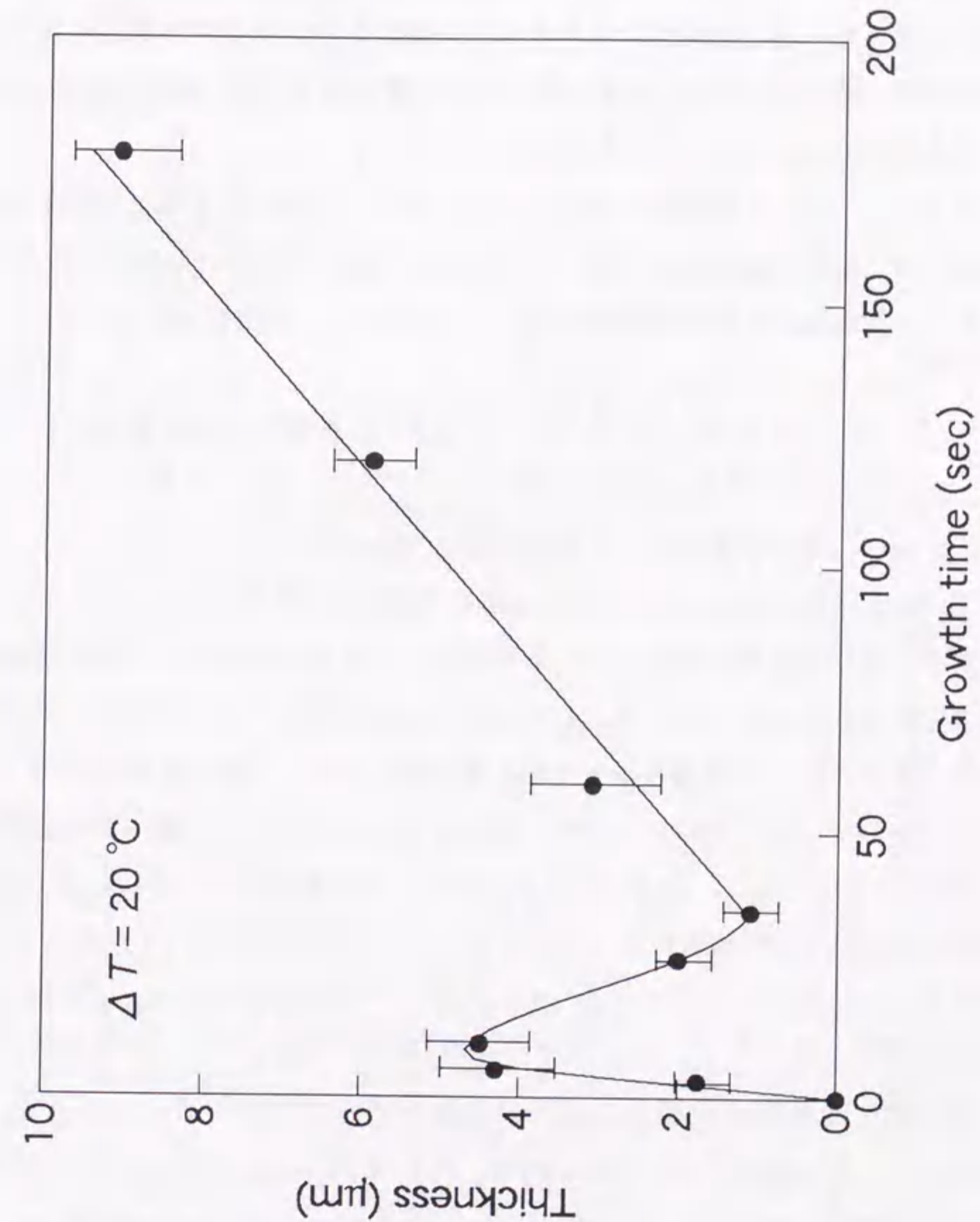


図6-11 トランジェント法により作製したNd123LPE膜の膜厚の成膜時間依存性.

成膜時間が30sec以降は、膜厚が成膜時間に比例して増加していることが認められる。これは、通常のTMLE成長においては確認されない現象であり、他の成長様式が存在していることを示している。成膜時間に比例して膜厚が増加していることから、定常成長が起こっていると考えられるが、結晶成長のための駆動力が必要である。つまり、このことは、成膜前の溶液がすでにわずかな過飽和状態のあったことを示すと考えられ、基板と溶液の温度が等しくなり溶液が未飽和状態になった後、基板回転による溶質供給から再び過飽和状態となり、定常成長が起こったものと考えられる。

以上のことから、本研究におけるトランジェント法によるNd123LPE膜の成長様式は、成膜時間30secまではTMLE成長が支配的であることが明らかとなり、その後、基板回転による定常成長が起こっていることが明らかとなった。

6.5.2 ステップクーリング法による膜の膜厚変化

図6-12に、基板無回転および基板回転数180rpmおよびで、ステップクーリング法により作製したNd123LPE膜の膜厚の成膜時間依存性を示す。

まず、基板無回転で成膜を行った場合について見てみると、膜厚が成膜時間と共に緩やかに増加していることがわかる。この膜厚の成膜時間依存性が、理論式である(6.8)式に従うかどうかを確認するために、成膜時間の1/2乗でプロットし直した結果を図6-13に示す。図から明らかなように、膜厚が成膜時間の1/2乗に比例しており、(6.8)式によく従うことが確認された。したがって、本研究のNd123を基板無回転のステップクーリング法を用いてLPE成膜した場合、確かにステップクーリング成長していることが明らかとなった。この時、図6-13から得られる傾きが、 $2(T_H - T_L)(1/C_s m)(D/\pi)^{1/2}$ に等しいことになるので、本研究で用いた実験条件等から溶質の拡散係数 D を求めることができた。 $T_H = 1015^\circ\text{C}$ 、 $T_L = 1000^\circ\text{C}$ 、 $C_s = 16.7\text{at.}\%$ 、 $m = 14.2^\circ\text{C/at.}\%$ (図2-4参照)と図6-13の直線の傾き $8.79 \times 10^{-5}\text{cm/sec}^{1/2}$ から $D = 1.53 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$ が得られる。これは、Y123で報告されている値、 $3.0 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$ ^[3]と比べて約1/2の大きさである。

次に図6-12において、トランジェント法と同様に基板を180rpmで回転して成

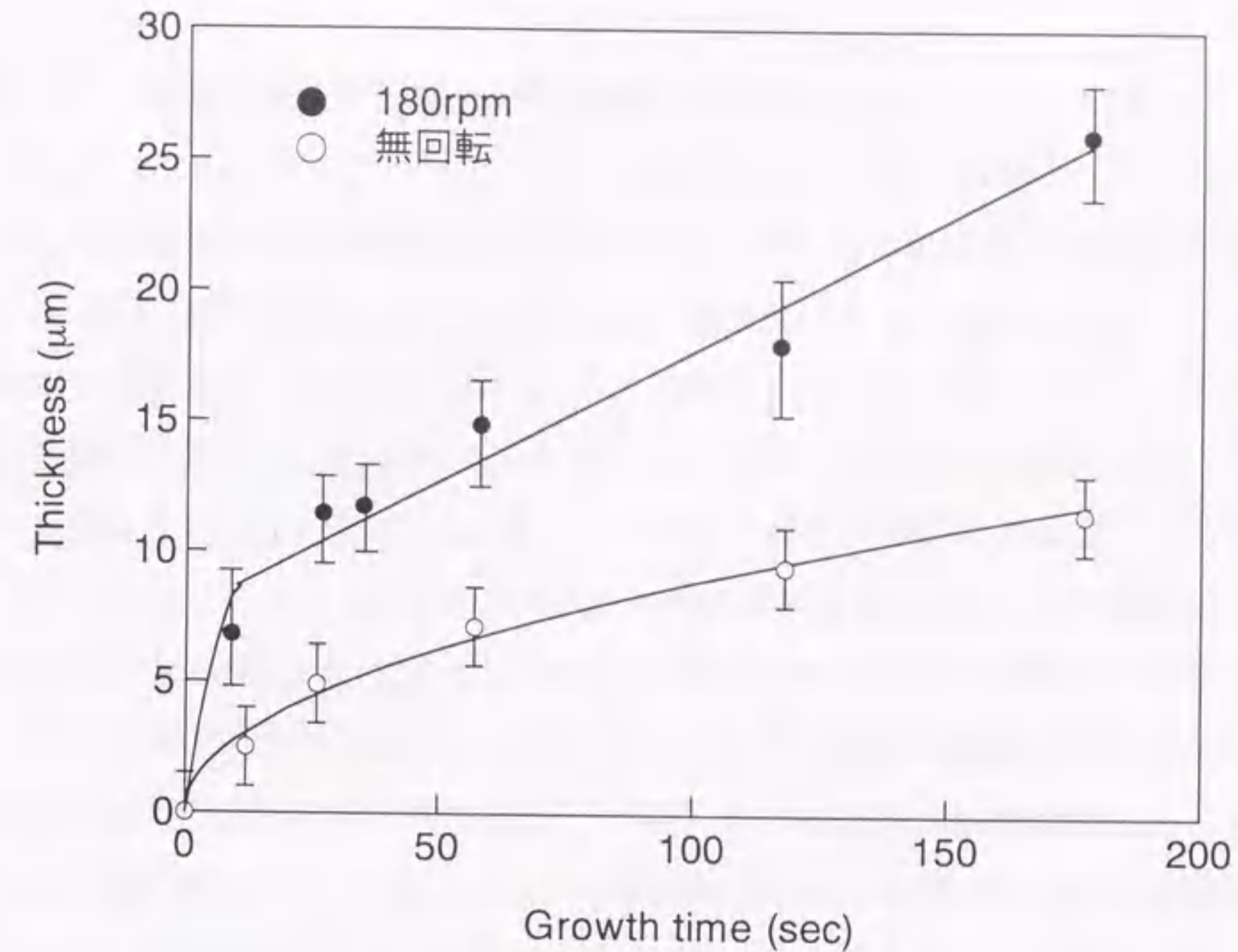


図6-12 ステップクーリング法により作製したNd123LPE膜の膜厚の成膜時間依存性。

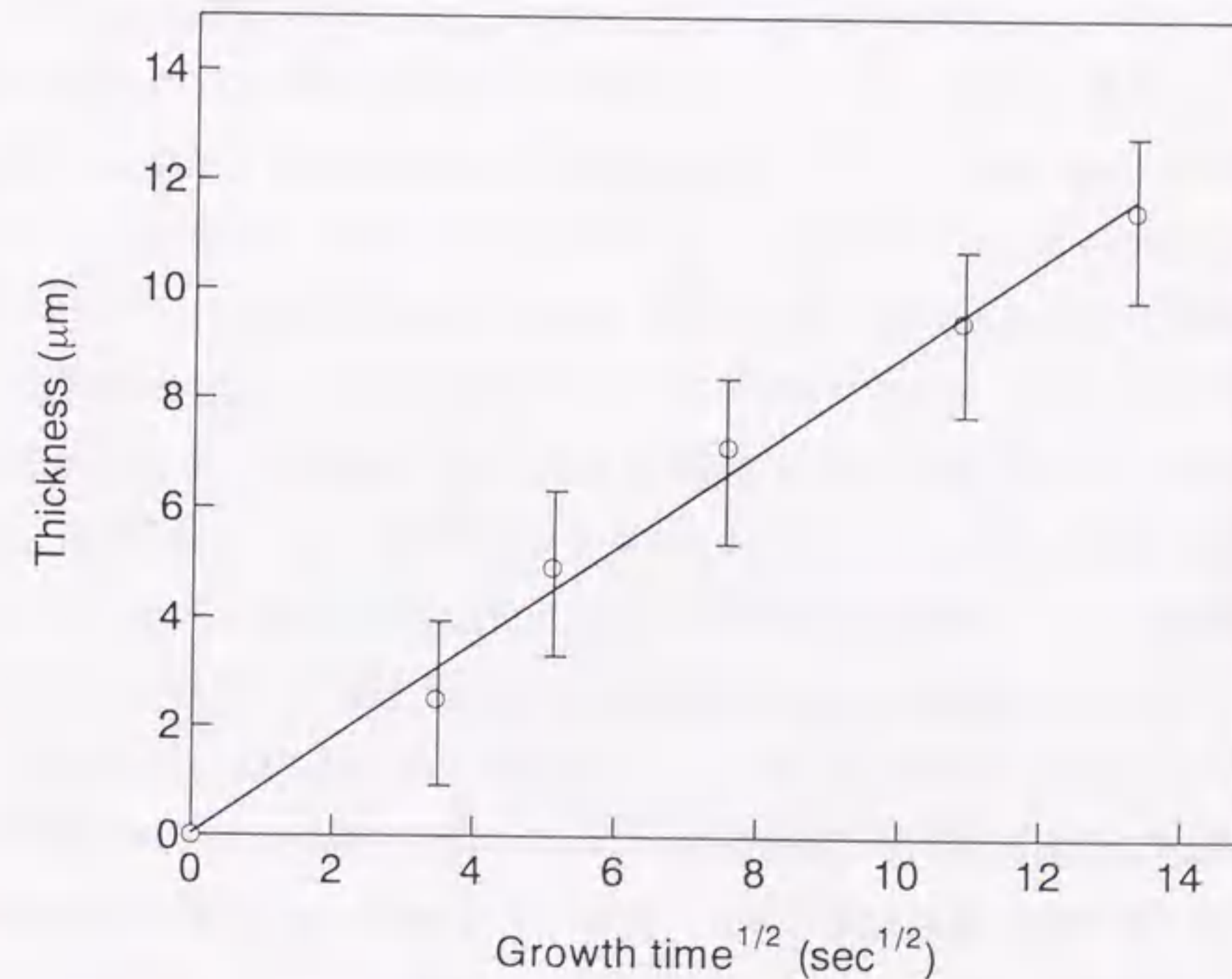


図6-13 基板無回転のステップクーリング法により作製したNd123LPE膜の膜厚の成膜時間の1/2乗に対する変化。

膜を行った場合について見てみると、成膜後10sec程度で急激な膜厚の上昇が確認されるが、その後、膜厚は成膜時間に比例していることがわかる。成膜時間10secまでは、ステップクーリング法により形成された過飽和によるステップクーリング成長と基板回転により発生した溶液対流による定常成長が混在していると考えられる。基板回転による溶液の強制対流の状態は、成膜開始直後においては非定常的と考えられる。その後溶液対流が定常化して溶質拡散境界層が形成され、成長界面に供給される溶質濃度と結晶に組み込まれる溶質濃度がバランスすることにより定常成長に移行するものと考えられる。

ここで、成膜時間10sec以降の定常成長領域において、6.2.3で述べた成長界面における溶質濃度 C_i を見積もることにより、結晶成長の律速過程を調べてみることにする。結晶成長には、一般的に、次の三つの過程が関連している^[14]。

- ①環境相と結晶の界面で、溶質が結晶相に組み込まれていく過程（界面成長カインेटクス）。
- ②環境相から界面への溶質の補給（拡散）過程。
- ③界面で発生する結晶化の潜熱の排除過程。

今回、③の過程については考慮できず、①および②での考察となる。(6.10)式に、 D_l として先に求めた $D = 1.53 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 、動粘性係数 ν としてBaCuO溶液の測定値 $0.14 \text{cm}^2/\text{sec}$ ^[15]、 ω として $180 \text{rpm} = 18.8 \text{rad}/\text{sec}$ を代入して $\delta_c = 30.5 \mu\text{m}$ を得る。そこで(6.14)式において、 1015°C における溶質濃度 $C_0 = 1.87 \text{at.}\%$ (図2-4参照)、 $C_s^{123} = 16.7 \text{at.}\%$ 、および図6-12から求めた $R = 1.02 \times 10^{-6} \text{cm}/\text{sec}$ を代入することにより、 $C_i = 1.56 \text{at.}\%$ を得る。さらに、(6.15)式より 1000°C における溶質濃度 $C_i = 0.82 \text{at.}\%$ (図2-4参照)を代入することにより、結晶に組み込まれる溶質の割合 r_i を29.5%と求めることができる。すなわち、本研究のNd123を基板回転数180rpmでステップクーリング法を用いてLPE成膜した場合の定常成長においては、成長駆動力の内、約30%が溶質の拡散過程に、約70%が界面成長カインेटクスに消費されていることが明らかとなった。SRL-CP法を用いて作製したY123LPE膜の定常成長において、 $r_i = 60\%$ と報告されている値^[15]と比較すると、Nd123の結晶成長の場合、Y123よりも成長界面での反応過程が律速となっていると言える。

6.6 表面モフォロジーの成長時間依存性

各成長様式が、膜の表面モフォロジーにどのような影響を及ぼすかを調べるために、偏光顕微鏡およびAFMによる観察を行った。

6.6.1 トランジェント法による膜の表面モフォロジー

図6-14に、トランジェント法により作製したNd123LPE膜の各成膜時間における膜表面の偏光顕微鏡写真を示す。成膜後3secで、偏光顕微鏡でも観察可能なステップを有する小さな結晶粒が観察される。その後、10sec、35secにおいては、そのようなステップは観察されないが、59secで再び確認され始め、178secでは、明確なステップを有する大きな結晶粒が観察された。なお、黒い部分は、膜を引き上げる時に付着した溶液のドロップレットである。

さらに詳細な観察を行うために、AFMによる観察を行った。この結果を、断面プロファイルとともに図6-15に示す。成膜後3secの試料について見てみると、板状の結晶が積み重なっているようなモフォロジーが観察される。ステップ高さは17nmで、Nd123の単位胞（モノユニット）15~16個分に相当する、いわゆるマクロステップであることが確認された。この3secにおけるモフォロジーは、図6-11で示したように、TMLE成長による急激な膜厚増加時の表面状態に対応している。10sec後の膜では、ステップ高さが1.13nmであり、Nd123構造のモノユニットに相当する、いわゆるモノステップとなるが、35secの膜では、Nd123のモノユニット2~3個分に相当するステップ高さとなる。成膜時間10secの膜では、TMLE成長における膜厚がピーク値を示しており、過飽和度がゼロから負へ、すなわち成長速度がゼロから負へと転じる時間である。その後、メルトバックにより結晶の溶解が起こり、35secにおいて膜厚は極小値を示す。さらに、定常成長領域に入る59secになると35secにおけるステップ高さをすべて足し合わせた高さに相当するマクロステップを有する大きな結晶粒へと成長する。178secになると、さらにステップは高くなり、Nd123のモノユニット20個以上に相当するステップ高さを有する3次元的な結晶粒へと成長することがわかる。

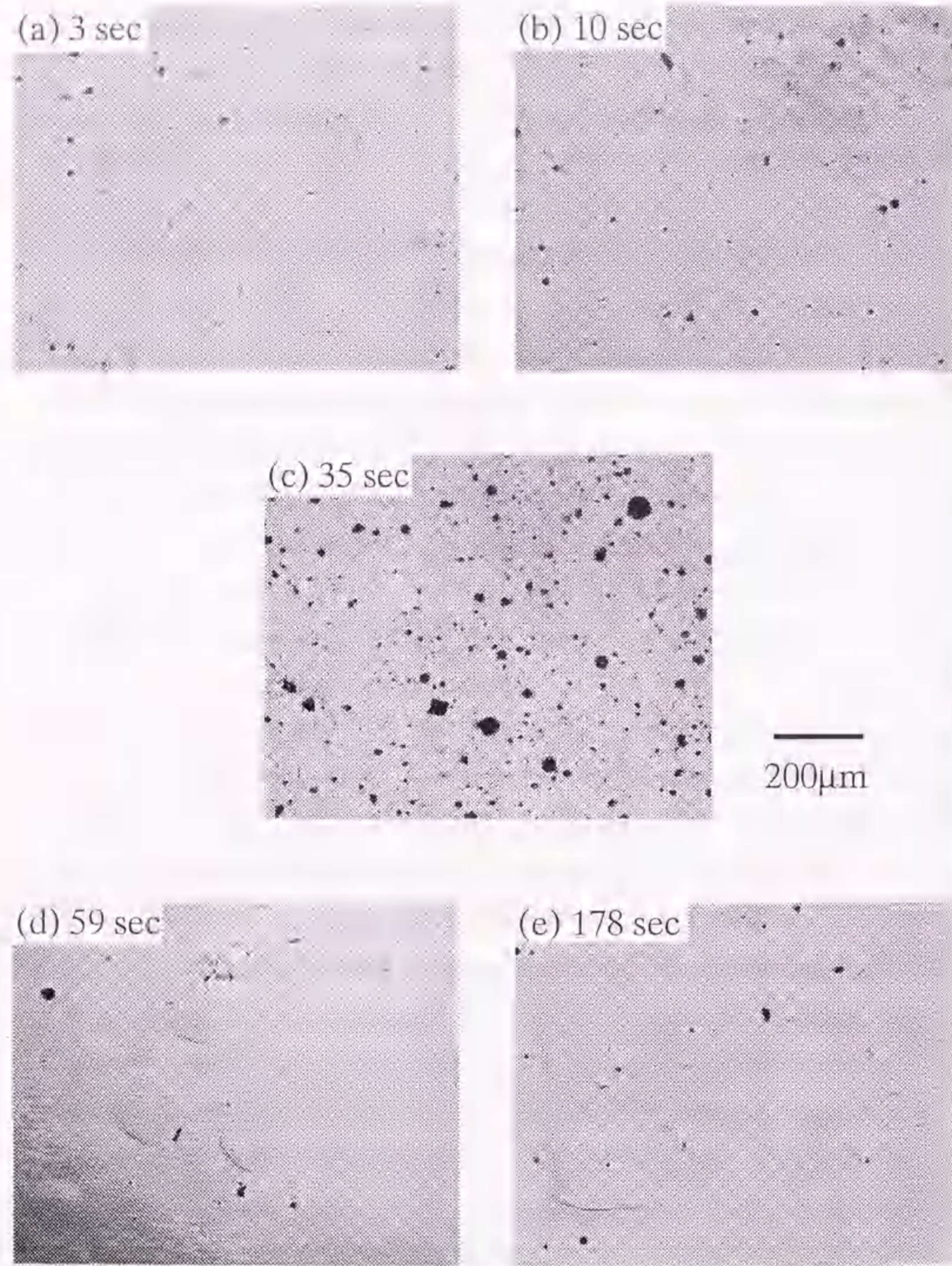


図6-14 トランジエント法により作製したNd123LPE膜の偏光顕微鏡観察による表面モフォロジーの成膜時間依存性.

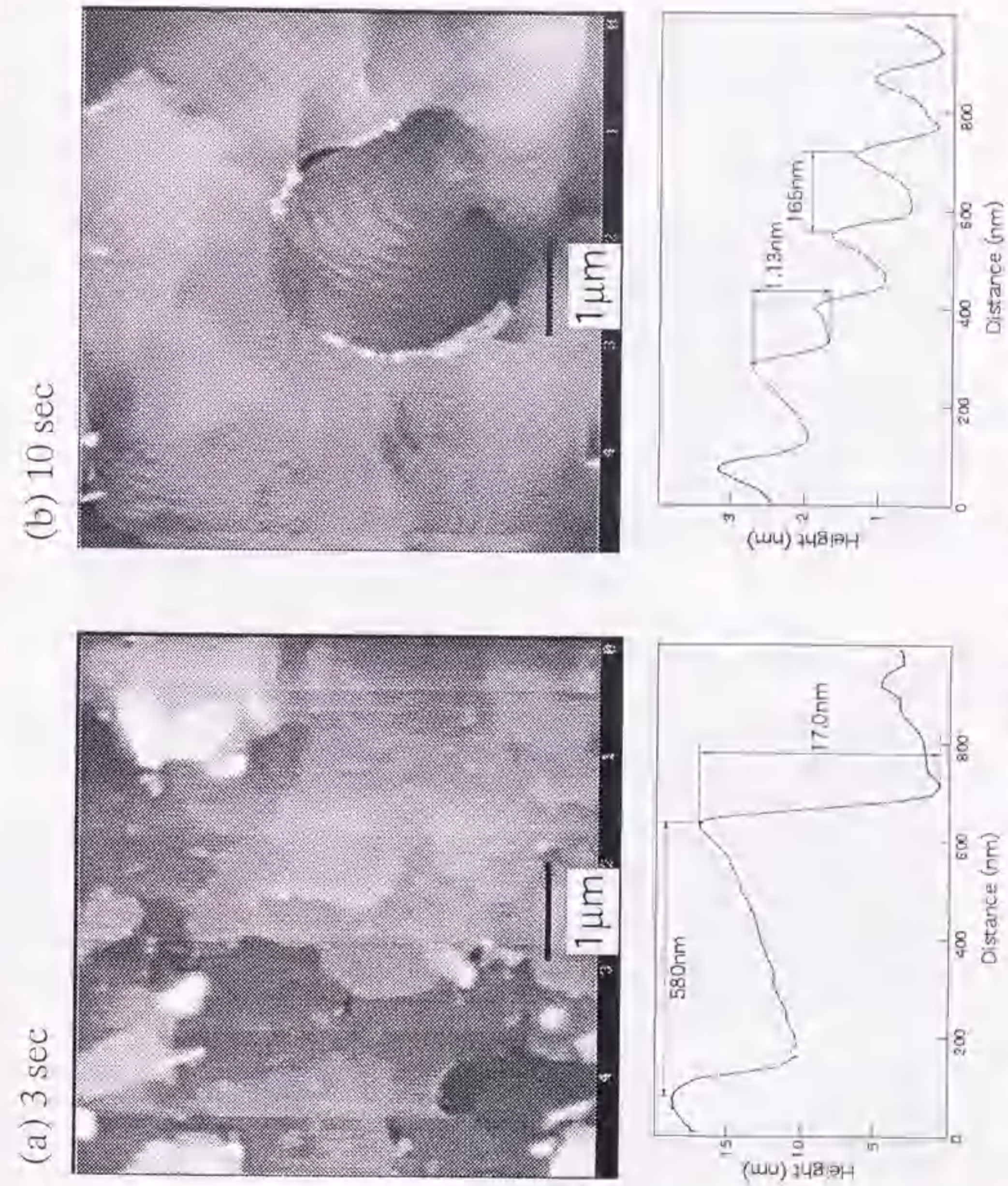
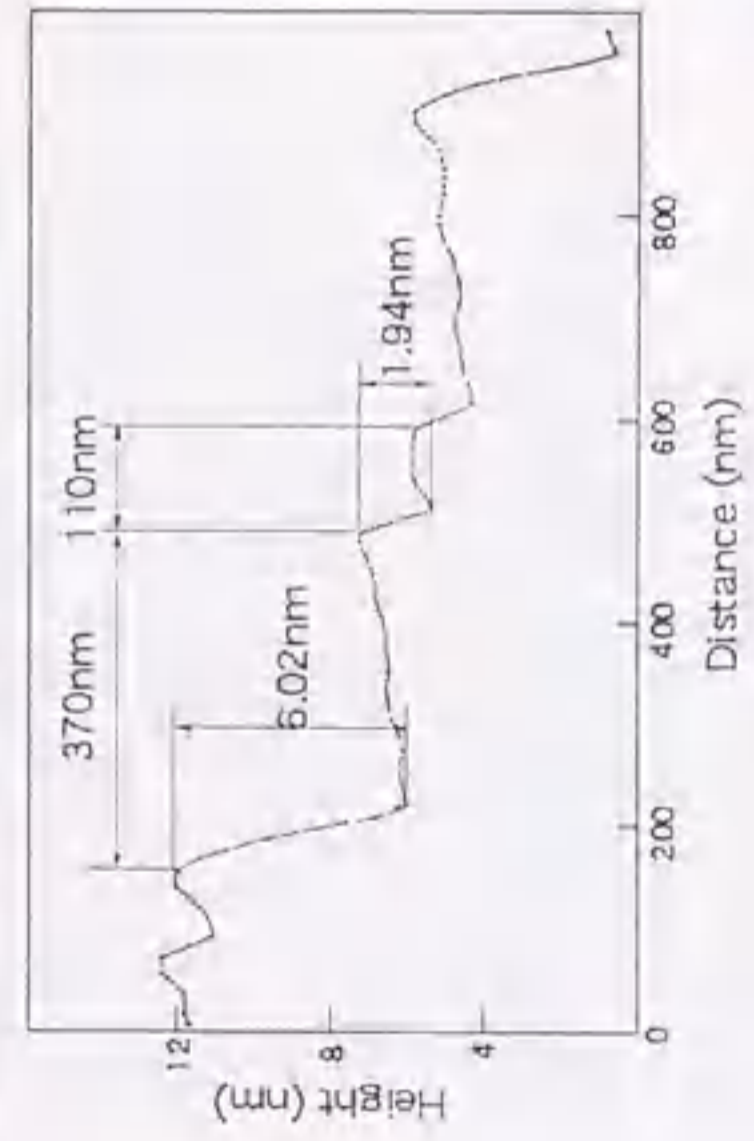
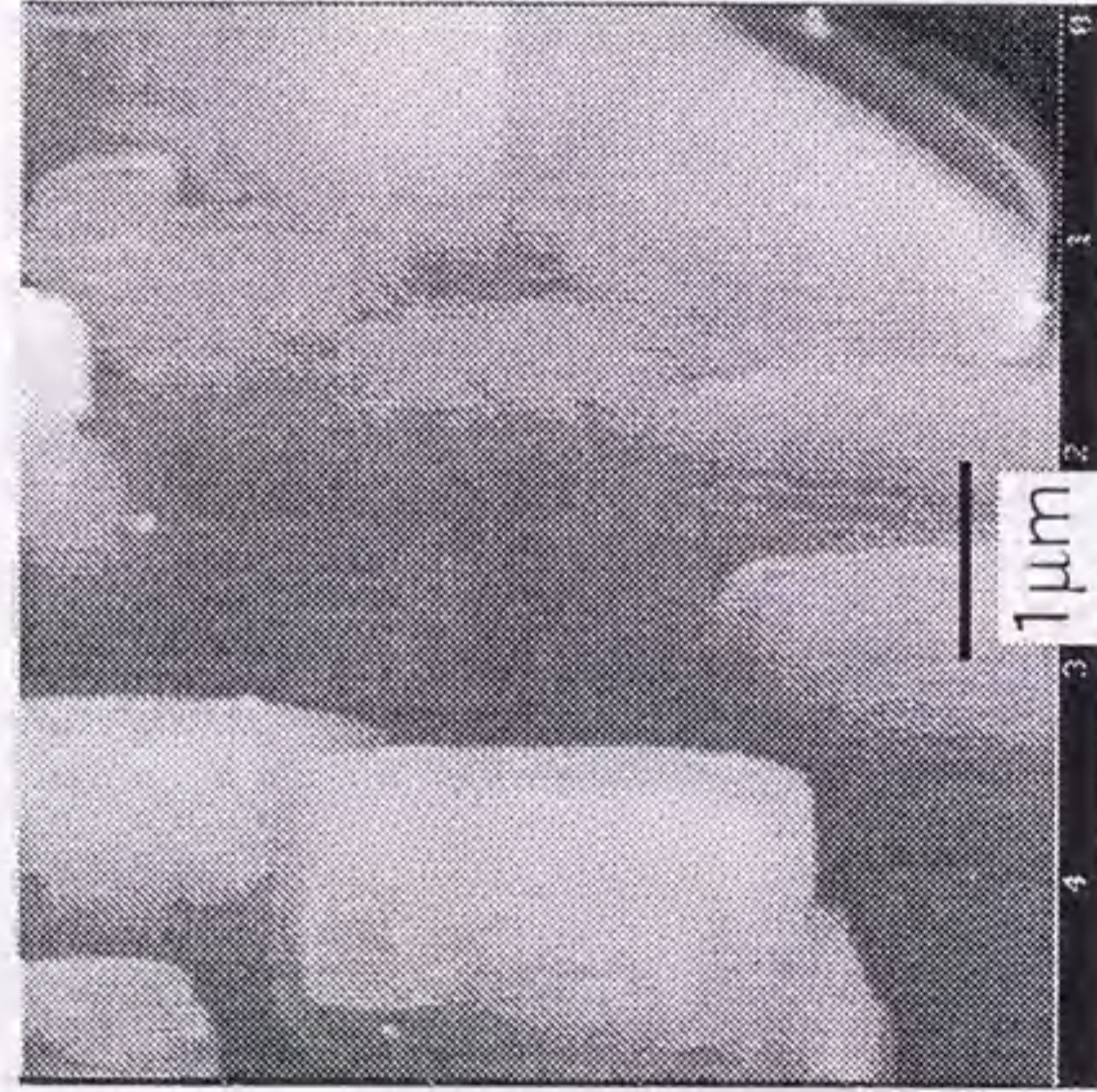


図6-15(1) トランジエント法により作製したNd123LPE膜のAFM観察による表面モフォロジーの成膜時間依存性.

(c) 35 sec



(d) 59 sec

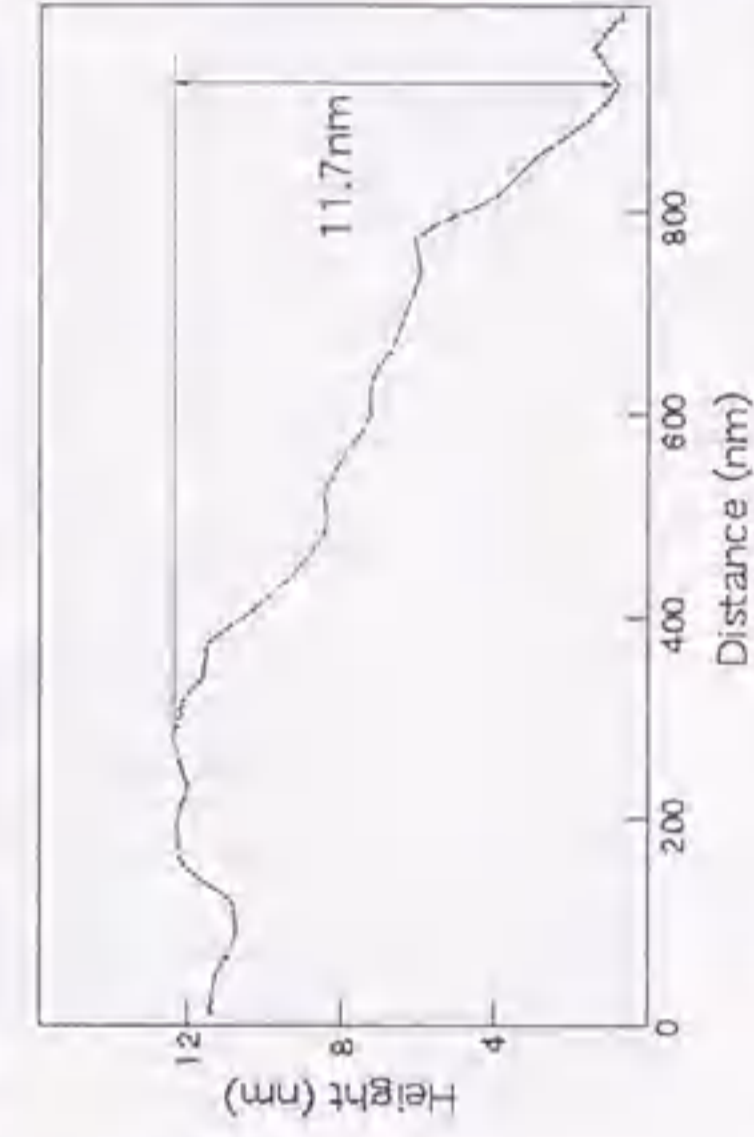
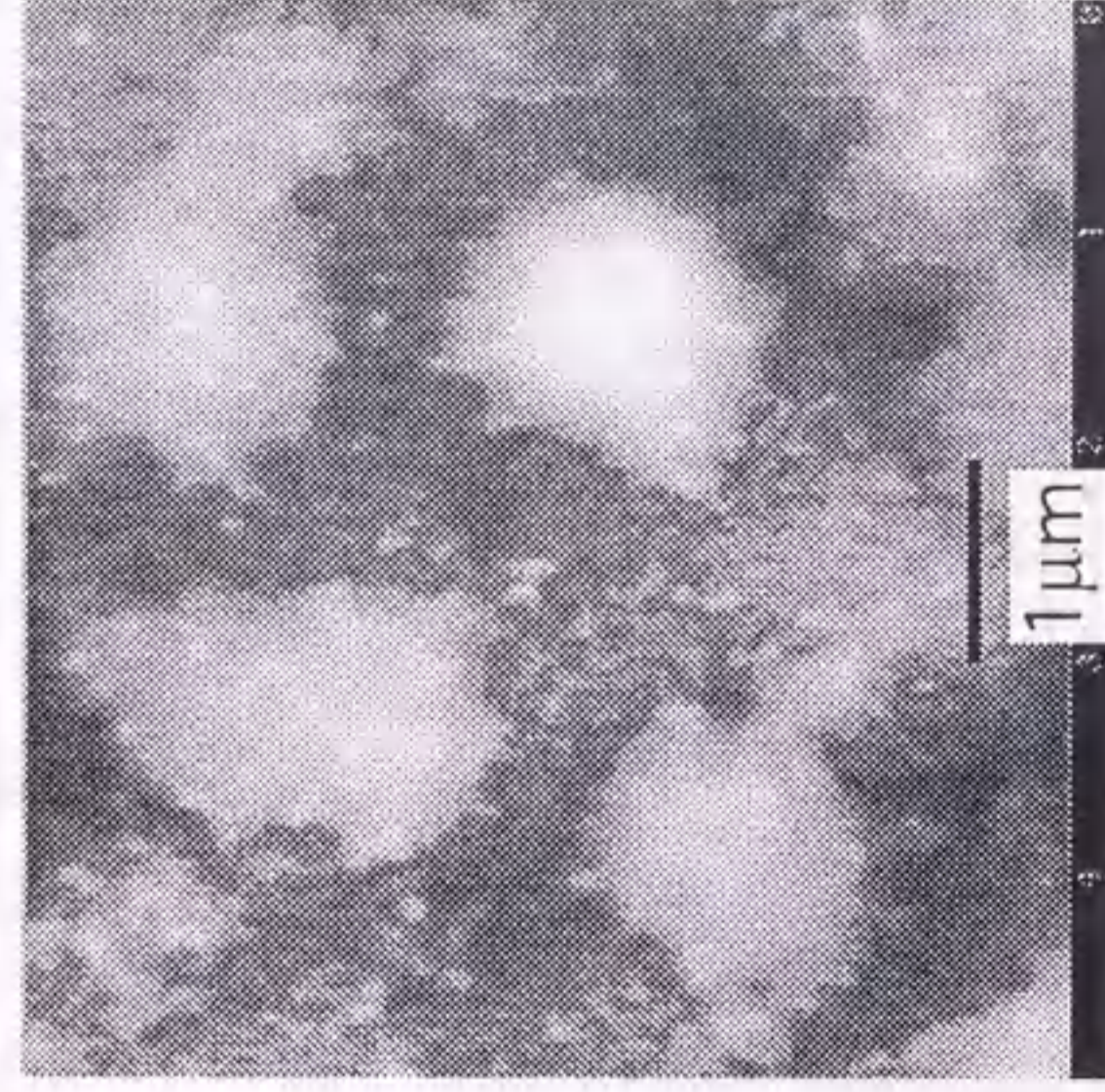


図6-15(2) トランジェント法により作製したNd123LPE膜のAFM観察による

(e) 178 sec

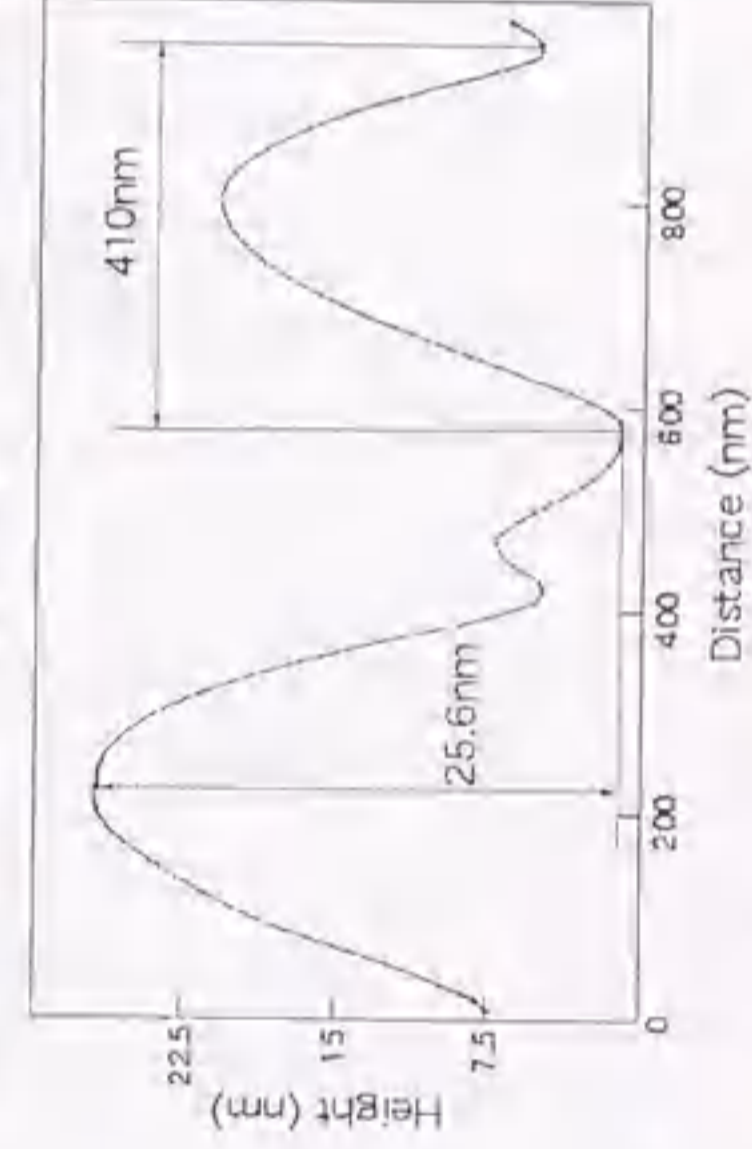
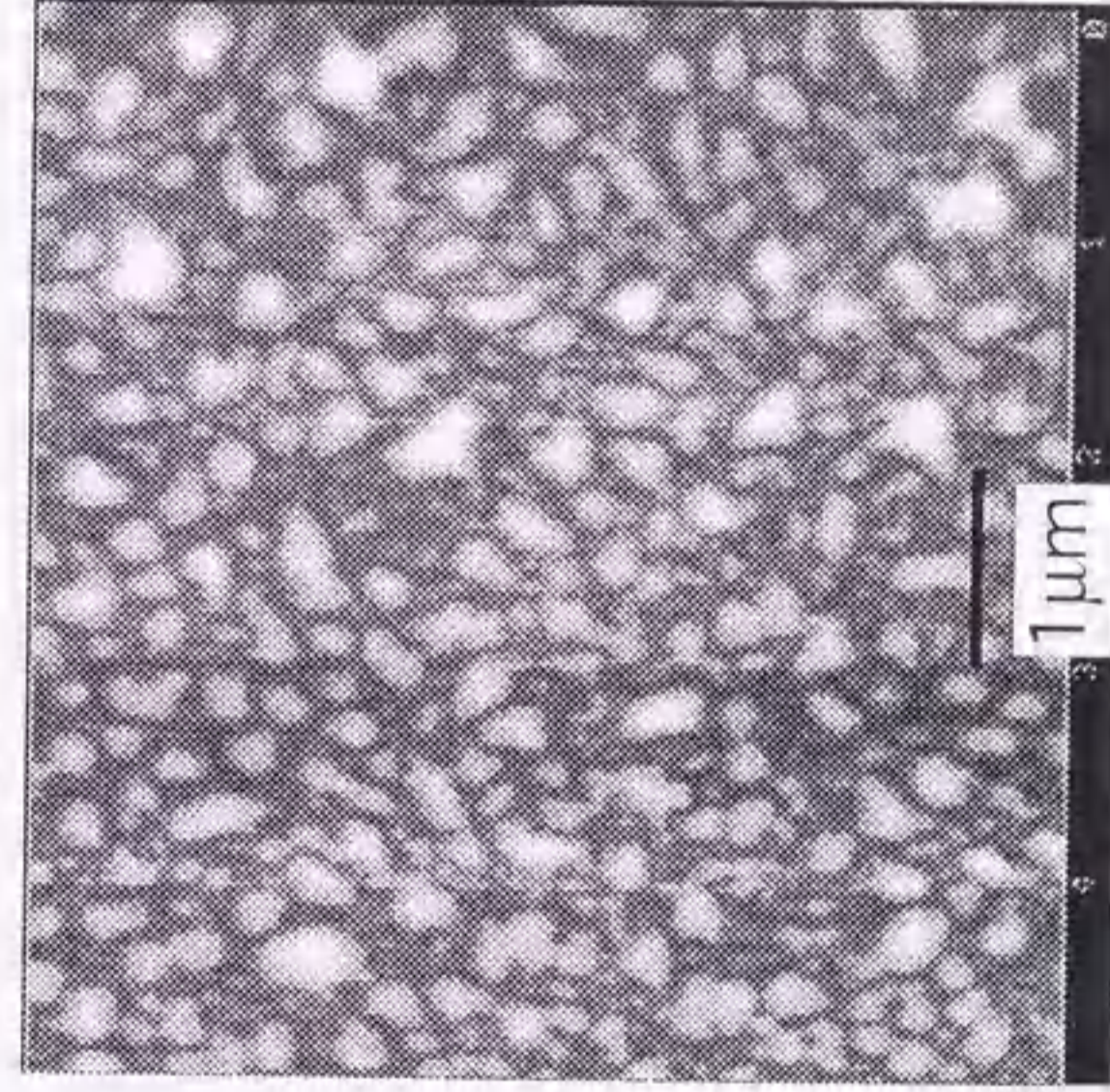


図6-15(3) トランジェント法により作製したNd123LPE膜のAFM観察による表面モフォロジーの成膜時間依存性.

このようなモノステップが多数束になって、数十ないし数百分子層の厚さに相当する段差を持った、マクロステップを作っている状態をバンチングと呼ぶ。成長過程でバンチングが発生する機構については、次のような興味ある観察がある¹⁶⁾。不純物として約1%の CaCl_2 を加えた水溶液の中で、平板状の NaCl 結晶の板面が成長する様子を光学顕微鏡で観察すると、板面のある箇所からわき出したステップが、外縁部に向かって広がるような形で移動するのが認められる。その際、発生部の近くではステップがほとんど見えないで、縁に近くなる程ステップの明瞭度が増し、同時にステップの移動速度は、はじめ速くて縁に近づく程遅くなり、またステップ間の間隔は、縁に近い程つまってくる。ここで、モノステップは当然光学顕微鏡では見えないはずであるから、観察されたステップはすべてマクロステップに相当することを考えあわせると、バンチング発生機構として、次のような仕組みが予想される。つまり、多数のモノステップが一様な速さで、一定の間隔を保ちながら、一様に前進するといった挙動が、むしろ運動学的な意味で不安定であって、ちょっとしたはずみに、ステップの分布が不均一になると、その不均一がますます助長されてマクロステップを作るようになると推定される。

このような運動学的不安定性の立場から、Frankは不純物効果に関連づけて、バンチング発生機構を次のように説明している¹⁷⁾。まず出発点として二つの仮定を置く。

- ①モノステップの前進速度は、それが会合する付着不純物原子の濃度の増加と共に減少する。
- ②新しい成長結晶面上に付着してくる不純物原子の濃度は時間と共に増大し、モノステップの通過によって、それまでに付着した不純物原子は不活性化される。

図6-16(a)に示すように、付着不純物原子による抵抗を受けながら、等間隔を保って一様に移動する、多くのモノステップの列に注目する。面上の黒丸は付着不純物原子を示しており、ステップが掃いた後の黒丸の濃度は低く、掃く前の黒丸の濃度は高くなるように描いてある。ステップ列が一様に移動するとすれば、各ステップが出会う付着不純物濃度も等しくなるから、このような移動は、

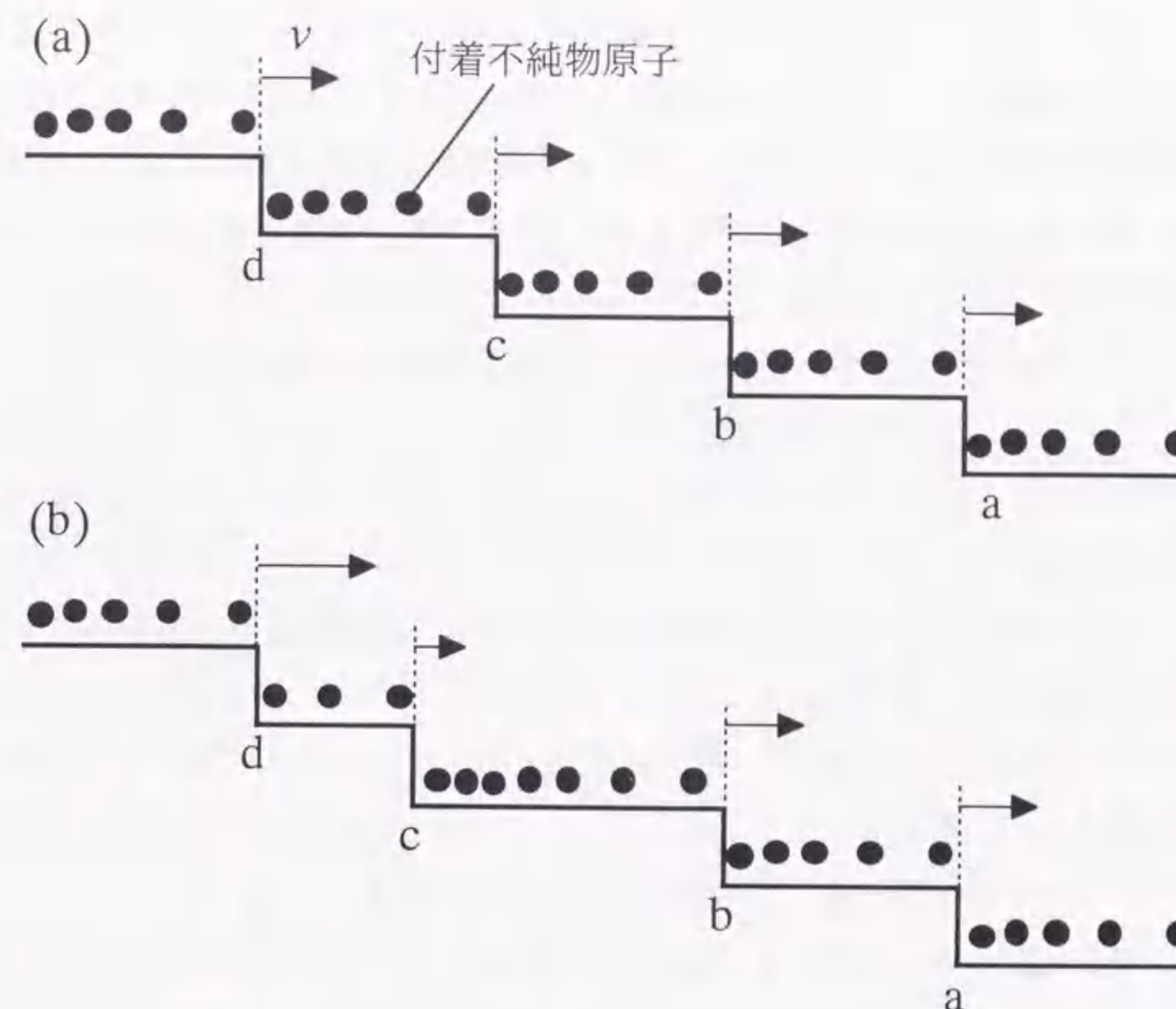


図6-16 等間隔で移動するステップ列の運動学的不安定性の説明図¹⁷⁾。

一応可能である。しかし、図6-16(b)に示すように、何かのきっかけで、その中の一つのステップcの移動が一時遅れたとすると、すぐ前のステップbが先に掃いた位置にcが到達するまでの経過時間は、本来よりも長くなるので、cが掃いていく結晶面上には、他のステップ以上の付着不純物原子がたまることになる。したがって、ステップcが受ける抵抗は、他のステップが受ける抵抗よりも大きくなり、その移動速度はますます遅くなる。一方、これと逆の事情で、cにつづくステップdの移動速度は平均より速くなり、遅かれ早かれ、ステップdはcに追いつき、合体して2分子層の段差に相当するステップを作る。2分子層ステップの移動速度は、そこに流れこむ拡散流が変わらない限り、当然モノステップの移動速度よりも遅いから、いずれは次々と、後続のステップに追い付かれ、多分子層に相当するマクロステップに成長していくものと考えられる。

このバンチングの機構を、本研究におけるトランジェント法によるNd123LPE膜に対して当てはめてみると、次のような成長モデルが考えられる。成膜開始後10secまでは、TMLE成長による膜厚増加領域であり、基板と溶液の温度差が溶液中に局所的な過飽和を生み出している。成長界面の温度は、時間と共に溶液温度である1000°Cに近付くため、刻々と変化していることになる。つまり、成膜時間と共に、安定に成長できる固溶体の組成は変化する。図6-17は、この時の結晶成長の様子を模式的に表わす。結晶として組み込まれる溶質の構成単位としては、Nd123分子や、それを構成するNd、Cu、Ba原子がO原子と結合した分子、あるいはそれらが複数個集まったクラスターなどが考えられる。今、図6-17に示すように、6個のBa原子の内1個がNd原子で置換されたNd123固溶相が、安定に成長しているとする。この時、TMLE成長による溶液の温度変化により生成された、例えば破線で囲まれたNdがよりBaサイトを置換した固溶体は、結晶相に組み込まれない。この場合、このような固溶体は、先のバンチング機構で述べた不純物原子のような働きをするのではないかと考えられる。すなわち、溶液中で形成された結晶相とは異なる組成の固溶体によって、バンチング現象が起きたのではないかと考えられる。メルトバックが生じる10sec~35secまでは、結晶相が溶解する領域のため、表面に現われるモフォロジーは、それ以前に成長した結晶によるものの筈である。膜厚が、極小値を示す35secの膜の膜厚は1μm程度と3secの膜よりも薄い。よって、35secの膜の表面モフォロジーは、成膜時間3sec未満の膜のそれを示していると考えられる。35secを境に、TMLE成長から定常成長へと成長様式は変化するが、すでにバンチングが生じた状態から結晶成長が進行するため、段差の異なるステップの前進速度の違いから、より巨大なマクロステップが形成され、遂には3次元的な結晶成長へと変化していくと解釈できる。

また、気相法によるサファイア上へのシリコン成膜においては、結晶粒界などの構造欠陥でステップの進行が止められて、バンチングが発生することが観察されている^[18]。本研究のトランジェント法においても同様の現象が起こっていることも考えられる。バンチング現象に関しては、まだ不明な点が多く、今後の検討課題である。

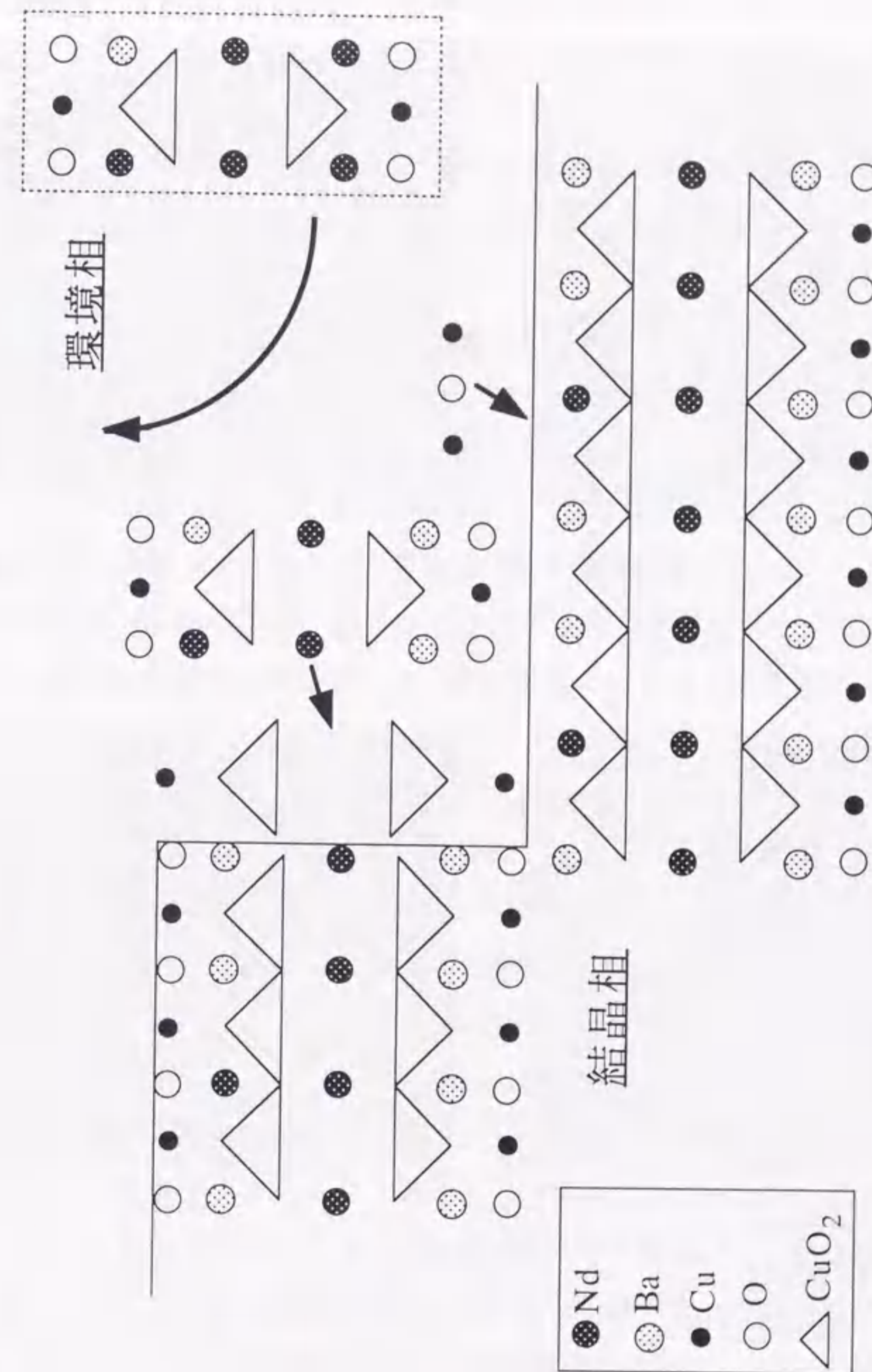


図6-17 不純物原子として振る舞う固溶体のモデル。

6.6.2 ステップクーリング法による膜の表面モフォロジー

上記のトランジェント法による膜の表面モフォロジーが、結晶成長過程で形成されるNd123固溶相の組成変化による影響であるとすれば、ステップクーリング法で作製された膜の表面モフォロジーは、トランジェント法のそれとは大きく異なるものと考えられる。ステップクーリング法においては、成長温度が一定のため、組成の異なる固溶体が形成されにくい筈だからである。

図6-18に、基板無回転のステップクーリング法により作製したNd123LPE膜の各成膜時間における膜表面の偏光顕微鏡写真を示す。どの成膜時間においても膜表面はフラットで、偏光顕微鏡レベルでは、トランジェント法で作製した膜で観察されたようなステップは確認できない。このことは、巨大なマクロステップを有するバンチング現象が起こっていないことを示している。

図6-19に、AFMによる観察結果を断面プロファイルと共に示す。どの成膜時間においても、モノステップが主であることがわかる。また、トランジェント法で作製した膜で見られたような板状または3次元的な結晶粒は観察されず、典型的なスパイラル成長であることが明らかとなった。このことは、先のトランジェント法におけるバンチング現象が、固溶体の組成変化によるモデルを支持する結果と言える。また、ステップ間の距離であるテラス幅について見てみると、成膜時間56secまでは140~160nm程度であったのが、120secでは400nm、178secでは650nmと、成膜時間とともに広がっていくことがわかる。このスパイラル成長におけるテラス幅の変化については、曲率を持ったステップの前進速度についての考察が必要となる。

ステップを持つ結晶の全エネルギーは、同数の原子よりなるステップを持たない結晶の全エネルギーよりも高い。それは、ステップに位置する原子の配位数が、面内に埋っている原子の配位数よりも小さく、それに相当して結合エネルギーの不利が伴うからである。このエネルギーの不利を、ステップ・エネルギーと呼ぶ¹⁹⁾。キンクに位置する原子は、より大きなエネルギー不利を伴う。直線状ステップに比べて円弧状ステップの方が、単位長さ当たりのキンク密度が大きいため、前者に比べて後者のエネルギー不利の方が大きくなる。円弧状ス

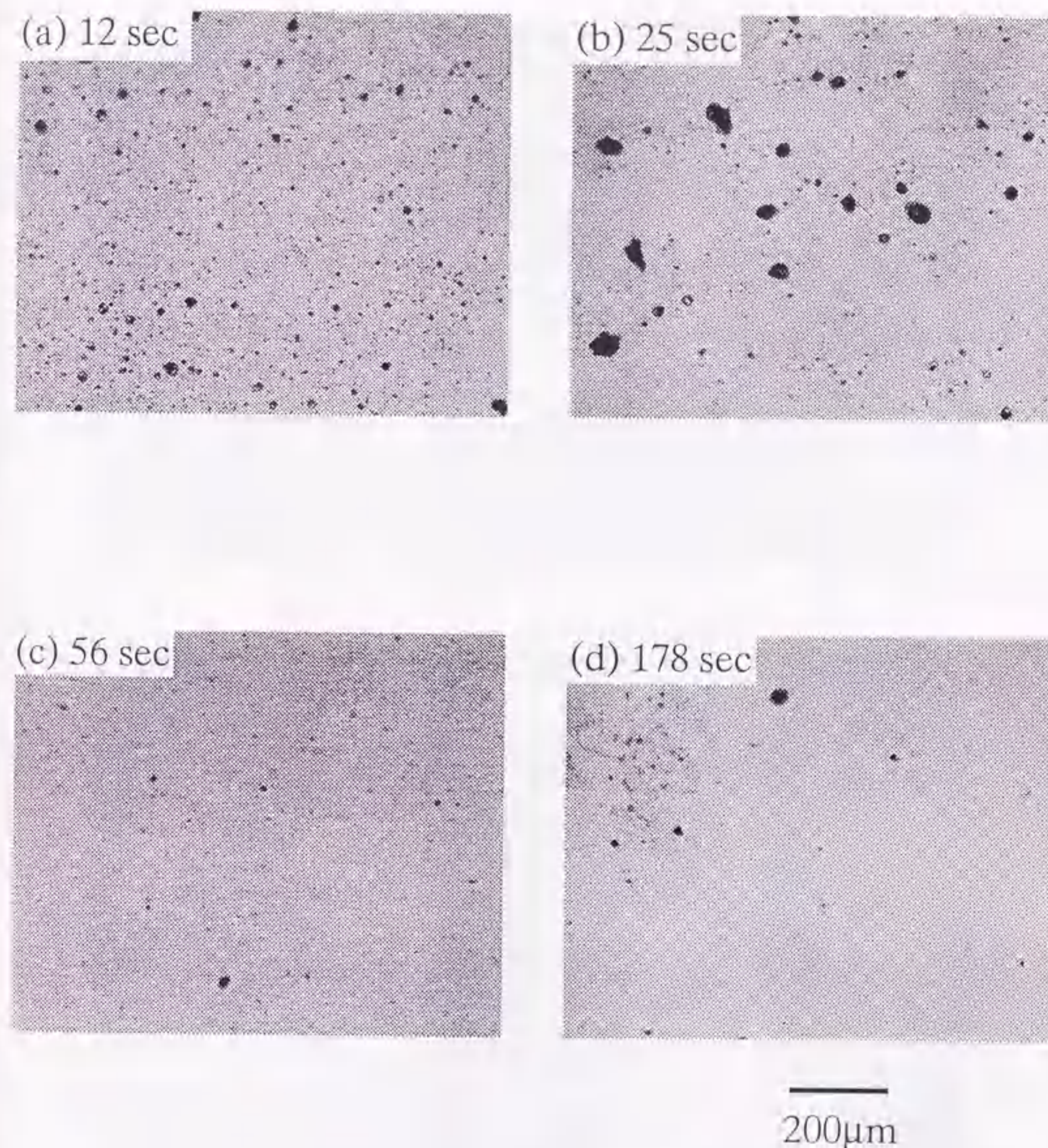
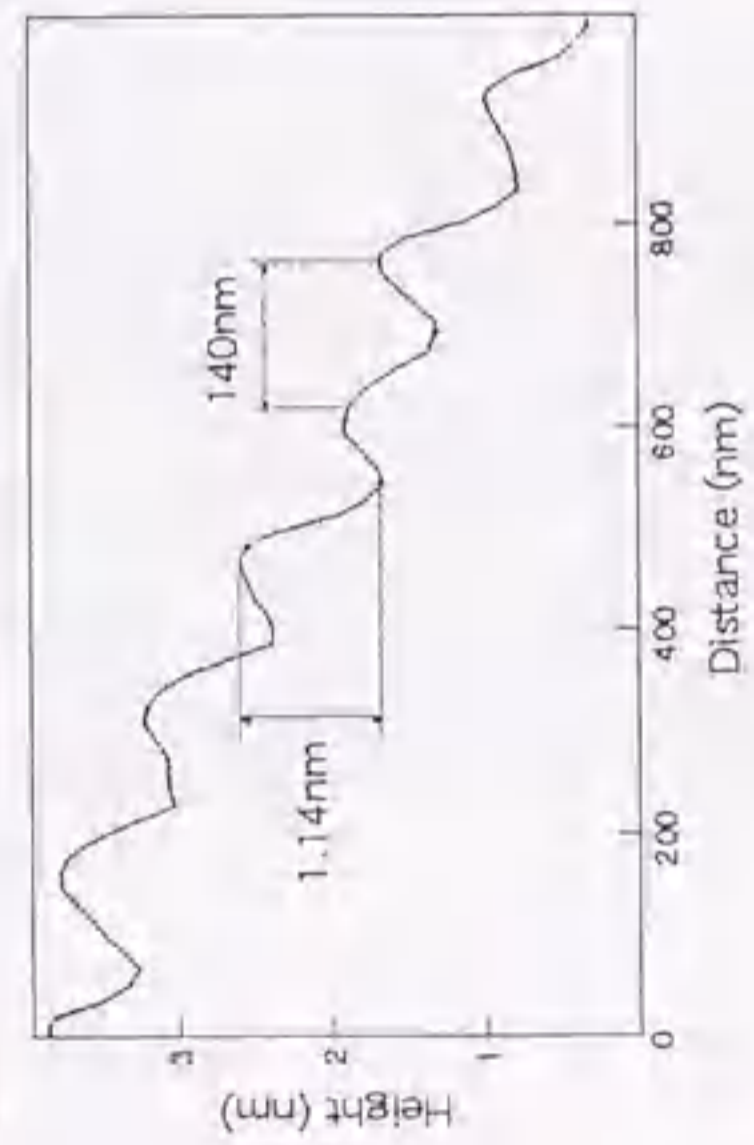
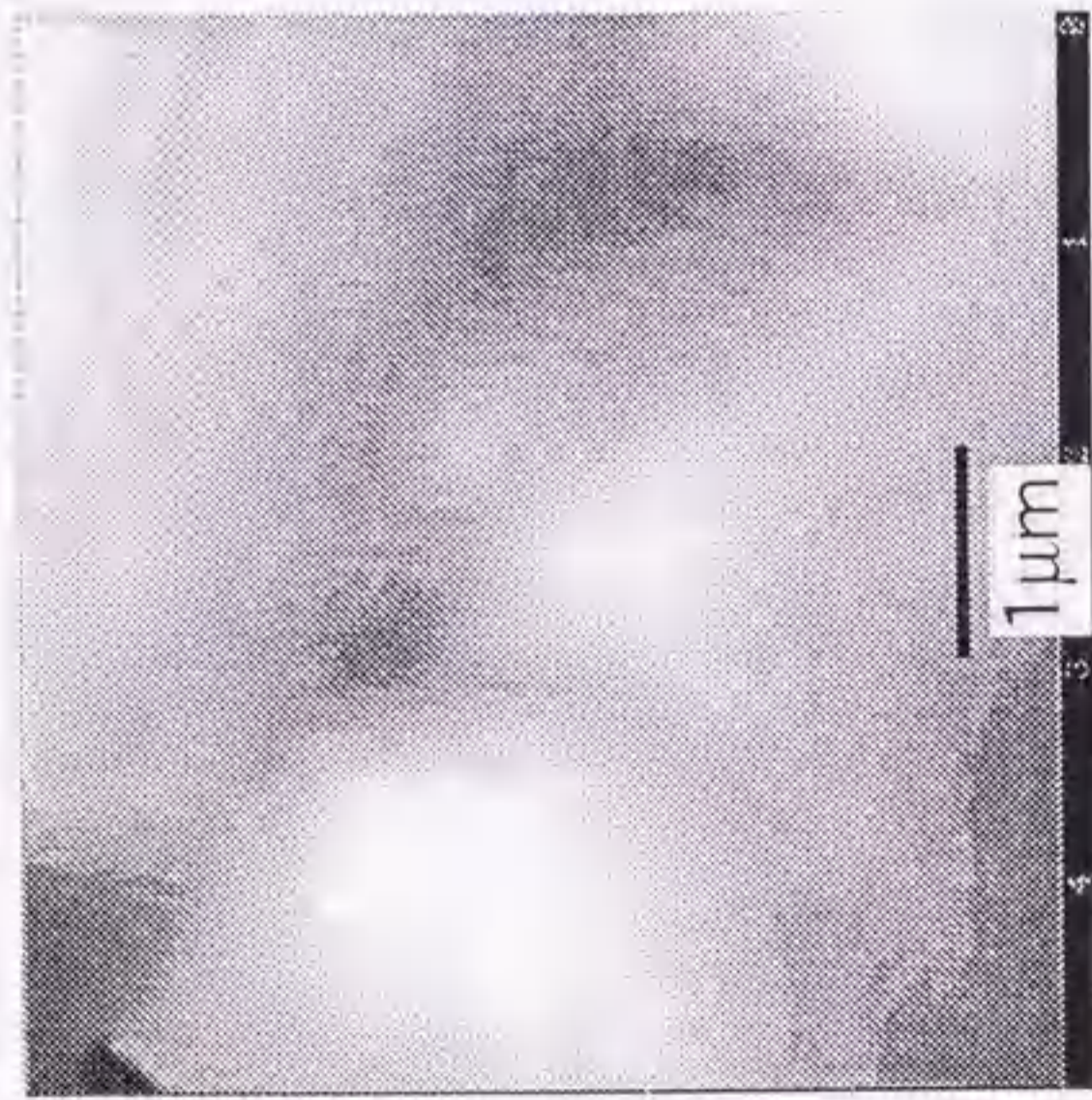


図6-18 基板無回転のステップクーリング法により作製したNd123LPE膜の偏光顕微鏡観察による表面モフォロジーの成膜時間依存性。

(a) 12 sec



(b) 25 sec

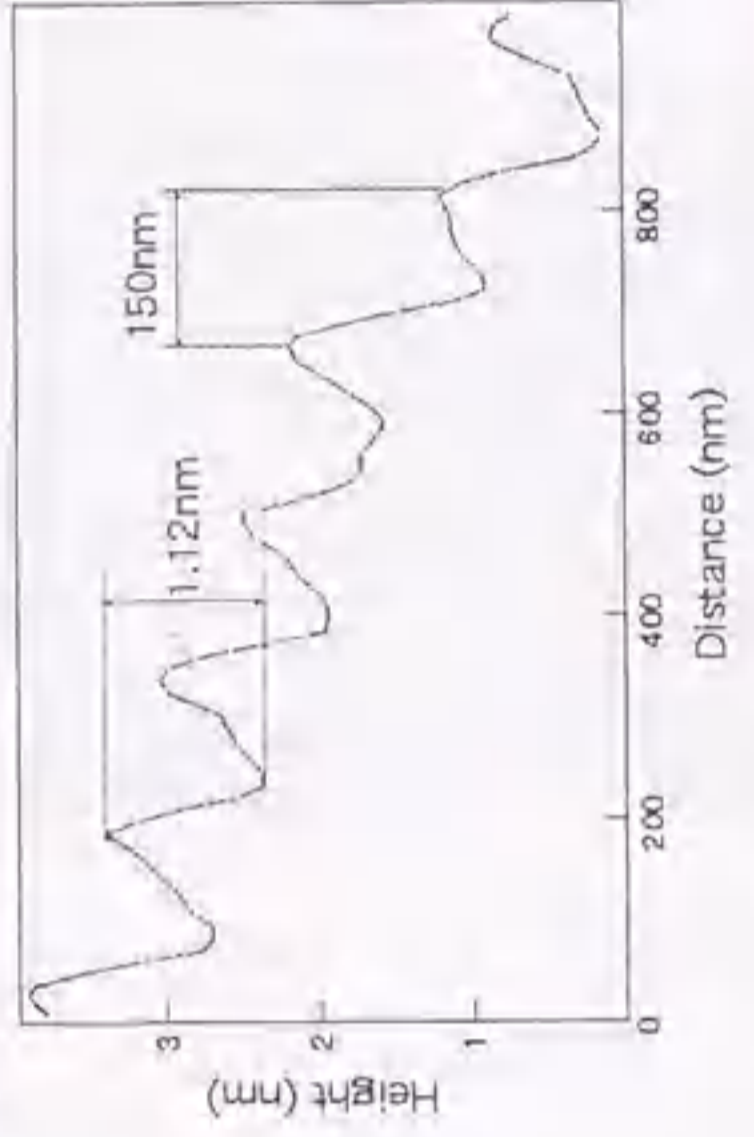
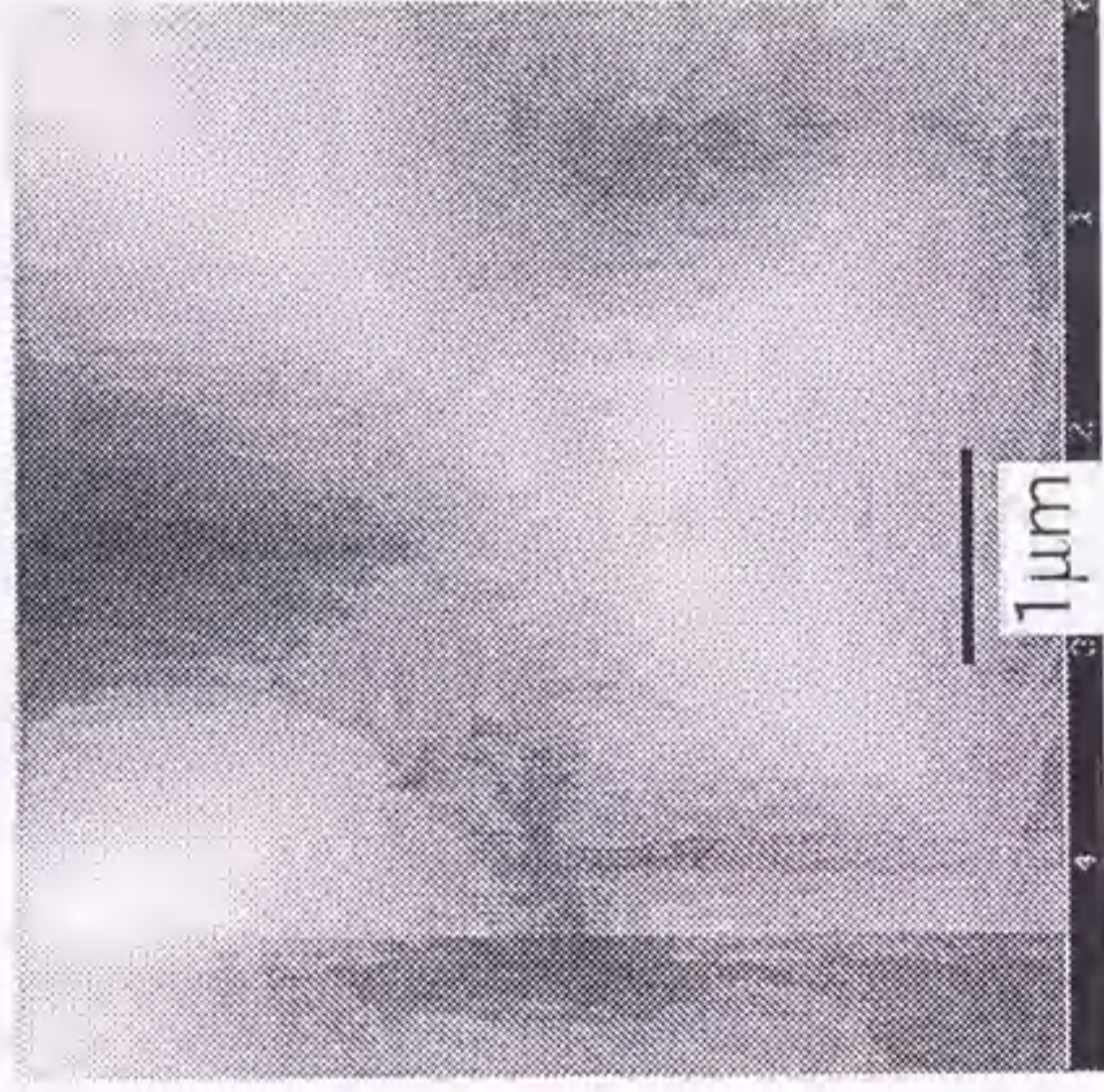
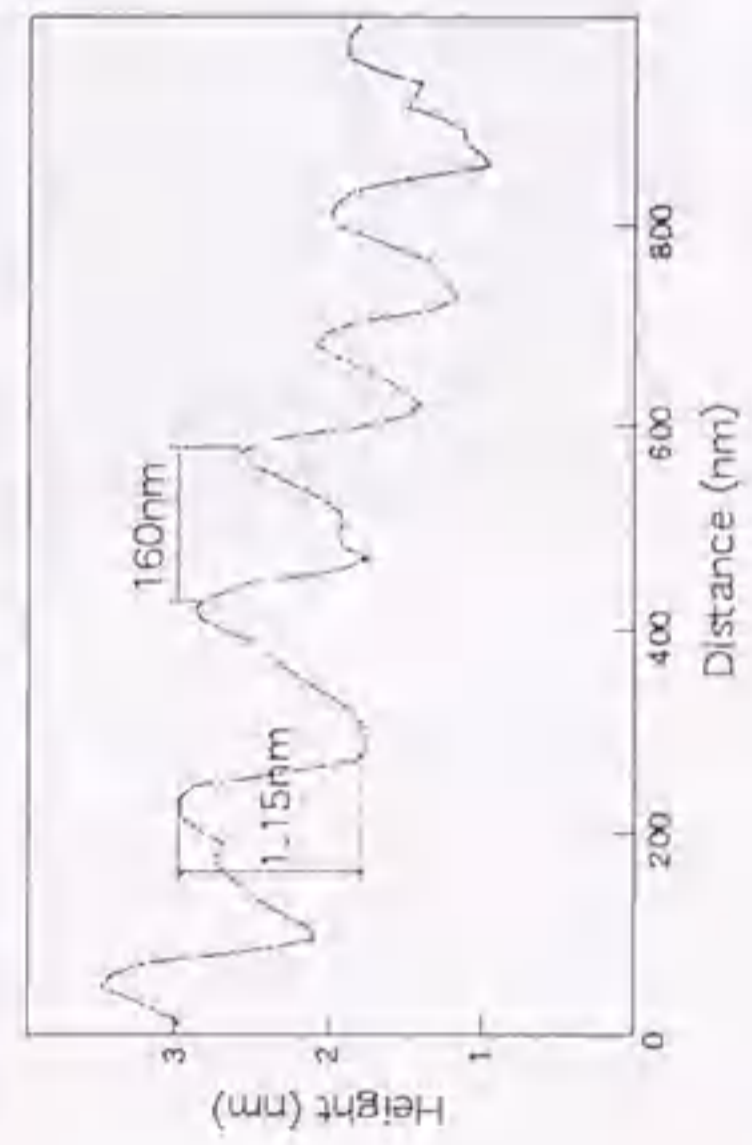


図6-19(1) 基板無回転のステップアップリング法により作製したNd123LPE膜の

(c) 56 sec



(d) 120 sec

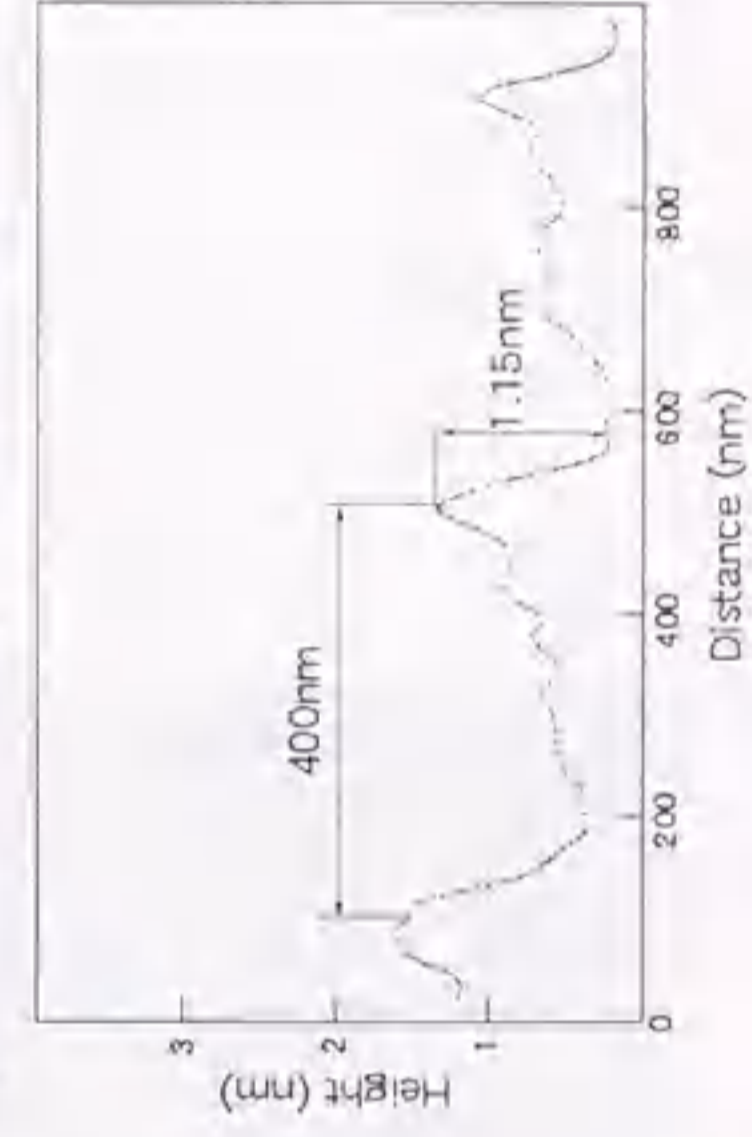
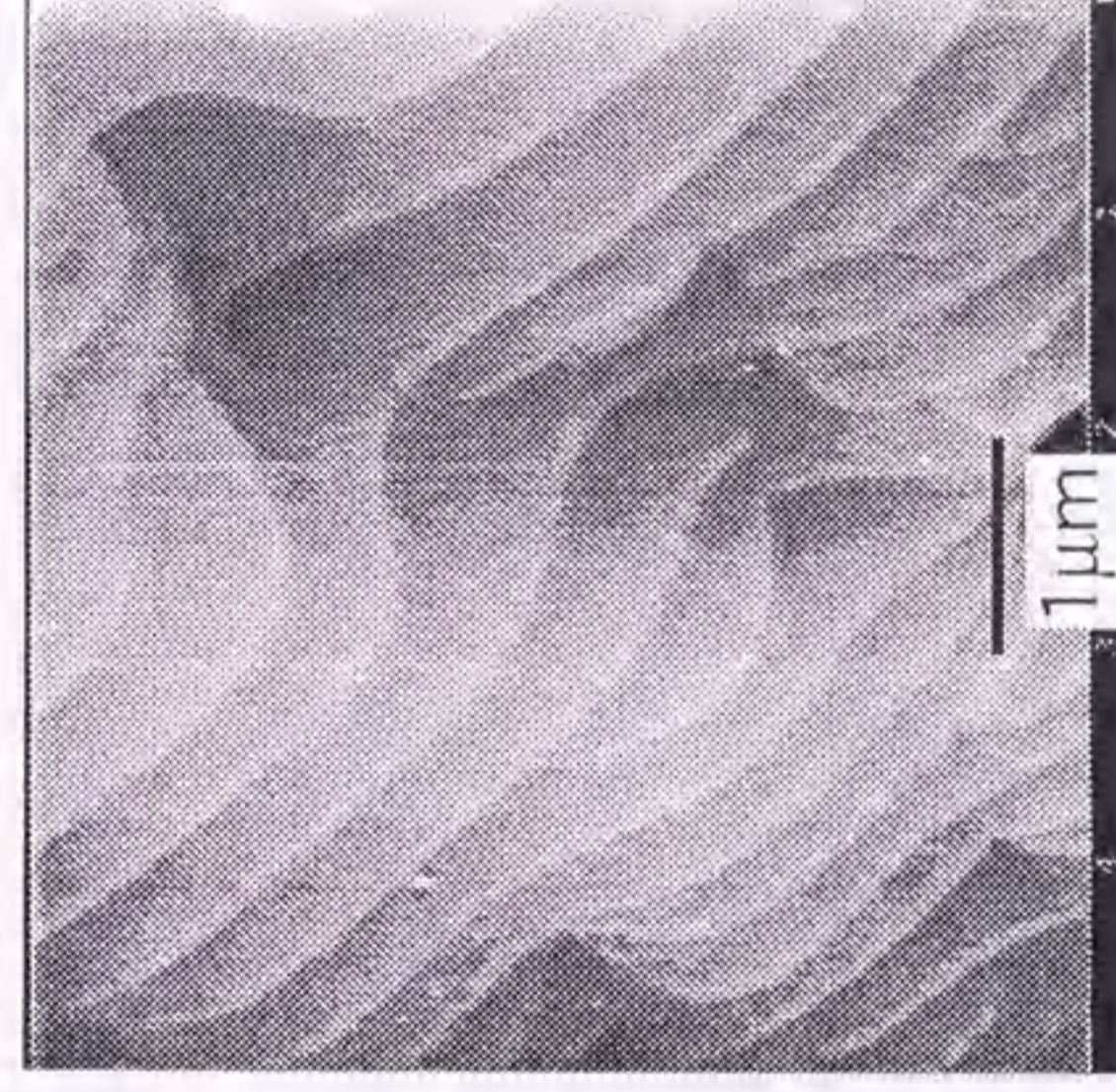


図6-19(2) 基板無回転のステップアップリング法により作製したNd123LPE膜の
AFM観察による表面モルフロジーの成膜時間依存性。

(e) 178 sec

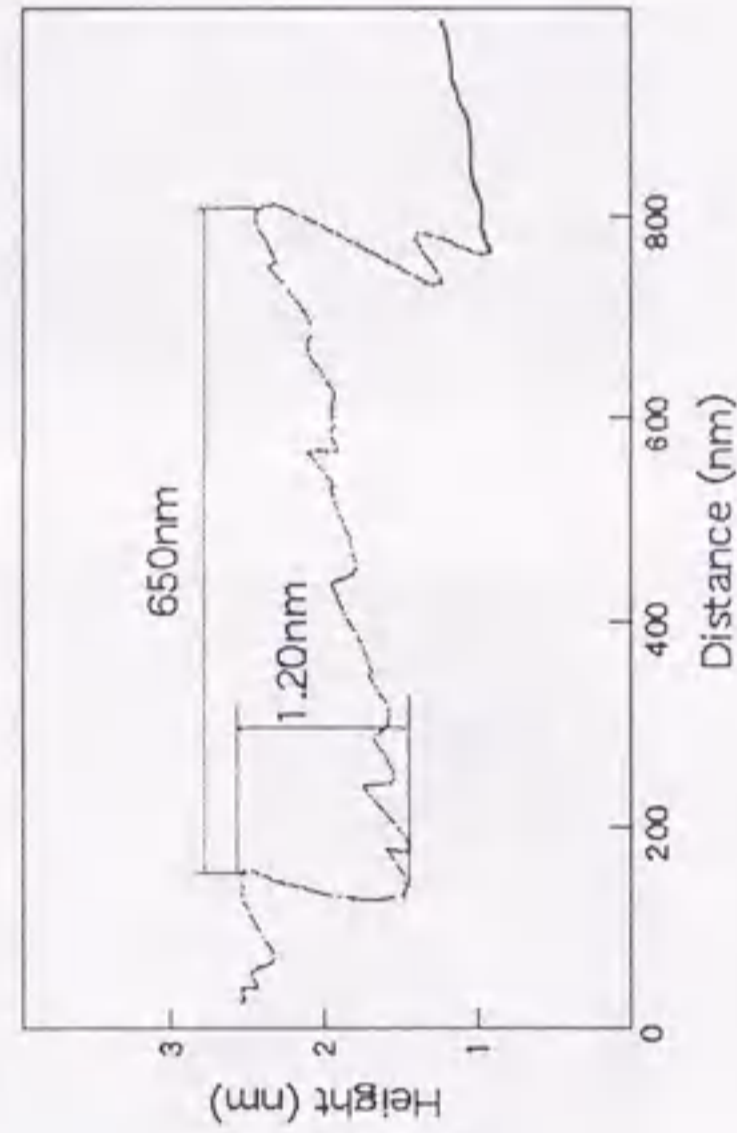
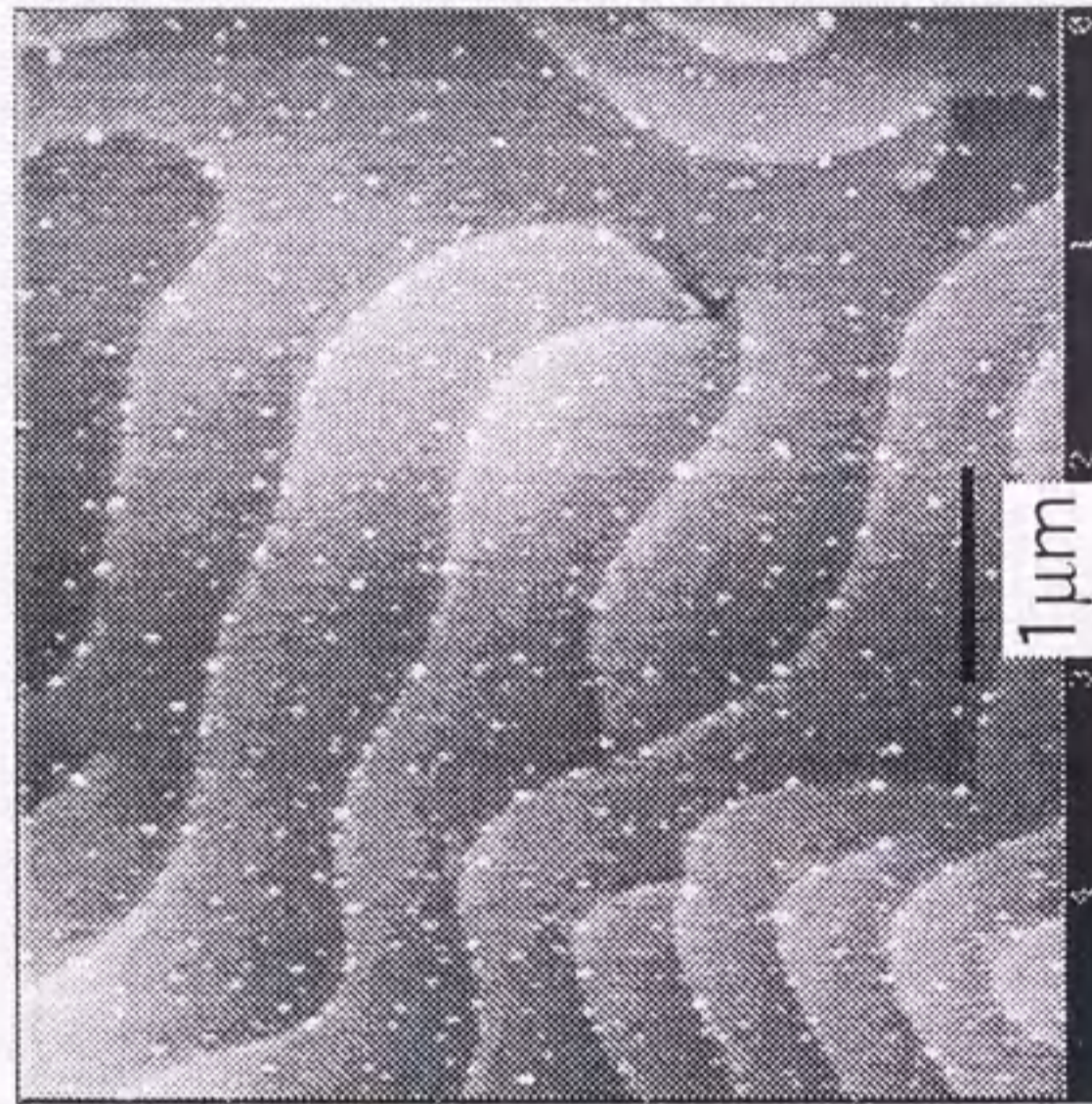


図6-19(3) 基板無回転のステップブローリング法により作製したNd123LPE膜の

トップの場合、このステップ・エネルギーの不利により、これ以上小さくなると結晶が成長することができない臨界曲率半径が存在する。この点については付録A-3で述べる。

曲率半径 ρ の円弧状ステップの前進速度は、5.4.2で述べたように、

$$v_p = v \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \quad (6.16)$$

で与えられ、曲率 $1/\rho$ の増加とともに減少する。ただし、 v は直線状ステップの前進速度、 ρ_c は臨界曲率半径である。 ρ_c は、以下の式で表わされる⁽²⁰⁾。

$$\rho_c = \frac{\gamma a}{kT \log_e(1+\sigma)} \equiv \frac{\gamma a}{kT\sigma} \quad (\sigma < 1) \quad (6.17)$$

ここで、 γ は分子 1 個あたりのステップ・エネルギー、 a は結晶の格子定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 σ は (5.4) 式で定義した過飽和度である。5.4.2でも述べたように、スパイラル成長においてステップが渦を巻始め、ステップの曲率半径が小さくなっていくと、ステップの前進速度は (6.16) 式に従って小さくなる。すなわち、スパイラルの中心点Sでは $v_p \rightarrow 0$ を満たすように $\rho \rightarrow \rho_c$ となる (図5-6参照)。曲線状のステップの各点での移動速度が、そこでの曲率半径 ρ に応じて (6.16) 式から定まるとして、定常状態でのステップの曲線を求めることができる。中心点Sを原点とする2次元極座標表示 (r, θ) で、定常解は、

$$\frac{r}{\rho_c} + \log_e \left(1 + \frac{r}{\sqrt{3}\rho_c} \right) = 2 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \left[\theta + \frac{v_p t}{2\rho_c \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right)} \right] \quad (6.18)$$

と表わされる。つまり、この定常スパイラルは、中心から十分遠い部分では、 θ に比例して r が増す形のアルキメデス・ラセンで表わされる。中心から遠い部分でのステップの間隔、すなわちテラス幅 λ は、以下の式で表わされる。

$$\lambda = 4\pi \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \rho_c \sim 20\rho_c \quad (6.19)$$

ここで、 ρ_c は (6.17) 式により過飽和度 σ に反比例するため、 λ も σ に反比例する。よって、テラス幅は過飽和度が低くなると広がることがわかる。

一方、5.2.2で述べたように、溶液成長の駆動力は、

$$\Delta\mu = kT \log_e(1 + \sigma) \approx kT\sigma \quad (6.20)$$

で表わされ、過飽和度が高い程大きくなる。よって、結晶の成長速度は、過飽和度が高い程大きくなることになる。図6-12から明らかなように、基板無回転のステップクーリング法で作製した膜の成長速度は、成膜時間とともに小さくなっている。したがって、成膜時間とともに過飽和度は低くなっており、またステップ高さがモノステップで変化しないことを考え合わせると、テラス幅は成膜時間とともに広がることになる。

次に、基板を180rpmで回転して成膜を行った場合の膜の表面モフォロジーの成膜時間依存性を見てみる。図6-20に、AFM観察による観察結果を断面プロファイルと共に示す。図から明らかなように、基板無回転の場合と同様なスパイラル成長であることがわかる。また、ステップ高さは、Nd123のモノユニット1~2個分に相当する高さで、成膜時間による大きな変化はない。テラス幅については、成膜時間10secにおいて165nmであるが、その後は200~250nmとほぼ一定の大きさとなる。このことは、基板回転数180rpmのステップクーリング法で作製した膜の成長速度が、図6-12で示したように成膜時間10secまで大きく、その後一定の値となることとよく対応している。すなわち、成膜時間10sec以降は定常成長で、過飽和度が一定となるために、テラス幅は一定となる。

このように、ステップクーリング法で作製したNd123LPE膜の成長過程は、従来の結晶成長理論と矛盾なく説明できることが明らかとなった。

6.7 まとめ

トランジェント法とステップクーリング法、二つのLPE成膜方法をNd123に適用し、成長様式を分離することに成功した。各成長様式における膜厚の成膜時間依存性は、従来の化合物半導体と同様であることが確認された。成長様式の相違は、膜表面モフォロジーに大きな影響を与えることが明らかとなり、その原因として、成膜時に形成されるNd123固溶体の組成変化が考えられた。

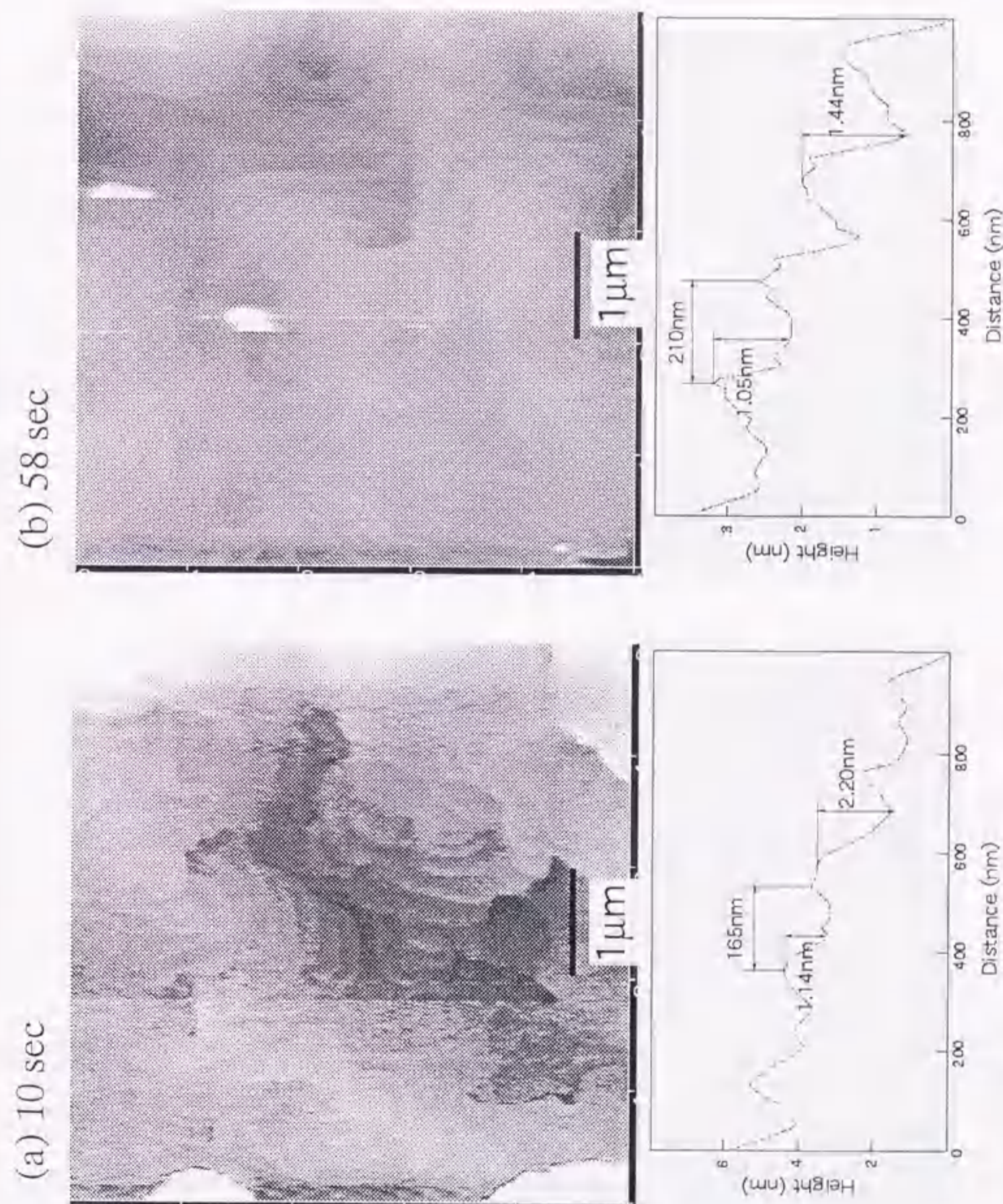
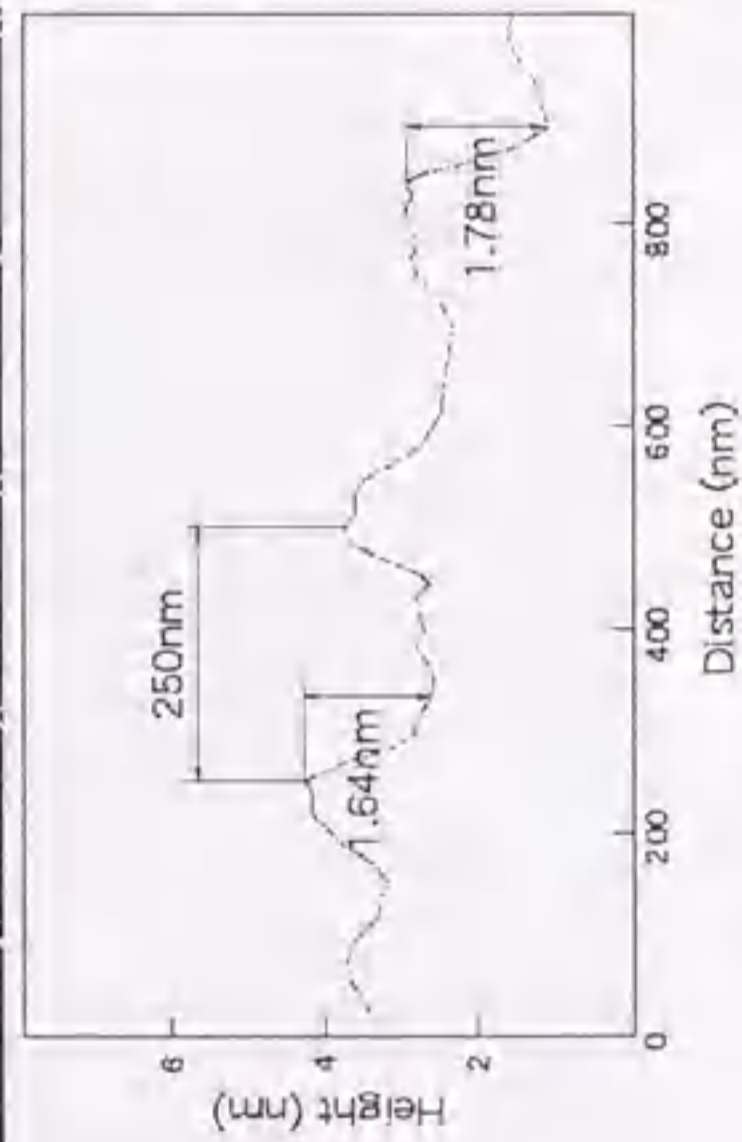
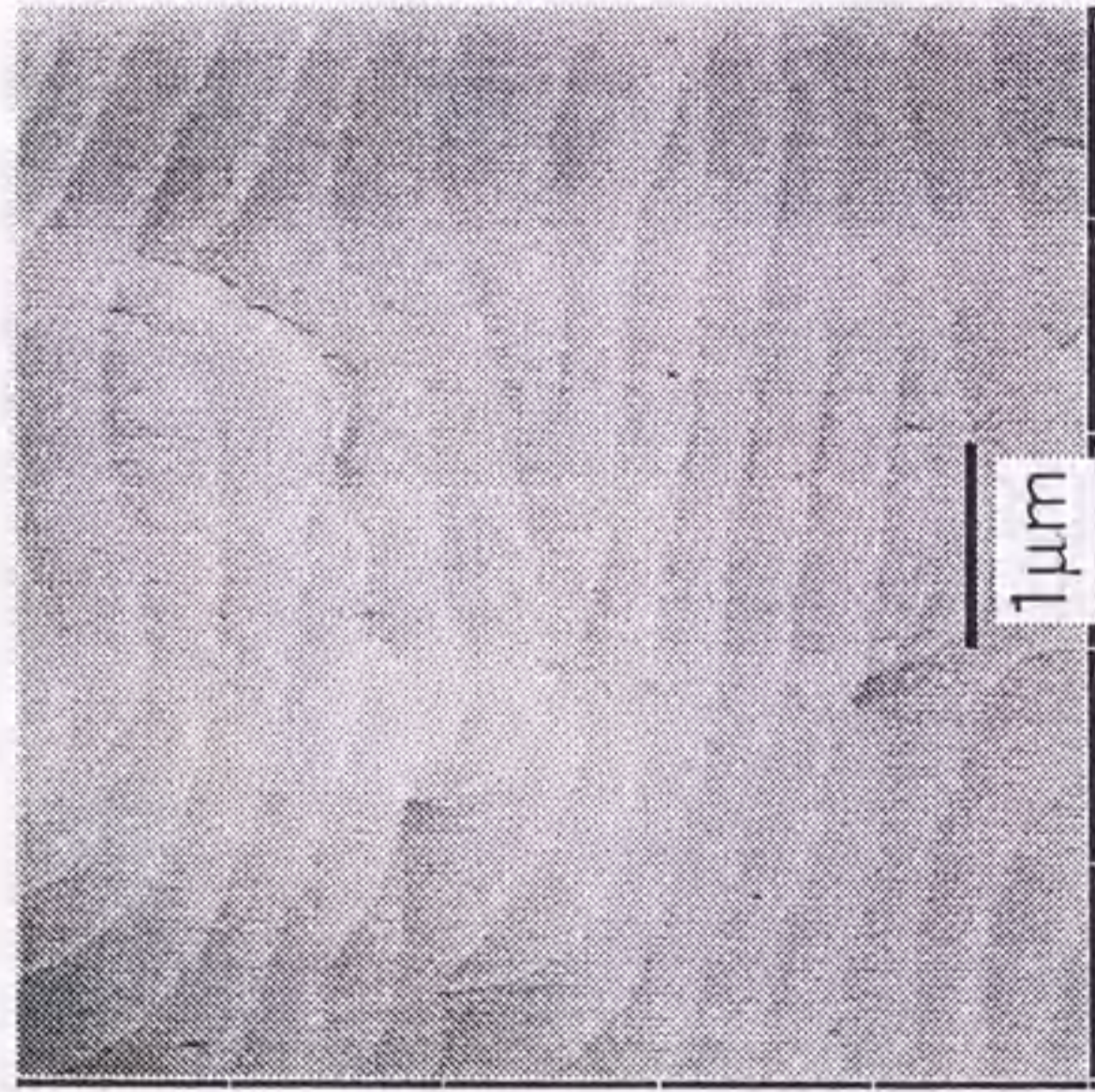


図6-20(1) 基板回転数180rpmのステップクーリング法により作製したNd123LPE膜のAFM観察による表面モフォロジーの成膜時間依存性。

(c) 117 sec



(d) 178 sec

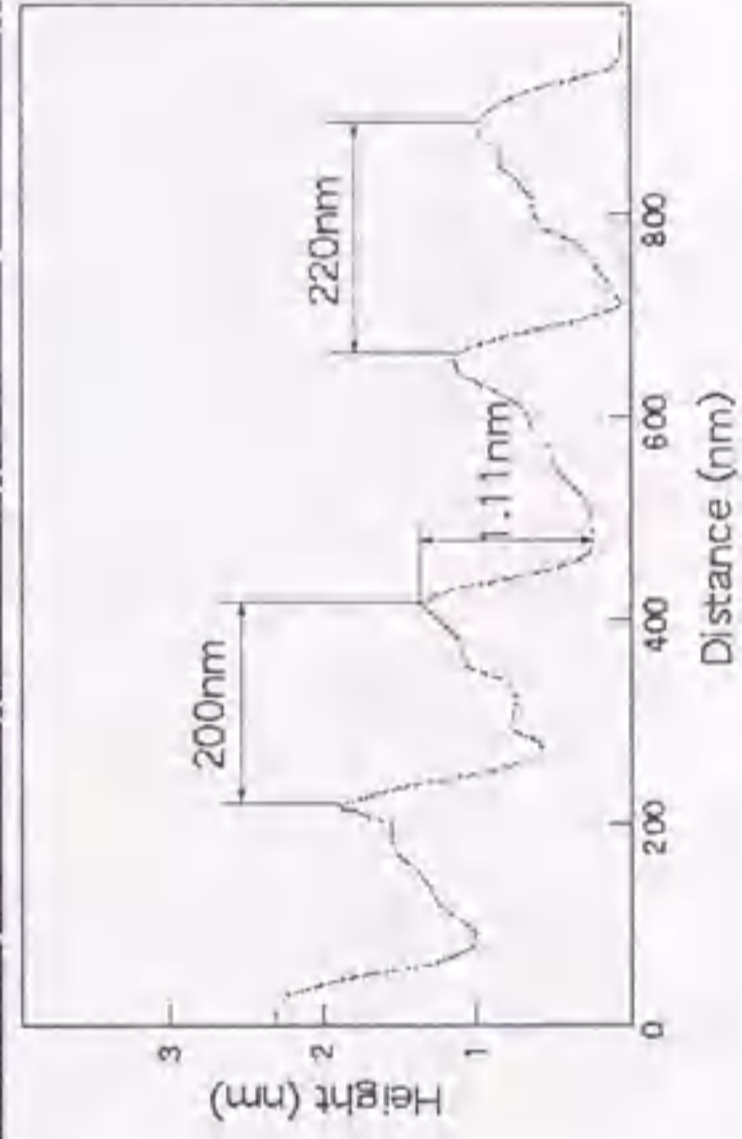
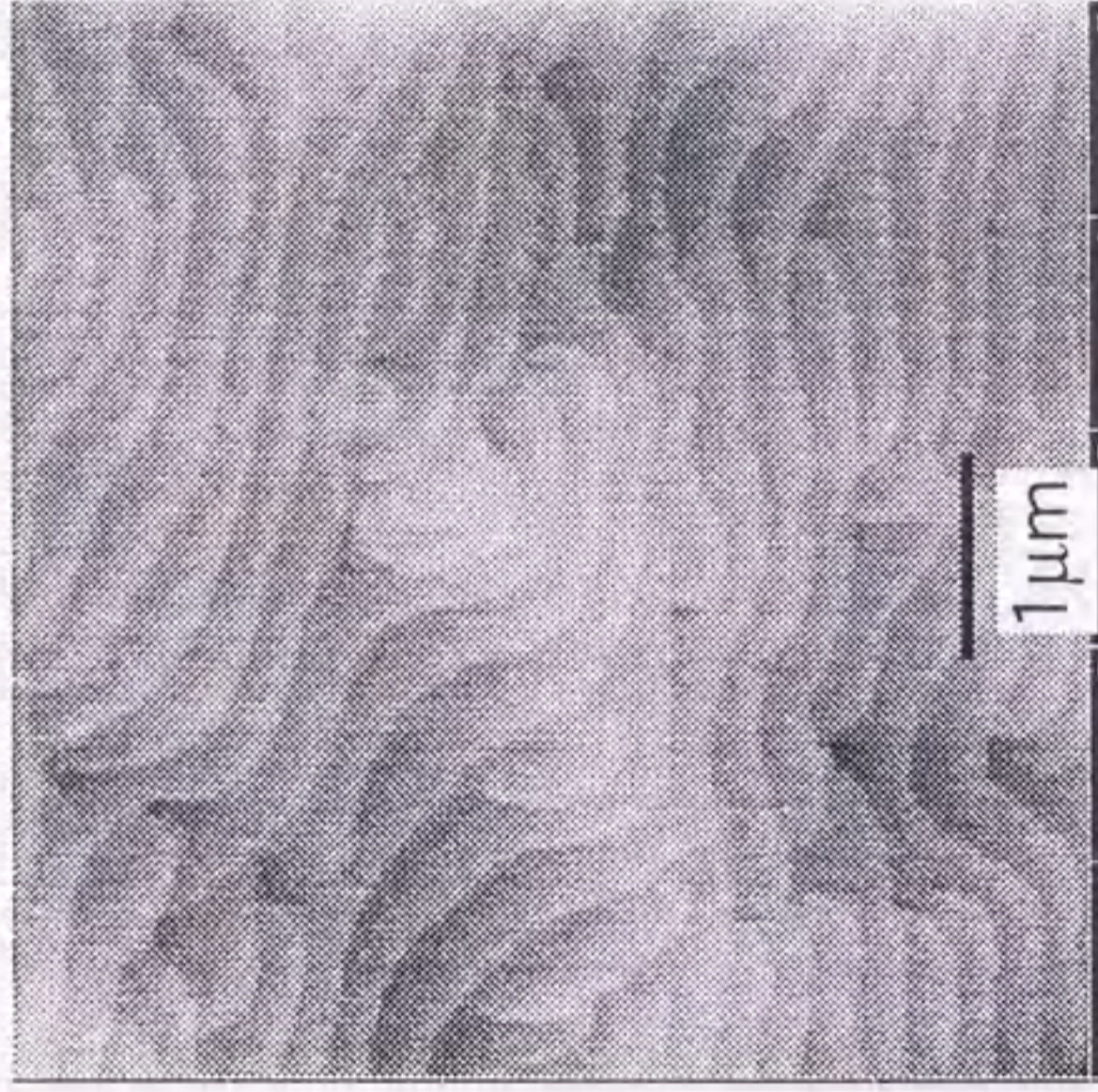


図6-20(2) 基板回転数180rpmのステップクレーリング法により作製したNd123LPE膜のAFM観察による表面状態

参考文献

- [1] R. Deitch : J. Cryst. Growth, 7 (1970) 69.
- [2] J. J. Hsieh : J. Cryst. Growth, 27 (1974) 49.
- [3] A. Takagi, J. G. Wen, I. Hirabayashi and U. Mizutani : submitted to J. Cryst. Growth.
- [4] A. Takagi, J. G. Wen, K. Matsumoto, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and U. Mizutani : *10th Int. Symposium on Superconductivity (ISS '97), Gifu, 1997*, WBP-34 to be published in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998).
- [5] R. L. Moon and H. A. VanderPlas : J. Elect. Mater., 7 (1978) 347.
- [6] R. L. Moon : in B. R. Pamplin (Ed.), *CRYSTAL GROWTH*, (Pergamon Press, 1980) Ch.11, p.430.
- [7] R. Ghez : J. Cryst. Growth, 19 (1973) 153.
- [8] Y. Yamada, M. Tagami, M. Nakamura, Y. Shiohara and S. Tanaka : *Advances in Superconductivity V*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1993) p.561.
- [9] Y. Yamada and Y. Shiohara : Physica C, 217 (1993) 182.
- [10] Y. Yamada, Ch. Krauns, M. Nakamura, M. Tagami and Y. Shiohara : J. Mater. Res., 10 (1995) 1601.
- [11] W. G. Cochran : Proc. Camb. Philos. Soc., 30 (1934) 365.
- [12] J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter : J. Chem. Phys., 21 (1953) 1987.
- [13] Y. Ishida, M. Nakamura, Y. Yamada, Z. Nakagawa and Y. Shiohara : *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) p.637.
- [14] 黒田登志雄 : 結晶は生きている, (サイエンス社, 1984) p.164.
- [15] 北村祐 : 博士論文 (名古屋大学, 1996).
- [16] C. W. Bunn and H. Emmett : *Crystal Growth*, Discussion of Faraday Society, No.5 (1949) p.119.
- [17] F. C. Frank : in R. H. Doremus *et al.* (Ed.), *Growth and Perfection of Crystals*, (1958) p.411.
- [18] Y. Yasuda and Y. Ohmura : Jpn. J. Appl. Phys., 8 (1969) 1098.
- [19] 大川章哉 : 結晶成長, (裳華房, 1977) p.11.
- [20] 黒田登志雄 : 結晶は生きている, (サイエンス社, 1984) p.138.

第 7 章

成長様式による膜の 超伝導特性と微細組織

7.1 緒言

Nd123LPE膜の超伝導特性が膜厚に依存することを明らかにし、その原因が膜の成長様式に起因している筈であることを第5章で指摘した。第6章ではこれを受けて、結晶成長の駆動力となる過飽和のとり方を変化させることにより、成長様式の異なる膜を作製できることを明らかにし、さらに成長様式が膜の表面モフォロジーに大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

そこで本章では、第6章で確立したトランジェント法¹⁾およびステップクーリング法²⁾を用いて作製した膜の超伝導特性を測定することにより、成長様式がいかに超伝導特性に影響を及ぼすかについて調べた結果を述べる³⁾。また、一部二つの方法を併用して成膜した膜の特性についても述べる。さらに、この議論を発展させて膜の微細組織⁴⁾と超伝導特性の関係についても議論することにした⁵⁾。

7.2 LPE成膜条件

この章で用いた試料は、6.3で述べた成膜条件により作製した。ステップクーリング法については、溶液を1040°Cから1000°Cまで過冷却する条件下でも成膜を行った。すなわち、過飽和をとる温度(ΔT)を15および40°Cとして成膜を行った。

トランジェント法とステップクーリング法を併用した方法については、4.4.1で述べた成膜条件により行った。ただし、この場合ステップクーリング法においては、溶液を1015°Cから1000°Cまで過冷却する温度条件を用いた。

膜厚は、成膜時間を制御することにより、2~50 μm 程度となるようにした。種膜として、四回対称性を有するLA膜を用いた。また、すべての成膜方法において、基板は180rpmで回転させた。成膜した膜は、3.1.2で述べたように、酸素雰囲気中で追アニールを行った。

7.3 成長様式と超伝導特性の関係

7.3.1 膜の断面組成変化の成長様式依存性

5.5.1で述べたように、トランジェント法とステップクーリング法を併用して作製したNd123LPE膜は、基板と膜の界面近傍において組成が変化する領域を有し、膜厚の増加と共に組成は一定となる。この組成変化領域から組成一定領域への変化は、成長様式の変化に起因していることを示唆した。このことを確かめるために、トランジェント法およびステップクーリング法で作製した膜の膜断面の組成分析をEDXにより行った。図7-1にその結果を示す。図中、膜厚0 μm の位置がMgO基板とNd123膜の界面に相当し、膜厚が増加する程、膜表面に近づくことを示している。

図7-1(a)の各成膜時間で作製した膜の分析結果より明らかなように、トランジェント法により作製したすべての膜についてMgO基板との界面から2~4 μm の膜厚まで著しい組成変化が認められた。特に膜厚が減少する前、すなわちメルトバックを起す前の成膜時間5secの膜の組成変化は大きく、Cu/Ndの組成変化は4 μm 程度まで続いている。また、基板界面ではCuがかなり多くなっているが、膜厚の薄い2 μm の膜についてもXRD測定によればフラックス成分は観察されなかった。メルトバック後、基板回転による定常成長により結晶成長した成膜時間178secの膜は、膜厚2 μm 以上で一定の組成比となっていることが図7-1(a)より確認された。以上のことから、組成変化領域の存在は、結晶成長初期のTMLE成長によることが明らかとなった。

これに対してステップクーリング法で作製した膜は、図7-1(b)に示すようにMgO基板との界面での組成変化が認められず、膜表面まで一定の組成比となっていることがわかる。すなわち、ステップクーリング成長において、膜組成はほとんど変化しないことが明らかとなった。また、 ΔT を変化させても組成比には影響しないことが確認された。

このようにNd123のLPE膜の作製においては、成膜時の溶液温度を同じにしても結晶成長の駆動力となる過飽和溶液の作製方法、すなわち結晶成長様式に

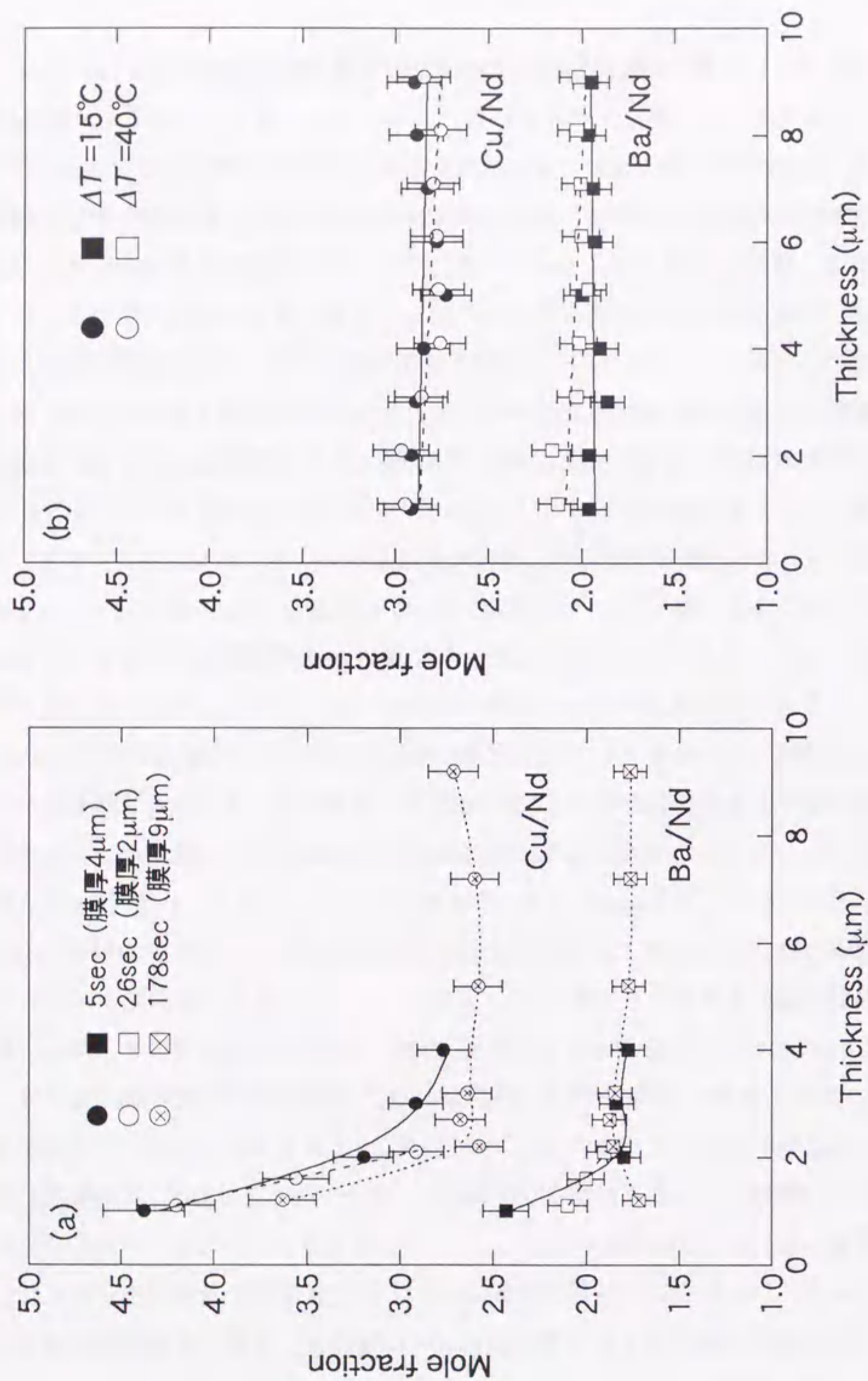


図7-1 Nd123LPE膜断面のEDX分析によるCu/Nd、Ba/Nd組成比の膜厚依存性。
 (a)トランジェント法、各成膜時間で作製した異なる膜の分析結果を示す。
 (b)ステッピング法、膜厚はどちらも約9μmである。

より、特に基板界面近傍での膜組成が大きな影響を受けることが、明らかとなった。

7.3.2 トランジェント法による膜の超伝導特性

トランジェント法で3sec成膜した膜厚2μmの試料を異なる温度で酸素アニールした後、SQUIDにより測定した磁化の温度依存性を図7-2に示す。磁場は10gaussであり、*c*軸に平行に印加した。 T_c は、どのアニール温度においてもオンセットで60K程度と低いが、340、400°Cに比べて500°Cでアニールした試料の磁化の温度特性の方が、若干低い値を示している。アニール温度としては、340~400°C程度が適当と考えられる。

次に、アニール温度を340°Cと固定し、種々の時間でアニールした試料の磁化

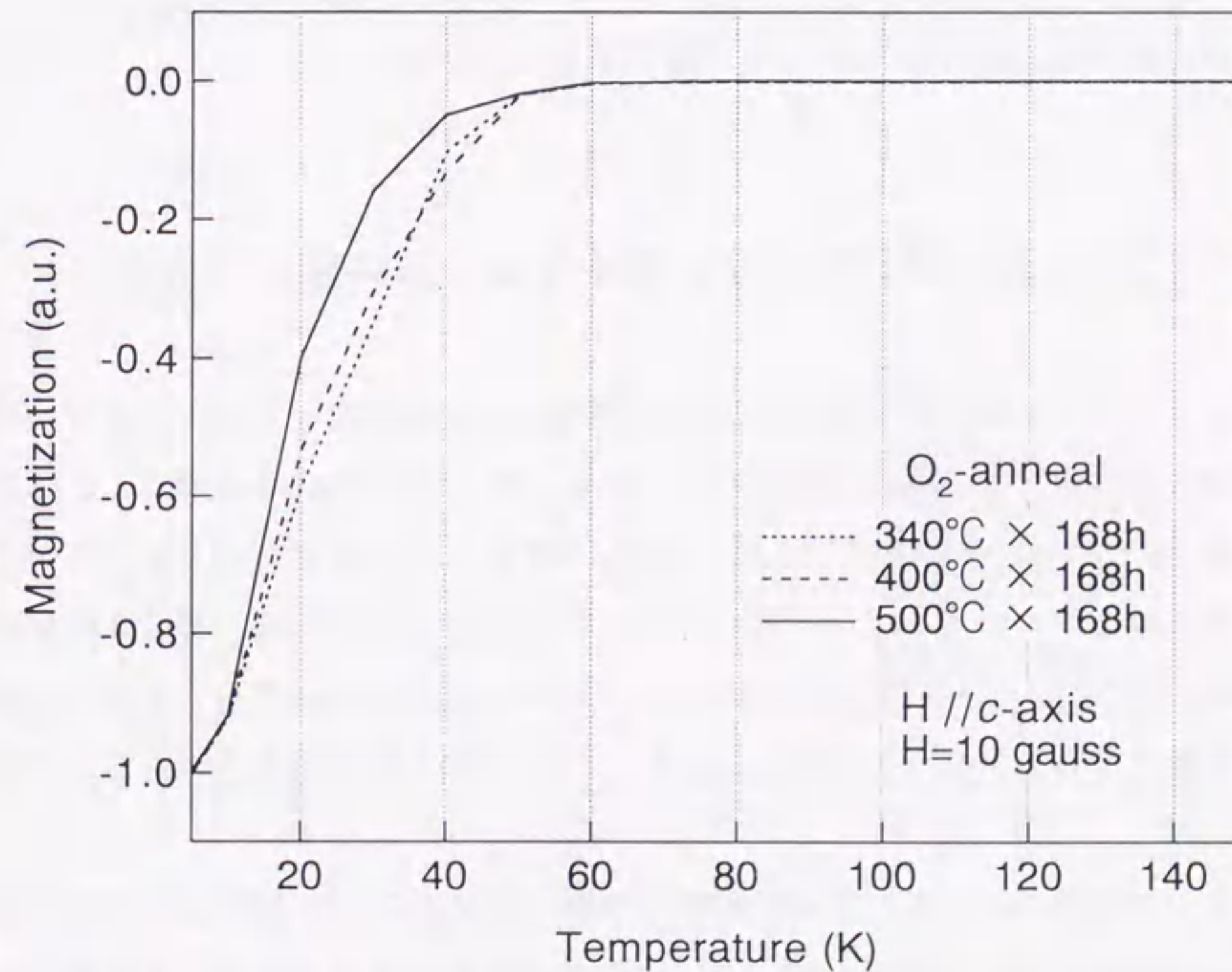


図7-2 トランジェント法により3sec成膜したNd123LPE膜の磁化の温度依存性(アニール温度依存性)。

の温度依存性を図7-3に示す。メルトバックを起こす前の結晶成長初期に相当する成膜時間3secの膜の T_c は、図7-3(a)に示すように最高でもオンセットで73Kと低く、超伝導転移の幅もブロードで様々な T_c を有する相が混在していることがわかる。一方、図7-3(b)に示すように成膜時間178secの膜の T_c はオンセットで83Kと、3secの膜に比べて高くなり、超伝導転移も比較的シャープとなった。これらのことは、先のEDXによる膜断面の組成分析の測定結果を良く反映している。すなわち、成膜時間3secの膜は膜厚2 μm 程度で、MgO基板と膜の界面から膜表面まで組成変化が著しい領域の体積分率が大きい。この大きな組成変化が T_c の低下をもたらしたことがわかる。一方、膜厚が9 μm 程度ある成膜時間178secの膜は、組成比一定の領域の体積分率が大きいため、成膜時間3secの膜に比べ T_c が増加し、超伝導転移がシャープになったのである。

また、酸素アニール時間について見てみると、どちらの膜も168hrに比べ336hrアニールした膜の方がシャープな超伝導転移を示すが、336hr以上アニールした膜では磁化の温度依存性に差がない。従って、少なくとも9 μm 程度までの膜厚の試料は336hrのアニールで十分であると考えられる。

7.3.3 ステップクーリング法による膜の超伝導特性

ステップクーリング法で30sec成膜した膜厚9 μm の試料を、トランジェント法と同様に種々の異なる温度で酸素アニールした後、SQUIDにより測定した磁化の温度依存性を図7-4に示す。 T_c は、340 $^{\circ}\text{C}$ のアニール温度においてオンセットで83Kと最も高い値を示す。400 $^{\circ}\text{C}$ においては、 T_c は81Kだが、超伝導転移は340 $^{\circ}\text{C}$ と比べてシャープである。500 $^{\circ}\text{C}$ のアニール温度においては、 T_c は70K程度まで低下する。アニール温度としては、340~400 $^{\circ}\text{C}$ 程度が適当であると判定した。

アニール時間を変えることによる磁化の温度依存性の変化を図7-5に示す。図7-5(a)は $\Delta T = 15^{\circ}\text{C}$ 、図7-5(b)は $\Delta T = 40^{\circ}\text{C}$ の結果である。どちらの膜も膜厚は9 μm 程度である。まず、トランジェント法と同じ340 $^{\circ}\text{C}$ でのアニール時間依存性

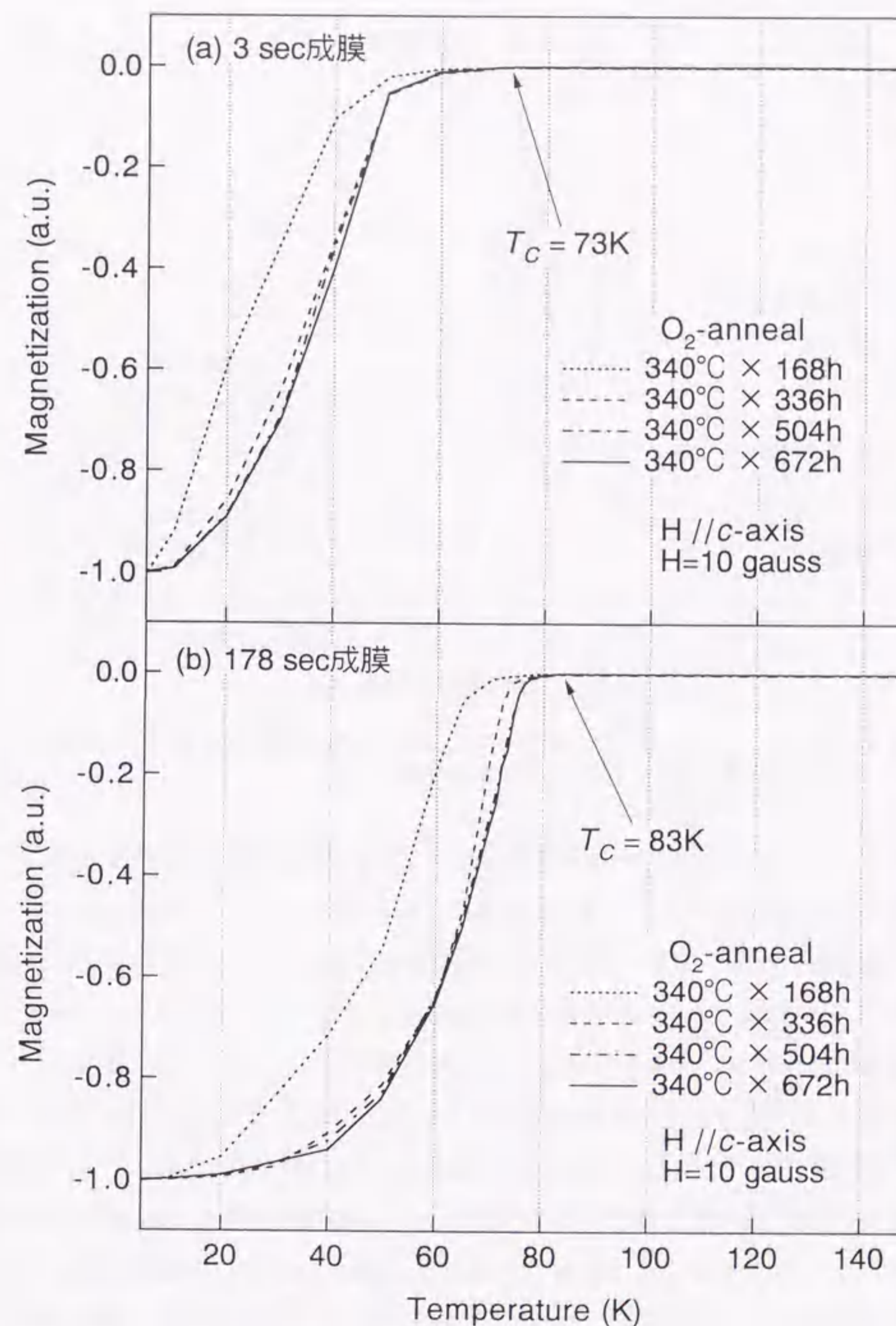


図7-3 トランジェント法により成膜したNd123LPE膜の磁化の温度依存性 (アニール時間依存性). (a)3sec成膜、(b)178sec成膜.

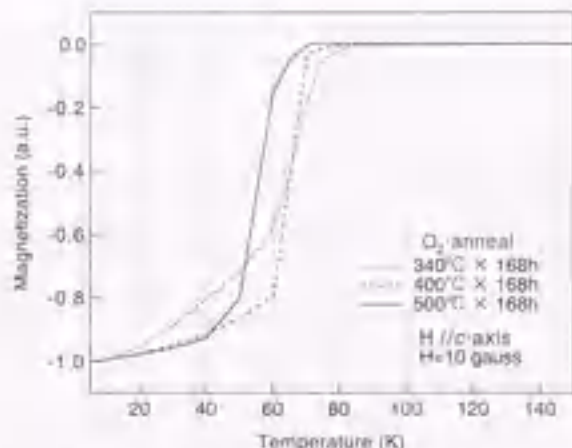


図4 ステアアレーシング法 ($\Delta T=15^\circ\text{C}$) により形成したNd123LPE膜の磁化の温度依存性 (アノール時間依存性)。

について見てみる。各アノール時間における $\Delta T=15^\circ\text{C}$ の膜の磁化温度依存性は、トランジションはほぼすべてシャープである。すなわち72hrのアノール後オキシドは8Kに達する。一方、 $\Delta T=40^\circ\text{C}$ の膜の磁化温度依存性は、アノール時間が短い場合はブロードであるが、アノール時間が長くなる程シャープになり、すなわち72hrのアノール後8Kとなる。どちらの膜もアノール時間が長くなる程、磁化温度依存性がシャープになり、すなわちなる傾向を示した。図7(b)に示したように、熱による T_c の変化の程度は、その傾向が逆で、先述の文献の測定結果によれば、どちらの膜も熱処理で磁化は熱処理方向で一定の値を示した。磁化が変動した状態を示さないため、トランジションで生成した膜に比べ高い T_c を示し、磁化温度依存性がシャープになったと考えられる。ただし、トランジションで生成した膜の場合、膜厚 d_{film} の側については d_{film} の側がグリーンロッドで十分に磁場が導入されたことを前提で考えたが、ステアアレーシング法で生成した膜は、672hrでも依然として

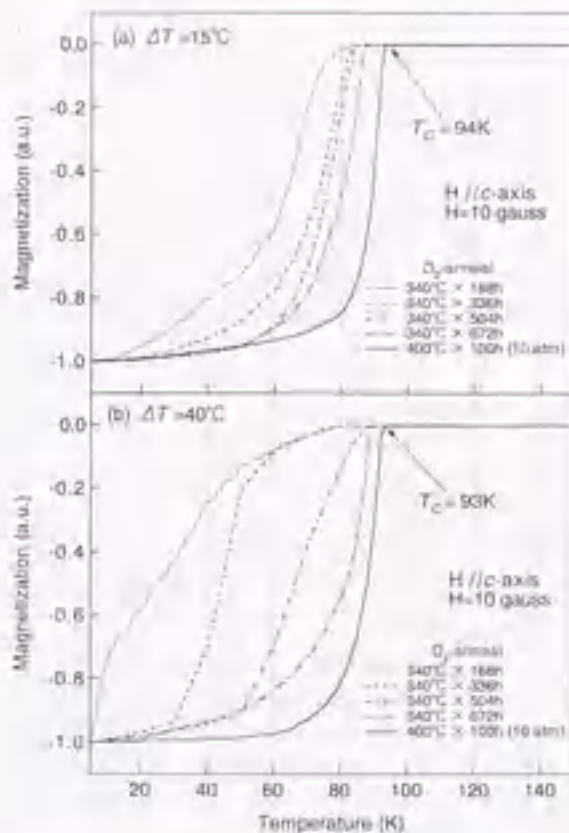


図5 ステアアレーシング法により形成したNd123LPE膜の磁化の温度依存性 (アノール時間依存性) (a) $\Delta T=15^\circ\text{C}$, (b) $\Delta T=40^\circ\text{C}$ 。

T_c の増加を示しており、酸素の導入がまだ不十分であると考えられる。そこで、膜中への酸素の導入をより促すために、10atmの高圧酸素中で400°C、100hrのアニールを行った。図7-5に示すように、どちらの膜においても、超伝導転移はよりシャープになり、 T_c は $\Delta T=15^\circ\text{C}$ の膜において94K、 $\Delta T=40^\circ\text{C}$ の膜において93Kを示した。すなわち、高圧酸素を用いることにより、1atmの酸素フロー中に比べて、1/6以下のアニール時間で T_c の高い膜を得ることが可能となった。

高圧酸素によるアニールの効果は、直流四端子法による電気抵抗率の測定結果にも現われている。図7-6は、 $\Delta T=15^\circ\text{C}$ のステップクーリング法で作製した膜を酸素フローまたは10atmの高圧酸素中でアニールした後、抵抗率の温度依存性を測定した結果である。膜厚はともに $9\mu\text{m}$ 程度である。図から明らかなように、高圧酸素でアニールを行った試料は、酸素フロー中よりもアニール時間が短いにもかかわらず、抵抗率ゼロとなる T_c が約90Kと酸素フローの試料の67Kに比べて高い。また、 T_c 以上の温度における抵抗率についても、高圧酸素でアニールを行った試料の方がはるかに小さい値を示す。150Kでの値は $0.14\text{m}\Omega\text{cm}$ であり、 $T_c=88\text{K}$ のY123LPE膜の $0.12\text{m}\Omega\text{cm}$ ¹⁶⁾とほぼ同じである。

以上のことから、ステップクーリング法で作製した膜は、トランジェント法で作製した膜に比べて酸素導入しにくい構造を有していることが考えられ、良好な超伝導相を得るためには、高圧酸素アニールが有効であることがわかった。

7.4 酸素導入に及ぼす成長様式の効果

前節で述べたように、 $9\mu\text{m}$ 程度の膜厚の膜で比較した場合、ステップクーリング法で作製した膜は、トランジェント法で作製した膜に比べて、十分に酸素を膜中に導入するためにより長いアニール時間が必要であることがわかった。このことをより明らかにするために、XRDにより、アニール温度340°Cで種々の時間アニールした膜の c 軸長を測定した。この結果を図7-7に示す。図中に示したように、Y123の場合、チェーンサイトの酸素がすべて抜けた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の正方晶の時、 c 軸長は 11.8391\AA ¹⁷⁾であるが、チェーンサイトに酸素を導入して

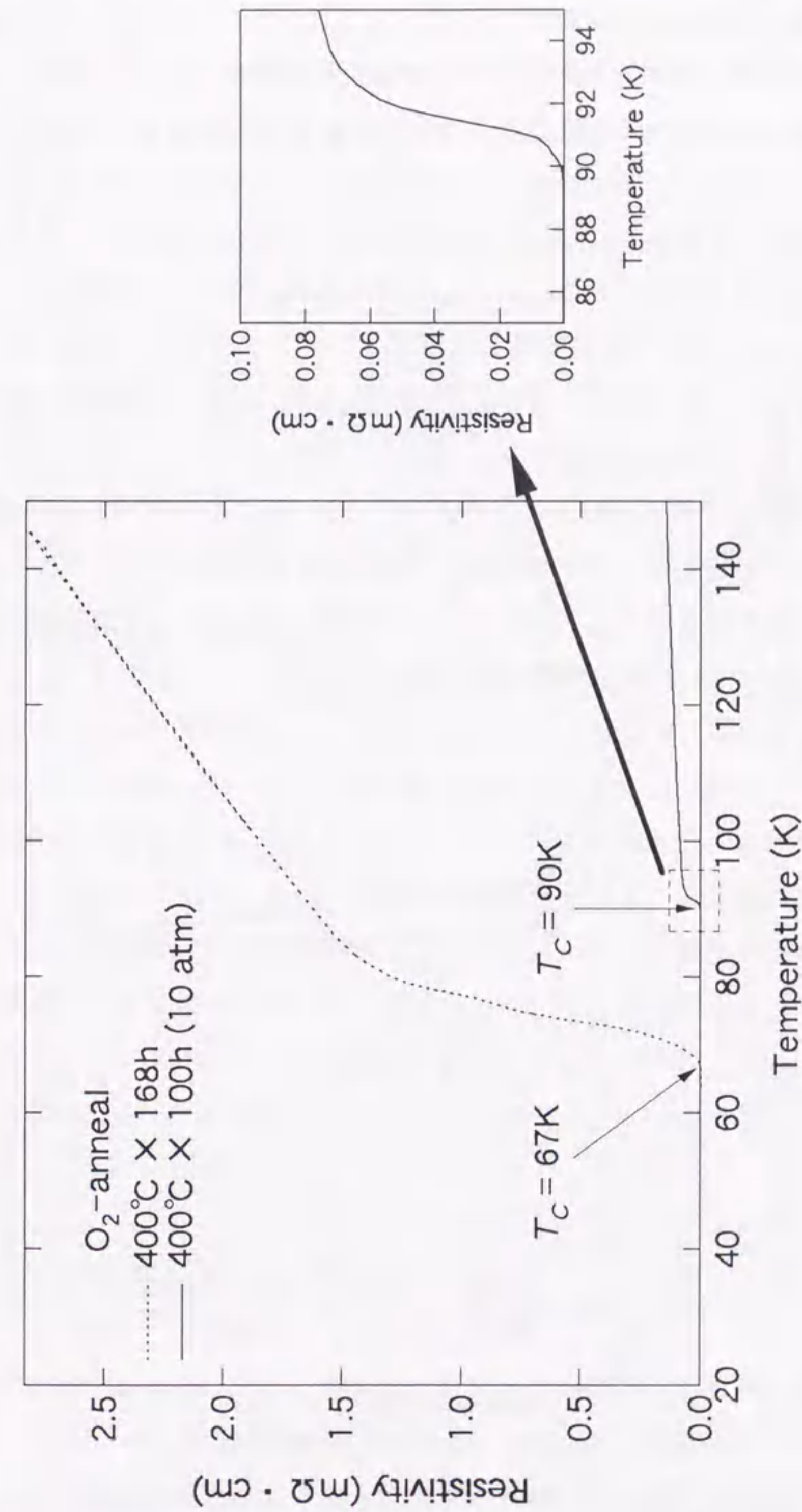


図7-6 ステップクーリング法($\Delta T=15^\circ\text{C}$)により30sec成膜したNd123LPE膜の抵抗率の温度依存性。10atmの高圧酸素アニールによる試料の90K近傍のふまいを挿入図に示す。

YBa₂Cu₃O₇の斜方晶になると、c軸長は11.6867 Å⁽⁸⁾と短くなる。Nd123においても同様に、酸素が導入されるに従い、c軸長が短くなっていくことがわかる。さらに図から明らかなように、同じアニール時間で比べると、トランジェント法あるいはトランジェント法を含んだ作製法による膜のc軸長の方が、ステップク

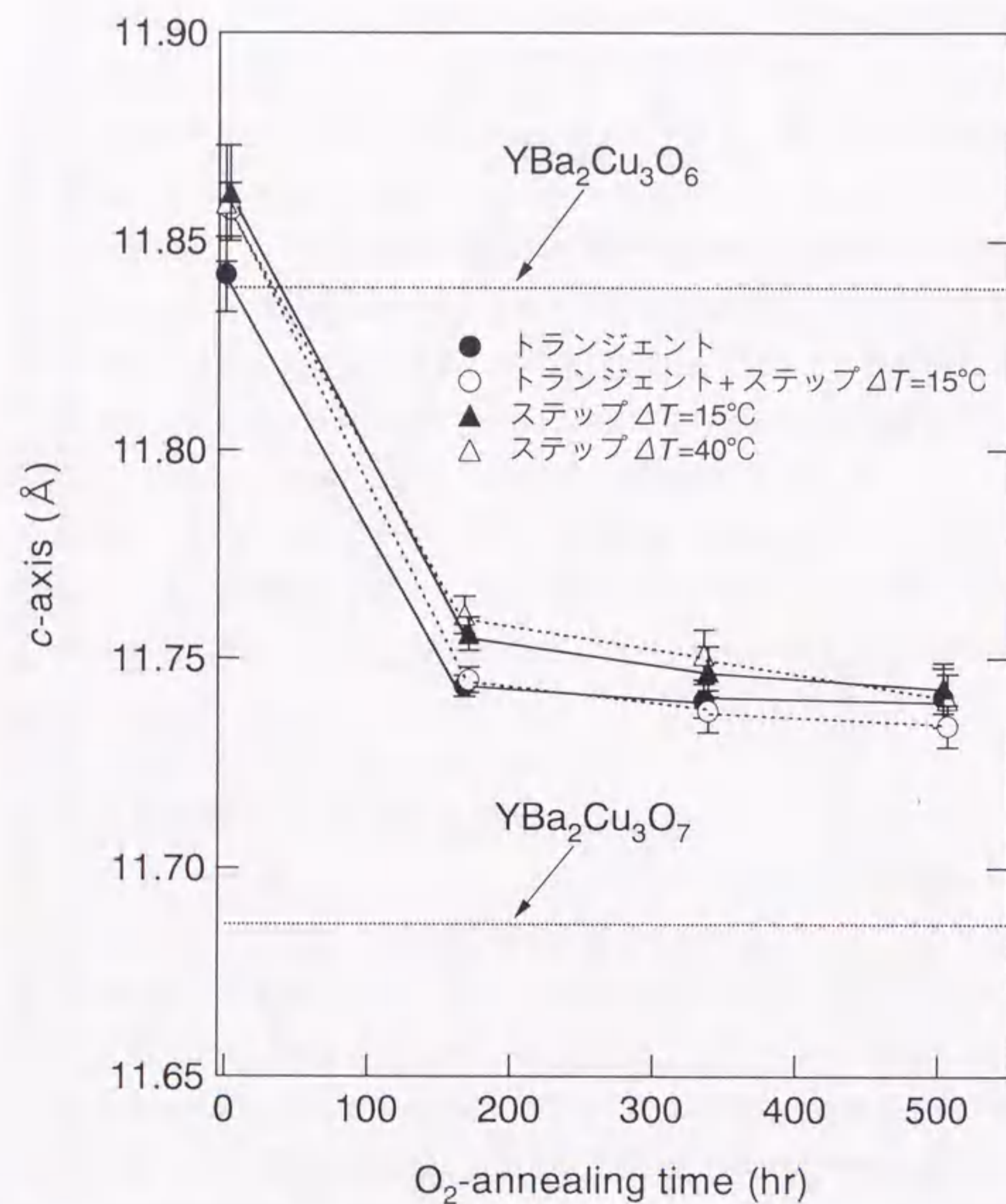


図7-7 各成長方法で成膜したNd123LPE膜の酸素アニール時間に対するc軸長の変化.

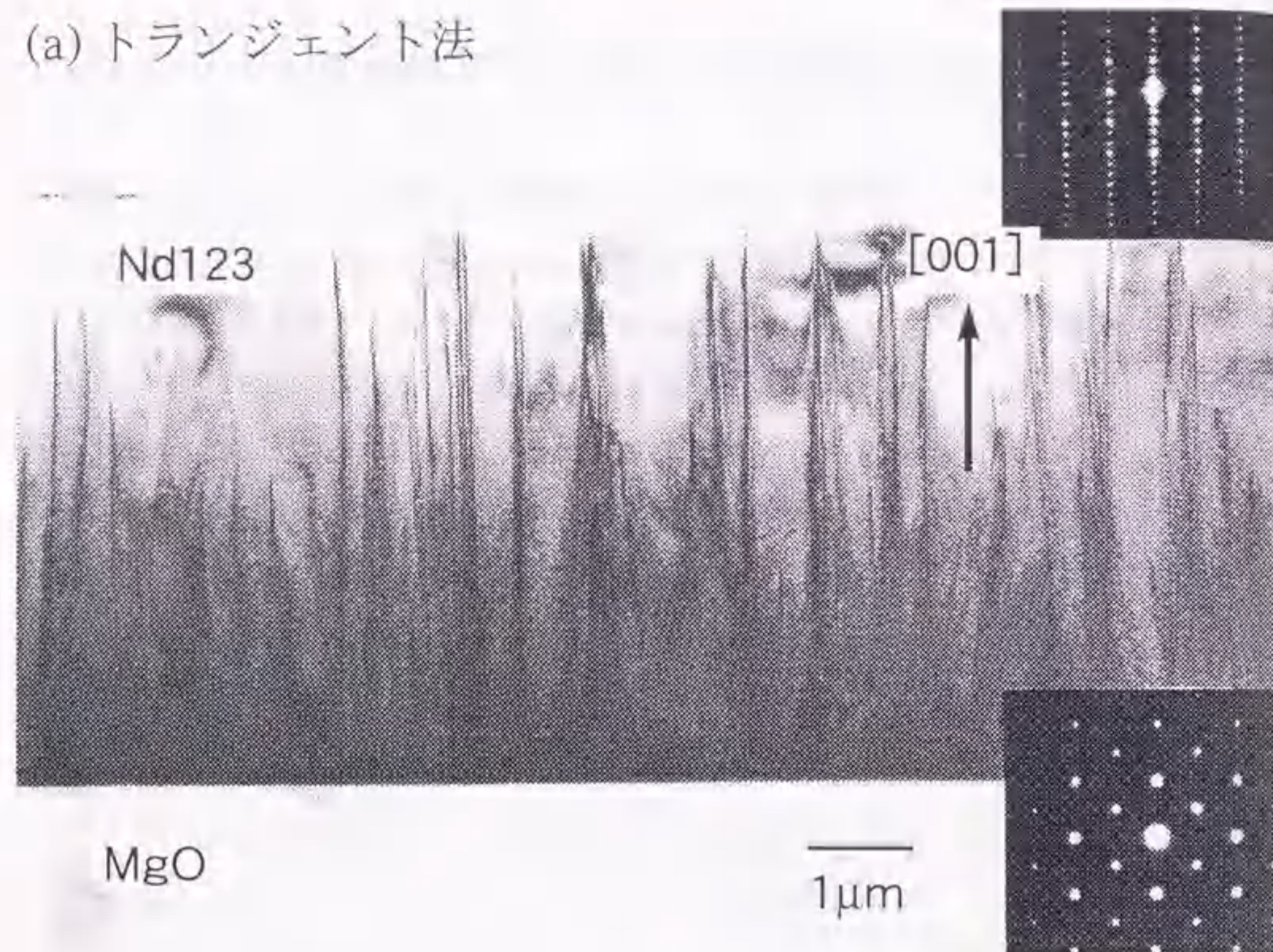
ーリング法で作製した膜のc軸長よりも短く、より酸素が導入されたことを示している。

この原因として、成長様式の違いによる膜構造の相違が考えられる。前章で述べたように、トランジェント法で作製した膜はTMLE成長から定常成長へと変化し、ステップクーリング法で作製した膜はステップクーリング成長から定常成長へと変化している。つまり、結晶成長初期の成長様式の違いが、酸素導入に必要なアニール時間に影響を及ぼしていると考えられる。図7-1で示したように、ステップクーリング法で作製した膜は基板界面から組成の変化がなく、非常に緻密な欠陥等の少ない構造を有しているのではないかと考えられる。すなわち、酸素の導入経路となる粒界や構造欠陥が少なく、酸素導入時の構造変態が生じにくくなっているのではないかと考えられる。これに対し、トランジェント法で作製した膜は、基板界面近傍で組成変化したTMLE成長による領域を有しているため構造的に乱れており、構造欠陥を多く含んでいるであろう。トランジェント法による成膜時間178秒の膜は、先に示したとおり基板界面より2μmまで組成変化を起すが、それ以上の膜厚では組成比一定の領域を有する。T_cは図7-3に示したように83Kであり、ステップクーリング法で作製した膜に比べて低い値となった。しかし、膜厚が9μmあるにもかかわらず、同じ膜厚を有するステップクーリング法で作製した膜よりも、酸素アニールによる膜中への酸素導入が短時間で行えるのは、基板界面近傍における組成変化による構造の乱れが膜表面近くまで影響を及ぼしているのが原因と考えられる。すなわち、トランジェント法で初期に導入される組成不均一領域は、酸素アニールを効率的に行うため重要な役割を演じていると考えられる。

7.5 微細組織と成長様式の関係

成長様式の相違により、膜構造にどのような変化があるかを明らかにするため、TEMによる微細組織観察を行った。図7-8は、Nd123膜の[110]方向より電子線を入射させて観察を行った低倍率拡大像を示す。どちらも成膜時間は10sec

(a) トランジェント法



(b) ステップクーリング法

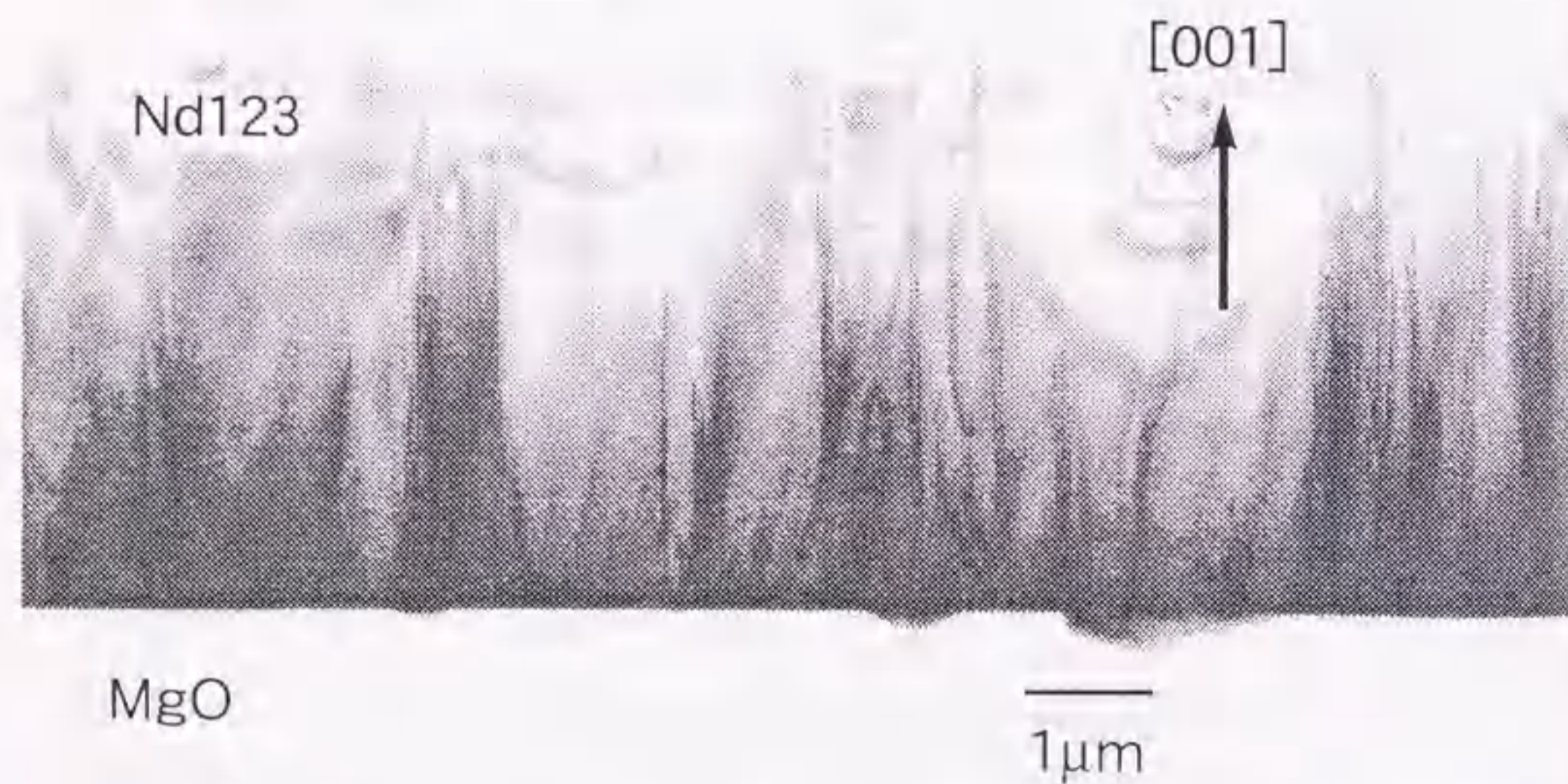


図7-8 Nd123LPE膜の断面TEM像。
(a)トランジェント法、(b)ステップクーリング法。

で、膜厚は5 μm 程度である。トランジェント法およびステップクーリング法のどちらの成膜方法で作製された膜においても、基板と膜の界面近傍からNd123のc軸方向に伸びる針状の構造欠陥が確認された。ただし、その密度はトランジェント法による膜の方がより高いことがわかる。

この構造欠陥をもう少し詳しく調べるために、基板と膜の界面近傍の観察を行った。図7-9は、ステップクーリング法により作製した膜において、欠陥領域を強調するために(100)面の暗視野像による観察を行った結果である。図より明らかのように、欠陥は基板と膜の界面から発生していることがわかる。また、欠陥は膜表面に向かって直線的に伸びているものもあれば、基板表面まで達しないで膜中で消滅しているものもある。界面におけるNd123膜は、種膜であるLA膜である。図7-10に示すように、LA膜と基板界面においては、Nd123とMgO基板との格子不整合による幾何学的ミスフィット転位が観察された。幾何学的ミスフィット転位は、格子ミスフィットが4~5%を超える大きな値の界面において観察され¹⁹⁾、結晶成長と共に膜中に蓄積される歪を緩和するために導入される。本研究のNd123とMgO基板の格子ミスフィットは8.65%である。

もし、界面をはさむ異種の原子間で何らかの相互作用が生じれば、たとえそれが非常に弱い結合であっても、局在化した結合が生じるはずである¹⁹⁾。例えば、一方の結晶のヤング率が相手方の結晶のヤング率よりも著しく大きい場合、柔らかい結晶内において界面近傍での原子変位が生じ、整合領域が、この幾何学的ミスフィット転位によって仕切られる構造をとる。

格子面間隔がそれぞれ d_1 、 d_2 の格子が平行に重なった時の幾何学的ミスフィット転位の間隔 D_{gm} は、以下の式により与えられる¹⁹⁾。

$$D_{gm} = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|} \quad (7.1)$$

図7-10においては、電子線をNd123の $\langle 110 \rangle$ 方向より入射しているため、 d_1 としてNd123の格子間隔 $0.389\text{nm} \times \sqrt{2}/2$ 、 d_2 としてMgOの格子間隔 $0.421\text{nm} \times \sqrt{2}/2$ を(7.1)式に代入すると、 $D_{gm} = 3.53\text{nm}$ となる。図7-10から、実際の転位の間隔は3~3.5nmと測定され、計算から見積もられる値に非常に近い値であることがわかる。よって、LA膜と基板との界面で発生した歪は、幾何

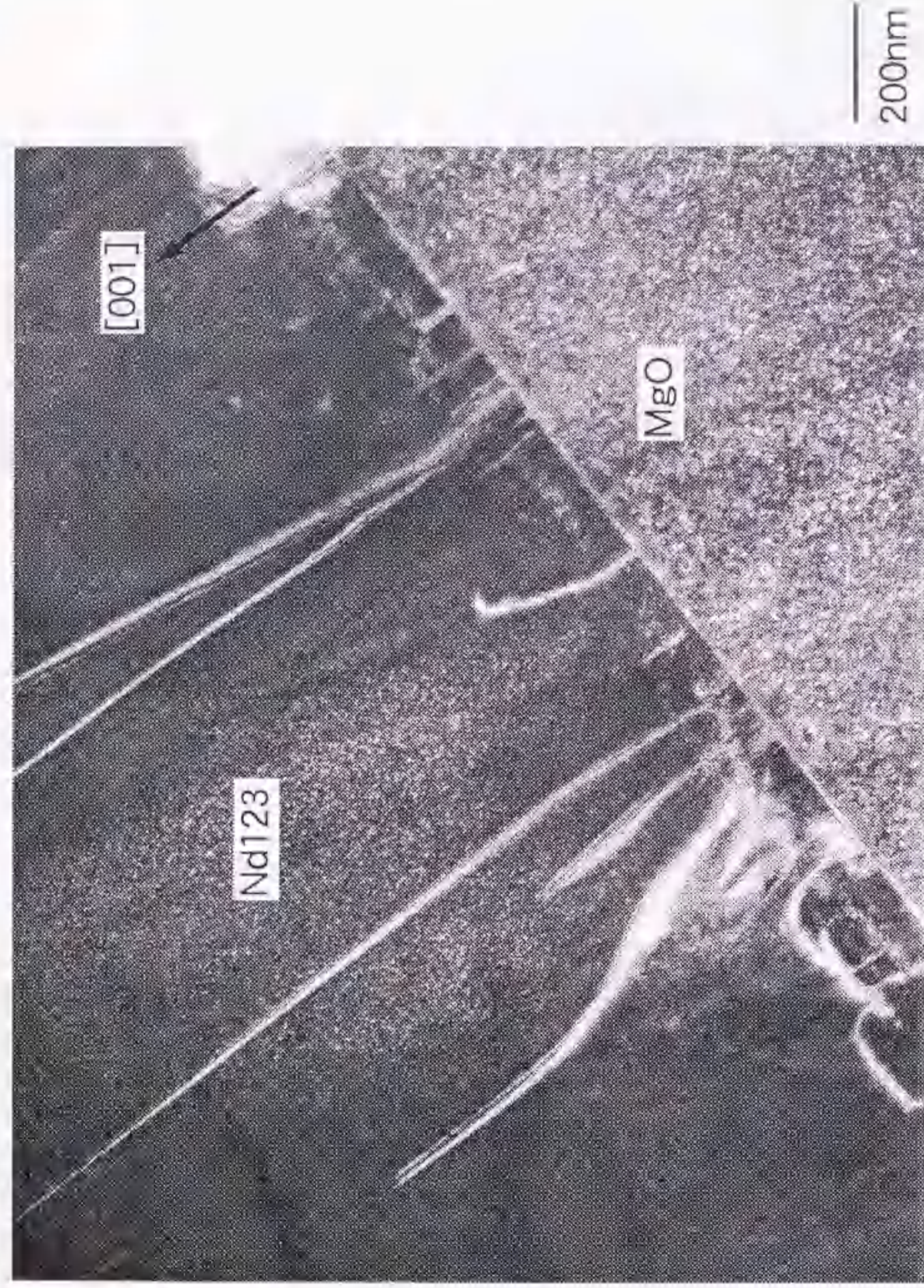


図7.9 ステップカテーリング法によるNd123/PE膜の断面TEM像（〔100〕面の暗視野像）。

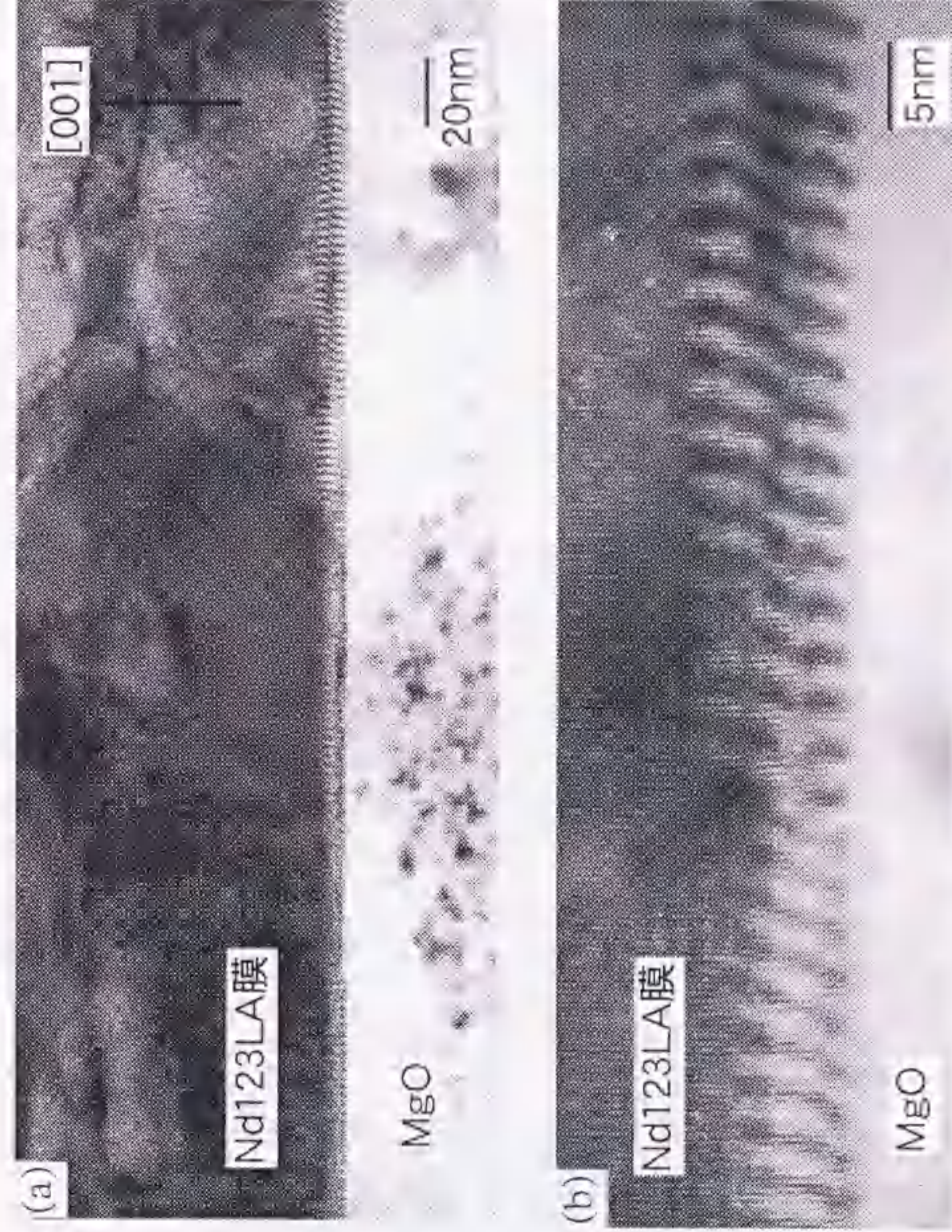


図7.10 Nd123LA膜と基板の表面における断面TEM像。(a)表面に幾何学的ミスフィット転位が観察される。(b)(a)の拡大像。

学的ミスフィット転位の導入によりほぼ緩和されているものと考えられる。

したがって、LA膜と基板の界面から発生した構造欠陥は、LA膜と基板の格子ミスフィットにより生じたものではなく、LPE成膜により発生した歪を緩和するために生成したと解釈する。

この構造欠陥を、さらに高倍率で観察した結果について図7-11から7-13に示す。図7-11、12、13は、各々基板とLA膜の界面近傍、LPE膜中央部、LPE膜表面近傍における観察結果である。図7-11より、基板と膜の界面から膜中央部に向かって存在する欠陥が明瞭に観察され、欠陥を介して結晶格子がNd123の c 軸長の $1/4 \sim 1/3$ 程度ずれていることがわかる。図7-12(a)のトランジェント法によるLPE膜中央部においても、この結晶格子のずれは維持されており、そのまま図7-13で示したLPE膜表面に達している。図7-13に太い矢印で示した箇所は、欠陥が膜表面に達した部分である。図7-9において観察されたように、膜表面に達せず、膜中央付近で消滅する欠陥も存在する。図7-12(b)には、欠陥の消滅する箇所の拡大図を示す。太い矢印より下部では、結晶格子がずれているが、矢印に近づくにつれてずれが小さくなり、矢印で示した所でずれが無くなる様子が確認される。

この欠陥を介して、結晶方位に相違があるか調べるために、(100)面の暗視野像による観察を行った。その結果を図7-14に示す。図から明らかなように、欠陥を境にして結晶の回折輝度が異なっていることが確認された。このことから欠陥を介して、Nd123の結晶が ab 面内でわずかに傾いていることが明らかとなった。

以上の観察結果から、この欠陥は小傾角粒界であると考えられる。図7-15に示す平面TEM像の結果も小傾角粒界の存在を表わしている。この図はNd123の $\langle 001 \rangle$ 方向すなわち試料表面に垂直に電子線を入射して、観察を行ったものである。図7-15(a)から小傾角粒界に囲まれた結晶粒の大きさは、数 μm であることがわかる。また、小傾角粒界の拡大図である図7-15(b)から、等間隔で並んだ転位の列が確認された。これらの転位列は、膜表面に対して垂直である。これは、結晶粒がNd123の c 軸に沿って ab 面内で傾いていることを示している。

この様子の模式図を図7-16に示す¹⁴⁾。図7-16(a)のように、紙面に垂直な[001]

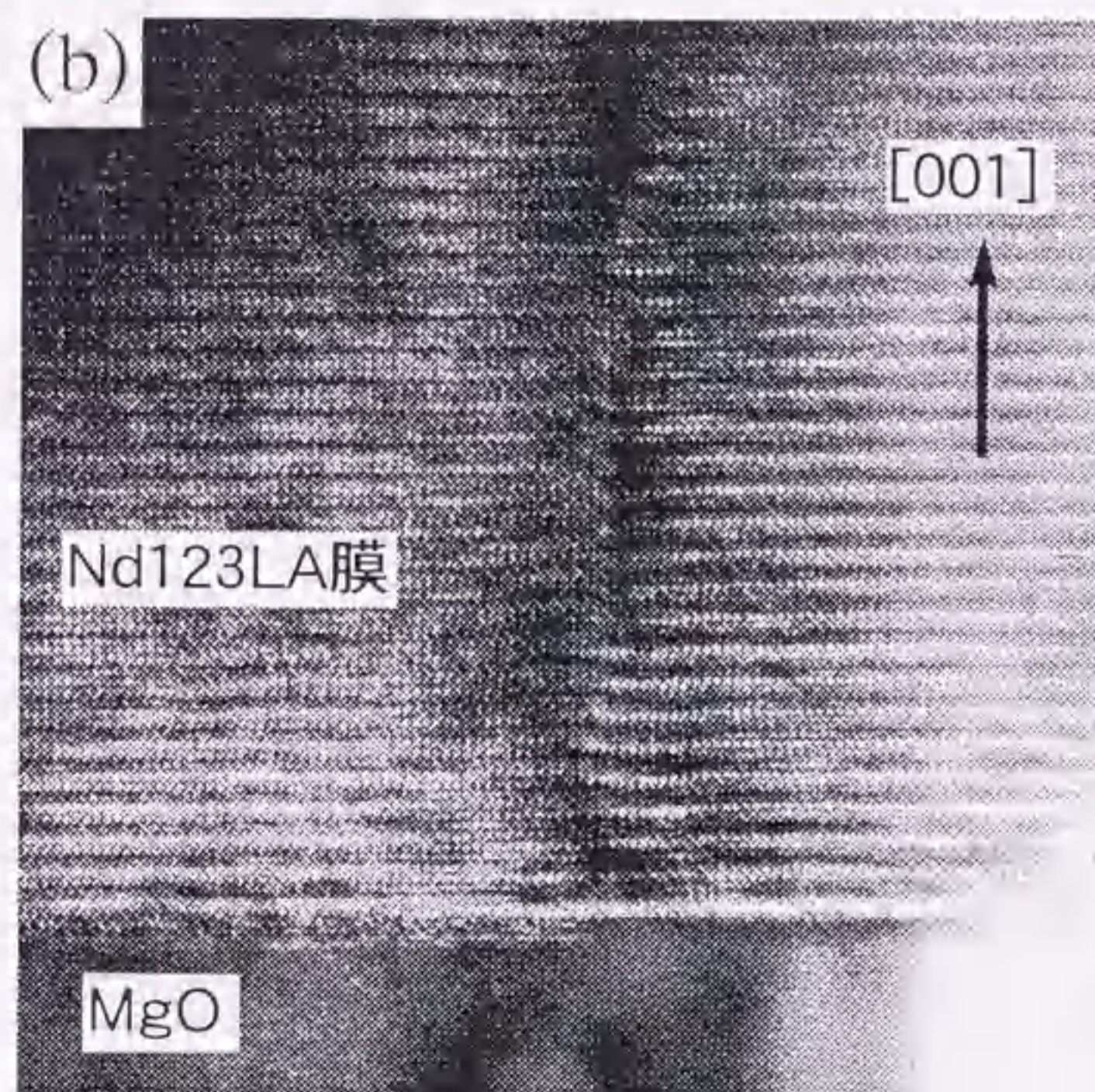
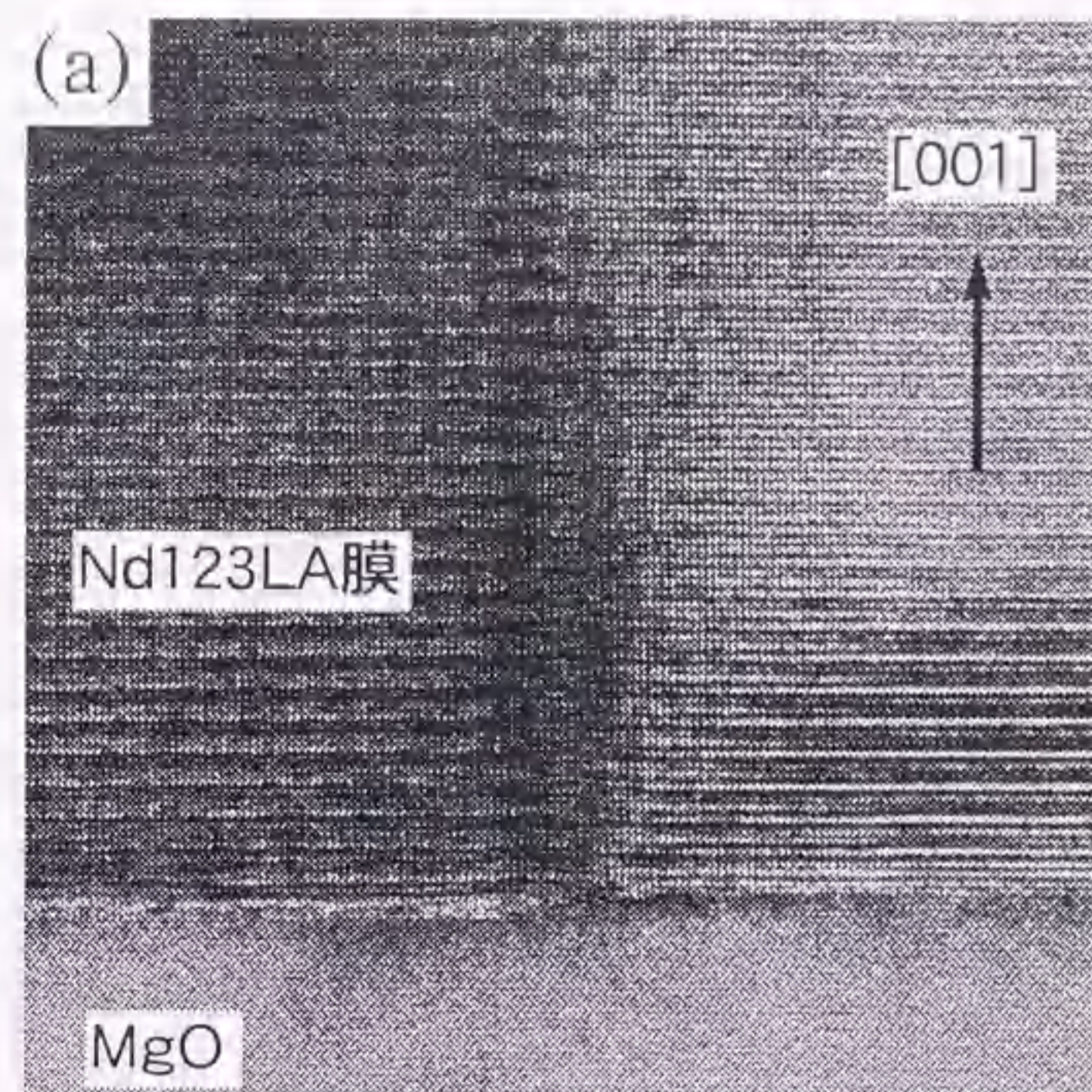
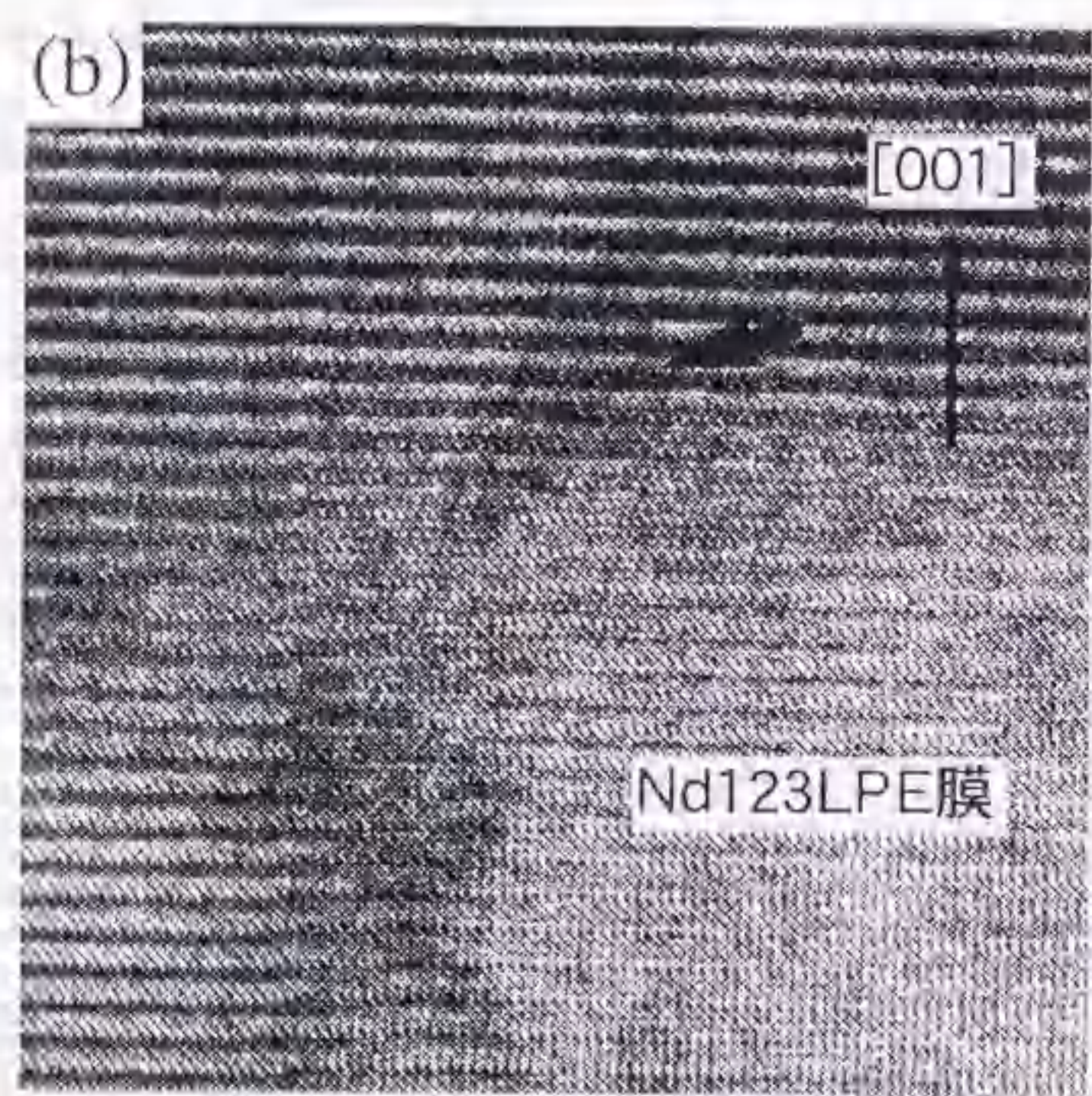
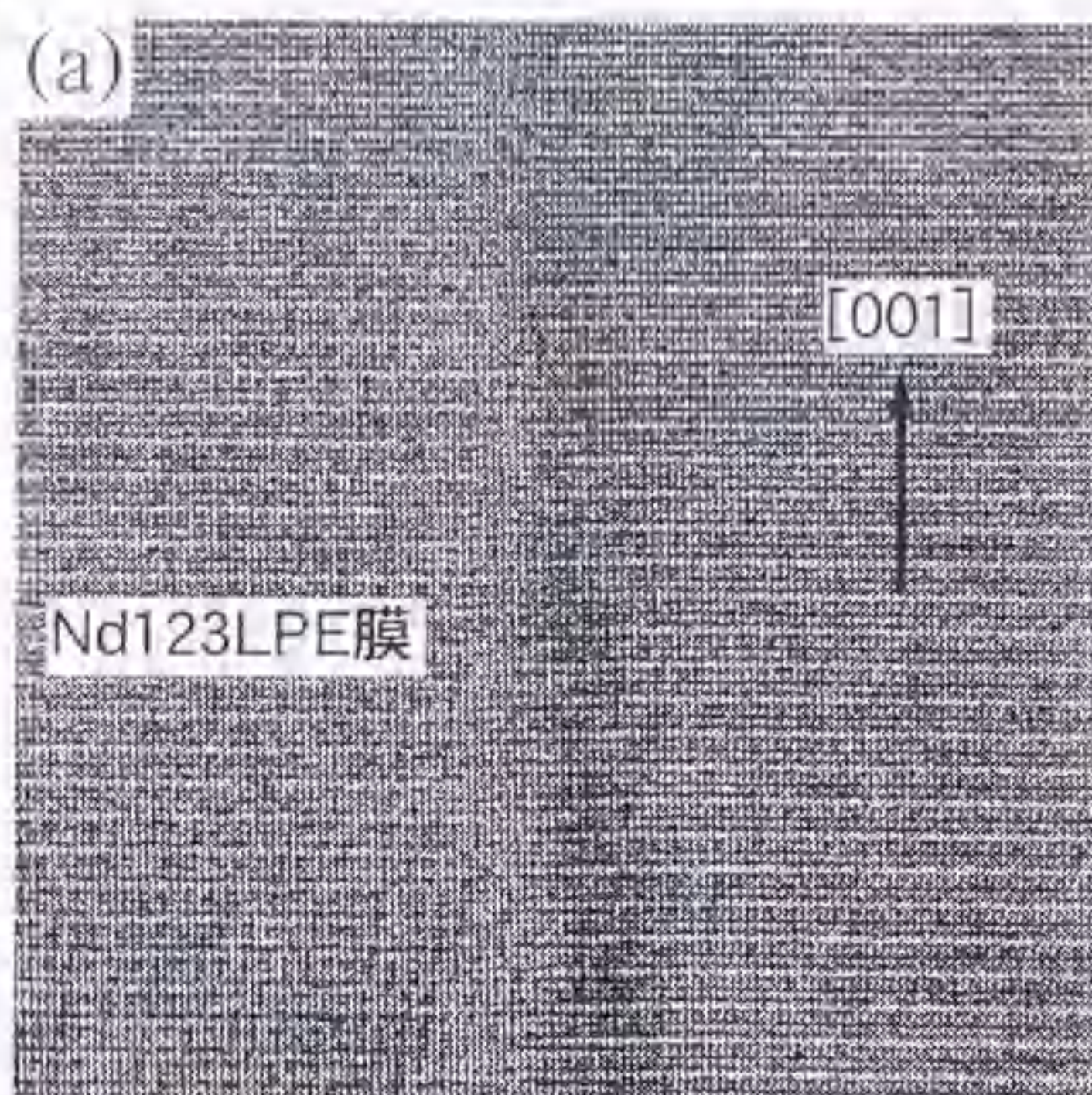


図7-11 基板とLA膜の界面近傍における高倍率断面TEM像。
(a)トランジェント法、(b)ステップクーリング法。



10nm

図7-12 LPE膜中央部における高倍率断面TEM像
(a)トランジエント法, (b)ステップクリーニング法.

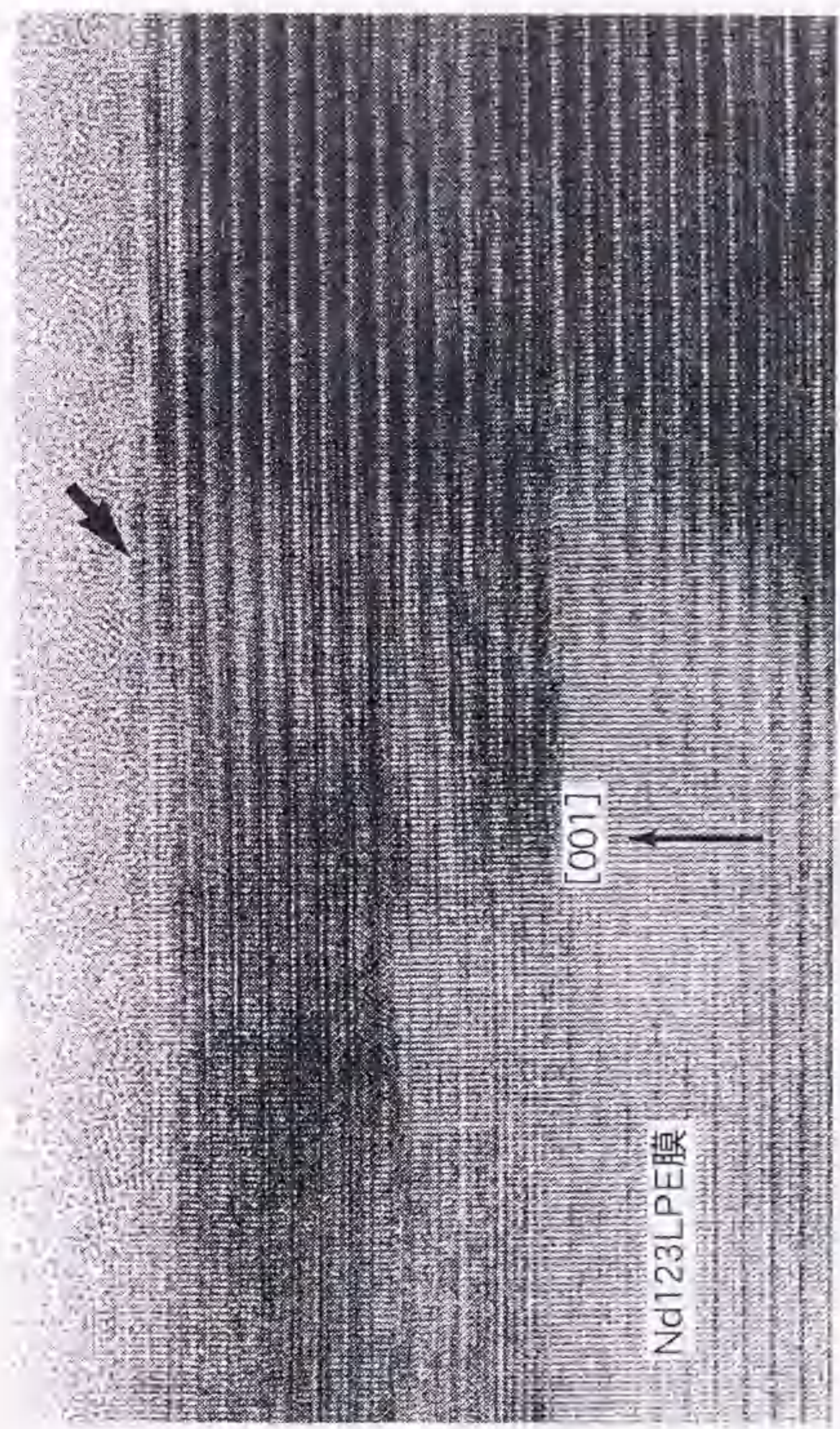


図7-13 LPE膜表面部におけるトランジエント法(左側)における高倍率断面TEM像

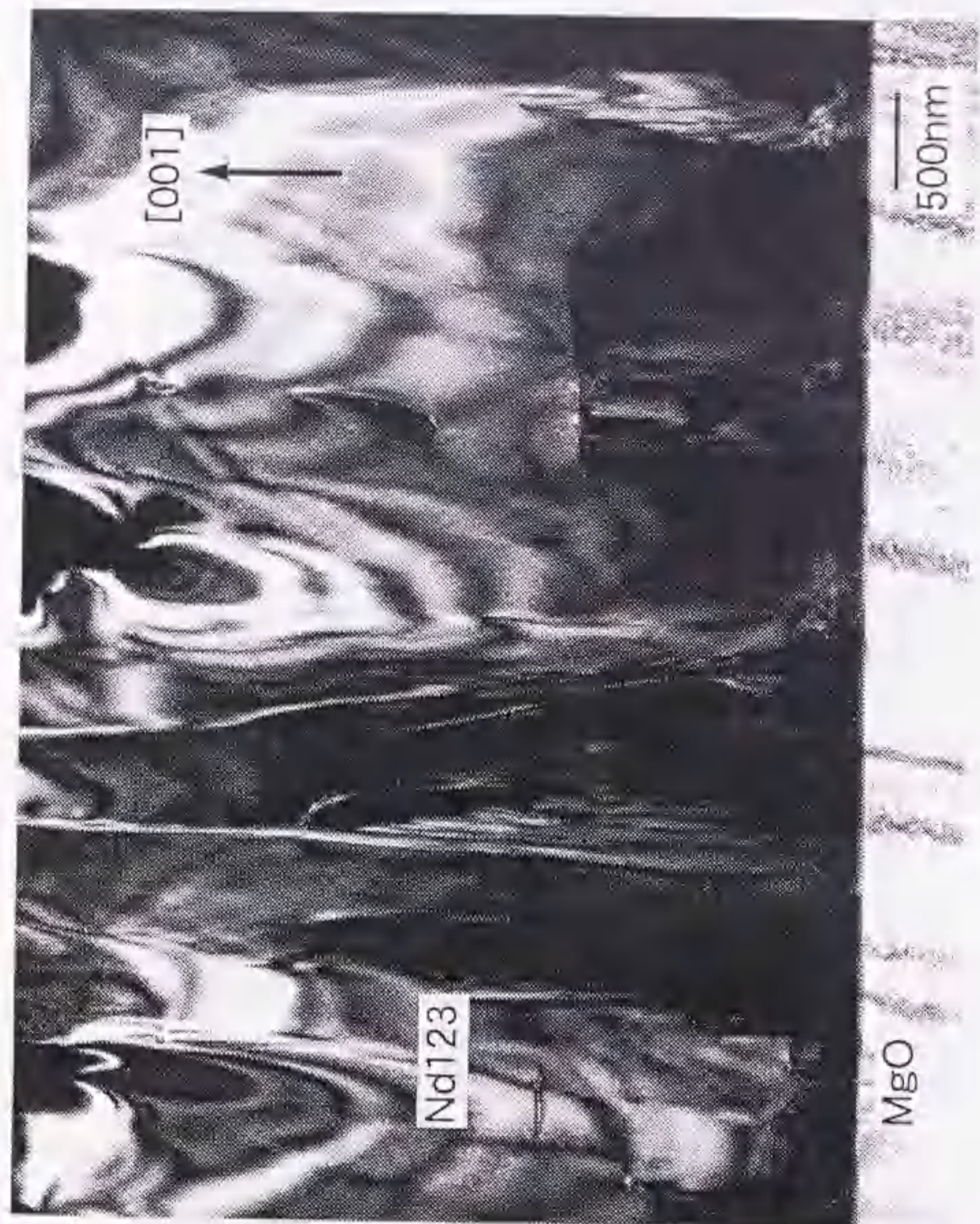


図7-14 ステップクーリング法によるNd123LPE膜の断面TEM像（(100)面の観察視野像）

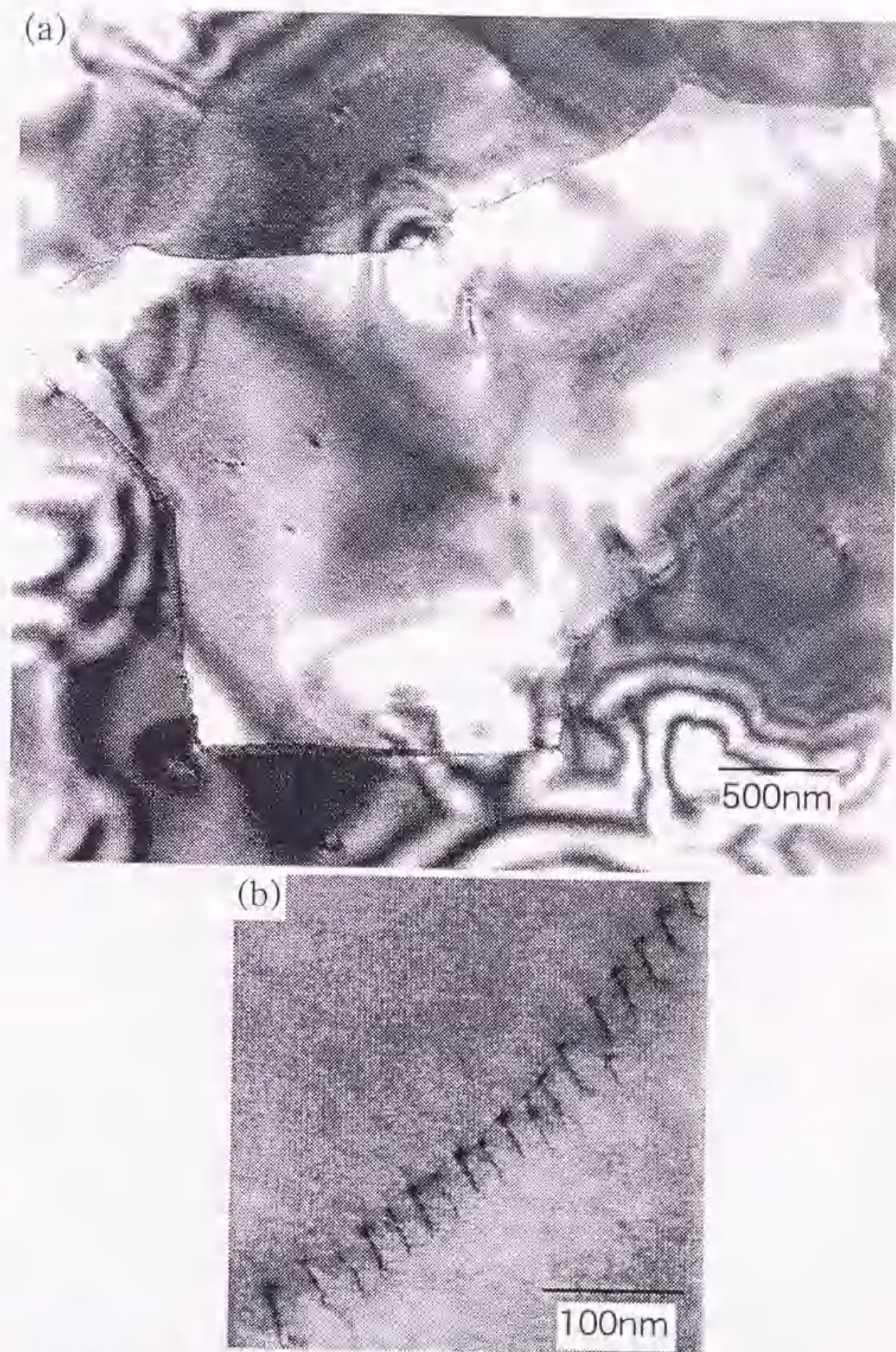


図7-15 ステップクーリング法によるNd123LPE膜の平面TEM像
(a)小傾角粒界に囲まれた結晶粒, (b)小傾角粒界部分の拡大図

軸に関して微小角度 θ_m の回転関係にある二つの結晶粒AおよびBが、(100)に近い面で互いに接する場合を考える。その際A、Bの各結晶格子の格子点は、接し合うところで整合しないが、その不整合はできるだけ弾性的な変形によって調整される。しかし E_1 、 E_2 、 E_3 のように弾性的に調整されない格子点が存在し、それらの点では図7-16(b)に⊥印で示すような格子欠陥を生ずる。この格子欠陥は三次元的には紙面に垂直な[001]方向に平行な直線欠陥で、理想的に完全な格子に対して、上方から1枚の(100)格子面をくさびとして差し込んだ形式の刃状転位である。結晶粒間の傾角 θ_m は、転位列の間隔から、次の式を用いて計算することが可能である¹²⁾。

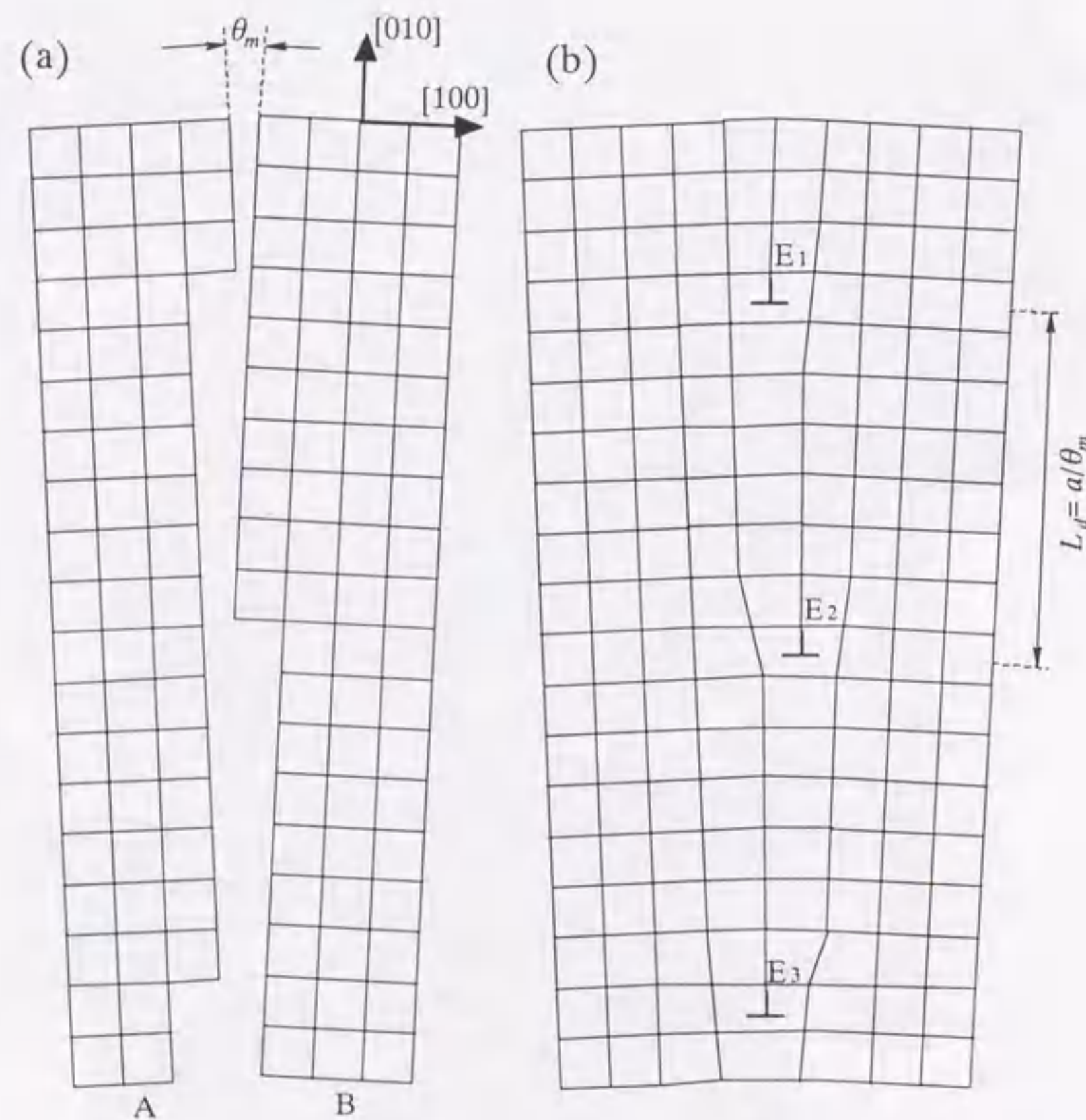


図7-16¹²⁾ 小傾角粒界の模式図。(a)紙面に垂直な<001>軸に関して角度 θ_m の回転関係にある二つの結晶粒。(b)二つの結晶粒を接合する場合、弾性的に調整されない格子点には刃状転位が生じる。

$$\theta_m \text{ (rad)} = \frac{a}{L_d} \quad (7.2)$$

ここで、 a はNd123の a 軸長、 L_d は転位の間隔である。図7-15(b)より、転位間隔はおよそ30nmであることがわかるので、 $a=0.39\text{nm}$ から $\theta_m=0.7^\circ$ と見積もられる。

以上のことから、本研究のLPE成膜において形成される構造欠陥は、小傾角粒界であることが明らかとなり、図7-8で示したように、成長様式の相違によりその密度に違いのあることが明らかとなった。小傾角粒界は有効な酸素導入経路として働き、この小傾角粒界の密度差により、酸素導入に要するアニール時間が異なることが考えられる。よって、小傾角粒界の密度の高いランジェント法で作製した膜は、アニール時間が短くなると考えられる。

7.6 ピーク効果に及ぼす成長様式の効果

成長様式の相違が、Nd123LPE膜の磁化過程にどのような影響を及ぼすか調べるために、磁化ヒステリシス曲線の測定を行った。図7-17は、 $\Delta T=15^\circ\text{C}$ のステップクーリング法およびランジェント法と $\Delta T=15^\circ\text{C}$ のステップクーリング法を併用して成膜した試料の磁化ヒステリシス曲線を示す。どちらの試料とも、図7-5で示したように膜中への酸素導入に対し有効であった高圧酸素アニールを施した試料である。ステップクーリング法のみで作製した試料の T_c は93Kで、ランジェント法とステップクーリング法を併用して作製した試料の T_c は91Kである。膜厚は共に約30 μm である。磁場は c 軸に平行にかけ、20Kで測定を行った。図7-17(a)に示すようにステップクーリング法のみで成膜を行った膜の方が、図中に示した磁化の変化分 ΔM が大きいヒステリシス曲線となった。ステップクーリング法のみで作製した膜の T_c は、ランジェント法とステップクーリング法を併用して作製した膜に比べ高かったが、この T_c の差にも表れているように、膜質の差により磁束のピン止め力が大きくなったと考えられる。次に、ヒステリシス曲線の形状を比較するために、磁場0Tでの磁化の値で規格化した結果を図7-17(b)に示す。ステップクーリング法のみで作製した膜の ΔM は、磁場の増

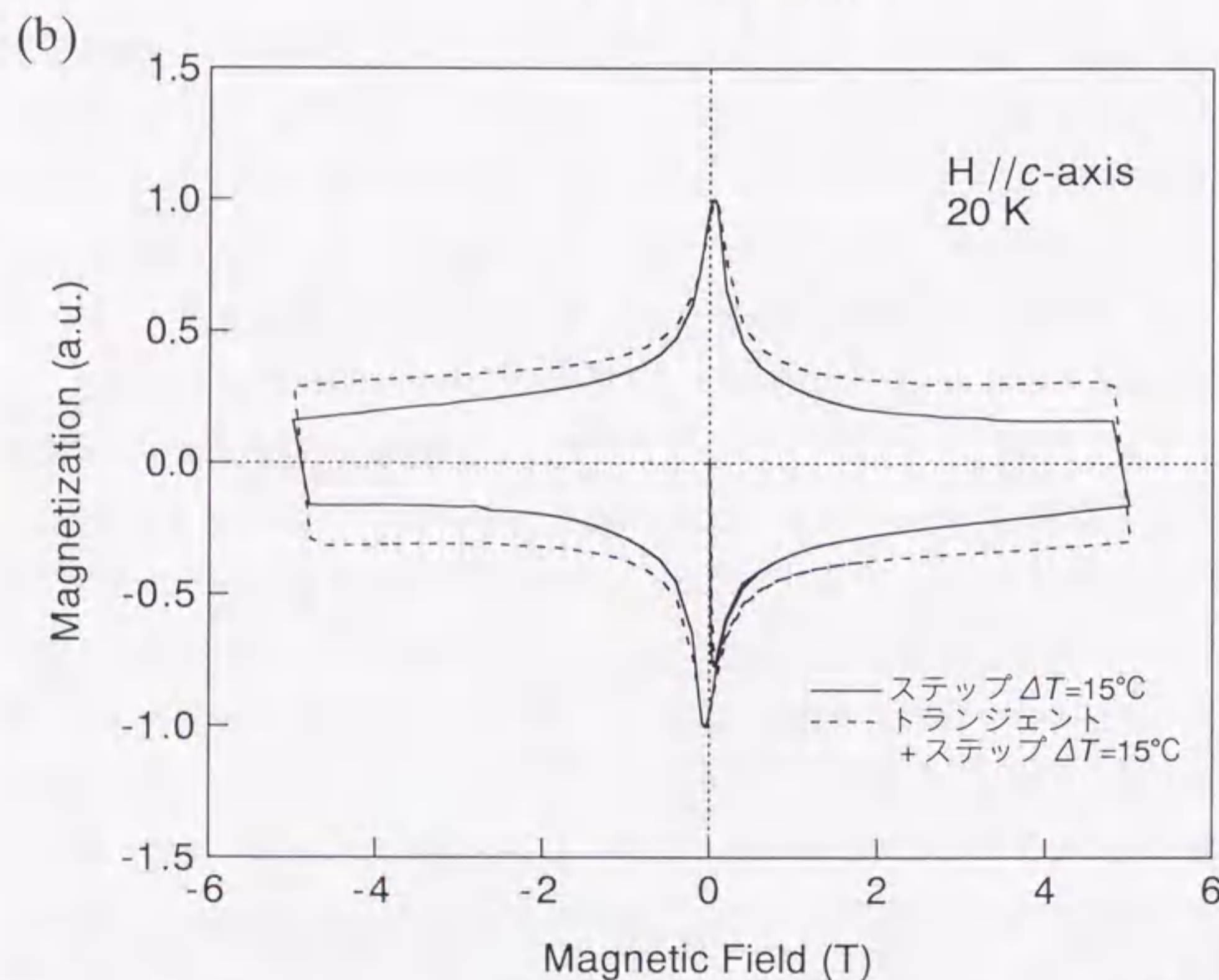
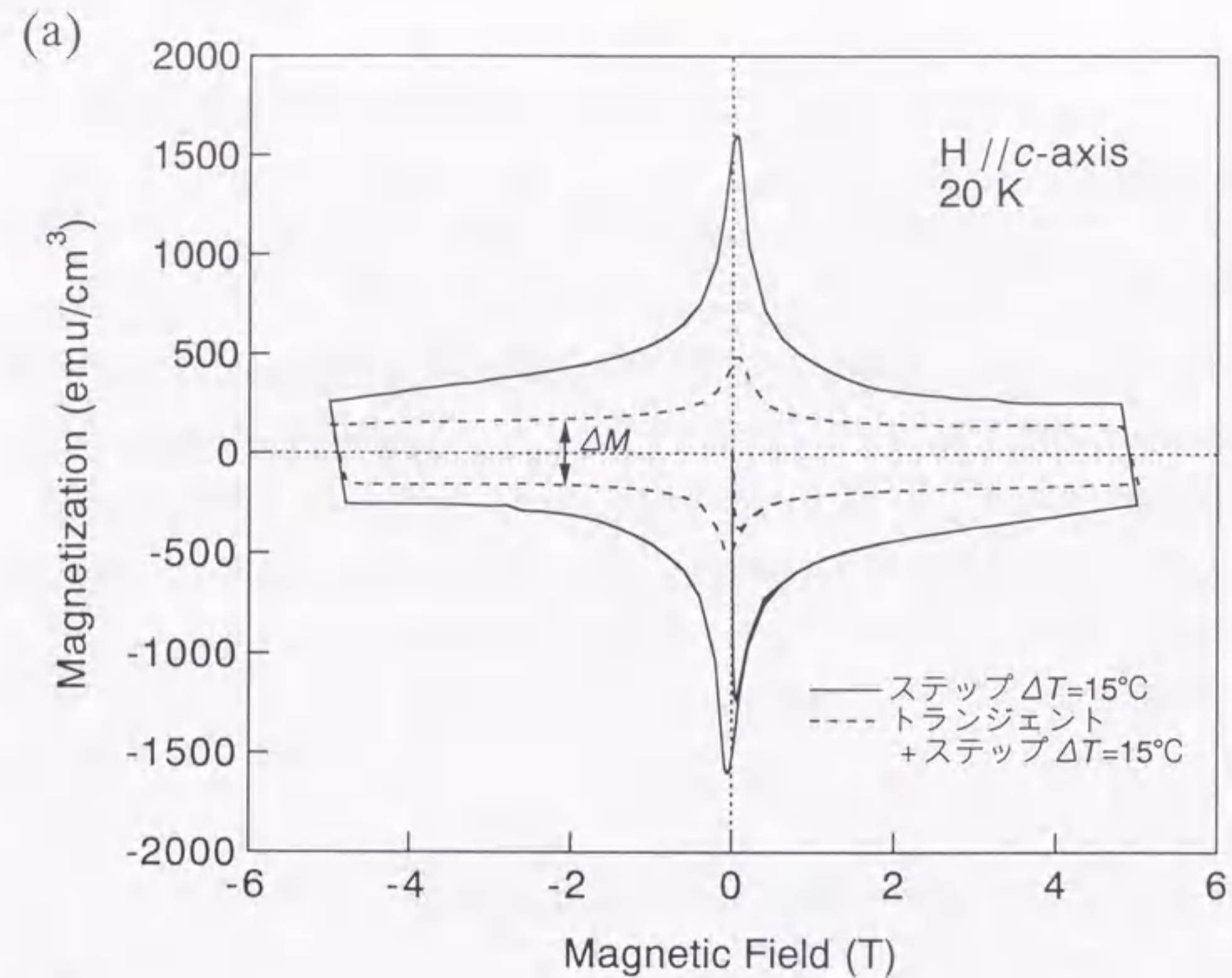


図7-17 $\Delta T=15^\circ\text{C}$ のステップクーリング法により成膜したNd123LPE膜の磁化ヒステリシス曲線。(a)実測値、(b)磁場0Tでの磁化の値で規格化。

加に伴い、単調に減少するが、トランジェント法とステップクーリング法を併用して作製した膜の ΔM は、2T以上でありあまり変化がない。すなわち、高磁場側で有効なピン止め点が膜中へ導入されていると考えられる。

同様に図7-18には、 $\Delta T=40^\circ\text{C}$ のステップクーリング法およびトランジェント法と $\Delta T=40^\circ\text{C}$ のステップクーリング法を併用して成膜した試料の磁化ヒステリシス曲線を示す。ステップクーリング法のみで作製した膜は、高圧酸素アニールを施すことにより、 T_c は92Kを得た。膜厚は約50 μm である。トランジェント法とステップクーリング法を併用して作製した試料のデータは、図5-9(b)で示した20Kのデータである。すなわち、 T_c は90K、膜厚は約100 μm であり、八回対称性を有する膜である。図7-18(a)から明らかなように、1T以下の低磁場領域においては、ステップクーリング法のみで作製した膜の磁化の方が、トランジェント法を併用して作製した膜のそれに比べて高い値を示す。ところが1Tを越えると、逆にトランジェント法を併用して作製した膜の磁化の方が大きくなる。また、 $\Delta T=15^\circ\text{C}$ の膜と同様に、ステップクーリング法のみで作製した膜の ΔM は、磁場の増加に伴い、単調に減少するが、トランジェント法とステップクーリング法を併用して作製した膜の ΔM は、1T以上の磁場で増加している。この磁化ヒステリシスの挙動は、磁場0Tでの磁化の値で規格化した図7-18(b)においてより明確となる。

以上のように、本研究では、トランジェント法とステップクーリング法を併用して作製したNd123膜において、高磁場側で有効なピン止め点の導入が認められた。この高磁場側で磁化が大きくなる現象、いわゆるピーク効果において、トランジェント法によるTMLE成長が重要な役割を演じていると考えられる。

7.7 ピーク効果とピン止め機構

ピーク効果については2.4で述べたように溶融バルクや単結晶バルク超伝導体で報告されており、Nd123では、NdとBaの置換相^[13]やスピノーダル分解による相分離^[14]がその原因と言われている。図2-8に示したNd123溶融バルク超伝導

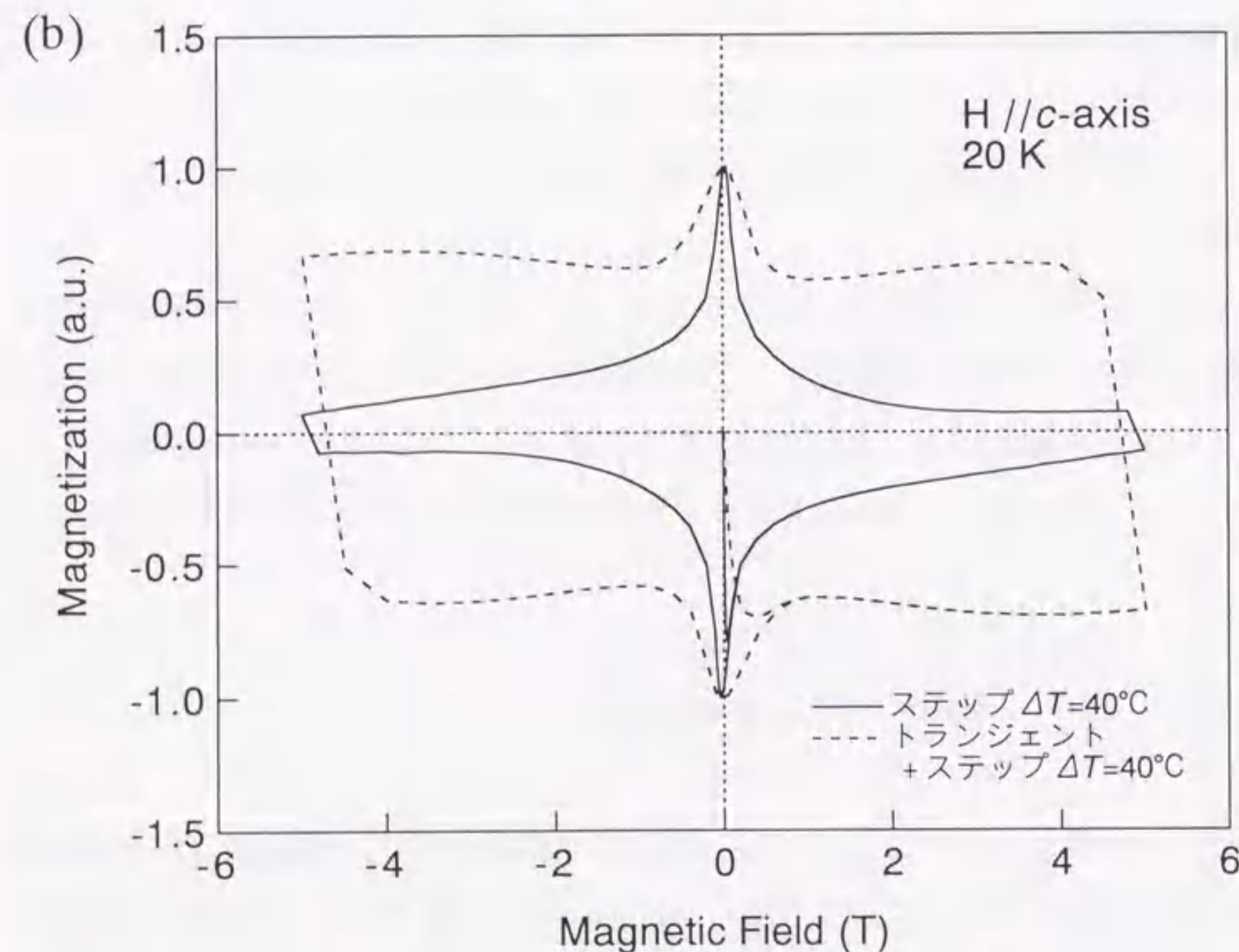
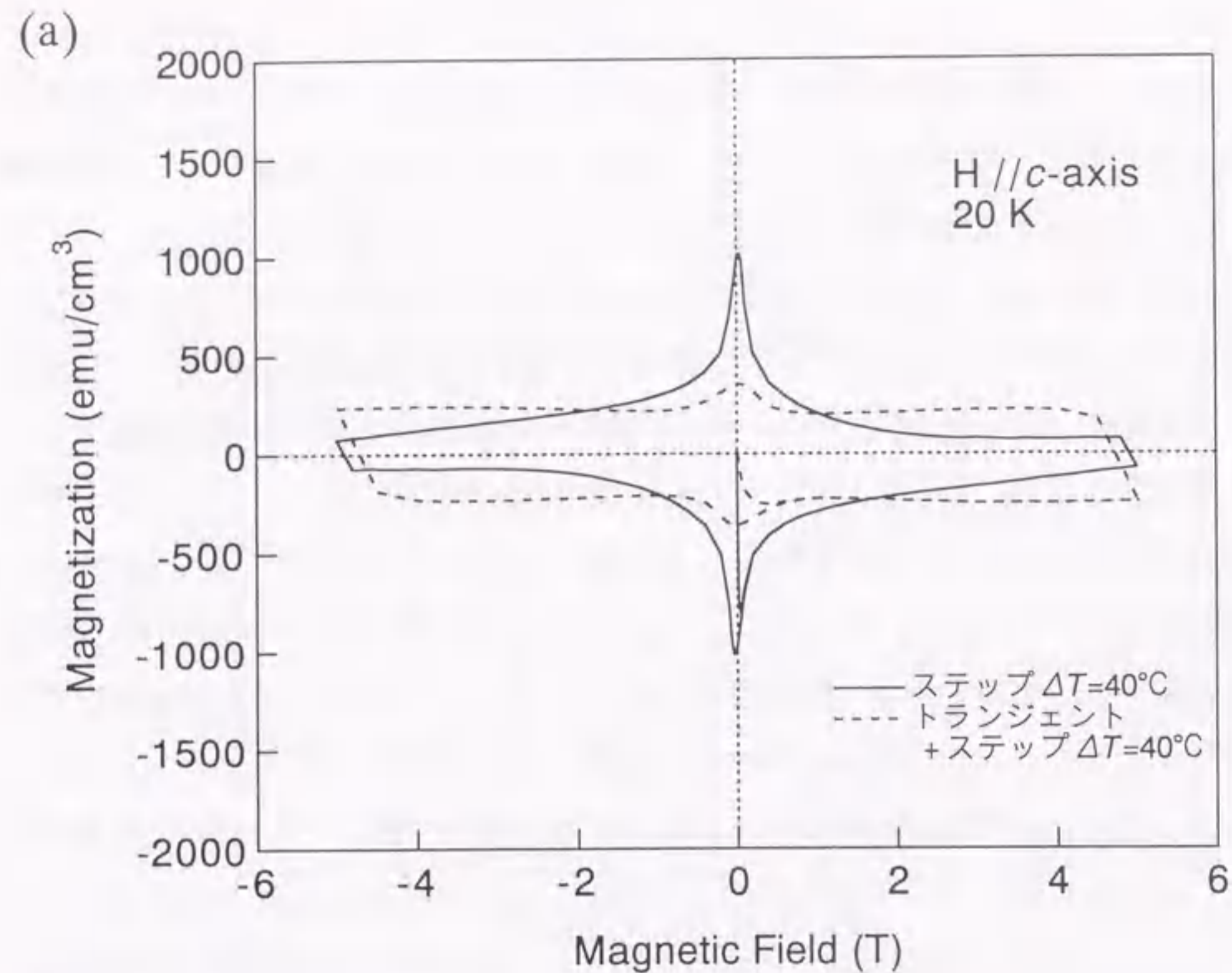


図7-18 $\Delta T=40^\circ\text{C}$ のステップクーリング法により成膜したNd123LPE膜の磁化ヒステリシス曲線。(a)実測値、(b)磁場0Tでの磁化の値で規格化。

体では、77Kにおいて明確なピーク効果を有する磁化ヒステリシス曲線が観察されている。一般に、 c 軸に垂直な CuO_2 面を有する酸化物超伝導体では、 c 軸方向に磁場を印加すると大きな磁化が出現する。本研究で作製した c 軸配向膜の場合、磁場を印加する c 軸方向の試料長さが短いため、熔融バルク超伝導体で確認されたような大きな磁化ヒステリシス曲線は、77Kにおいて観察できなかった。また、熔融バルク超伝導体では、図2-9で示したように、常伝導相であるNd422がピンニング力を強めることに寄与している。LPE法において、このような異相を膜中に導入することは困難であるが、有効なピン止め点を導入する上で今後の検討課題である。

MgO基板上に成膜したY123LPE膜においては、 ab 軸に平行に磁場を印加することにより、ピーク効果が観察されている¹⁵⁾。このLPE膜は、本研究で主に作製した $\Omega=0^\circ$ のブロック・オン・ブロックの膜ではなく、 $\Omega=45^\circ$ のグレインのみで構成された膜である。そのため、本研究で作製したNd123LPE膜とは異なった微細構造を有する膜であり、多数の積層欠陥が観察されている。この膜のピーク効果の原因として、積層欠陥や酸素欠損に関わる機構が提案されている。磁場の印加方向が異なるため、直接的な比較はできないが、本研究で作製した膜において、 $\Omega=45^\circ$ のグレインを含む八回対称性を有する膜で、より顕著なピーク効果が確認された。 ab 面内での配向方向により膜中に導入される構造欠陥が異なるため、ピン止め力も変化すると考えられる。LPE膜の面内配向性は、種膜に大きく依存するため、有効なピン止め点の導入のためには基板も含めた種膜の検討が必要である。

本研究の成膜方法においてトランジェント法を含む場合、先に示したように、TMLE成長による小傾角粒界の密度が高い。さらに、より顕著なピーク効果が確認された八回対称性を有する膜では、 ab 面内で 45° 傾いたグレインを含むため、小傾角粒界の他に傾角の大きい結晶粒界や積層欠陥等の構造的欠陥を多く含んでいることが考えられる。これらの欠陥部分では、マトリックスに比べて T_c の低い相が形成されていることが考えられ、高磁場下で有効なピン止め点として作用するのではないかとと思われる。

本研究で調べたNd123LPE膜の場合、TMLE成長によるNd-Ba置換相の形成が、

小傾角粒界の密度を高くしていると考えられる。このNd-Ba置換に起因する小傾角粒界の形成および粒界部分での低 T_c 相が、磁化ヒステリシス曲線におけるピーク効果の原因と考えられる。したがって、成長様式を制御して小傾角粒界の密度を変化させることにより、特に高磁場下でのピン止め力を制御することが近い将来可能になると期待している。

7.8 まとめ

Nd123のLPE成長において、成長様式が膜の超伝導特性に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。トランジェント法により作製した膜は、TMLE成長による膜中の小傾角粒界密度の高い膜であり、ステップクーリング法により作製した膜は、ステップクーリング成長による小傾角粒界密度の低い膜であることが明らかとなった。小傾角粒界は、酸素アニールにおける膜中への酸素導入に重要な役割を果たすと共に、高磁場下で有効に働くピン止め点に寄与していると結論した。

参考文献

- [1] R. Deitch : J. Cryst. Growth, **7** (1970) 69.
- [2] J. J. Hsieh : J. Cryst. Growth, **27** (1974) 49.
- [3] 高木淳, 平林泉, 水谷宇一郎 : 日本金属学会誌, **61** (1997) 978.
- [4] J. G. Wen, S. Miura, A. Takagi, K. Hashimoto, J. Kawashima, T. Takagi, Y. Yamada, K. Matsumoto, I. Hirabayashi, T. Morishita and N. Koshizuka : *10th Int. Symposium on Superconductivity (ISS '97), Gifu, 1997*, TF-4 to be published in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998).
- [5] A. Takagi, J. G. Wen, I. Hirabayashi and U. Mizutani : submitted to J. Cryst. Growth.
- [6] 北村祐 : 博士論文 (名古屋大学, 1996).
- [7] Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, K. Koga and K. Terakuma : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L796.
- [8] F. Izumi, H. Asano and T. Ishigaki : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L617.
- [9] 幾原雄一 : あたりあ, **34** (1995) 751.
- [10] Y. Ikuhara, P. Pirouz, A. H. Heuer, S. Yadavalli and C. P. Flynn : Phil. Mag. A, **70** (1994) 75.
- [11] Y. Ikuhara, P. Pirouz, A. H. Heuer, S. Yadavalli and C. P. Flynn : *Proc. 50th EMSA Meeting, Boston*, (1992) p.146.
- [12] 阿部秀夫 : 金属組織学序論, (コロナ社, 1967) p.62.
- [13] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L715.
- [14] M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara and S. Tanakai : Physica C, **259** (1996) 259.
- [15] T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Sugawara, Y. Ikuhara, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Physica C, **256** (1996) 64.

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text at the top of the right page, likely bleed-through from the reverse side of the page.

第 8 章

総 括

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side of the page.

液相エピタキシー (LPE) 法は、従来、化合物半導体の主要な作製技術として重要な役割を果たしてきた。この方法の最大の特徴は、熱平衡に非常に近い状態で成膜できることである。したがって、熱力学的な概念に基づいた結晶成長理論を適用し、議論することができる。本研究では、このLPE法を用いて、超伝導特性に優れ、今後エネルギー分野への応用が期待される配向性に優れたNd123厚膜を作製できることを示した。さらに、本研究で用いた成膜方法においては、Nd123の結晶が結晶成長理論に従って成長していることを明らかにし、その成長様式を制御することにより、超伝導特性が制御できることを示した。本章では、各章で述べた内容および結果について総括し、本研究をまとめる。

第1章では、超伝導体の歴史および種類について触れ、応用上重要な性質であるピン止め効果および高温酸化物超伝導体の利点について述べた。そして、本研究の背景と目的を明らかにし、本論文の構成について述べた。

第2章では、本研究で用いたNd123超伝導体の構造および物性を紹介し、Nd123の超伝導特性において重要な役割を担う固溶体について述べた。次に、Nd123超伝導体の主要な作製プロセスとなっている溶融法およびそのプロセスを用いて作製したバルク体の超伝導特性について説明した。最後に、線材応用に対して特に重要な因子となる結晶配向制御の必要性、および本研究で用いた配向制御に優れた作製プロセスであるLPE法について述べた。

第3章では、本研究における具体的な試料作製法、特性評価方法および測定原理について説明した。

第4章では、Nd123のLPE成膜に適した種膜および基板を検討した結果について述べた。種膜の作製方法としては、LA法、CVD法、MOD法を用い、基板として、MgO、STO、YSZを検討した結果、すべての基板上で良好な面内配向を有するc軸配向膜が得られることを示した。種膜上に成膜したLPE膜についても、c軸配向膜が得られたが、MgO基板に成膜したLPE膜以外は、膜表面にクラックが発生することが明らかとなった。この原因として、基板と膜の熱膨張係数の違いが指摘された。 T_c は、STO基板に成膜した膜の75Kを除き、オンセットで92Kを示した。以上の結果より、Nd123LPE膜の基板として、MgO基板が

最適であると結論した。また、種膜としてMgO基板上で良好なc軸配向膜が得られたLA膜が適していることを示した。

第5章では、MgO基板上において膜厚10 μm 及び100 μm の2種類のLPE膜を作製し、超伝導特性に及ぼす影響について検討した結果について述べた。10 μm の膜に比べて、100 μm の膜の方が、超伝導特性に優れていることを明らかにした。膜と基板の界面から3 μm 程度の領域において組成が大きく変動することが、10 μm の薄い膜の超伝導特性を低下させることを示した。また、組成変動領域から組成一定領域へと変化する過程が、結晶成長様式の変化に起因している可能性を指摘した。さらに、膜厚100 μm の膜で観察された磁化ヒステリシス曲線におけるピーク効果について言及し、従来Y123でその原因と言われてきた酸素欠損によるものではないことを明らかにした。

第6章では、第5章で述べた結晶成長様式の変化についての考察に基づいて、成長様式を分離した成膜方法でNd123のLPE成長を検討した結果について述べた。成長様式として、結晶成長の駆動力となる過飽和のとり方を変えたTMLEおよびステップクーリング成長と、過飽和溶液中での基板回転による定常成長についての検討を行い、各成長様式における膜厚の成膜時間依存性が、従来の化合物半導体と同様な結晶成長理論で説明できることを示した。また、各成長様式を含む成膜方法で作製した膜表面のモフォロジーは、成長様式により大きく異なることを明らかにした。TMLE成長から定常成長へと変化したトランジェント法では、マクロステップを有するバンチング構造から3次元的な結晶成長へと変化し、ステップクーリング成長を含むステップクーリング法では、モノステップのスパイラル成長であることを明らかにした。この成長様式の違いによる表面のモフォロジーの相違は、成膜時に生成されるNd123固溶相に起因するとした。

第7章では、第6章で成長様式を分離して作製した膜の超伝導特性を測定し、成長様式の超伝導特性に及ぼす効果について述べた。まず、トランジェント法で作製した膜の基板と膜の界面においては組成変動領域が観察され、ステップクーリング法で作製した膜において、そのような領域が観察されないことを示し、第5章において示した成長様式の変化についての考察の妥当性を確認した。

次に、トランジェント法で作製した膜の T_c は、ステップクーリング法で作製した膜に比べて低く、超伝導転移の幅もブロードであることを示した。さらに、膜中に酸素を導入するのに必要なアニール時間については、トランジェント法で作製した膜の方が短いことを明らかにした。この原因を調べるため、TEMによる微細組織観察を行い、膜中に生成される小傾角粒界の密度が、成長様式の違いにより異なることを明らかにし、その密度が高いトランジェント法で作製した膜は、小傾角粒界が酸素導入経路となってアニール時間が短くなると結論した。また、小傾角粒界は高磁場側で有効なピン止め点として作用することを示し、Nd123の磁化ヒステリシス曲線におけるピーク効果の一因となっていることを示した。

高温酸化物超伝導体の発見から10年が経過し、研究用強力マグネットや移動体通信のフィルター素子など実用レベルの製品から、MRIや自動車用モーター、電力貯蔵装置など実用化まであと一歩というレベルにまで達し、産業応用への芽がようやく膨らみ始めた。しかし、高温超伝導の発現機構や磁氣的性質など、まだ解明されていない部分も多い。本研究で用いたLPE法は、成膜速度が速く、結晶性の高い単結晶膜が得られ、応用および基礎研究のどちらにおいても非常に注目を集めており、今後最も有望視されるプロセスの一つであると言える。特に応用面では、LPE膜だけでなく長尺化や大面積化に伴う基材やバッファ膜の検討など今後解決していかなければならない課題は多い。製品の大型化に伴う製造装置の改良もその一つである。これらの技術的課題を着実に克服していくことが、応用化への道であろう。また、Nd123は優れた超伝導特性を有しながら、固溶体を形成することから扱いにくい物質と言われてきた。本研究では、Nd123の結晶成長において成長様式を制御することが重要であることを示し、均質な組成を有する膜を作製できることが明らかとなった。今後、本研究の成果が応用と基礎の両面に貢献できることを期待して、本論文の筆を置くことにする。

付 録

A-1 ステップクーリング成長における拡散方程式の解法^{III}

溶液中での溶質濃度を基板からの距離 x と時間 t の関数として $C(x,t)$ で表わし、

$$C'(x,t) = C(x,t) - C_1 \quad (\text{A.1})$$

とすれば、Fickの第二法則から、

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} \quad (x \geq 0, \quad t \geq 0) \quad (\text{A.2})$$

初期条件、境界条件は、

$$\left. \begin{aligned} C'(x,0) &= C_0 - C_1 \quad (x > 0) \\ C'(0,t) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.3})$$

(A.2) 式の特解は、

$$\begin{aligned} C'(x,t) &= Ke^{-Du^2t} \cos[u(x-q)] \\ &= Ke^{-Du^2t} [\cos ux \cos uq + \sin ux \sin uq] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

である。 K 、 u 、 q は任意の定数である。(A.3) 式の境界条件により、

$$C'(0,t) = Ke^{-Du^2t} \cos uq = 0 \quad (\text{A.5})$$

であるから、

$$C'(x,t) = Ke^{-Du^2t} \sin ux \sin uq \quad (\text{A.6})$$

そこで一般解は、

$$C'(x,t) = \int_{u_1}^{u_2} e^{-Du^2t} \sin ux du \int_{q_1}^{q_2} K(q) \sin uq dq \quad (\text{A.7})$$

$t=0$ において $C'(x,0) = f(x)$ とすれば、

$$f(x) = \int_{u_1}^{u_2} \sin ux du \int_{q_1}^{q_2} K(q) \sin uq dq \quad (\text{A.8})$$

ところで、一般に関数 $f(x)$ 、 $(0 < x < \infty)$ は次のフーリエ積分で表わされる。

$$f(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \sin ux du \int_0^\infty f(q) \sin uq dq \quad (\text{A.9})$$

(A.8) 式と (A.9) 式を比較することにより、(A.7) 式は、

$$C'(x,t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty e^{-Du^2t} \sin ux du \int_0^\infty f(q) \sin uq dq \quad (\text{A.10})$$

ここで、

$$2 \int_0^\infty e^{-Du^2t} \sin ux \sin uq du = \int_0^\infty e^{-Du^2t} \{ \cos[u(q-x)] - \cos[u(q+x)] \} du \quad (\text{A.11})$$

Laplaceの積分公式を用いれば、(A.11) 式は、

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{(q-x)^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(q+x)^2}{4Dt}\right] \right\} \quad (\text{A.12})$$

よって、(A.10) 式は、

$$C'(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty f(q) \left\{ \exp\left[-\frac{(q-x)^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{(q+x)^2}{4Dt}\right] \right\} dq \quad (\text{A.13})$$

ここで、 $(q-x)/(2\sqrt{Dt}) = y$ と置けば、 $q = x + 2\sqrt{Dt}y$ 、 $dq = 2\sqrt{Dt}dy$ となり、 $q=0$ の時、 $y = -x/(2\sqrt{Dt})$ となる。

また、 $(q+x)/(2\sqrt{Dt}) = y'$ と置けば、 $q = -x + 2\sqrt{Dt}y'$ 、 $dq = 2\sqrt{Dt}dy'$ となり、 $q=0$ の時、 $y' = x/(2\sqrt{Dt})$ となる。

よって、積分変数を y 、 y' に置き換えると、

$$C'(x,t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x/(2\sqrt{Dt})}^\infty f(x + 2\sqrt{Dt}y) e^{-y^2} dy - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{x/(2\sqrt{Dt})}^\infty f(-x + 2\sqrt{Dt}y') e^{-y'^2} dy' \quad (\text{A.14})$$

(A.14) 式中の第一項の積分範囲内で、 $x + 2\sqrt{Dt}y > 0$ 、第二項の積分範囲内で、 $-x + 2\sqrt{Dt}y' > 0$ であるから、(A.3) 式の初期条件から、 $f(x + 2\sqrt{Dt}y) = C_0 - C_1$ 、 $f(-x + 2\sqrt{Dt}y') = C_0 - C_1$ となる。よって、(A.14) 式

は、

$$C'(x,t) = \frac{C_0 - C_1}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^\infty e^{-y^2} dy + \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} e^{-y^2} dy \right] - \frac{C_0 - C_1}{\sqrt{\pi}} \left[\int_0^\infty e^{-y'^2} dy' - \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} e^{-y'^2} dy' \right] \\ = (C_0 - C_1) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} e^{-y^2} dy = (C_0 - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{A.15})$$

よって、(A.1) 式から、

$$C(x,t) = C_1 + (C_0 - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{(C - C_1)}{(C_0 - C_1)} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{A.17})$$

となる。

A-2 溶質拡散境界層の厚みの算出

溶質拡散境界層の厚みの計算方法については、Levichによって紹介されている²⁾。回転する円盤が十分に大きく、端の効果は無視できると仮定する。円盤表面近傍における流体の速度は、円筒座標を用いたNavier-Stokesと連続の式により以下のように表わされる。

$$\frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\varphi^2}{r} + v_y \frac{\partial v_r}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_m} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\Delta v_r - \frac{v_r}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} \right) \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_r v_\varphi}{r} + v_y \frac{\partial v_\varphi}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_m r} \frac{\partial p}{\partial \varphi} + \nu \left(\Delta v_\varphi + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} - \frac{v_\varphi}{r^2} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{v_\varphi}{r} \frac{\partial v_y}{\partial \varphi} + v_r \frac{\partial v_y}{\partial r} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_m} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \Delta v_y \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0 \quad (\text{A.21})$$

ここで、 v_r 、 v_φ 、 v_y は各々径方向、接線方向、軸方向の速度成分である。

ν 、 ρ_m および P は各々、流体の動粘性係数、密度および圧力を表わす。

また、 $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ である。

円盤表面では、次の境界条件を満足しなければならない。

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = \omega r, \quad v_y = 0 \quad \text{at} \quad y = 0 \quad (\text{A.22})$$

ここで、 ω は回転する円盤の角速度、 r は円盤の半径方向の距離である。接線

方向の速度成分 v_φ は、円盤近傍の流体が円盤と共に回転することを意味する。さらに流体は、円盤の回転により、円盤の中心から端に向かって半径方向に速度を持つ。流体が、円盤表面へ連続的に供給されるためには、軸（垂直）方向の流れが維持されなければならない。よって、円盤表面から無限位置における境界条件は、

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = 0, \quad v_y = -U_0 \quad \text{as } y \rightarrow \infty \quad (\text{A.23})$$

U_0 は、注目した問題の解から決定される値である。負の符号は、流体の速度が y 軸の負の方向、すなわち円盤の方向に向かっていることを示す。軸の対称性から φ に関する微分は消える。また、流体の圧力 p は半径 r にそって一定であると考えられる。よって、(A.18) から (A.20) 式は以下のように書き直される。

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\varphi^2}{r} + v_y \frac{\partial v_r}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} \right) \quad (\text{A.24})$$

$$v_r \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} + \frac{v_r v_\varphi}{r} + v_y \frac{\partial v_\varphi}{\partial y} = \nu \left(\frac{\partial^2 v_\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\varphi}{\partial r} - \frac{v_\varphi}{r^2} \right) \quad (\text{A.25})$$

$$v_r \frac{\partial v_y}{\partial r} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_y}{\partial r} \right) \quad (\text{A.26})$$

これら連続の式と $v_r = r\omega F(\xi)$, $v_\varphi = r\omega G(\xi)$, $v_y = \sqrt{\nu\omega} H(\xi)$, $p = -\rho_m \nu\omega P(\xi)$ の形において、境界条件 (A.22) と (A.23) 式を満足する解を求めることになる。ここで、独立変数 ξ は無次元量で、以下のように表わされる。

$$\xi = \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} y \quad (\text{A.27})$$

また、 F , G , H , P は次の式を満足する関数である。

$$F^2 - G^2 + F'H = F'' \quad (\text{A.28})$$

$$2FG + G'H = G'' \quad (\text{A.29})$$

$$HH' = P' + H \quad (\text{A.30})$$

$$2F + H' = 0 \quad (\text{A.31})$$

さらに境界条件は、

$$F = 0, \quad G = 1, \quad H = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \quad (\text{A.32})$$

$$F \rightarrow 0, \quad G \rightarrow 0, \quad H \rightarrow -\alpha \quad \text{as } \xi \rightarrow \infty \quad (\text{A.33})$$

これらはすべて、 v_r , v_φ および v_y の定義を Navier-Stokes と連続の式に代入す

ることにより得られる。また、 $\alpha = \frac{U_0}{\sqrt{\nu\omega}}$ である。

(A.33) 式の境界条件より、(A.28) 式は、

$$-F'\alpha = F'' \quad \text{as } \xi \rightarrow \infty \quad (\text{A.34})$$

この式を積分することにより、

$$F \sim e^{-\alpha\xi} \quad \text{as } \xi \rightarrow \infty \quad (\text{A.35})$$

となる。同様に (A.29) 式についても、

$$-G'\alpha = G'' \quad (\text{A.36})$$

$$G \sim e^{-\alpha\xi} \quad \text{as } \xi \rightarrow \infty \quad (\text{A.37})$$

が得られる。

したがって、関数 F , G , H の漸近展開は、 $e^{-\alpha\xi}$ の形をとらなければならない。(A.28) から (A.31) 式および (A.32)、(A.33) 式の境界条件を満足する漸近級数は、以下ようになる。

$$F = Ae^{-\alpha\xi} - \frac{A^2 + B^2}{2\alpha^2} e^{-2\alpha\xi} + \frac{A(A^2 + B^2)}{4\alpha^4} e^{-3\alpha\xi} + \dots \quad (\text{A.38})$$

$$G = Be^{-\alpha\xi} - \frac{B(A^2 + B^2)}{12\alpha^4} e^{-3\alpha\xi} + \dots \quad (\text{A.39})$$

$$H = -\alpha + \frac{2A}{\alpha} e^{-\alpha\xi} - \frac{A^2 + B^2}{2\alpha^3} e^{-2\alpha\xi} + \frac{A(A^2 + B^2)}{6\alpha^5} e^{-3\alpha\xi} + \dots \quad (\text{A.40})$$

同様に、 ξ が十分小さい時は以下ようになる。

$$F = a\xi - \frac{\xi^2}{2} - \frac{1}{3} b\xi^3 + \dots \quad (\text{A.41})$$

$$G = 1 + b\xi + \frac{1}{3} a\xi^3 + \dots \quad (\text{A.42})$$

$$H = -a\xi^2 + \frac{1}{3} \xi^3 + \dots \quad (\text{A.43})$$

定数 A , B , a , b および α は、関数 F , G , H および F' , G' が、これら二種類の級数において連続となるように選ばなければならない。また、さらに

高次の微分においても、運動方程式に合致するように連続の式となる必要がある。これらのことから計算すると、

$$A = 0.934, B = 1.208, a = 0.51023, b = -0.616, \alpha = 0.88447$$

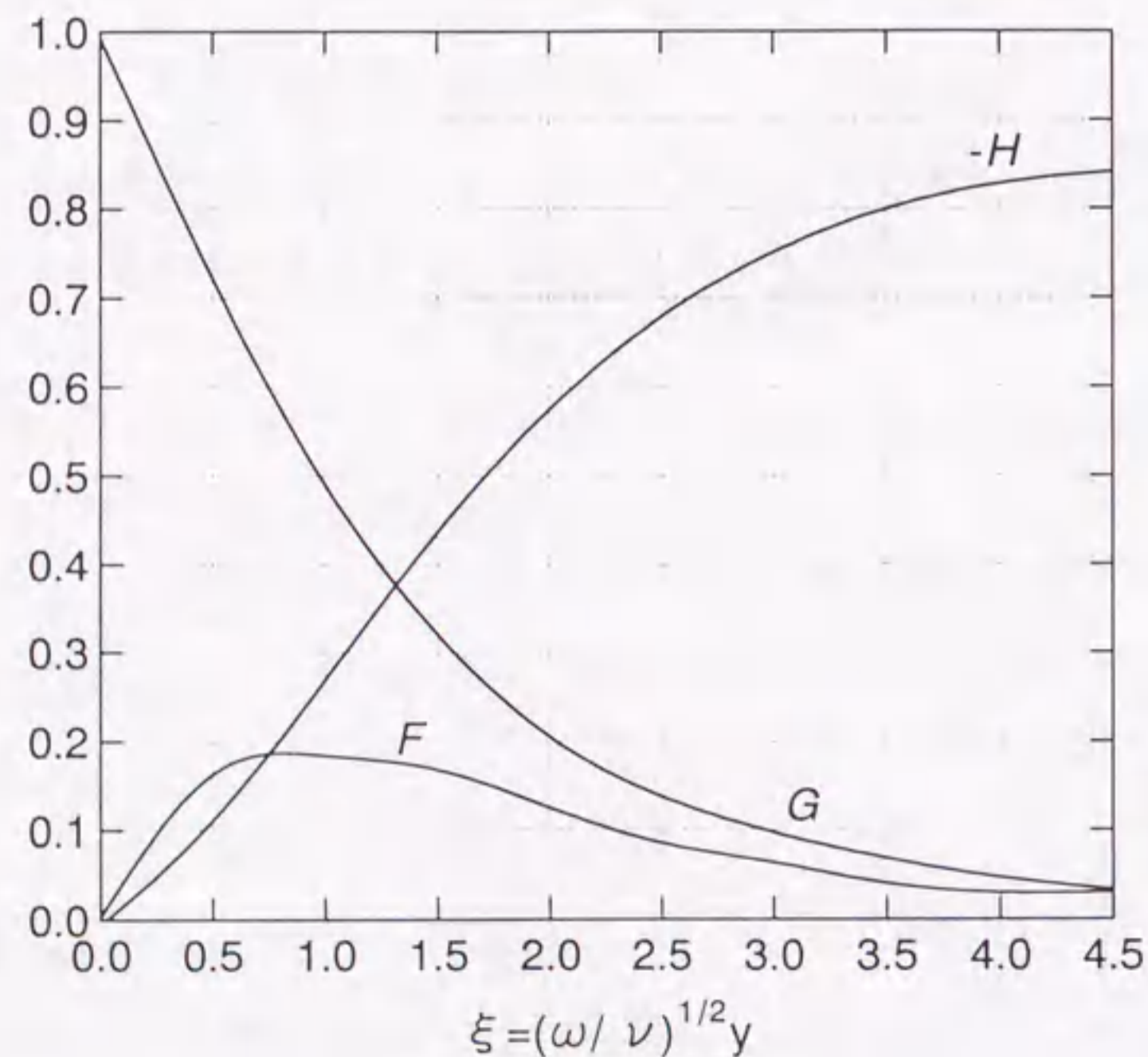
よって v_y は、以下のように表わされる。

$$v_y = -0.89\sqrt{v\omega} \quad \text{as } y \rightarrow \infty \quad (\text{A.44})$$

$$v_y = -0.51\sqrt{\frac{\omega^3}{v}}y^2 \quad \text{for } y \ll \sqrt{\frac{v}{\omega}} \quad (\text{A.45})$$

関数 F 、 G および H を ξ に対して、図で表わすと図A-1のようになる。図から ξ が3.6程度の時、 H は限界値の80%に達し、 G は $\xi=0$ の時の値の5%程度となる。すなわち、 ξ が3.6に相当する円盤表面からの距離 y において、 v_y は限界速度の80%に達し、 v_ϕ は基板表面の速度の5%程度となる。この時の y の値を δ_0 とし、これを流体力学的境界層の厚みと定義する。 δ_0 は以下の式で表わされる。

$$\delta_0 = 3.6\sqrt{\frac{v}{\omega}} \quad (\text{A.46})$$



図A-1 F 、 G 、 H 関数の ξ 依存性^[1].

この境界層内では、流体の半径および接線方向の速度はゼロではない。しかし、この境界層の外では、 y 軸方向のみの流体の運動が存在する。

対流下での拡散方程式を円筒座標を用いて表わすと、

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{v_\phi}{r} \frac{\partial c}{\partial \phi} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} = D_L \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{A.47})$$

D_L は、溶液中の溶質の拡散係数である。また、境界条件は以下の式で表わされる。

$$c = c_0 \quad \text{as } y \rightarrow \infty \quad (\text{A.48})$$

ここで、 c_0 は溶液バルクにおける溶質濃度、すなわち平衡濃度である。界面成長カインティクスを考慮せず、最大の溶質拡散流を考えた場合、円盤表面での溶質濃度を基準にとると以下の境界条件となる。

$$c = 0 \quad \text{at } y = 0 \quad (\text{A.49})$$

$c = c(y)$ の形で、(A.48) と (A.49) 式の境界条件を満たす (A.47) 式の解を求めてみる。すなわち、 c は円盤表面からの距離のみの関数であり、 r および ϕ に依存しないとする。円盤の端において、この仮定は成立しないが、最初に述べたように端の効果は無視できるとしている。この時、(A.47) 式は、

$$v_y(y) \frac{dc}{dy} = D_L \frac{d^2 c}{dy^2} \quad (\text{A.50})$$

(A.50) 式を積分して、

$$\frac{dc}{dy} = a_1 \exp \left\{ \frac{1}{D_L} \int_0^y v_y(z) dz \right\} \quad (\text{A.51})$$

さらに積分すると、

$$c = a_1 \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz \right\} dx + a_2 \quad (\text{A.52})$$

境界条件 (A.49) 式より、 $a_2 = 0$ である。また、境界条件 (A.48) 式より、

$$c_0 = a_1 \int_0^\infty \exp \left\{ \frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz \right\} dx \quad (\text{A.53})$$

右辺の積分項を J とし、境界層厚み δ_0 で積分範囲を分離すると、

$$\begin{aligned}
J &= \int_0^{\infty} \exp\left\{\frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz\right\} dx \\
&= \int_0^{\delta_0} \exp\left\{\frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz\right\} dx + \int_{\delta_0}^{\infty} \exp\left\{\frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz\right\} dx = J_1 + J_2
\end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

J_1 は $y \leq \delta_0$ における積分項、 J_2 は $y > \delta_0$ における積分項を表わす。(A.45) 式を用いると、 J_1 は以下のように表わされる。

$$J_1 = \int_0^{\delta_0} \exp\left\{-\frac{\omega^{3/2} x^3}{5.88 D_L v^{1/2}}\right\} dx \quad (\text{A.55})$$

ここで、変数 u を導入する。

$$u = \frac{\omega^{1/2} x}{\sqrt[3]{5.88 D_L^{1/3} v^{1/6}}} \quad (\text{A.56})$$

$x_0 = \frac{\omega^{1/2} \delta_0}{\sqrt[3]{5.88 D_L^{1/3} v^{1/6}}}$ とすると、

$$J_1 = \frac{\sqrt[3]{5.88 D_L^{1/3} v^{1/6}}}{\omega^{1/2}} \int_0^{x_0} e^{-u^3} du = \frac{1.81 D_L^{1/3} v^{1/6}}{\omega^{1/2}} \int_0^{\left(\frac{v}{D_L}\right)^{1/3}} e^{-u^3} du \quad (\text{A.57})$$

$\frac{v}{D_L}$ が 1 よりもはるかに大きい場合、1 よりも大きい積分範囲での積分値は急速に減少する。よって、(A.57) 式は以下のように書き換えられる。

$$J_1 \approx \frac{1.81 D_L^{1/3} v^{1/6}}{\omega^{1/2}} \int_0^{\infty} e^{-u^3} du \quad (\text{A.58})$$

Γ 関数を用いると、(A.58) 式の積分項は、

$$\int_0^{\infty} e^{-u^3} du = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{-2/3} dt = \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = \Gamma\left(1 + \frac{1}{3}\right) = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \approx 0.89 \quad (\text{A.59})$$

となるので、

$$J_1 = 1.61166 \frac{D_L^{1/3} v^{1/6}}{\omega^{1/2}} \quad (\text{A.60})$$

J_2 についても同様にして、

$$\begin{aligned}
J_2 &= \int_{\delta_0}^{\infty} \exp\left\{\frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz\right\} dx = \int_{\delta_0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{0.89 \sqrt{v \omega}}{D_L} x\right\} dx \\
&= \frac{D_L}{0.89 \sqrt{v \omega}} \exp\left\{-\frac{0.89 \sqrt{v \omega}}{D_L} \delta_0\right\} = \frac{D_L}{0.89 \sqrt{v \omega}} e^{-3\left(\frac{v}{D_L}\right)}
\end{aligned} \quad (\text{A.61})$$

$\frac{v}{D_L}$ が 1 よりもはるかに大きい場合、 J_2 は J_1 に比べてはるかに小さい。よっ

て $J \approx J_1$ となり、 $a_1 = \frac{c_0}{J_1}$ となる。したがって、(A.52) 式は、

$$c = \frac{c_0}{J_1} \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz\right\} dx = \frac{c_0}{1.61 \left(\frac{D_L}{v}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}}} \int_0^y \exp\left\{\frac{1}{D_L} \int_0^x v_y(z) dz\right\} dx \quad (\text{A.62})$$

円盤表面における単位時間当たりの流速は、Fickの第一法則と (A.62) 式より、

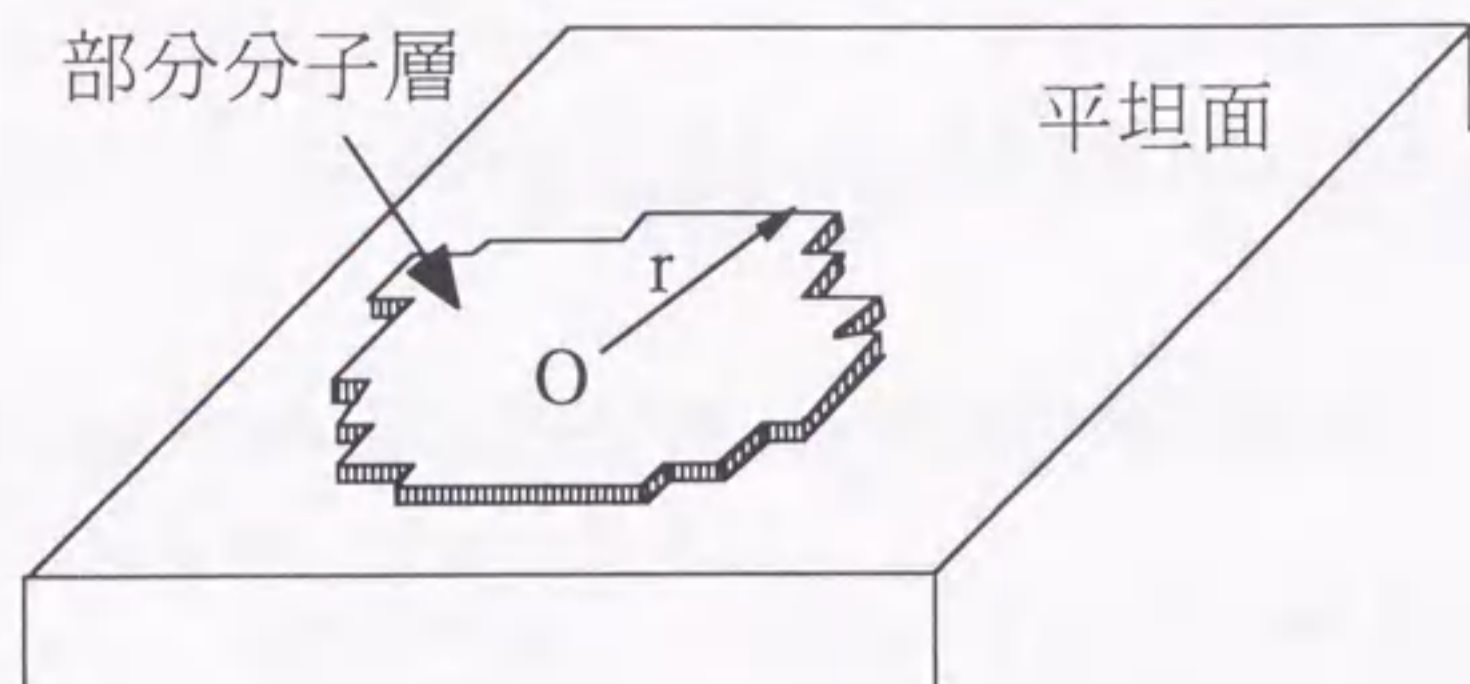
$$j = D_L \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{D_L c_0}{1.61 \left(\frac{D_L}{v}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}}} \quad (\text{A.63})$$

よって溶質拡散境界層の厚み δ_c は、以下の式で与えられる。

$$\delta_c = \frac{D_L c_0}{j} = 1.61 \left(\frac{D_L}{v}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{v}{\omega}} = 1.61 D_L^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{A.64})$$

A-3 臨界曲率半径について^{[3],[4]}

小さな円弧状ステップの成長を取り扱う問題は、ステップの存在しない結晶表面上に新たに形成される 1 分子層を取り扱う問題と同じである。この場合の結晶の核の形成は 2 次元であるから、この核を 2 次元核と呼ぶ^[3]。いま、1 分子層が完成された段階で、平坦な結晶面の上に次の新しい部分分子層が発生する過程に注目する (図A-2^[5]参照)。簡単のため、新しい部分分子層は半径 r の円板状であるとする。結晶相と環境相とを含めた全系に注目し、部分分子層のない状態を基準として、図A-2のような部分分子層のある状態での全系の自由エネ



図A-2 2次元核の形成¹⁾.

ルギーの増加分 $\Delta G(r)$ は、次式のように表わされる。

$$\Delta G(r) = -\frac{\Delta\mu\pi r^2}{a^2} + \frac{\gamma \cdot 2\pi r}{a} \quad (\text{A.65})$$

ここで、 a は結晶の格子定数、 γ は分子1個あたりのステップ・エネルギーである。(A.65) 式の第1項は、環境相から $\pi r^2/a^2$ 個の分子が結晶相に組み込まれたことによる自由エネルギーの減り高を表わしており、 $\Delta\mu$ は環境相と結晶相との化学ポテンシャルの差に相当する。溶液成長においては、以下のように表わされる。

$$\Delta\mu = \mu^l - \mu^c = \mu^l - \mu_0^l = kT \log_e \left(\frac{C}{C_e} \right) = kT \log_e (1 + \sigma) \quad (\text{A.66})$$

ここで、 μ^l は現実に結晶をとりまわっている溶液相での化学ポテンシャル、 μ^c は結晶相での化学ポテンシャル、 μ_0^l は現実とは別に、結晶と熱平衡状態にあるような飽和溶液相での化学ポテンシャルである。また、 C は現実の溶液濃度、 C_e は平衡濃度、 σ は過飽和度である。

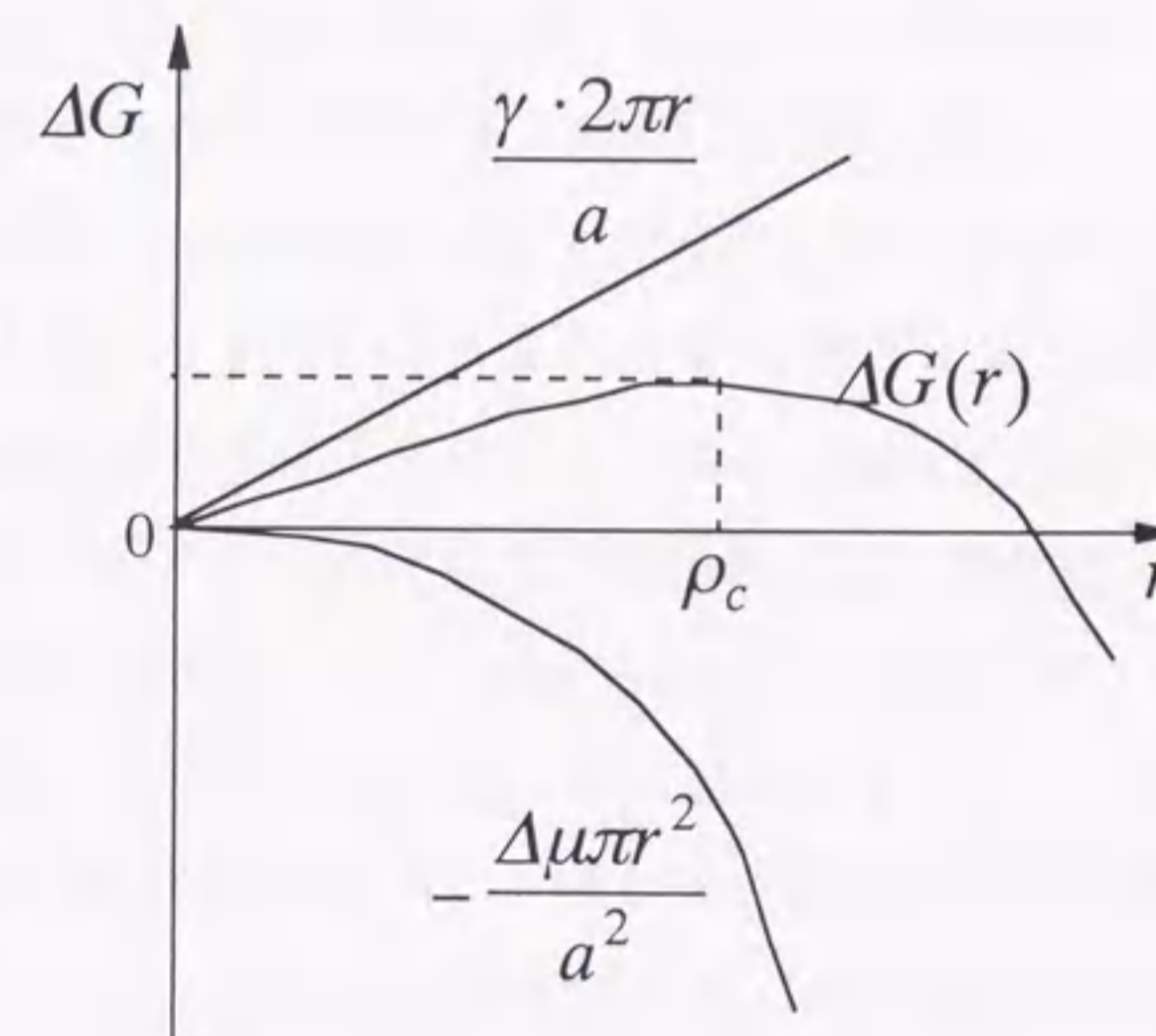
(A.66) 式の第2項は、本来、部分分子層の形成を困難にするもので、部分分子層の縁に位置する分子の数 $2\pi r/a$ に比例する。これらの分子は、結晶相の内部に位置する分子に比較してエネルギー的に不利な状況にあるため、全系の自由エネルギーの増し高に寄与する。

したがって、十分大きな部分分子層では r^2 に比例する負の項が勝っ

て $\Delta G(r) < 0$ となるが、十分小さな部分分子層では r に比例する正の項が勝って $\Delta G(r) > 0$ となる。その結果、 $\Delta G(r)$ 曲線は図A-3に示すように、ある r の値で極大値を持つことになる。この r の値が、臨界曲率半径 ρ_c である。(A.65) 式における極値条件の計算により、

$$\rho_c = \frac{\gamma a}{kT \log_e (1 + \sigma)} \quad (\text{A.67})$$

となる。(A.67) 式は、過飽和水蒸気中の小さな水滴の生成を取り扱う際に用いられるギブス-トムソンの関係式⁶⁾と同じものである。



図A-3 円形分子層の形成に伴う自由エネルギーの変化。

参考文献

- [1] J. J. Hsieh : J. Cryst. Growth, **27** (1974) 49.
- [2] V. G. Levich : *Physicochemical Hydrodynamics*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962) Ch. II, p.61.
- [3] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank : Phil. Trans. Roy. Soc., **A243** (1951) 299.
- [4] F. C. Frank : *Advances in Physics*, **1** (1952) 91.
- [5] 大川章哉 : 結晶成長, (裳華房, 1977) p.13.
- [6] 黒田登志雄 : 結晶は生きている, (サイエンス社, 1984) p.55.

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、さらに本論文をまとめるにあたって、終始懇切丁寧なる御指導を頂きました名古屋大学大学院工学研究科教授 水谷宇一郎博士に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。また、本論文の作成にあたり、貴重な御助言を頂きました名古屋大学大学院工学研究科教授 安田幸夫博士ならびに名古屋大学理工科学総合研究センター助教授 生田博志博士に深く感謝の意を表わします。

本研究における試料作製ならびに物性評価のほとんどは、財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所第8研究部において行ったものであります。研究を進めるにあたって、有益な御助言を頂きました第8研究部部长 平林泉博士、同主任研究員 松本要博士に心より感謝致します。実験遂行にあたり多大なる御指導ならびに御協力頂きました同主任研究員 北村祐博士（現昭和電線電纜株式会社）に厚く御礼申し上げます。本研究の結晶成長理論において、貴重な御意見を賜りました第4研究部部长 塩原融博士に厚く感謝申し上げます。しばしば貴重な御意見を頂きました第8研究部主任研究員 山田容士博士に感謝の意を表わします。本研究の電子顕微鏡による微細組織観察のほとんどは、第1研究部客員研究員 Jian-Guo Wen 博士によるものです。ここに厚く御礼申し上げます。また、実験全般のみならず私事に至るまで、お世話になりました同主任研究員 吉田隆氏をはじめとする第8研究部の皆様に感謝致します。

本研究を進めるにあたり終始御激励頂き、また電顕用の試料作製において御検討頂いた名古屋大学工学部助教授 井関道夫博士に深く感謝致します。名古屋大学大学院工学研究科助教授 福永俊晴博士、同助手 竹内恒博博士、島根大学総合理工学部助教授 山田裕博士ならびに名古屋大学大学院工学研究科技官 星野善樹氏には、研究全般にわたりお世話になりました。心より御礼申し上げます。また、電気抵抗測定などの実験面において多大なる御協力を頂いた堀井滋氏をはじめとする水谷研究室の皆様に心から感謝致します。

最後に私事にわたることを御容赦願ひ、妻美也子、長女彩乃、義父昌司、義母みどり、実父正己、実母春美のこれまでの協力と深い理解により本論文がまとめられたことを記し、ここに感謝の意を表する。

1998年1月

業績一覧

[論文]

1. Preparation of melt-textured $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bulk with $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ addition
Physica C, Vol. 250, pp. 222-226, (1995).
A. Takagi, T. Yamazaki, T. Oka, Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, Y. Yamada and U. Mizutani
2. Superconducting properties of Nd-Ba-Cu-O thick films prepared by liquid phase epitaxial growth
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 7, No. 2, pp. 1388-1391, (1997).
A. Takagi, T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Yamada, Y. Shiohara, I. Hirabayashi, S. Tanaka and U. Mizutani
3. Growth and superconducting characteristics of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thick films by liquid-phase epitaxy
Journal of Crystal Growth, Vol. 179, pp. 444-450, (1997).
A. Takagi, I. Hirabayashi and U. Mizutani
4. 液相エピタキシー法によるNd系厚膜の超伝導特性に及ぼす成長モード依存性
日本金属学会誌, 61巻, 9号, pp. 978-984, (1997).
高木淳, 平林泉, 水谷宇一郎
5. Growth mode dependence of microstructures and superconducting properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thick films prepared by liquid phase epitaxy
submitted to Journal of Crystal Growth.
A. Takagi, J. G. Wen, I. Hirabayashi and U. Mizutani

[国際会議プロシーディング]

1. Preparation and superconducting properties of melt-textured $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ bulk with $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ addition
8th International Symposium on Superconductivity (ISS '95), Hamamatsu, Japan, October 30-November 2, 1995 ; Advances in Superconductivity VIII, pp. 703-706, (Springer-Verlag, Tokyo, 1996).
A. Takagi, T. Yamazaki, S. Ikeda, Y. Yanagi, Y. Itoh, M. Yoshikawa, T. Oka, Y. Yamada and U. Mizutani
2. Superconducting characteristics of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thick film by liquid phase epitaxy
9th International Symposium on Superconductivity (ISS '96), Sapporo, Japan, October 21-24, 1996 ; Advances in Superconductivity IX, pp. 801-804, (Springer-Verlag, Tokyo, 1997).
A. Takagi, T. Kitamura, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and U. Mizutani
3. Growth mode dependent characteristics of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thick film by liquid phase epitaxy
10th International Symposium on Superconductivity (ISS '97), Gifu, Japan, October 27-30, 1997 ; to be published in Advances in Superconductivity X, (Springer-Verlag, Tokyo, 1997).
A. Takagi, J. G. Wen, K. Matsumoto, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and U. Mizutani
4. Microstructures of 123 thick films grown on various substrates by liquid phase epitaxy
10th International Symposium on Superconductivity (ISS '97), Gifu, Japan, October 27-30, 1997 ; to be published in Advances in Superconductivity X, (Springer-Verlag, Tokyo, 1997).
J. G. Wen, S. Miura, A. Takagi, K. Hashimoto, J. Kawashima, T. Takagi, Y. Yamada, K. Matsumoto, I. Hirabayashi, T. Morishita and N. Koshizuka

[学会講演概要]

1. Nd422を添加したNd系溶融バルクの作製
春季 第42回 応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p. 121, (1995).
高木淳, 山崎剛生, 山田裕, 水谷宇一郎, 柳陽介, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 岡徹雄
2. Nd422を添加したNd系溶融バルクの組織と超電導
春季 第42回 応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p. 121, (1995).
山崎剛生, 高木淳, 山田裕, 水谷宇一郎, 柳陽介, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 岡徹雄
3. Nd422を添加したNd系溶融バルクの作製と超伝導特性
第8回 高温超電導研究発表会 研究発表概要集, p. 16, (1995).
高木淳, 山崎剛生, 柳陽介, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 岡徹雄, 山田裕, 水谷宇一郎
4. Sm211を添加したNd系溶融バルクの作製と超電導特性
秋季 第56回 応用物理学学会学術講演会 講演予稿集, p. 139, (1995).
山崎剛生, 池田俊一, 高木淳, 柳陽介, 伊藤佳孝, 吉川雅章, 岡徹雄, 山田裕, 水谷宇一郎
5. LPE法によるNd123超電導厚膜の超電導特性
第54回 秋季 低温工学・超電導学会 講演概要集, p. 227, (1995).
北村祐, 高木淳, 池田俊一, 谷口聡, 塩原融, 平林泉, 水谷宇一郎, 田中昭二
6. Nd系溶融バルク中に微細分散したNd422によるピン止め効果
春季 第43回 応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p. 176, (1996).
池田俊一, 山崎剛生, 高木淳, 吉川雅章, 柳陽介, 伊藤佳孝, 岡徹雄, 山田裕, 水谷宇一郎
7. LPE法によるNd系厚膜の作製と超伝導特性
春季 第43回 応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p. 164, (1996).

高木淳, 北村祐, 谷口聡, 山田裕, 塩原融, 平林泉, 水谷宇一郎, 田中昭二

8. Nd系溶融バルク中に微細分散したNd422によるピン止め効果
第9回 高温超電導研究発表会 研究発表概要集, p. 4, (1996).
池田俊一, 高木淳, 吉川雅章, 柳陽介, 伊藤佳孝, 岡徹雄, 山田裕, 水谷宇一郎
9. LPE法により作製したNd123膜の超伝導特性
第9回 高温超電導研究発表会 研究発表概要集, p. 30, (1996).
高木淳, 北村祐, 山田裕, 塩原融, 平林泉, 水谷宇一郎
10. 液相エピタキシャルによるNd系厚膜の超伝導特性
秋季 第57回 応用物理学学会学術講演会 講演予稿集, p. 110, (1996).
高木淳, 北村祐, 山田裕, 塩原融, 平林泉, 水谷宇一郎
11. LPE法によるNd系厚膜の超伝導特性に及ぼす成長モード依存性
春季 第44回 応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p. 168, (1997).
高木淳, 北村祐, 塩原融, 平林泉, 水谷宇一郎
12. RE123系超電導膜の磁束ピンニングと線材化
第10回 高温超電導研究発表会 研究発表概要集, p. 29, (1997).
松本要, 三浦貞彦, 中路晴雄, 山田容土, Jian-Guo Wen, 高木敏晃, 高木淳, 平林泉
13. RE123系超電導膜の磁束ピンニング
第57回 秋季 低温工学・超電導学会 講演概要集, p. 73, (1997).
松本要, 高木敏晃, 橋本賢治, 中路晴雄, 高橋保夫, 高木淳, Jian-Guo Wen, 平林泉

