

図・本館

組成制御による $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の
結晶成長機構と超伝導特性に関する研究

一野 祐亮

名古屋大学図書



11476889

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 超伝導現象	3
1.2.1 完全導電性	3
1.2.2 Meissner 効果	3
1.2.3 磁束の量子化 (第 I、II 種超伝導体)	6
1.2.4 Josephson 効果	7
1.3 REBa ₂ Cu ₃ O _y 銅酸化物高温超伝導体の物性	9
1.3.1 REBa ₂ Cu ₃ O _y の結晶構造	9
1.3.2 REBa ₂ Cu ₃ O _y の超伝導特性	11
1.3.3 銅酸化物高温超伝導体の磁束ピンニング機構	13
1.3.4 磁束ピンニングセンターの種類と特徴	16
1.4 REBa ₂ Cu ₃ O _y 超伝導体の薄膜化	19
1.4.1 REBa ₂ Cu ₃ O _y 超伝導体の応用	19
1.4.2 エピタキシャル成長	22
1.4.3 薄膜の成長様式	23
1.4.4 薄膜化プロセス	24
1.5 本研究の目的及び構成	26
1.5.1 REBa ₂ Cu ₃ O _y 超伝導薄膜の現状	26
1.5.2 本研究の目的	27
1.5.3 本論文の構成	27
参考文献	28
第 2 章 実験方法	32
2.1 REBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の作製方法	32
2.1.1 Pulsed Laser Deposition 法の原理と特徴	32
2.1.2 ターゲット作製方法	35
2.1.3 成膜基板	38
2.1.4 薄膜作製方法	39
2.2 評価方法	40
2.2.1 結晶相と配向方位の同定	41
2.2.2 面内配向性測定	42
2.2.3 表面・微細組織観察	42
2.2.4 表面エッチング	45
2.2.5 組成・膜厚分析	46
2.2.6 超伝導特性	48
参考文献	49

第 3 章 Pulsed Laser Deposition 法で作製した REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製及び配向機構	51
3.1 緒言	51
3.2 REBa ₂ Cu ₃ O _y の配向性に与える成膜条件の影響	52
3.3 REBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の配向性に与えるターゲット組成比の影響	56
3.3.1 置換型固溶体を形成する RE _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y 薄膜	56
3.3.2 (RE _{1-z} RE' _z)Ba ₂ Cu ₃ O _y 混晶系薄膜	60
3.4 REBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の厚膜化	62
3.4.1 (Yb _{1-z} Nd _z)Ba ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の配向性に及ぼす厚膜化の影響	63
3.4.2 表面形態と配向性	65
3.5 配向機構の熱力学的考察	68
3.5.1 YBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の配向モデル	68
3.5.2 擬ホモエピタキシャル核生成モデル	69
3.5.3 REBa ₂ Cu ₃ O _y 結晶成長核の配向方位	70
3.5.4 REBa ₂ Cu ₃ O _y 材料による配向性の違い	73
3.6 結言	76
参考文献	78
第 4 章 Vapor-Liquid-Solid 成長法による REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製	81
4.1 緒言	81
4.2 Vapor-Liquid-Solid 成長法	82
4.2.1 Vapor-Liquid-Solid 成長法の原理・特徴	83
4.2.2 REBa ₂ Cu ₃ O _y の Vapor-Liquid-Solid 成長	86
4.2.3 Ba-Cu-O liquid layer の固相-液相状態図	88
4.3 SmBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の高速成膜	90
4.3.1 Vapor-Liquid-Solid 成長に及ぼす Solid layer の影響	92
4.3.2 Vapor-Liquid-Solid 成長に及ぼす Liquid layer の影響	97
4.3.3 成膜レートと超伝導特性	99
4.4 高い超伝導特性を示す LaBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の作製	102
4.4.1 Vapor-Liquid-Solid 成長法と Pulsed Laser Deposition 法の比較	104
4.4.2 基板が LaBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の超伝導特性に及ぼす影響	106
4.4.3 Solid layer が LaBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の超伝導特性に及ぼす影響	107
4.4.4 透過型電子顕微鏡による微細組織観察	111
4.4.5 Auger 電子分光法による膜厚方向の組成分析	113
4.5 結言	116
参考文献	118
第 5 章 REBa₂Cu₃O_y 薄膜の磁場中超伝導特性及び厚膜化	121
5.1 緒言	121
5.2 臨界電流密度の磁場依存性	122

5.2.1	磁場中臨界電流密度のREBa ₂ Cu ₃ O _y 材料依存性	123
5.2.2	スケーリングによる磁束ピンニング機構	126
5.3	臨界電流密度の磁場印加角度依存性	129
5.3.1	薄膜組成に対する臨界電流密度の磁場印加角度依存性	130
5.3.2	エッチピット法による結晶欠陥の評価	130
5.4	膜厚増加に伴う臨界電流密度の変化	134
5.4.1	(Yb _{1-z} Nd _z)Ba ₂ Cu ₃ O _y 混晶系薄膜	135
5.4.2	Vapor-Liquid-Solid 成長法で作製した SmBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜	137
5.5	結言	137
	参考文献	140
第 6 章	総括	142
	謝辞	146
	研究業績	147

第1章 序論

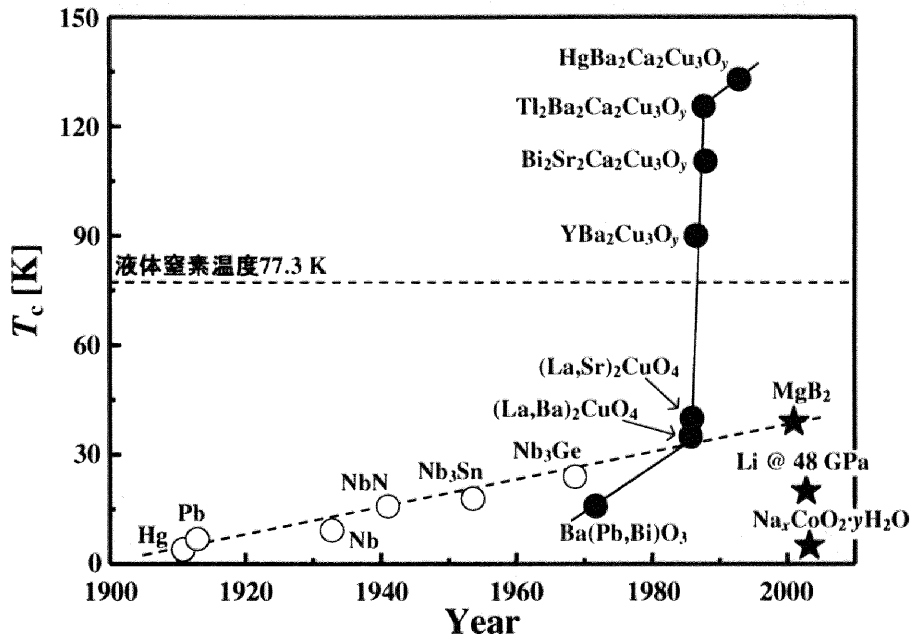
1.1 緒言

1911年にオランダライデン大学の H. Kamerlingh Onnes は、Hg の残留抵抗測定時に、液体ヘリウムの沸点温度付近 (~4.2 K) で電気抵抗がゼロになる現象を偶然に発見した [1]。これが発端となり、超伝導を示す物質の探索が盛んに行われ、強磁性体金属、貴金属、ランタノイドそしてアクチノイドを除くほとんどの単元素金属や合金系においても超伝導現象が確認された。

超伝導の発現機構については長い間不明であり、1957年の Bardeen、Cooper と Schrieffer らによる BCS 理論の完成を待たなければならなかった [2]。この理論によれば、超伝導転移温度 (T_c) は約 30 ~ 40 K が上限であるとする、いわゆる“BCS の壁”が存在しており、実際に 1973年にスパッタ法で作製した Nb₃Ge の $T_c = 22.3$ K 以降 [3]、この値を越える T_c を持つ材料は開発されていなかった。

ところが、図 1.1 に示した通り、Onnes による超伝導現象の発見から 75 年後の 1986 年に、J. G. Bednorz と K. A. Müller によって La-Ba-Cu-O 系銅酸化物が約 35 K で超伝導転移を示すという報告がなされ [4]、翌 1987 年には Y-Ba-Cu-O 系銅酸化物が BCS の壁を打ち破り、なおかつ液体窒素の沸点 (77.3 K) を越える $T_c = 92$ K を示すことが発見された [5]。液体窒素は液体ヘリウムよりも安価であり、取り扱いもしやすいことから、 T_c が 77.3 K を越えることは、超伝導体を工業応用する際の大幅なコストダウン、装置の小型化につながり、エレクトロニクス機器やエネルギー分野への応用に対して非常に重要である。そのため、Y-Ba-Cu-O 系超伝導体の発見以降、銅酸化物系における高 T_c 超伝導体の探索が一気に加速され、1988 年には H. Maeda らによる Bi-Sr-Ca-Cu-O 系 [6]、R.M. Hazen らによる Tl-Ba-Ca-Cu-O 系 [7] の発見があり、1993 年には現在確認されている中で最も高い $T_c = 138$ K を示す Hg-Ba-Ca-Cu-O 系が A. Schilling らによって発見された [8]。 T_c が BCS の壁を越すこれらの超伝導体は、金属・合金系超伝導体と区別して高温超伝導体と呼ばれる。

上述の金属・合金系や銅酸化物系以外の化合物においても超伝導現象を発現する新たな物質が発見されている。特に記憶に新しいのが、2001年の J. Nagamatsu らによる MgB₂ の発見である [9]。この物質は銅酸化物系を除いた化合物超伝導体の中では最高の $T_c = 39$ K を示す。現在、高磁場発生マグネット等に使用されている合金系超伝導線材は主に Nb₃Sn や Nb₃Al を用いており、動作温度が 4.2 ~ 20 K と非常に低温である。それに対して MgB₂ を用いた超伝導線材は、金属・合金系超伝導体と同じ動作温度で使用した場合、 T_c が高い分だけ温度マージンがあり、熱や磁場による擾乱に対する耐久性が高い

図 1.1: 超伝導材料の発見年代と超伝導転移温度 (T_c)

事が期待される。また、線材への加工に関しても、従来の合金系超伝導体を加工する際に用いられている線引き-圧延法などを用いることが可能であり、従来の合金系超伝導線材の生産ラインから大きな設備投資なしで MgB_2 超伝導線材の生産ラインに切り替えられる等の産業的なメリットもあると考えられる。

物理的な側面からは、2002年に K. Shimizu らによる、金属 Li に 48 GPa という高圧をかけることで、 $T_c = 20$ K という、高圧下の金属では最も高い値を示すという報告が興味深い [10]。BCS 理論によれば、原子番号が小さく軽い元素ほど高い T_c を示すと予想されており、金属 Li の一連の結果はその予想を証明する結果と言える。それに加えて、金属 Li は究極の高温超伝導体となる可能性を秘めている金属水素に構造が最も近いことから、まだ得られていない金属水素の構造や電子状態を解明するための足がかりとなることが期待される。

また、これまで銅酸化物以外の 3d 遷移金属酸化物で超伝導現象は確認されていなかったが、2003年に K. Takada らによって、Na-Co-O 系酸化物が 5 K 近傍で超伝導転移の兆候を示す事が報告された [11]。現段階では試料の密度が低いためゼロ抵抗は得られていないが、磁化率の測定から、超伝導体に特有な、試料内から磁場を排除しようとする Meissner 効果 (1.2.2 参照) が確認されている。また、銅酸化物系超伝導体では、超伝導電子の輸送を担う CuO_2 層間の距離を離すことで T_c が向上する傾向が見られるが、Na-Co-O 系酸化物においても、結晶構造中の Na 層に水和させる H_2O の量を増やし、 CoO_2 層間の距離を長くするほど良好な超伝導特性が得られるという類似の特徴が得られている。以上のことから、Na-Co-O 系酸化物の超伝導発現は高温超伝導体の発現機構解明の点から大きな注目を集めている。

これまで述べてきた各種超伝導体はそれぞれ一長一短であるが、超伝導体の応用研究に関しては銅酸化物系高温超伝導体が次世代の最有力材料として最も盛んに研究が行われている。しかし、研究が進むにつれ、結晶粒界で超伝導状態が弱結合となり高い臨界電流密度 (J_c) が得られないという問題点が明

らかになった。これを克服し、高 J_c 化するために、銅酸化物高温超伝導体の結晶軸方位を揃える配向方位制御のための作製プロセスの研究が盛んに行われている。二次元層状成長が顕著な Bi-Sr-Ca-Cu-O 系は圧延法などによって比較的容易に結晶軸方位を揃えることが可能であるが、Y-Ba-Cu-O 系では圧延法を用いることはできず、作製プロセス研究において Bi-Sr-Ca-Cu-O 系に遅れを取っている。しかしながら、Y-Ba-Cu-O 系は高温、高磁場中での J_c 特性が優れるという高いポテンシャルを有しているため、エピタキシャル成長を用いた配向制御に関する試みがなされており、今後の研究が期待される。

1.2 超伝導現象

Onnes による超伝導の発見以降、超伝導に関する様々な研究がなされている。その後、超伝導材料の探索とともに、超伝導現象そのものについての研究も盛んに行われ、超伝導体に特有ないくつかの電気的、磁氣的性質が示された。本節では、それらの性質について説明する。

1.2.1 完全導電性

超伝導転移温度 (T_c) 以下の超伝導体は直流電気抵抗がゼロである。この電気抵抗の消滅は、図 1.2(a) に示した概略図の通り、超伝導体で作られたリングに電流を流し、その電流によって作られる磁場を核磁気共鳴によって測定し、磁場の減衰時間を見積もることで示される。実際の測定によると、減衰時間は少なく見積もっても 10^5 年程度であることが確認されている。つまり、ほぼ永久に減衰することなく電流が流れ続けると言える。

BCS 理論によると、 T_c 以下では電気伝導に寄与する二個の電子間に格子振動 (フォノン) を媒介とした弱い引力が働き、二個の電子が束縛された対を作る。この電子対の形成を図 1.2(b) に模式的に示した。一個の電子が結晶格子の一部を歪ませる事で、その部分に格子振動ポテンシャルのくぼみが生じ、そのくぼみに二個目の電子が引き寄せられ、あたかも二個の電子間に引力が働いている状態となる。この電子の対は Cooper 対と呼ばれ、もはや Fermi 統計には従わず、Bose 統計に従う振る舞いをする。そのため、Fermi 準位近傍の伝導電子が伝導帯の最低準位に凝縮 (Bose-Einstein 凝縮、図 1.2(c) 参照) し、エネルギー損失無く運動することが可能となりゼロ抵抗を示す。この超伝導体の特徴的な性質は、大電流送電や高磁場発生マグネットなどの有力な応用にとって非常に重要である。

しかしながら、いかに電気抵抗がゼロであっても、無限大の電流を流せるわけではない。超伝導体に流すことのできる最大の電流値は臨界電流密度 (J_c) と呼ばれ、 J_c を越えると超伝導状態が破壊され、常伝導状態に転移する。 J_c の値は、温度、外部磁場、試料の結晶性や 1.3.3 項で説明する磁束ピンニング機構に大きく左右される。従って、超伝導体が大電流送電や高磁場発生マグネットなどに応用する際には試料の作製が大きな鍵を握ることになる。

1.2.2 Meissner 効果

完全導電性に続いて重要な超伝導体の性質は、Meissner 効果である [12]。Meissner 効果は完全反磁性とも呼ばれ、超伝導状態にある試料の中から磁場を排除しようとする性質を指す。一見、この性質

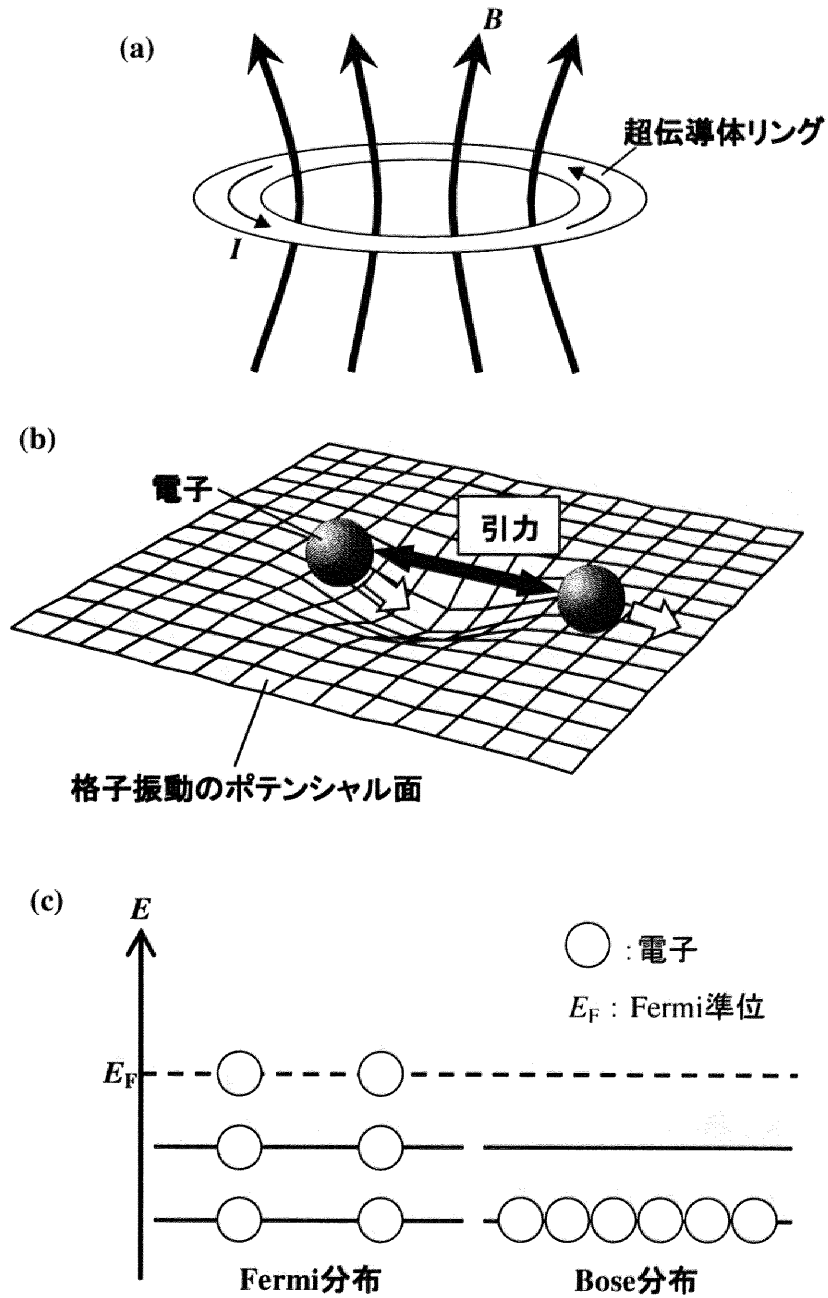


図 1.2: 超伝導体の完全導電性の確認実験及び超伝導の発現機構。(a) 超伝導電流の減衰を確認する実験の模式図。(b) 格子振動を媒介として二電子間に働く引力の概念図。(c) Fermi 統計、Bose 統計に従う電子のエネルギー分布。

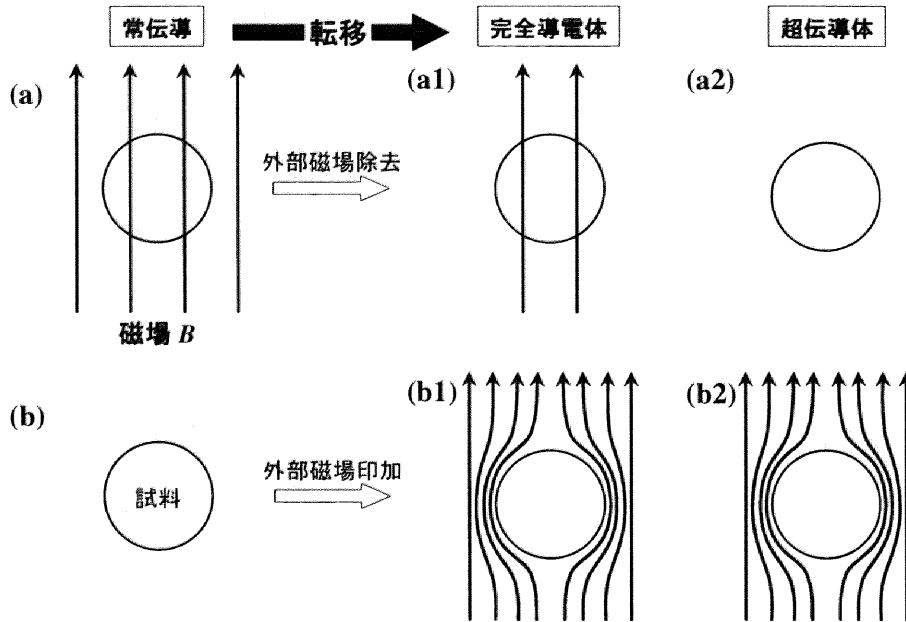


図 1.3: 転移前後での完全導電体と超伝導体の磁氣的性質の比較。(a) 外部磁場の除去に対する内部磁場の状態。(a1) 完全導電体は内部磁場を保存し、(a2) 超伝導体は内部の磁場を排除する。(b) 外部磁場印加に対する内部磁場の状態。(b1) 完全導電体も (b2) 超伝導体も内部への磁場の侵入を許さない。

は完全導電性から導き出されるように思われるが、実際には超伝導体と完全導電体の磁氣的性質は異なる。超伝導体は前述の通り Meissner 効果を示すが、一方、完全導電体は試料内部の磁場を常に保存しようとする。以下に完全導電体内部での磁場の保存について簡単に証明する。

ファラデーの誘導法則とオームの法則は、

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J}, \quad (1.2)$$

と書ける。ここで、 \mathbf{E} は試料内の電場、 \mathbf{B} は試料内の磁束密度、そして ρ は試料の抵抗率を示す。この二式から \mathbf{E} を消去すると、

$$\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = -\rho \text{rot } \mathbf{J}, \quad (1.3)$$

を得る。完全導電体の場合、 $\rho = 0$ であるので、(1.3) 式の右辺はゼロとなる。すなわち、完全導電体内部の磁場は常に保存されることを意味する。具体的には、試料内部に磁場が侵入した状態 (図 1.3(a)) で完全導電体に転移させ、外部磁場を除去すると、内部の磁場が保存される (図 1.3(a1))。また、試料内部に磁場がない状態 (図 1.3(b)) で完全導電体に転移させ外部磁場を印加すると、印加された磁場は試料内部に入り込めない (図 1.3(b1))。一方、超伝導体はどんな状況でも内部への磁場の侵入を許さない (図 1.3(a2, b2))。超伝導体の Meissner 効果は、磁場、あるいは電磁波の遮蔽等への応用が考えられる。

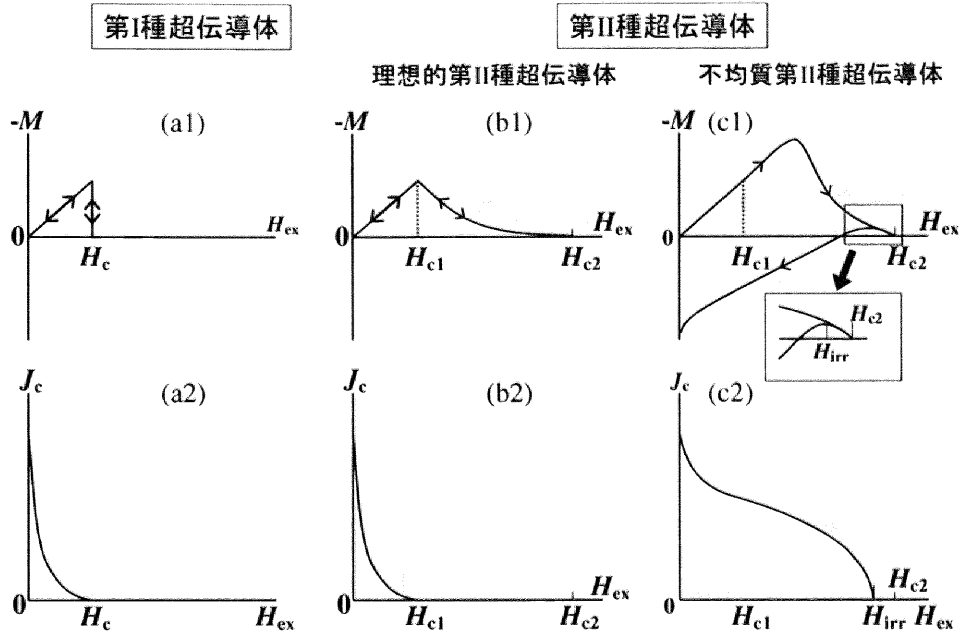


図 1.4: 超伝導体の種類と磁化 M 、臨界電流密度 J_c の外部磁場 H_{ex} に対する変化。

1.2.3 磁束の量子化 (第 I、II 種超伝導体)

超伝導体は、その磁氣的性質から大きく分けて第 I 種超伝導体と第 II 種超伝導体に分類される。これらの超伝導体が外部磁場 H_{ex} に対して示す磁化 M と J_c の応答を図 1.4 に示す。

純金属に見られる第 I 種超伝導体は、臨界磁場 H_c まで Meissner 状態が続くが、それ以上の磁場が印加されると超伝導状態が破壊される (図 1.4(a1))。また、 J_c も H_c を越えた磁場領域ではゼロになってしまう (図 1.4(a1))。参考までに、いくつかの金属の H_c を表 1.1 に示した。この表から分かる通り、第 I 種超伝導体は H_c が低いため、磁場中での応用には適さないと言える。

それに対し、銅酸化物を含む合金・化合物超伝導体が属する第 II 種超伝導体は、下部臨界磁場 (H_{c1}) までは第 I 種超伝導体と同様に Meissner 状態を保つが、 H_{c1} を越えると、部分的に超伝導状態が破壊され、量子化された磁束線の侵入を許す。この量子化された磁束線は磁束量子と呼ばれ、 $\phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G}\cdot\text{cm}^2$ の大きさを持っている。この状態は上部臨界磁場 (H_{c2}) まで続き、 H_{c2} 以上の磁場で常伝導状態に転移する。この H_{c1} から H_{c2} の範囲にある時の超伝導体の状態は混合状態と呼ばれ、試料中に超伝導相と常伝導相が混在している状態にある。第 II 種超伝導体の M と J_c は、その試料中の結晶欠陥や不純物相などの弱超伝導相、あるいは常伝導相の有無で、混合状態において異なる振る舞いをする。試料中

表 1.1: 第 I 種超伝導体の超伝導転移温度 T_c と 0 K における臨界磁場 H_c [13]。

物質	Al	Ti	Zn	Nb	In	Hg	Pb	La
T_c [K]	1.18	0.39	0.85	9.29	3.4	4.15	7.2	5.9
H_c [Oe]	99	56	52	1950	293	412	803	1600

1.2. 超伝導現象

表 1.2: 第 II 種超伝導体の T_c と $T = 0 \text{ K}$ における物性値 [13]。 ξ および λ はそれぞれコヒーレンス長、磁場侵入長を表しており、結晶構造に対する異方性がある値に対しては、添え字で結晶軸方位を示した。同様に、磁氣的異方性がある物質は、() 内に磁場の印加方向を記している。また、 μ_0 は真空透磁率である。

材料	T_c [K]	$\mu_0 H_{c1}$ [T]	$\mu_0 H_{c2}$ [T]	ξ [nm]	λ [nm]
$\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x$ ($x \sim 0.6$)	10.4	0.015	12	5.2	210
Nb_3Sn	18	0.01	29	~ 3	170
Nb	9.25	0.06	0.4	39	31.5
$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ($x = 0.75$)	38	0.007 ($//ab$) 0.03 ($//c$)	125 ($//ab$) 24 ($//c$)	3.2 (ξ_{ab}) 0.27 (ξ_c)	250 (多結晶試料)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y \sim 7$)	92	0.025 ($//ab$) 0.085 ($//c$)	674 ($//ab$) 122 ($//c$)	1.15 (ξ_{ab}) 0.15 (ξ_c)	141.5 (λ_{ab}) > 700 (λ_c)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	85	0.085 ($//c$)	533 ($//ab$) 22 ($//c$)	3.8 (ξ_{ab}) 0.16 (ξ_c)	300 (λ_{ab}) 10^5 (λ_c)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	106		1400 ($//ab$) 42 ($//c$)	2.8 (ξ_{ab}) 0.08 (ξ_c)	221 (λ_{ab})

に結晶欠陥などの不均質な部分が存在しない理想的第 II 種超伝導体の場合、図 1.4(b1)、(b2) に示した通り、 H_{c1} から H_{c2} まで M は緩やかに減少するが、超伝導体中での磁束線の運動に起因して電場が発生するため、 J_c は H_{c1} 以上でゼロとなる。一方、不均質第 II 種超伝導体は、結晶欠陥や不純物相などの弱超伝導、あるいは常伝導部分で磁束量子がピン止めされ (1.3.3 参照)、運動が抑制される。そのため、図 1.4(c1)、(c2) で示した通り、 M はある磁場まで上昇し、その頂点から H_{c2} に向かって減少する。また、 J_c も不可逆磁場 (H_{ir}) で磁束量子が運動を始めるまで $J_c \neq 0$ を示し、 H_{c2} で常伝導状態に転移する。この様に、第 II 種超伝導体は磁束を量子化して取り込むことによって、第 I 種超伝導体よりもはるかに高い磁場領域まで超伝導状態を保つことができる。つまり、高磁場での応用に関しては第 II 種超伝導体の方が適していると言える。表 1.2 に代表的な第 II 種超伝導体の諸物性値を示す。現在、超伝導線材として高磁場発生マグネットに使用されている $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x$ 、超伝導量子干渉素子 (Superconducting QUantum Interference Device: SQUID) などの電子デバイスに応用されている Nb など第 II 種超伝導体に含まれる。この表において特に目を引くのが、 T_c が液体窒素温度を越える銅酸化物超伝導体の臨界磁場である。前述の $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x$ や Nb とは比較にならない程の高い臨界磁場を持つことが分かる。そのため、銅酸化物超伝導体は高磁場での応用に関して非常に大きなポテンシャルを持つと期待されており、次世代の超伝導応用材料として大きな注目を集めている。

1.2.4 Josephson 効果

Josephson 効果とは、1962 年に B. D. Josephson によって提案された、Cooper 対のトンネル効果を指している [14]。Josephson 効果は、超伝導体のある断面に作った細いくびれの部分や、二つの超伝導体が一点で接触している部分 (SS'S 接合)、二つの超伝導体が極薄い常伝導金属を挟んでいる接合 (SNS

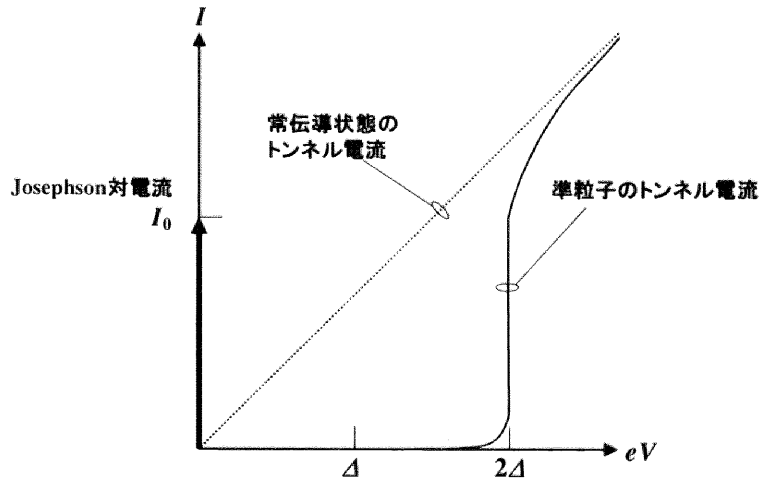


図 1.5: ゼロ電圧での Josephson 対電流と、準粒子のトンネル電流および両方の超伝導体が常伝導状態にあるときのトンネル電流の比較。

接合) 及び、SNS 接合における常伝導金属を絶縁体にした接合 (SIS 接合) において見られる。これらの接合は、Josephson 接合と呼ばれる。

この Josephson 接合を介して流れる Josephson 電流 (J) は、接合に面している二つの超伝導体の波動関数の位相を ϕ_1 、 ϕ_2 と置くと、

$$J = J_0 \sin(\phi_1 - \phi_2) \quad (1.4)$$

と書くことができる。ここで J_0 は接合を特徴づける定数で、Josephson の対電流密度と呼ばれる。(1.4) 式は、接合に電圧が印加されていなくても、二つの超伝導体に波動関数の位相差があればその位相差が無くなるまで電圧ゼロで電流が流れることを示している。SIS 接合において、 J_0 は、Cooper 対を破壊して準粒子*に分解するために必要なエネルギー $2\Delta(T)$ 、常伝導状態における接合部での抵抗 R_n 、測定温度 T 、素電荷 e および Boltzmann 定数 k_B を用いて、

$$J_0 = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR_n} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad (1.5)$$

と表される [15]。図 1.5 に Josephson 接合の I - V 特性を示す。この図では、常伝導体のトンネル電流と Josephson 接合での準粒子のトンネル電流を比較して示している。常伝導体のトンネル電流は印加電圧に比例して増加するが、Josephson 接合の場合、電圧 $2\Delta/e$ までは Josephson 接合を介した電流は流れないが、 $2\Delta/e$ を越えるとトンネル電流が生じ、Josephson の対電流 I_0 を越えた辺りから常伝導体のトンネル電流に漸近する。このような Josephson 効果の性質は、電子デバイス分野において、超高速スイッチング回路への応用などが期待されている。

*Cooper 対の引力として働いていたフォノン分のエネルギーを持った電子

1.3 REBa₂Cu₃O_y 銅酸化物高温超伝導体の物性

現在、超伝導線材や超伝導デバイスなどの超伝導応用に用いられている材料は、超伝導転移温度 (T_c) が BCS 理論の壁である 30 ~ 40 K 以下の合金・化合物系超伝導体である。銅酸化物高温超伝導体は、超伝導転移温度 (T_c) が液体窒素温度を越え、なおかつ臨界磁場 (H_c) が非常に大きいことから、様々な分野への応用が期待されている。本節では、銅酸化物高温超伝導体の中でも特に、磁場中での超伝導特性の劣化が少なく、次世代の超伝導応用材料として期待されている YBa₂Cu₃O_y を含む REBa₂Cu₃O_y (RE123[†]) 高温超伝導体における各種の物性について説明する。

1.3.1 REBa₂Cu₃O_y の結晶構造

REBa₂Cu₃O_y (RE123) を初めとした銅酸化物高温超伝導体の結晶構造は、CaTiO₃ 鈹 (ペロブスカイト鈹) の結晶構造を基本とした構造を持っている。ペロブスカイト構造を持つ物質の化学式は一般に ABX₃ と表され、その時、A、B は陽イオンそして X 原子は陰イオンである。構造としては、立方体の頂点に A 原子が、体心に B 原子が位置し、面心に X 原子が配置された構造を持つ。銅酸化物高温超伝導体は、このペロブスカイト構造が複数個組み合わさった構造をしている。

図 1.6 に RE123 超伝導体の結晶構造を示す。ABX₃ の基本構造で考えると、二つの BaCuO₃ ペロブスカイトに挟まれて、(RE_{0.5}Ba_{0.5})CuO₃ ペロブスカイトが *c* 軸方向に積み重なった積層構造をとっている。しかし、それぞれのペロブスカイトの酸素は部分的に欠損しているため、酸素欠損型層状ペロブスカイト構造と呼ばれる。特徴的な構造として、RE を挟む様に存在する CuO₂ 面と、Ba と Ba の間に存在する CuO 鎖がある。Cooper 対は主に CuO₂ 面を伝導し、CuO 鎖に酸素が出入りすることで、CuO₂ 面のキャリア量が増減する。つまり、CuO 鎖の酸素量によって T_c は変化することを意味する。RE123 超伝導体の場合、 $y \sim 7$ で最適ドープ状態となり、最も高い T_c を示す。また、結晶軸方位は図 1.6 右下の矢印で示した通りで、それぞれの方向の格子定数は *a* 軸長、*b* 軸長そして *c* 軸長と呼ばれる。結晶学的には *a* 軸方向が [100]、*b* 軸方向が [010] そして *c* 軸方向が [001] に対応する。

また、RE123 超伝導体は、REBa₂Cu₃O_y ($6 \leq y \leq 7$) の化学式で表される、図 1.6(a) の様な結晶構造と、RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_y ($x \geq 0, 6 \leq y \leq 8$) の化学式で表される、図 1.6(b) の様な結晶構造をとる。この二種類の結晶構造は、Ba²⁺ サイトに RE³⁺ イオンが置換することで置換型固溶体を形成する RE/Ba 置換が起こるか否かで決まる。RE³⁺ のイオン半径が Gd³⁺ のイオン半径 (1.05 Å) より小さい場合、結晶構造は図 1.6(a) をとるが、Gd³⁺ のイオン半径以上であれば、RE³⁺ イオン半径が Ba²⁺ のイオン半径 1.43 Å に近い場合、RE/Ba 置換が起こり [17]、図 1.6(b) の構造をとる。三価の RE³⁺ イオンが二価の Ba²⁺ イオンサイトに置換すると、結晶構造の電気的中性を保つために図 1.6(a) の Cu と O* で示した CuO 鎖の間に余分に酸素が入り込むことで、図 1.6(b) の構造となり、酸素量も $y \sim 8$ となる。

表 1.3 に示す通り、結晶構造を特徴づける値の一つである格子定数は、RE³⁺ サイトに入る RE³⁺ のイオン半径に依存しており、大きなイオン半径の RE³⁺ が入ると *a, b, c* 軸全ての方向の格子定数が増加する。また、図 1.7 に示した通り、格子定数は RE/Ba 置換量 x と酸素含有量 y によっても変化する。図 1.7(a) から、置換量 x が増加するにつれて、*c* 軸長は短くなり、*a, b* 軸長は $x = 0.25$ 付近で同じ値になり、斜方晶から正方晶に構造相転移していることが分かる。それと同時に超伝導転移温度 T_c も x

[†]RE = Rare Earth: 希土類元素。Y 及びランタノイドを指す。

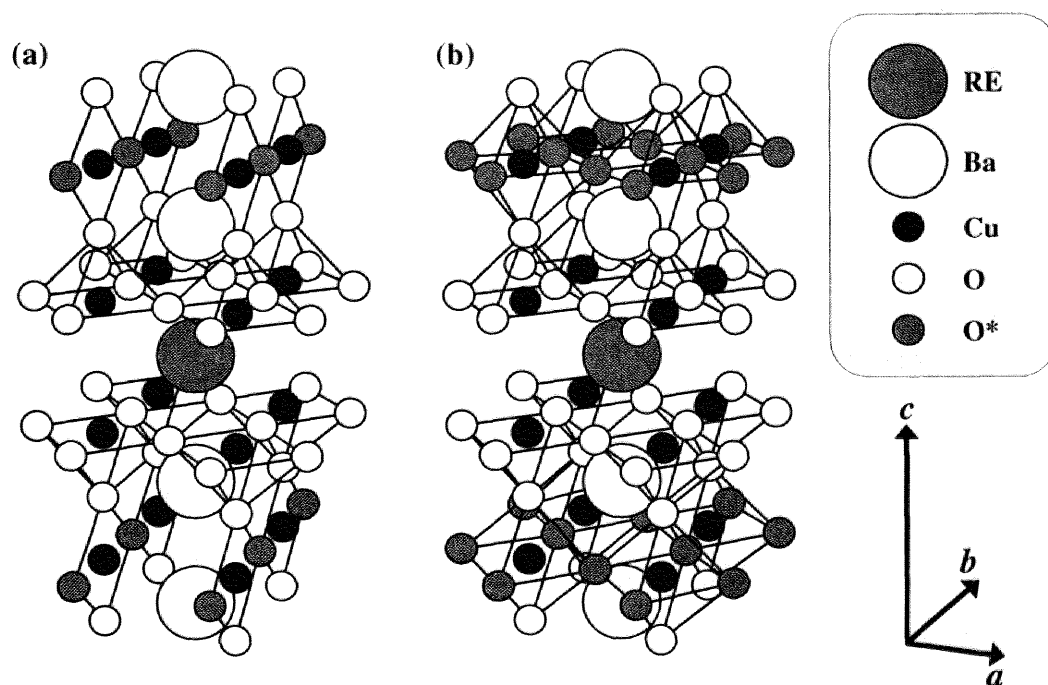


図 1.6: RE 系銅酸化物高温超伝導体の結晶構造。(a) 固溶体を形成しない $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($6 \leq y \leq 7$)、(b) 固溶体を形成する $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x \geq 0, 6 \leq y \leq 8$)。O* で表された酸素は出入りする。

表 1.3: $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体の各物性値における RE 依存性 [16-18]

RE	Ionic radius	T_c [K] (sintered)	peritectic temp. [°C]	maximum amount of substitution : x	lattice const. [Å]		
					a	b	c
La	1.16	97.0	1073	0.70	3.8562	3.9057	11.783
Nd	1.11	95.3	1086	0.52	3.8546	3.9142	11.736
Sm	1.08	93.5	1060	0.39	3.8552	3.8992	11.721
Eu	1.07	94.9	1050	0.38	3.8448	3.9007	11.704
Gd	1.05	93.8	1045	0.18	3.8397	3.8987	11.703
Dy	1.03	92.7	1005		3.8284	3.8880	11.668
Ho	1.02	92.9	990		3.8221	3.8879	11.670
Er	1.01	92.4	970		3.8153	3.8847	11.659
Tm	1.00	92.5			3.8101	3.8821	11.656
Yb	0.99	90.0	900		3.7989	3.8727	11.650
Lu		89.5					
Y	1.02	93.4	1005		3.8237	3.8874	11.657

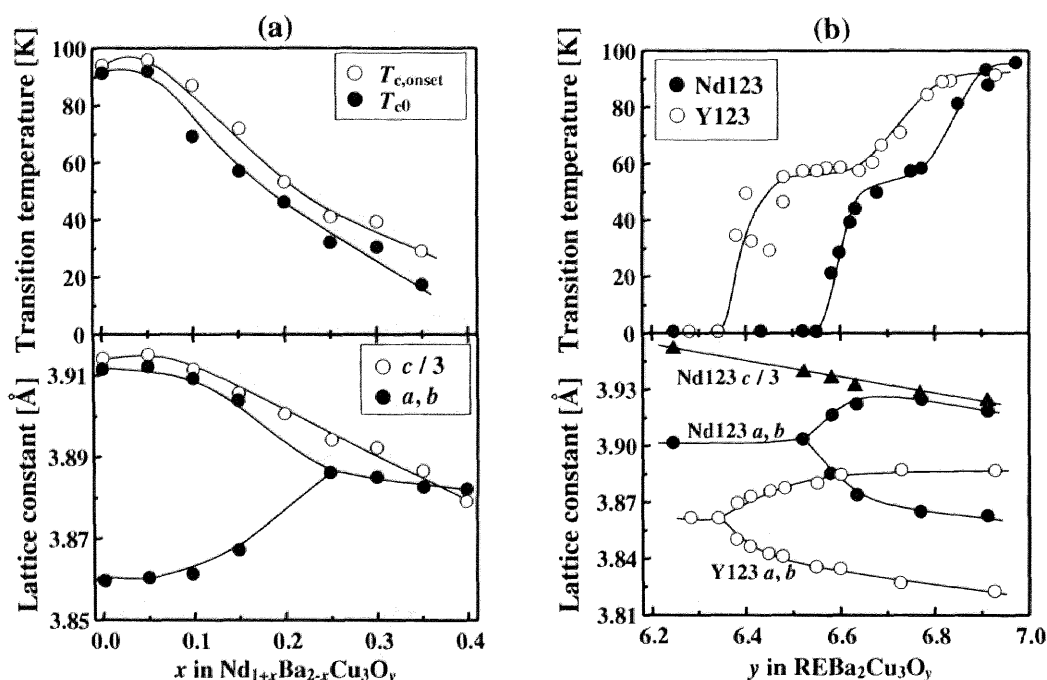


図 1.7: Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y 及び YBa₂Cu₃O_y の格子定数と超伝導転移温度 T_c 。(a) Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y の置換量 x に対する T_c (上) 及び格子定数(下) [19]。(b) NdBa₂Cu₃O_y 及び YBa₂Cu₃O_y の酸素量 y に対する T_c (上) 及び格子定数(下) [20]。

に伴って低下して行くことが分かる。ここでは Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y を典例として示したが、他の固溶体を形成する系も同様の傾向を示す。図 1.7(b) には酸素量 y の関数として格子定数と T_c を示している。この図から、NdBa₂Cu₃O_y にしろ YBa₂Cu₃O_y にしろ、 y が減少するに従って T_c が低下することが分かる。また、 c 軸長は y の増加に伴って増加しており、 a, b 軸長はある点で同じ値を取り、斜方晶から正方晶に転移することが分かる。 y に対する T_c と格子定数の変化は、他の系に対しても同様な傾向を示す。

1.3.2 REBa₂Cu₃O_y の超伝導特性

REBa₂Cu₃O_y (RE123) 超伝導体の超伝導特性は、RE³⁺ のイオン半径に依存して変化する。図 1.8 に RE³⁺ イオン半径の関数として、超伝導転移温度 T_c と c 軸長をプロットした。なお、RE³⁺ イオン半径が Gd³⁺ よりも大きい RE123 については、RE/Ba 置換がない場合の値を示している。この図から、RE³⁺ イオン半径が大きくなるに従って、 T_c も c 軸長も単調に増加していることが分かる。また、RE123 の中では La123 が最も高い T_c を示す事も確認される。しかし、La123 の場合、RE123 の中で最も La³⁺ イオン半径が Ba²⁺ イオン半径に近いので、RE/Ba 置換が起こり易く、高い超伝導特性を示す La123 試料を得ることは困難とされている。

図 1.8 における、RE³⁺ イオン半径の増加に伴う T_c の増加は、RE123 を含む銅酸化物超伝導体の T_c が CuO₂ 面間の距離が大きいほど高いという傾向と一致する [21]。つまり、RE123 の場合、CuO₂ 面間

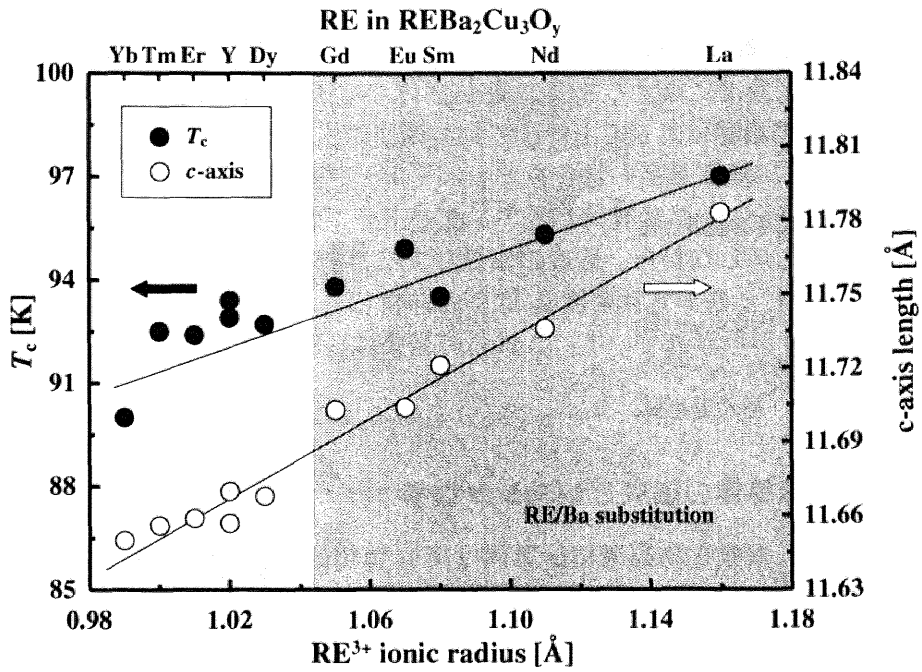


図 1.8: RE^{3+} イオン半径に対する $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体の超伝導転移温度 T_c 及び c 軸長。RE/Ba 置換が起こる物質は灰色の領域で示しており、プロットは RE/Ba 置換がない場合の値である [16, 18]。

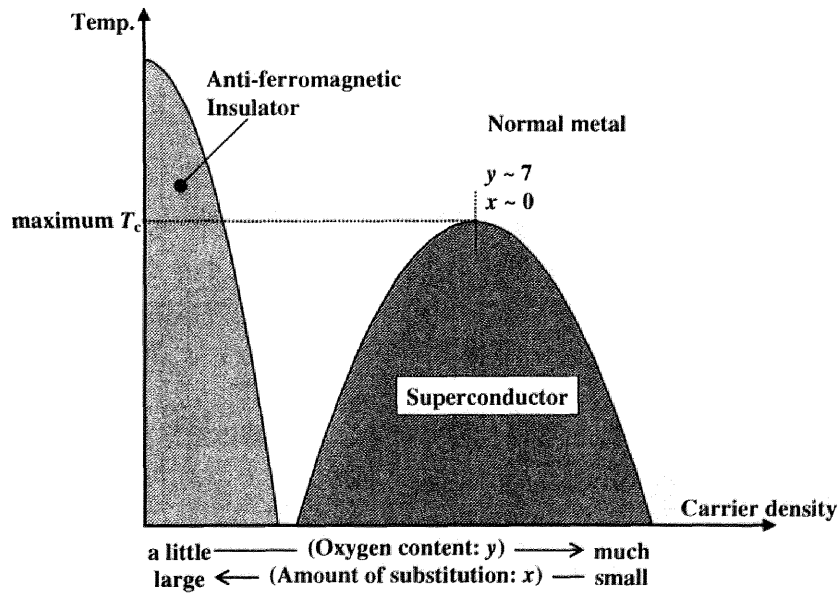


図 1.9: $REBa_2Cu_3O_y$ 超伝導体におけるキャリア濃度と電子状態相図 [21]。酸素量 y と置換量 x によって T_c が左右される。また、キャリア濃度が少ない状態では、反強磁性絶縁体となる。

に入る RE³⁺ のイオン半径が大きくなるにつれて CuO₂ 面間距離が広がり、 T_c が向上したと考えられる。さらに、RE123 を初めとした銅酸化物超伝導体の場合、図 1.7 で示した通り、CuO 鎖に入る酸素量 y そして Ba²⁺ サイトに入る RE³⁺ の置換量 x によっても T_c は増減し、そのキャリア濃度に依存して T_c が変化する。キャリア濃度に対する RE123 超伝導体の電子状態相図を図 1.9 に示した。この図から、RE123 の T_c はキャリア濃度に対して上に凸の釣り鐘型の依存性を示すことが分かる。この最適なキャリア濃度よりもキャリア濃度が高い場合をオーバードープ状態、そして低い場合はアンダードープ状態と呼ばれる。オーバードープ状態にしるアンダードープ状態にしる、最適なキャリア濃度から外れると T_c は低下する。しかしながら、最近の報告によると、RE123 試料を敢えてオーバードープ状態にすることで、粒界における臨界電流密度 J_c 低下の抑制 [22] や磁氣的電氣的異方性の低下による磁場中特性向上の可能性 [23] が示されている。これらの結果は、RE123 を高磁場中で応用するために非常に重要であると考えられる。

1.3.3 銅酸化物高温超伝導体の磁束ピンニング機構

1.2.3 項で述べたとおり、銅酸化物高温超伝導体は第 II 種超伝導体に分類される。第 II 種超伝導体は、下部臨界磁場 H_{c1} までは Meissner 効果を示し磁場を完全に排除するが、 H_{c1} から上部臨界磁場 H_{c2} までは部分的に超伝導状態が壊れ、磁場の侵入を許す。この状態は超伝導状態と常伝導状態の混合という意味で混合状態と呼ばれる。図 1.10(a) に混合状態にある第 II 種超伝導体の模式図を示す。混合状態にある時、磁場は量子化された磁束量子として、超伝導体内部に侵入する。この磁束量子の周りには渦糸 (vortex) と呼ばれる超伝導電流の渦がコヒーレンス長 (ξ) の半径を持って誘起され (図 1.10(b))、その渦を中心に磁場侵入長 (λ) に渡って磁場が侵入している (図 1.10(c))。この時、磁束量子が存在する半径 ξ の部分は常伝導状態へと転移している。代表的な第 II 種超伝導体の ξ, λ の値は表 1.2 に示した。

この混合状態にある時、超伝導体に電流 \mathbf{J} を流すと、磁束量子には (1.6) 式で表される Lorentz 力が働き、それに伴って (1.7) 式で表される電場が発生し、抵抗を生じる。

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (1.6)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v} \quad (1.7)$$

ここで、 \mathbf{v} は磁束量子の運動速度である。この電場は、 \mathbf{J} がどんなに小さくても発生し、 \mathbf{B} が大きいほど大きくなる。この電場の発生は、磁場中において超伝導体の完全導電性を用いる応用にとっては大きな問題点である。そのため、超伝導体中の磁束量子を運動させないようにピン止めする事が必要である。

今、超伝導体中に常伝導部分が存在する場合を考える。超伝導体と常伝導体の単位体積あたりの Helmholtz 自由エネルギーをそれぞれ A_{super} と A_{normal} と置くと、そのエネルギー差は超伝導体の熱力学的臨界磁場 H_c を用いて、

$$A_{\text{normal}} - A_{\text{super}} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (1.8)$$

で表される。ここで、 μ_0 は真空透磁率である。右辺のエネルギーは凝集エネルギーと呼ばれる。この式は超伝導状態を破壊して常伝導状態に転移する事によるエネルギー不利を示す。図 1.11(a) に示した通り、磁束量子が超伝導体中に侵入する時には、超伝導状態を一部破壊し、常伝導状態に転移させなけ

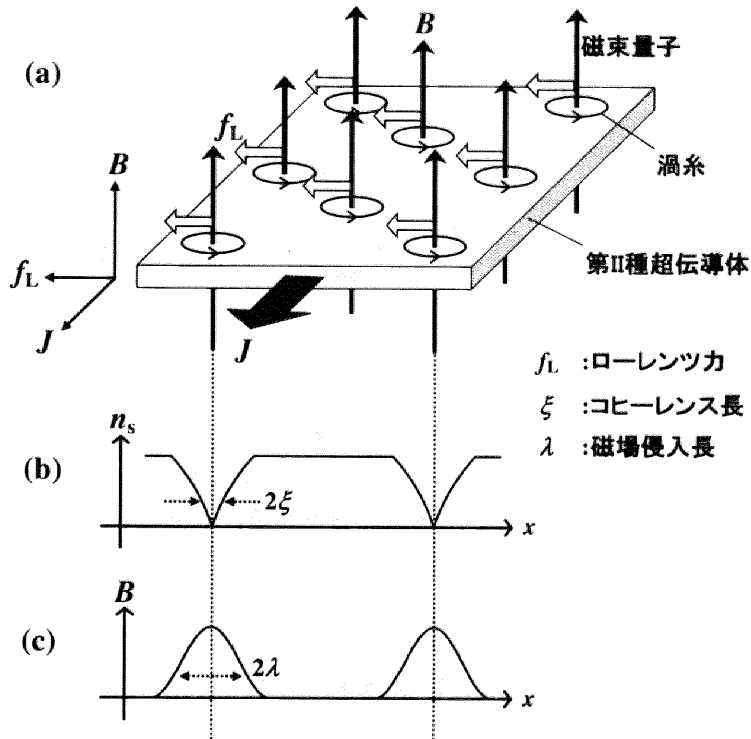


図 1.10: 混合状態における第 II 種超伝導体。(a) 磁束線格子の模式図、(b) Cooper 対密度 n_s の位置による変化、(c) 磁束密度 B の位置による変化。

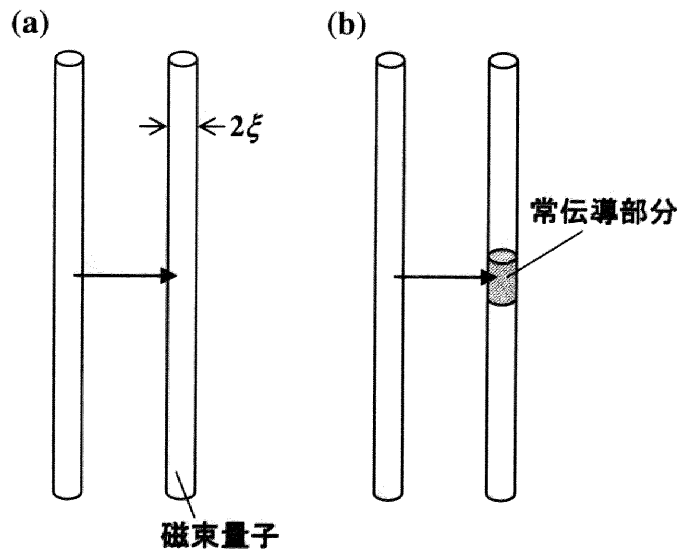


図 1.11: 常伝導部分による磁束量子のピン止め機構。(a) 均質な超伝導体内部では磁束線が動いてもエネルギー変化がないため、磁束量子は自由に運動する。(b) 磁束量子が常伝導部分に位置することで、常伝導部分の体積に相当する凝集エネルギー分だけ超伝導全体の自由エネルギーが低くなり、磁束量子はその部分でピン止めされる。

ればならない。しかし、図 1.11(b) の様に、超伝導体中に常伝導部分が存在すると、その部分に磁束量子が位置する事によって常伝導部分の体積に相当する凝集エネルギー分だけ磁束量子のエネルギーが低くなり、新たに超伝導状態を破壊して運動するよりもエネルギー的に得となる。従って、磁束量子は常伝導部分にピン止めされる。この様な磁束量子をピン止めする部分をピンニングセンター (Pinning Center: PC) と呼び、Lorentz 力に逆らってピンニングする力はピンニング力 F_p と呼ばれている。(1.6) 式の f_L を F_p で置き換え、 J を超伝導体に流すことができる最大の電流値 J_c に置き換えることで、 F_p と J_c の関係式が導き出せる (臨界状態モデル)。これより、 J_c を大きくするためには F_p を大きくすることが有効であることが分かる。

ここで、PC 一個当たりの要素ピンニング力を f_p と置き、PC の単位体積当たりの個数を n とすると、 F_p は次式で表される。

$$F_p = f_p \times n \quad (1.9)$$

この式から、 f_p 、あるいは n が大きいほど F_p が大きくなることが分かる。つまり、超伝導体の J_c を向上させるためには、 f_p あるいは n を増加させることが必要となる。しかし、過剰な n は超伝導体試料の結晶性を低下させる恐れもあるため、実際は n の量と超伝導体の質の低下とのトレードオフによって F_p の最大値は束縛される。

PC なる磁束量子のピンニング力を定量的に見積もるために、マッチングフィールド B_ϕ が用いられる。 B_ϕ は、PC 一個当たり到一个の磁束量子がピン止めされているときの磁束密度で定義される。いま、磁束量子が間隔 a_0 の二次元三角格子を組んでいる場合、 B_ϕ は、磁束量子一個当たりの磁場の大きさ ϕ_0 を用いて $B_\phi = 2\sqrt{3}\phi_0/3a_0^2$ と表される。PC が体積密度 n で存在した場合、PC の間隔はおおよそ $n^{-1/3}$ であるので、 a_0 に代入することで、

$$B_\phi = \frac{2\sqrt{3}}{3}\phi_0 \cdot n^{2/3} \quad (1.10)$$

を得る。この式から、 n が大きいほど B_ϕ が大きくなることが分かる。V. V. Moshchalkov らは、金属系超伝導薄膜に間隔を変えて穴を穿ち、 B_ϕ を制御した試料の磁化及び J_c の測定を行った結果、 B_ϕ の整数倍に当たる磁場において磁化と J_c に飛びが観察され、なおかつ穴の穿たれていない試料と比較して高い J_c を示すことを報告している [24]。つまりこの報告は、 B_ϕ が超伝導体の磁場中特性に直接関与している事を端的に指している。実際には、PC の形態が点状であるとは限らないため、(1.10) 式を適当に変形する必要がある。

図 1.12 に、代表的な銅酸化物超伝導体の磁場中における超伝導転移温度 T_c の変化を示す [25]。この図において、横軸はゼロ磁場での T_c で規格化された磁場中での T_c を示し、 \Rightarrow 記号は液体窒素温度 (77.3 K) を示している。この曲線は不可逆磁場曲線と呼ばれ、この曲線よりも高温側では、熱エネルギーが大きいため、磁束線が PC を外れて運動してしまうため、 $J_c = 0$ となる。一方、曲線より低温側では、磁束線はピン止めされており、 $J_c > 0$ となる。つまり、不可逆磁場曲線の傾きが大きいほど磁束線のピンニング力が強い事を意味する。ここで、重イオン照射 (図中 "irradiation") によって磁場中超伝導特性を向上させた材料を除いて、77.3 K での磁場の値を比較すると、Tl-1223 が最も高く、次いで Nd123、Y123 となっている。つまり、Tl-1223 が最も磁場に対する超伝導性の劣化が少ないと言えるが、非常に毒性の強い Tl を用いなければならないと言う欠点を有する。そのため、毒性も少なく、磁

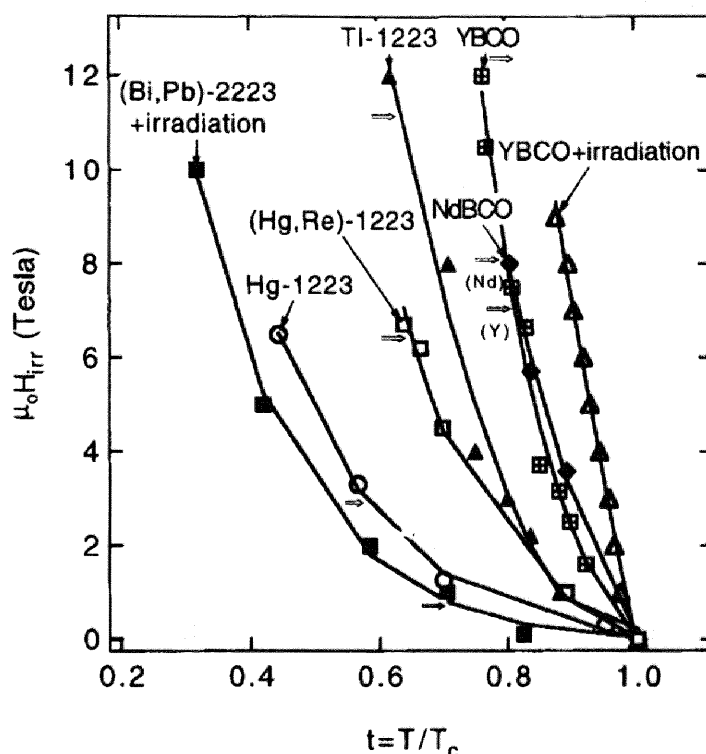


図 1.12: 代表的な銅酸化物超伝導体の磁場中における超伝導転移温度 T_c の変化 (不可逆磁場 H_{irr} 曲線) [25]。横軸は、ゼロ磁場での T_c で規格化された磁場中 T_c 。液体窒素温度 (77.3 K) はそれぞれの曲線に \Rightarrow で表されている。“irradiation” は重イオン照射により人工ピンニングセンターを導入したことを意味する。なお、(Bi, Pd)-2223 は (Bi, Pd) $_2$ Sr $_2$ Ca $_2$ Cu $_3$ O $_y$ として (Hg or Tl)-1223 は (Hg or Tl)Ba $_2$ Ca $_2$ Cu $_3$ O $_y$ である。

場による超伝導性の劣化が少ない Nd123 や Y123 等の RE123 が高磁場応用に向けて最も期待されている材料であると言える。

1.3.4 磁束ピンニングセンターの種類と特徴

前項で述べたとおり、第 II 種超伝導体である銅酸化物超伝導体の磁場中における臨界電流密度 J_c を向上させるためには、磁束量子をピン止めする有効なピンニングセンター (PC) を導入する事が必要不可欠である。

PC にはその幾何学的形態から、0 次元、一次元、二次元そして三次元 PC が考えられる。0 次元 PC は、空格子点などの点状格子欠陥によるピン止め点を指している。しかし、前項で述べた通り、混合状態中の磁束量子はその中心からコヒーレンス長 (ξ) 分だけの半径に渡って常伝導部分を持っているため、PC のサイズは小さくても ξ 程度の大きさがなければならない。YBa $_2$ Cu $_3$ O $_y$ (Y123) の場合、 ξ は 1.15 nm 程であるため、事実上、点状格子欠陥等の 0 次元 PC は有効な PC とはならないと考えられる。つまり、有効な PC は図 1.13 で示した通り、一次元、二次元そして三次元 PC であると考えられる。それぞれの次元の PC を構成し得る結晶欠陥等の要素は下記の通りである。

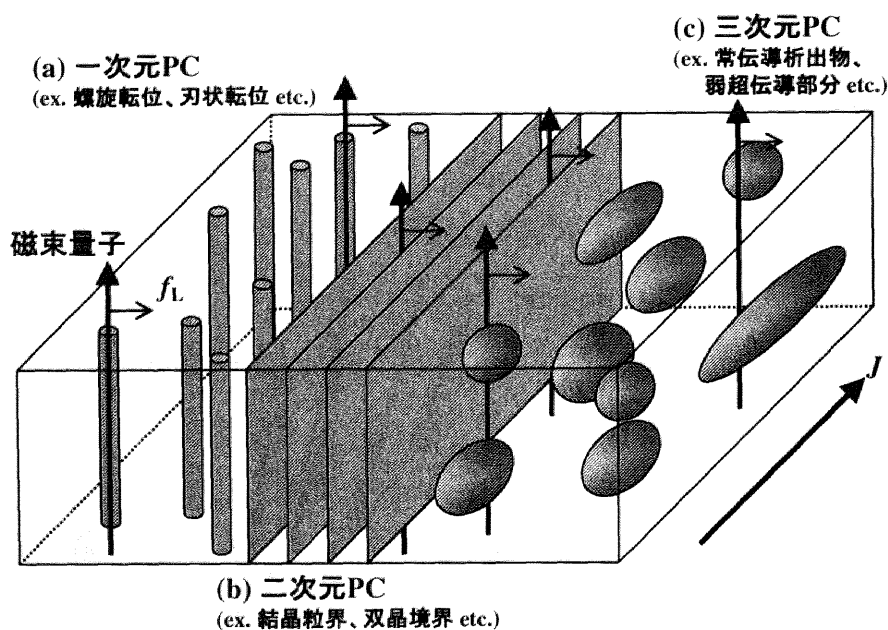


図 1.13: 超伝導体中におけるピンニングセンター (PC) の模式図。(a) 螺旋転位や刃状転位などによる一次元 PC、(b) 結晶粒界や双晶境界による二次元 PC そして (c) 常伝導析出物や弱超伝導部分などによる三次元 PC。

- 一次元ピンニングセンター: 螺旋転位、刃状転位や柱状欠陥等の線状結晶欠陥
- 二次元ピンニングセンター: 結晶粒界、双晶境界等の面状結晶欠陥
- 三次元ピンニングセンター: 常伝導析出物、弱超伝導部分等の超伝導体中異相

一次元 PC には、螺旋転位 (spiral dislocation) や刃状転位 (edge dislocation) などの結晶面の剪断によって生じる線状結晶欠陥や、中性子や重イオン照射によって人工的に設けられた柱状欠陥等が含まれる (図 1.13(a))。螺旋転位が PC として有効であるという報告は、YBa₂Cu₃O_y (Y123) 薄膜が作製された当初からされているが [26, 27]、密度が低いためにマッチングフィールド B_ϕ が小さく、かつその密度は結晶成長核の生成密度に依存しているため、制御が困難であり、実用には向いていない。また、 J_c の磁場印加角度依存性から、螺旋転移よりも積層欠陥によって導入される刃状転位の方が PC として有効であるとの報告もある [28–30]。一方、中性子や重イオン照射による柱状欠陥は、 B_ϕ も大きく、密度の制御も容易であるが [31–33]、コスト高と試料の残留放射能のために実用化には向かない。近年、TI 系酸化物超伝導体薄膜において、基板上に予め Ag のナノドットを設け、その上に TI 系酸化物超伝導体薄膜を作製する事で、Ag ナノドット上に柱状欠陥ができ、 J_c が一桁向上するとの報告があった [34, 35]。また、サファイア (Al₂O₃) 基板上に蒸着した CeO₂ バッファ層を熱処理する事によって CeO₂ のナノドットが形成され、その上に蒸着した Y123 が高い J_c を示すとの報告もある [36]。これらの様なナノドットは制御が容易である事から、今後、人工的な一次元 PC 導入の主流を占める手法になる事が予想される。

二次元 PC は、結晶粒界 (grain boundary) や双晶境界 (twin boundary) などの面状結晶欠陥を指す (図 1.13(b))。二次元 PC が磁束量子と電流 J に対して図 1.13(b) の様に配置している場合、一次元 PC より

も遙かに多くの磁束量子をピン止めする事ができる可能性がある。A. Díaz らは、Y123 薄膜における J_c の磁場印加角度依存性から、結晶粒界がピン止め点として有効である事を示した [37]。また、Y123 が斜方晶に転移する際に形成される (110) 面を双晶面とした双晶境界がピン止め点として働くとの報告もある [38]。しかし、実際には双晶境界ではなく、双晶面が公差する部分が線状 PC として寄与しているとの意見もあり [39]、未だ結論は出ていない。この双晶境界もまた、人工的な制御が困難であるため、実用には向いていないと考えられる。人工的に二次元 PC を導入しようとする試みとしては、薄膜加工技術であるリソグラフを用いて試料に溝を掘る手法が研究されている [40, 41]。また、二次元 PC として有効であるかは検討されていないが、基板と超伝導薄膜の熱膨張率差によって導入されるナノクラックも人工二次元 PC としての可能性を秘めていると考えられる。これらのナノクラックは、Y123 薄膜と NdGaO₃ 基板や Y123 薄膜と YAlO₃ 基板の組み合わせの場合に、ある一方向にのみ入る事が報告されており [42, 43]、このナノクラック部分が Josephson 接合として働く事が明らかになっている [44]。Josephson 接合になっているという事は、その部分が超伝導弱結合状態にあることを意味し、磁場の印加に伴ってナノクラック全体が面状の二次元 PC に転移すると考えられる。フォトリソグラフやナノクラックを用いた二次元 PC の研究もまた、ナノドットと共に人工 PC の導入手法としての今後の進展が期待される。

三次元 PC には常伝導析出物や弱超伝導部分が考えられる。Y123 溶融バルク試料においては、Y₂BaCuO₅ (Y211) 相の粒子が常伝導析出物として PC となる。しかし、その平均粒径は約 0.5 μm と、コヒーレンス長に比べると遙かに大きく、ピンニング効率があまり高くない事が問題となっている。一般に、常伝導析出物と超伝導体の界面で最もピンニング力が強い事から、微細な析出物を多く分散させて、常伝導-超伝導界面を増加させる事で常伝導析出物によるピンニング効率を増加させる事ができる。そのため、Y123 溶融バルク試料においては、QMG (Quench and Melt Growth) 法 [45] や MPMG (Melt Powder Melt Growth) 法 [46] 法を用いて Y211 相を微細化する研究がなされてきた。また、出発原料に Pt や Ce などを添加して Y211 相をさらに微細化する試みもなされている [47-50]。この Y211 相による常伝導析出物の他に、RE/Ba 置換領域や局所的な酸素欠損による弱超伝導部分も三次元 PC となり得る。これらの弱超伝導部分は、母相の超伝導体と比較して臨界磁場 H_c が低いために、磁場の印加に伴って常伝導状態に転移し、三次元 PC となる。この様な PC は特に磁場誘起型 PC と呼ばれる。Nd123 や Sm123 溶融バルク試料においては、RE/Ba 置換による磁場誘起型 PC によって、 J_c の磁場依存性にピークが表れると言う、いわゆるピーク効果が観察されている [51]。薄膜形態の RE123 については、組成を意図的に RE-rich とし、RE/Ba 置換領域を膜中に導入しようとする試みもなされている [52-54]。また、RE123 薄膜中に析出した CuO も三次元 PC となる可能性も報告されている [55]。RE123 薄膜試料は、作製手法が溶融バルク試料とは異なるため、RE211 相を三次元 PC として導入する事は困難であると考えられる。従って、三次元 PC の導入手法としては、RE/Ba 置換や CuO 等の膜中異物の制御が有効であると考えられる。

これらの PC にはそれぞれ一長一短がある。一次元 PC は、磁束量子に働く Lorentz 力 f_L が一次元 PC の方向と垂直であれば有効な PC となるが、垂直からずれると PC としての作用が弱くなると考えられる。二次元 PC は、 f_L が二次元 PC の法線と平行であれば非常に多くの磁束量子をピン止めできるが、 f_L と法線が垂直になった場合、PC は存在しないことになる。三次元 PC はその表面と超伝導体の界面で磁束量子がピン止めされるため、 f_L がどの方向に向いても有効であるが、試料中異物の増加は試料自体の超伝導特性の低下につながるため、ピンニング力と超伝導特性の兼ね合いを取る必要が

ある。この様な各次元の PC の特徴を踏まえた上で、それぞれの応用に適した PC を取捨選択する事が今後の超伝導応用材料の研究・開発に対して必要であると考えられる。

1.4 REBa₂Cu₃O_y 超伝導体の薄膜化

現在の半導体産業を初めとしたエレクトロニクス分野において必要不可欠となっている薄膜化及び薄膜加工技術は、19 世紀以来からの古い技術である。また、近年では“ナノ”というキーワードの下に、エレクトロニクス分野に止まらず多岐に渡る分野でその重要性が認識されている。例えば、Si 結晶に薄膜加工技術を用いてナノ周期に穴を穿つ事で、特定波長の光を閉じこめる人工フォトリソニック結晶 [56]、二種類の熱電変換材料を数十 nm の厚さで周期的に積層し人工超格子を作製する事で、単体材料よりも高い熱電変換特性を示す材料の開発 [57, 58] や、GaN buffer 上に Si を薄く蒸着し、その上に GaN を成膜する事で、Si 層のナノサイズの穴からのみ GaN の成長が起こり、転位の少ない GaN 薄膜が作製できる [59] など、数多く報告されている。本節では、REBa₂Cu₃O_y (RE123) の代表的な応用例を示し、その応用に際して必要となる薄膜の結晶成長様式そして各種の薄膜化プロセスについて紹介する。

1.4.1 REBa₂Cu₃O_y 超伝導体の応用

RE123 は、液体窒素温度を上回る超伝導転移温度 T_c と高い不可逆磁場 H_{irr} を持つ事から、次世代の超伝導応用材料として期待されている。この RE123 を用いた応用には、図 1.14 に示した通り、大きく分けて超伝導線材と電子デバイスの二種類が考えられている。以下に、それぞれの応用について説明する。

超伝導線材 超伝導線材は、超伝導体の完全導電性を利用しているため、従来の金属導線の様に Joule 熱の発生による電力の損失が起こらない。そのため、大電流の無損失輸送や電力の貯蔵等が可能となる。また、断面積が小さくても大電流を流す事ができるため、既存の設備を用いて大量に電力を輸送する事が出来る。現在、金属・合金系超伝導体である NbTi や Nb₃Sn 等で作製したコイルを用いて強磁場発生マグネット等が実用化されている。酸化物超伝導体としては、Bi 系超伝導線材が市販されている。しかし、Bi 系超伝導体は、 $T_c = 110$ K と高いが、77.3 K においては強磁場下での超伝導特性の劣化が大きいため、高磁場発生用マグネットに応用した場合の動作温度は 30 K 程度になってしまう。これらの金属・合金系及び Bi 系超伝導体を用いた超伝導線材の場合、問題点として、超伝導線自身と冷媒として使用する液体ヘリウムのコスト高が挙げられる。RE123 は T_c が液体窒素温度以上であり、強磁場下においても従来の金属・合金系超伝導体よりも高い超伝導特性を示す事から、超伝導線材の大幅なコスト削減が可能になると考えられる。RE123 を用いて超伝導線材を作製する場合、超伝導特性の異方性を考慮する必要がある。臨界電流密度 J_c は、 c 軸方向よりも a, b 面内方向の方が大きいため [60]、基板表面に対して平行に RE123 の a, b 面を揃える必要がある。また、結晶軸がずれて接合している傾角粒界でも J_c の損失が起こり、全体としての J_c を下げてしまう事が報告されている [61, 62]。このため、高い J_c を持つ RE123 超伝導線材を作製するためには、長尺基板表面に対して垂直に RE123

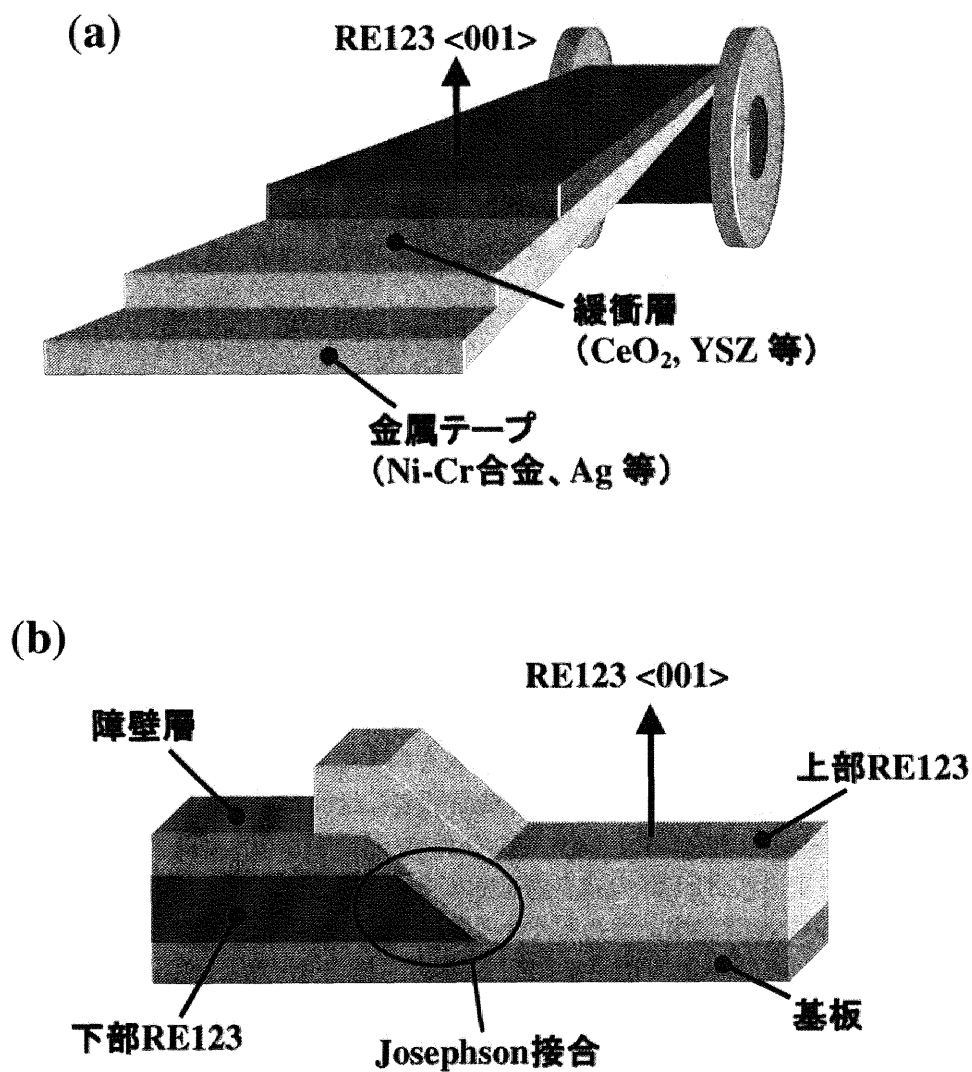


図 1.14: REBa₂Cu₃O_y (RE123) 超伝導体の応用例。(a) 超伝導線材の模式図。緩衝層は、金属テープと RE123 の格子定数緩和及び、RE123 への金属元素の拡散を防止する役割を持つ。(b) 超伝導デバイスの構造の一つであるランプエッジ型 Josephson 接合の模式図。

の c 軸を揃え、なおかつ基板表面に平行な面内においても結晶軸方位を揃える必要がある。

図 1.14(a) に RE123 超伝導線材の模式図を示す。下地となる金属テープ材料としては、Ni-Cr 合金、Ni や Ag 等が考えられている。金属テープと RE123 の間に設けられた緩衝層は、金属テープと RE123 の格子定数緩和や、金属元素の RE123 への拡散を防止する役割を持っており、Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (YSZ)、CeO₂ や Zr₂Gd₂O₇ 等が用いられる。これらの基材上に RE123 をエピタキシャル成長させることで、結晶軸方位の揃った RE123 が得られる。そのためには、基材材料自信の結晶軸方位を揃える必要がある。その方法としては、(1) 金属テープの結晶軸を揃える方法と、(2) 多結晶の金属テープ上に結晶軸方位を揃えた緩衝層を形成する方法の二種類が挙げられる。(1) としては、圧延・熱処理によって金属テープの結晶軸方位を揃える RABiTS (Rolling Assisted Bi-axially Textured Substrate) 法、(2) としては、成膜中の緩衝層にイオンビームを照射する事によって緩衝層を配向させる IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法等が用いられる。現在では、IBAD 法で作製した基材上に Y123 を成膜した 100 m 程度の高 J_c -Y123 超伝導線材が開発されており、実用化に向けて大きく前進している。

超伝導デバイス 現在の電子デバイスの主流である半導体デバイスは、日進月歩のめざましい進展を遂げている。しかし、素子の高集積化と高速化に伴う配線抵抗の増大から、配線遅延と消費電力の増大という問題点が浮かび上がってきている。また、Moore の法則[‡]によると、2010 年にはデバイスサイズが 10 nm まで微細化され、既存のトランジスタ動作原理の破綻が危惧されている。これらの問題点を解決するデバイスとして、超伝導体を用いた超伝導デバイスの実用化が期待されている。

超伝導デバイスには、将来の超高速通信及び超高速情報処理技術に必要な超高速スイッチングデバイスである単一磁束量子 (Single Flux Quantum: SFQ) 素子や、Josephson 効果を利用して極微弱な磁場を検知する SQUID を基本としたデバイスも実用化に向けた研究・開発が盛んに行われている。既存の半導体デバイスに置き換わる可能性を有するこれらの超伝導デバイスは、図 1.14(b) で示した通り、障壁層を超伝導体で挟み込む構造を基本としているため、作製手段として薄膜化プロセスを用いる必要がある。また、集積化の必要性からも薄膜加工技術を用いる必要がある。

RE123 を初めとした銅酸化物超伝導体は、その結晶構造に起因して結晶軸方向ごとに Cooper 対のコヒーレンス長 ξ が異なる。Y123 の場合、 c 軸方向の ξ_c と a, b 面内の $\xi_{a,b}$ には $\xi_{a,b} \sim 5\xi_c$ なる関係がある事から [63]、接合面に垂直に RE123 の a, b 面を揃える形態が望ましい。つまり、基板表面に対して垂直方向に RE123 の $\langle 001 \rangle$ 方向を揃える必要がある。そのため、超伝導線材の場合と同様に、超伝導デバイス応用の際にもエピタキシャル成長を利用して RE123 薄膜の結晶軸方位を揃える必要がある。

このような RE123 薄膜を用いた超伝導デバイスの作製時における問題点として、薄膜表面の粗さや、積層時において下部 RE123 に加わる複数の熱履歴による超伝導特性の劣化が挙げられている。薄膜表面の粗さは、基板と薄膜の格子不整合性、薄膜の成長形態や表面析出物の影響等を反映しており、平滑な RE123 薄膜を得るために、微傾斜基板 [64–66] や原料の組成制御によって平滑な RE123 薄膜を得る研究 [67–69] が行われている。また、下部 RE123 に加わる熱履歴を低減するため、上部 RE123 として比較的低温で作製が可能である Yb123 薄膜や Lu123 薄膜を用いる検討も行われている [69, 70]。以上の様に、RE123 薄膜を利用した超伝導デバイスの実用化に向けた研究・開発は盛んに行われており、今後の進展が期待される。

[‡]半導体に集積されるトランジスタの数は、18 ~ 24 カ月おきに 2 倍になると言う、経験的法則

1.4.2 エピタキシャル成長

前項で述べた通り、RE123 を様々な応用に用いるためには、RE123 の結晶軸方位を試料全体に渡って揃える必要がある。そこで、RE123 薄膜のエピタキシャル (epitaxial) 成長を利用した結晶軸方位制御が行われている。エピタキシャル成長はRE123 薄膜に限らず、半導体薄膜においても高品質な試料を得るために用いられており、RE123 の応用に対して非常に重要である。

エピタキシャル成長の定義は、ある物質が基板となる母結晶と特定の方位関係を持って成長をする事であり、“上”を意味する“epi”と、“配列”を意味する“taxis”と言うギリシャ語の合成語を語源としている。このエピタキシャル成長という言葉は、1928年にL. Royarによって溶液からの結晶成長に初めて用いられたと言われている [71]。気相からのエピタキシャル成長は1936年にL. Bruckにより見い出されており [72]、現象としてはかなり古い。このエピタキシャル成長は、気相から基板上に凝集する物質と基板の組み合わせでいくつかに分類される。特に、物質と基板の材料が同じである場合をホモ・エピタキシャル成長、異なる場合をヘテロ・エピタキシャル成長と呼ぶ。これら気相からのエピタキシャル成長において、大きな影響を及ぼす薄膜形成の条件は次の通りである。

- 1) 基板物質の種類
- 2) 基板温度
- 3) 基板の汚れ
- 4) 蒸着速度

1) は蒸着物質と基板との結晶学的な類似性を示しており、その指標として、下式で示した格子不整合性 (misfit) が用いられている。

$$m = \frac{b-a}{a} \quad (1.11)$$

ここで、 m は格子不整合性、 a は基板の格子定数そして b は蒸着物質の格子定数を示す。かつては、 m が小さいほどエピタキシャル成長は起きやすいとされていたが、研究が進むにつれて、 m とエピタキシャル成長の関係は必ずしも単純ではない事が明らかになってきている。

エピタキシャル成長に 2) が果たす役割はかなり大きく、ほとんどの基板・薄膜材料の組み合わせに対して、エピタキシャル成長が発生する最低温度 (エピタキシャル温度) が存在している。また、このエピタキシャル温度は、3) の基板表面の汚れにも依存しており、空气中で劈開した NaCl (100) 面に金属を蒸着したときのエピタキシャル温度は、真空中で劈開した NaCl 面上での蒸着に比較して 100 ~ 200 K 程高くなる事が報告されている [73, 74]。エピタキシャル温度には、4) の蒸着速度も影響を与えている。例えば、CaF₂ (111) 面を基板としてその上に様々な蒸着速度で Ge を蒸着した場合、蒸着速度に応じてエピタキシャル温度は変化し、基板温度が高い程、あるいは蒸着速度が遅いほどエピタキシャル成長し易い事が見い出されている [75, 76]。

RE123 は、上で述べた金属や Ge と比較して複雑な結晶構造を持っているため、そのエピタキシャル成長様式も多様である。例えば、基板表面に対して RE123 の c 軸が垂直になる c 軸配向と、 a 軸が垂直になる a 軸配向の二種類のエピタキシャル成長様式が存在し、基板温度や格子不整合性の影響でそれぞれのエピタキシャル温度は変化する [77, 78]。RE123 を利用した超伝導線材や電子デバイス応

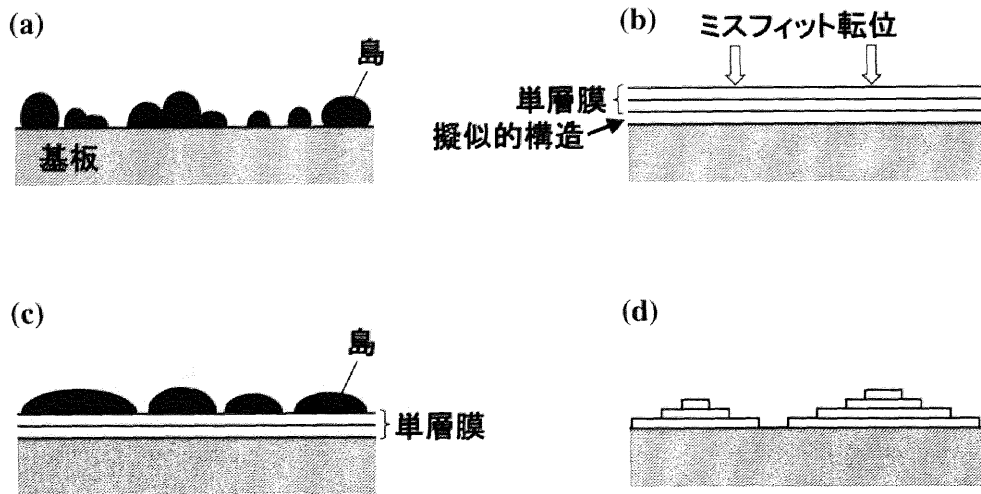


図 1.15: 薄膜の典型的な成長様式。(a) Volmer - Weber 型 (三次元島状) 成長、(b) Frank - van der Merwe 型 (単層) 成長、(c) Stranski - Krastanov 型 (単層上島状) 成長、(d) 二次元島状成長。

用には c 軸配向した RE123 薄膜が必要となるが、それに加えて、大電流輸送が必要となる超伝導線材応用では結晶粒界での超伝導電流の損失、そして電子デバイスでは積層化のために表面の平滑性を考慮しなければならない。これらは、薄膜の成長様式と深く関わっていることから、配向性の検討と共に成長様式についても研究を行う必要があると考えられる。次に薄膜の成長様式について説明する。

1.4.3 薄膜の成長様式

薄膜のエピタキシャル成長過程は、原子が基板に降り積もると言った単純な過程ではなく、基板上に飛来した原子の表面運動 (surface migration) に深く関わっている。この表面運動は、飛来原子同士の相互作用、飛来原子と基板との相互作用、基板の温度等の影響を受ける。その結果、成長する薄膜の成長様式は図 1.15 に示す通り、大きく四種類に分類される。

(a) Volmer - Weber 型 (三次元島状) 成長は、基板上に原子が凝集して核ができ、飛来してきた原子がそこに集まり、核が三次元的に成長する型で、やがてその島同士が結合して基板表面を覆うようになる。この成長様式は、基板表面のエネルギーよりも凝集した三次元島の表面エネルギーの方が低いときに発生し、薄膜と基板の材質が異なるほとんどの場合において、薄膜形成はこの型で起こると考えて良い。

(b) Frank - van der Merwe 型 (単層) 成長は、基板と薄膜の原子相互作用が強い場合に起こる型であり、二次元の層が一層ずつ積み重なって薄膜が形成される。この成長の場合、ごく初期の層は薄膜材料の結晶構造とは一致せず、むしろ基板材料の結晶構造と同じ周期構造を持つ事が多いと言われており、擬似的構造と呼ばれる。その擬似的構造の上に蒸着を続けると、基板の結晶構造から薄膜の結晶構造に近づくために、刃状転位 (edge dislocation) や螺旋転位 (spiral dislocation) 等のミスフィット転位

が導入される。

(c) Stranski - Krastanov 型(単層上島状)成長は、基板と薄膜の原子相互作用が特に強いときに起こる型であり、まず単層が形成され、その厚さが臨界値以上になるとそれ以上の薄膜成長は三次元島状に移行する成長様式である。また、薄膜の表面エネルギーと基板-薄膜の界面エネルギーが小さい場合にも現れる。

(d) 二次元島状成長は、三次元島状成長と単層状成長の中間に位置する成長様式であり、二次元核が成長し、基板表面を覆う前にその上に新たな二次元核が形成されて、結晶成長が進行する成長様式である。この成長様式は RE123 薄膜の成長様式にも多く見られる。

RE123 薄膜の応用という観点から薄膜の成長様式を見ると、結晶粒界が少なく、原子レベルで平滑な表面が得られる単層状成長、あるいはそれに準ずる二次元島状成長が適していると考えられる。この様な薄膜の成長様式を決める要因としては、薄膜作製条件に起因する結晶成長の駆動力(過飽和度)、薄膜と基板との格子不整合性、薄膜と基板との化学的結合力(界面エネルギー)及び基板・薄膜材料の表面自由エネルギーと、非常に多くのパラメータが密接に関係している。特に、過飽和度は薄膜の成長様式を決める重要なパラメータであり、各種の薄膜化プロセスによって異なる事が知られている。つまり、それぞれの応用に対して適した薄膜化プロセスの選択が必要であると言える。次に、RE123 薄膜を作製する際に用いられる薄膜化プロセスについて説明する。

1.4.4 薄膜化プロセス

薄膜を作製する薄膜化プロセスのほとんどは、薄膜の蒸着を真空中で行う。蒸着を真空中で行う事によって、原子または分子の平均自由行程が長くなり、蒸着源から基板まで到達でき、なおかつ基板上に形成された薄膜に残留気体が入射し、薄膜と反応して膜中に不純物が形成されるのを防ぐ事ができる。また、RE123 の様な酸化物薄膜の場合、成膜時の酸素圧力が低いために結晶自身の分解温度が下がり、単結晶引き上げ法等でバルクを作製するよりも低い温度での試料作製が可能となる。この様な薄膜化プロセスで作製された薄膜は、バルク材料と比べて非常に薄い事や、薄膜の形成が気相から固相への急激な相転移という特殊な過程に起因する様々な結晶欠陥の生成によって、バルク材料とは異なる性質を示す事もある。

RE123 薄膜の気相成長法には、大きく分けて物理的気相蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD) と、化学的気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) の二種類が存在する。PVD 法は、単一、あるいは多元素からなる固体原料にプラズマ、電子線やレーザー等の物理的なエネルギーを注入して原料を気化させ、基板上に薄膜を再結晶化させる手法である。PVD 法に属する代表的な成膜方法としては、原料の蒸発にレーザーを用いる Pulsed Laser Deposition (PLD) 法、プラズマを用いる Sputtering 法、電子線や抵抗加熱を用いる分子線エピタキシー法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 等が挙げられる。

Sputtering 法は、陰極に固体原料(ターゲット)を置き、それと対向した陽極に薄膜を蒸着する基板を配置するという構造を取る。成膜には Ar ガスが主成分の低圧混合ガスが用いられ、電極間に印加された電圧によって雰囲気中の Ar がイオン化し、電極間の電位差で加速され、陰極の固体原料に衝突す

る。その結果、固体原料を構成している原子・分子が蒸発して基板上に薄膜が形成される。酸化物超伝導体の場合、Sputtering 法で作製された薄膜の表面は非常に平滑である事から、超伝導デバイス用の薄膜化プロセスとして主に利用されている。

MBE 法は、真空蒸着法の一つであり、真空度の高い容器中に置かれた固体原料に電子線や抵抗加熱によって蒸発エネルギーを与える事で、蒸発原子・分子がビーム状に飛び出し、基板に入射する手法である。この手法は、厳密な膜厚の制御が可能であり、酸化物超伝導体の様な層状構造を持つ物質を各層ごとに成長させる事も可能である。現在では、層状構造を持つ新たな超伝導物質の探索のために、この手法が用いられている。

PLD 法の装置構成は、真空槽中に原料となるターゲットと基板及び基板加熱機構のみという、PVD 法では最も単純な装置構成をしている。このターゲットに外部から高エネルギーのレーザーを集光させる事で、ターゲットを蒸発させ、ターゲットに対向しておかれた基板に薄膜を蒸着する。高いエネルギーを持つレーザーを集光させているため、高い融点を持つ材料の薄膜化が可能であり、ターゲットの組成が薄膜にそのまま転写されるという利点を持っている。そのため、酸化物超伝導体の様な多元素からなる材料の薄膜化に対して非常に有効であり、RE123 超伝導体の薄膜化プロセスとして、Y123 の発見当初から用いられている。化学量論的組成比を持った RE123 薄膜が得られ易いため、高い超伝導特性を持った RE123 薄膜が得られるという利点を持っている。

一方、CVD 法は GaAs 等の半導体分野で実績のある薄膜化プロセスで、出発原料であるハロゲン化物、硫化物や炭化水素化合物等を高温中で熱分解、酸化、還元、重合あるいは気相化学反応等をさせた後、基板上に堆積させて目的の薄膜を得る。出発原料に有機金属を用いる方法は特に有機金属 CVD (Metal Organic CVD: MOCVD) と呼ばれ、酸化物超伝導体薄膜の薄膜化プロセスとしてはこの MOCVD 法が主に用いられている。CVD 法は、薄膜を構成する元素の原料を別々に供給する事が可能であり、PVD 法に比べて混晶や多層膜の制御性に優れ、広い面積に渡って均一な薄膜の作製が可能で量産性に優れている。しかし、RE123 薄膜の作製においては、アルカリ金属である Ba を含んだ有機金属原料の不安定性が大きな問題となっており、CVD 法のポテンシャルを十分に生かし切れていないのが現状である。この問題点の解決法として、最近では成膜にかかる有機金属原料を全て混合し、気化器によって気化させ、基板上に供給する手法が取られている。

これらの気相を介した薄膜化プロセスの他に、非晶質前駆体を基板上に設け、熱処理によって固相エピタキシャル成長をさせる化学溶液堆積法 (Chemical Solution Deposition: CSD) や、液相を介して RE123 を結晶成長させる液相エピタキシー法 (Liquid Phase Epitaxy: LPE) がある。CSD 法は、塗布熱分解法とも呼ばれ、基板上に前駆体を塗布して熱処理を行うのみの簡便な方法であり、なおかつ真空装置を一切用いる必要が無い事から、他の薄膜化プロセスと比較して非常に安価に RE123 薄膜を作製する事が出来ると考えられている。LPE 法は、Czochralski 法等の単結晶作製方法と原理的に同じであり、極めて熱平衡に近い状態での結晶成長であるため、優れた結晶性を持った薄膜を作製できる。また、濃厚環境下での結晶成長であるため、結晶成長速度が非常に速いという利点を持っている。しかし、RE123 の成長のためには 1000°C 前後の温度が必要であり、基板材料と RE123 材料との反応による超伝導特性の劣化が問題とされている。

以上の薄膜化プロセスはどれも一長一短であり、それぞれの応用のニーズを満たす薄膜化プロセスを選択する事が重要である。

1.5 本研究の目的及び構成

本節では、前節までで述べてきた $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) 薄膜の現状についてまとめ、RE123 超伝導薄膜の課題点と応用に際して必要とされているニーズを抽出する。次に、それらの課題点やニーズを踏まえて本研究の目的を述べ、最後に本論文の構成を述べる。

1.5.1 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導薄膜の現状

酸化物高温超伝導体を利用した超伝導応用は、エネルギーや情報等の多岐な分野に渡って既存材料の課題点を克服できる可能性を秘めている。超伝導線材においては、Bi 系超伝導線材がすでに市販され、Y123 超伝導線材も実用化に向けた研究が進んでいる。また、超伝導デバイスにしても、様々な材料や接合形態が提案されており、実用化に向けた研究・開発が着実に進んでいる。特に、RE123 材料は、Y123 をしのぐ T_c や磁場中での高い超伝導特性を示す事が知られており、次世代の超伝導応用材料として期待されている。RE123 を応用するに際して重要となる点として、RE123 における結晶軸の配向方位制御、試料全体に渡る均一な結晶性・超伝導特性、高速な試料作製方法の開発、及び磁場中における超伝導特性の向上が挙げられる。これらの点に関する現状を下記に示す。

RE123 は、その結晶構造に起因した電氣的磁氣的異方性を持つため、薄膜化プロセスを用いて試料全体に渡って結晶軸方位を揃える、配向制御に関する研究が必要不可欠である。Y123 の発見以来、Y123 の薄膜の配向性については膨大な数の報告がされている。また、近年では Y123 以外の RE123 薄膜や、RE/Ba 置換を生じる RE123 薄膜及び複数の RE123 が混在した混晶系薄膜に関する配向制御の報告も増えてきている。しかし、RE123 は構成元素が多く、薄膜の形成過程が複雑であるため、RE123 薄膜の配向機構についての包括的な理論はほとんど議論されていないのが現状である。RE123 薄膜の配向機構を明確化する事は、今後の応用展開に対して重要であると考えられる。

また、実際に RE123 を用いた超伝導応用材料を量産する際には、試料全体に渡る均一な結晶性や、生産コスト削減のために高速な薄膜化プロセスが必要とされる。現在、最も高速な薄膜化プロセスは、液相からの結晶成長を利用した Liquid Phase Epitaxy (LPE) 法であるが、結晶成長温度が高いために基板材料と RE123 の反応が起こり、超伝導特性の劣化が起こるといった問題点を抱えている。そのため、LPE 法と比較して低い温度で RE123 薄膜を作製する事が可能な、気相法による均質、高速な RE123 薄膜の作製技術が必要とされている。

現在、超伝導応用材料として実用化されているのは、NbTi や Nb_3Sn 等の金属・合金系超伝導体であるが、RE123 がこれらの既存材料に置き換わるためには、RE123 薄膜中に人工ピンニングセンター (Artificial Pinning Center: APC) を導入するか、あるいはより高い T_c を持つ RE123 薄膜の作製によって、液体窒素温度において既存材料の特性を越える必要がある。RE123 薄膜への APC の導入手法としては、薄膜加工技術を用いて RE123 薄膜に人工的な欠陥を設ける方法と、RE123 材料の組成制御によって薄膜中に常伝導、あるいは弱超伝導部分を生じさせる方法とが考えられる。現状では、Nd123 等の Y123 よりも高い T_c を持つ RE123 材料の薄膜化が主流であり、薄膜加工技術を用いた APC の導入に関してはほとんど報告例はない。RE123 の中で最も高い T_c を示す材料として La123 が挙げられるが、著しい La/Ba 置換による超伝導特性の劣化のために、高い T_c を示す La123 薄膜の作製に関する報告例もまたほとんど無い。そのため、La/Ba 置換を抑制し、高い T_c を持つ La123 薄膜の作製技術を

開発する事は、結晶成長の観点からも応用の観点からも興味深いと言える。

1.5.2 本研究の目的

前項で述べた RE123 薄膜の現状を踏まえて、本研究では RE123 薄膜、RE/Ba 置換を生じる RE123 薄膜及び複数の RE123 が混在した混晶系 RE123 薄膜の包括的な配向機構を解明する事、気相法でありながら LPE 法と原理的に同じ結晶成長機構を持つ Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を用いて、Sm123 薄膜の高速成膜及び、RE123 の中でも最も高い T_c を示す可能性がある La123 薄膜を高 T_c 化する事、そして最終的に、RE/Ba 置換を生じる RE123 薄膜と混晶系 RE123 薄膜の磁束ピンニング機構を評価する事を目的としている。この目的達成のため、ターゲットの組成が薄膜組成に転写される事から、組成制御の行い易い Pulsed Laser Deposition (PLD) 法を用いて RE123 薄膜を作製し、その配向性を系統的に検討する事で RE123 薄膜の配向機構の解明を試みる。また、これらの薄膜について磁場中で超伝導特性を評価し、磁束ピンニング機構についての考察を行う。

1.5.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 2 章では、本研究で用いた PLD 法の特徴と概要を述べ、次に作製した RE123 薄膜の評価方法について述べる。

第 3 章では、RE123 薄膜、RE/Ba 置換を生じる RE123 薄膜及び複数の RE123 が混在した混晶系 RE123 薄膜の配向性について、成膜条件をパラメータとして系統的に検討し、その配向機構の解明を行う。

第 4 章では、結晶機構が原理的に LPE 法と同じであり、高速な成膜速度と高品質な RE123 薄膜の作製が期待される VLS 法を用いて、Sm123 の高速成膜及び La123 薄膜の高 T_c 化に関する検討を行う。

第 5 章では、APC 導入の観点から、RE/Ba 置換を生じる RE123 薄膜及び混晶系 RE123 薄膜の磁場中超伝導特性の評価から、それらの薄膜の磁束ピンニング機構についての考察をおこなう。

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

参考文献

- [1] H. K. Onnes: Leiden Comm. **124c** (1911) 20.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] J. R. Gavaler: Appl. Phys. Lett. **23** (1973) 480.
- [4] J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B-Condensed Matter **64** (1986) 189.
- [5] 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.
- [6] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.
- [7] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. E. Ali, and A. M. Hermann: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1657.
- [8] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: Nature **363** (1993) 56.
- [9] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu: Nature **410** (2001) 63.
- [10] K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi, and K. Amaya: Nature **419** (2002) 597.
- [11] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki: Nature **422** (2003) 53.
- [12] W. Meissner and R. Ochsenfeld: Naturwissenschaften **21** (1933) 787.
- [13] Ed. (社) 低温工学協会: 超伝導・低温工学ハンドブック (オーム社, 1993) IV. 資料編, 第4章 超伝導.
- [14] B. D. Josephson: Phys. Letters **1** (1962) 251.
- [15] V. Ambegaokar and A. Baratoff: Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 486.
- [16] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel: Phys. Rev. B **36** (1987) 226.
- [17] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 1015.
- [18] F. Tao, C. G. Che, X. J. Zhou, Z. Zhao, S. F. Zhu, C. Dong, S. L. Jia, and H. Chen: Materials Letters **40** (1999) 222.
- [19] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, and K. Masuda: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L57.
- [20] H. Shaked, B. W. Veal, J. F. Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, and A. P. Paulikas: Phys. Rev. B **41** (1990) 4173.

- [21] Eds. 立木昌, 藤田敏三: 高温超伝導の科学 (裳華堂, 1999) 第 2 章 高温超伝導物質.
- [22] G. Hammerl, A. Schmehl, R. R. Schulz, B. Goetz, H. Bielefeldt, C. W. Schneider, H. Hilgenkamp, and J. Mannhart: *Nature* **407** (2000) 162.
- [23] 下山淳一, 江藤秀樹, 丸山智宏, 中島隆芳, 堀井滋, 岸尾光二: 第 67 回 2002 年秋季低温工学・超電導学会 講演概要集 (2002) p. 135.
- [24] V. V. Moshchalkov, M. Baert, V. V. Metlushko, E. Rosseel, M. J. V. Bael, K. Temst, Y. Bruynseraede, and R. Jonckheere: *Phys. Rev. B* **57** (1998) 3615.
- [25] J. L. MacManus-Driscoll: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** (1998) 421.
- [26] J. Mannhart, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, A. Catane, C. Gerber, and D. G. Schlom: *Z. Phys. B* **86** (1992) 177.
- [27] T. Ishida, K. Okuda, K. Hirata, H. P. Lang, and H. J. Guntherodt: *Physica C* **266** (1996) 1.
- [28] H. Yamada, H. Yamasaki, K. Develos-Bagarinao, Y. Nakagawa, Y. Mawatari, and H. Obara: *Physica C* **392-396** (2003) 1068.
- [29] 山田博, 山崎裕文, K. Develos, 中川愛彦, 馬渡康徳, 小原春彦: 第 68 回 2003 年春季低温工学・超電導学会 講演概要集 (2003) p. 105.
- [30] 山田博, 山崎裕文, K. Develos, 中川愛彦, 馬渡康徳, J. C. Nie, 小原春彦: 第 64 回秋季応用物理学会 学術講演会 講演概要集: No. 1 (2003) p. 196.
- [31] A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, H. W. Weber, W. K. Kwok, L. H. Nunez, T. J. Moran, C. H. Sowers, and H. Claus: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 7151.
- [32] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, and F. Holtzberg: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 648.
- [33] R. Weinstein, Y. Ren, J. Liu, I. G. Chen, R. Sawh, V. Obot, and C. Foster: *Advances in Superconductivity*, eds. T. Fujita and Y. Shiohara: Vol. VI (Springer-Verlag, Tokyo, 1994) p. 855.
- [34] A. Crisan, S. Fujiwara, J. C. Nie, A. Sundaresan, and H. Ihara: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4547.
- [35] A. Crisan, P. Badica, S. Fujiwara, J. C. Nie, A. Sundaresan, Y. Tanaka, and H. Ihara: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3566.
- [36] J. C. Nie, H. Yamasaki, H. Yamada, Y. Nakagawa, and K. Develos-Bagarinao: *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 768.
- [37] A. Díaz, L. Mechin, P. Berghuis, and J. E. Evetts: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3855.

- [38] A. Sulpice, S. Sanfilippo, X. Chaud, P. Germi, and R. Tournier: *Physica C* **282-287** (1997) 1951.
- [39] B. Roas, L. Schultz, and G. Saemann-Ischenko: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 479.
- [40] H. Yamada, N. Harada, T. Iwamoto, M. Tsuda, and T. Hamajima: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11** (2001) 3816.
- [41] 原田直幸, 須貝圭吾, 棟近功, 津田理, 浜島高太郎: 第 68 回 2003 年春季低温工学・超電導学会 講演概要集 (2003) p. 94.
- [42] G. Koren, E. Polturak, N. Lavy, G. Deutscher, and N. D. Zakharov: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3763.
- [43] H. Yamasaki, Y. Nakagawa, A. Sawa, H. Obara, and K. Develos: *Physica C* **372-376** (2002) 1885.
- [44] G. Koren, E. Polturak, N. Levy, and G. Deutscher: *Phys. Rev. B.* **61** (2000) 3734.
- [45] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, and K. Miyamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1189.
- [46] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, T. Oyama, Y. Shiohara, and S. Tanaka: *Advances in Superconductivity: Vol. II* (Springer-Verlag, Tokyo, 1990) p. 285.
- [47] P. McGinn, W. Chen, N. Zhu, L. Tan, C. Varanasi, and S. Sengupta: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 120.
- [48] N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka: *Physica C* **177** (1991) 101.
- [49] M. Yoshida, N. Ogawa, I. Hirabayashi, and S. Tanaka: *Physica C* **185-189** (1991) 2409.
- [50] N. Ogawa and H. Yoshida: *Advances in Superconductivity: Vol. IV* (Springer-Verlag, Tokyo, 1992) p. 455.
- [51] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L715.
- [52] K. Sudoh, Y. Ichino, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Takai, and I. Hirabayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L983.
- [53] K. Miyachi, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1261.
- [54] M. Itoh, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1265.
- [55] K. Watanabe, T. Matsushita, N. Kobayashi, H. Kawabe, E. Aoyagi, K. Hiraga, H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, and Y. Muto: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1490.
- [56] B. S. Song, S. Noda, and T. Asano: *Science* **300** (2003) 1537.
- [57] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, B. O'Quinn, S. Liu, N. El-Masry, and M. Lamvik: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1104.

- [58] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn: *Nature* **413** (2001) 597.
- [59] S. Tanaka, M. Takeuchi, and Y. Aoyagi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L831.
- [60] M. Nakamura, Y. Yamada, Y. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara, and S. Tanaka: *Physica C* **259** (1996) 295.
- [61] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues: *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219.
- [62] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4038.
- [63] M. A. Angadi, Z. X. Shen, A. D. Caplin, D. G. McCartney, L. Leonyuk, A. A. Zhukov, and G. Emekchenko: *Physica C* **185-189** (1991) 2159.
- [64] M. Kamei, H. Takahashi, S. Fujino, and T. Morishita: *Physica C* **199** (1992) 425.
- [65] C. C. Chin, T. Morishita, and T. Sugimoto: *J. Crystal Growth* **132** (1993) 82.
- [66] F. Wellhöfer, P. Woodall, D. J. Norris, S. Johnson, D. Vassiloyannis, M. Aindow, M. Slaski, and C. M. Muirhead: *Appl. Surf. Sci.* **127-129** (1998) 525.
- [67] S. Bals, G. V. Tendeloo, M. Salluzzo, and I. Maggio-Aprile: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3660.
- [68] M. Salluzzo, C. Aruta, G. Ausanio, S. Bals, A. D'Agostino, and M. Maglione: *Physica C* **372-376** (2002) 675.
- [69] S. Adachi, H. Wakana, M. Horibe, N. Inoue, T. Sugano, and K. Tanabe: *Physica C* **378-381** (2002) 1213.
- [70] H. Katsuno, S. Inoue, T. Nagano, and J. Yoshida: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 4189.
- [71] L. Royer: *Buul. Soc. Franc. Mineral.* **51** (1928) 7.
- [72] L. Bruck: *Ann. Phys.* **26** (1936) 233.
- [73] S. Ino, D. Watanabe, and S. Ogawa: *J. Phys. Soc. Japan* **17** (1962) 1074.
- [74] C. Sella and J. J. Trillat: *Single Crystal Films*, eds. M. H. Francombe and H. Sato (Pergamon, New York, 1964) p. 201.
- [75] B. W. Sloop and C. O. Tiller: *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 3458.
- [76] B. W. Sloop and C. O. Tiller: *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3174.
- [77] M. Mukaida and S. Miyazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4521.
- [78] M. Mukaida and S. Miyazawa: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 1209.

第2章 実験方法

2.1 REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製方法

本章では、REBa₂Cu₃O_y (RE123) 薄膜の作製に用いた Pulsed Laser Deposition (PLD) 法について説明し、PLD 法で必要となるターゲットの作製方法、そして成膜に用いる基板についての説明を行う。次に、作製した RE123 薄膜の各種の評価方法について説明を行う。

2.1.1 Pulsed Laser Deposition 法の原理と特徴

REBa₂Cu₃O_y (RE123) 超伝導体の発見直後から、金属や半導体で培われてきた薄膜化プロセスを RE123 薄膜の作製に適用した研究が行われてきた。しかし、RE123 は多元素からなる系であり、なおかつその複雑な結晶構造から、既存の薄膜化プロセスを踏襲しただけでは十分ではなく、薄膜の組成不均一に起因する相分離等、様々な問題点が発生した。

Pulsed Laser Deposition (PLD) 法は、1960 年のレーザー発明直後から行われていた薄膜化プロセスであり、他のプロセスと比較しても古い部類に数えられる。しかし、大面積基板上への成膜が困難である事や、膜表面に液滴状のドロップレットが観測されるなど、特に半導体等への適用に対しては有望視されていなかった。しかし、多元素系からなる Y123 の薄膜化においては、Sputtering 法等で観測された相分離、組成ずれが、PLD 法で作製された Y123 には無い事が見出され、RE123 の薄膜化プロセスとしてその存在価値が見直されるようになった [1-3]。その後、PLD 法で作製した Y123 薄膜が非常に優れた超伝導特性を示す事が明らかになり [4-7]、現在に至っても、高い超伝導特性を持った RE123 薄膜の薄膜化プロセスとして重用されている。

図 2.1 に本研究で用いた PLD 装置の模式図を示す。レーザーとしては、ArF エキシマレーザー ($\lambda = 193$ nm) を Lambda Physik 社製 LPX210i を用いて発振させた。発振したレーザーは、反射ミラーと集光レンズを通してチャンパー内のターゲットに照射された。ターゲットから直上に“ブルーム”と呼ばれるプラズマと発光種からなる紡錘状の光の柱が形成され、ターゲットに対向して配置された基板上に、ターゲットから放出された粒子が付着・再配列して薄膜が形成される。基板はセラミックヒーターを用いて加熱されており、基板温度はヒーターの裏に取り付けた熱電対によってモニターした。ターゲットはモータによって自転しており、レーザーによって一カ所のみが削られることを防止している。ま

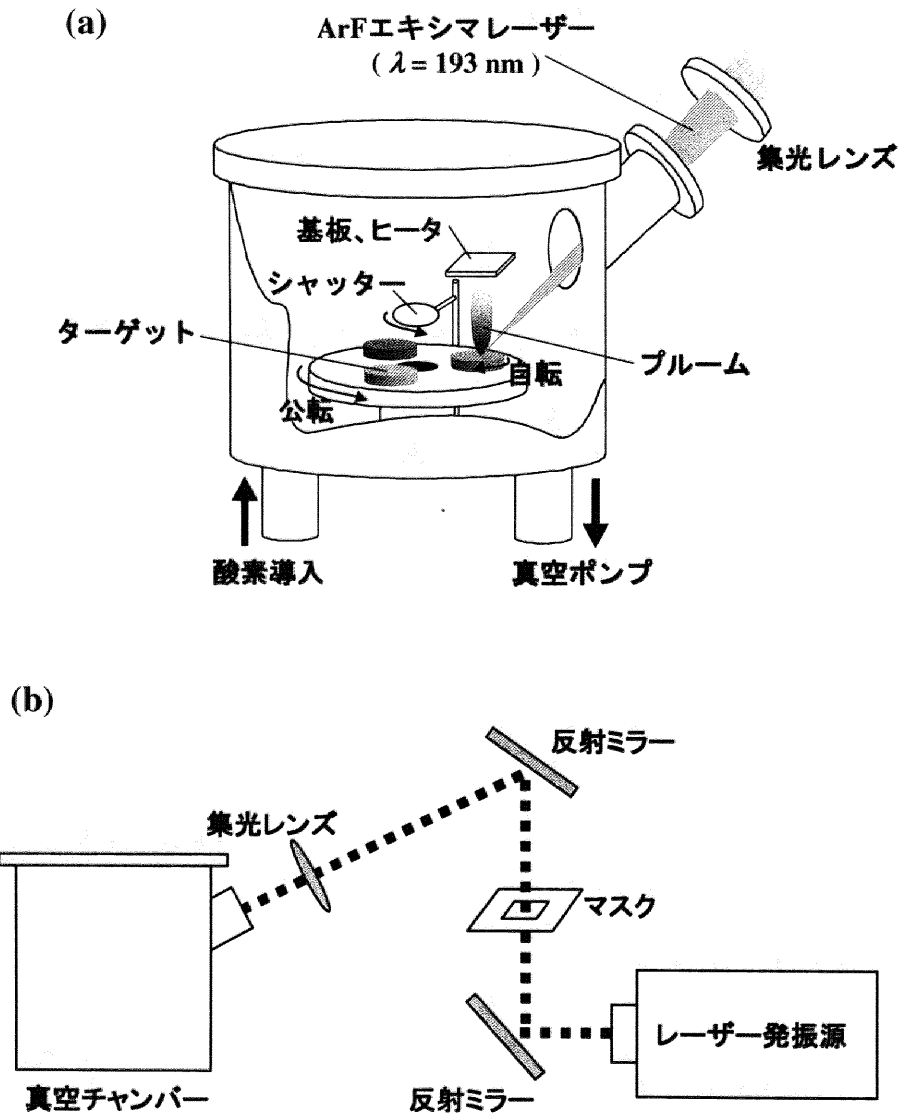


図 2.1: Pulsed Laser Deposition (PLD) 法の模式図。(a) 真空チャンバー、(b) 光学系の模式図。

た、手動で公転させることで、ターゲット表面に均一にレーザーを照射することも出来る。

ターゲットへのレーザーの照射によって生じるプルームは、ターゲットを構成している元素の放出に伴っており、この放出過程はPLD法において最も重要な過程であると言える。レーザーの照射によるターゲット構成元素の放出過程は次の通りである [8]。

- 1) レーザーの照射によるターゲット表面近傍の局所的な温度上昇で、急激な体積膨張が起こる。
- 2) 体積膨張によって、表面近傍の物質がクラスター状になって放出される。この時、同時に衝撃波が形成される。また、クラスターと共に様々な活性種も生成される。
- 3) 放出されたクラスターがレーザーのエネルギーを吸収する。クラスターは熱的に孤立しているため、急激な温度上昇と共に熱プラズマ化して、電子やイオンを発生する。
- 4) 発生した電子とイオンの質量差に起因する速度差から、ターゲットの法線方向に電場が生じ、イオンが加速される。
- 5) 加速されたイオンは、衝撃波に包まれて進行するため、その速度は雰囲気の影響をほとんど受けない。しかし、速度が遅い活性種等は基板近傍で雰囲気からの散乱を受ける。

以上の様な爆発的な過程を経てターゲットから構成元素が放出されるため、PLD法は他の薄膜化プロセスと比較して薄膜の組成ずれが起きにくいと考えられる。この放出過程で生成され、基板に到達する粒子には、イオン、中性発光種、熱的蒸発成分やクラスター成分等が存在する。これらの粒子の存在や速度は、光学発光測定 [9-15] や時間分解型質量分析 [3, 16, 17] 等によって確認されており、それぞれの粒子は、次の通りの速度を持っている。

- イオン種 $\geq 5 \times 10^6$ cm/s
- 中性発光種 $\sim 10^6$ cm/s
- 熱的蒸発成分 $\sim 2 \times 10^5$ cm/s
- クラスター成分 $\sim 2 \times 10^4$ cm/s

以上の様に、放出粒子には様々な種類の粒子が存在しており、レーザーの照射による構成元素の放出過程の複雑さを物語っている。特に、熱的蒸発成分、クラスター成分はPLD法の問題点となっているドロップレットの原因であると考えられている。

これまでに述べた通り、PLD法による薄膜の作製には複雑な過程が存在しているが、装置は他のPVD法に比べて最も単純であり、真空槽内に原料の加熱機構等の余分な設備がない。そのため、薄膜に不純物が混入する可能性が低い等、多くの利点を持つ。以下に、PLD法の特徴をまとめた [18]。

- 1) 数十 nsec 程度のパルス幅を持つレーザー光を固体表面に集光・照射するので、1パルスのピーク時に非常に大きなパワー密度が得られ ($\sim 10^8$ W/cm²)、レーザー光を吸収する物質であれば高融点の物質でも容易に薄膜化できる。

2.1. REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製方法

- 2) ターゲットを気化させるエネルギーを成膜室外から導入するので、抵抗加熱ヒータや電子ビーム用フィラメントを成膜室に設置する必要がなく、汚染が少ない。
- 3) 上述の2)と同様な理由により、他のPVD法に要求される高い真空度を必要としないため、反応系内の酸素分圧を高くでき、膜中の酸素量を制御しやすい。
- 4) 短パルスレーザーを用いてターゲットの極表面層のみを瞬時に剥離できるため、ターゲット内での元素の拡散を無視でき、ターゲットの組成がそのまま蒸発種の組成に転写され、ターゲットと堆積膜との組成ずれがおきにくい。

特に、本研究で扱うRE123は、その結晶中の酸素欠損や薄膜の組成ずれによる超伝導特性の劣化が懸念される。しかし、PLD法は比較的高い酸素圧下での成膜が可能であり、加えてターゲットの組成が薄膜の組成に転写されることから、多元素系の酸化物超伝導薄膜を作製する上で非常に有利であると考えられる。

2.1.2 ターゲット作製方法

PLD法において薄膜の原料供給源となるターゲットは、固相反応法を用いて作製した。ターゲットの原料粉としては、RE₂O₃、BaO₂そしてCuOを用い、金属元素の組成比が所望の組成比となるように秤量し、混合した。本研究では、REBa₂Cu₃O_y (RE123)の他に、Vapor-Liquid-Solid (VLS)法において必要となるBa-Cu-Oターゲット (Ba₃Cu₅O₈、Ba₃Cu₇O₁₀)も作製した。以下にターゲットの作製手順を示す。

- 1) RE₂O₃は吸湿性が高いため、秤量の前に1000°Cで12時間乾燥させ、その後、RE₂O₃、BaO₂そしてCuO原料粉を適当な組成になるように秤量した。
- 2) 乳鉢に秤量した原料粉を入れ、混合を行った。BaO₂は劇物であるため、混合の際には防塵マスクと手袋を着用した。
- 3) 混合粉を直径25 mm、熱さ5 mm程の円柱状ペレットに成型し、アルミナ板の上に乗せ、700°Cで12時間の仮焼を行った。
- 4) 仮焼後のペレットを粉砕し、X線回折法で生成した結晶相の確認を行った。
- 5) 結晶相の確認後、混合粉を再度ペレットに成型し、仮焼温度を800、900°Cにして、3)、4)の工程を繰り返し行った。
- 6) 900°Cでの仮焼・結晶相の確認後、再度ペレット状に成形し、950°Cで12時間の本焼を行った。
- 7) RE123はCuO chainのO₂が欠損しやすいため、本焼後、O₂ガスを流しながら、400°Cで24時間熱処理を施し、酸素欠損を補った。

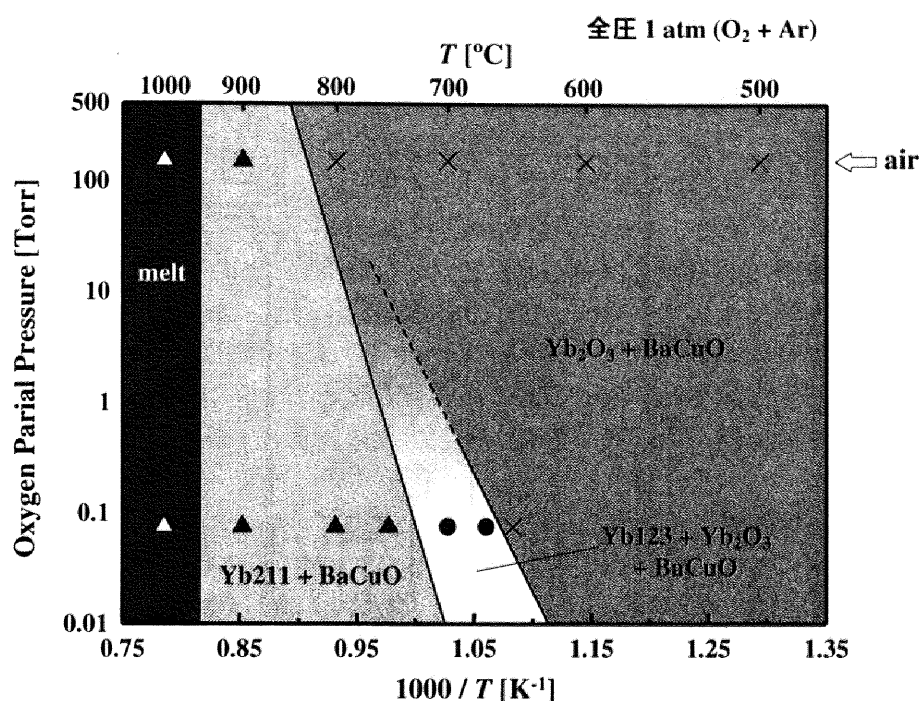


図 2.2: 本焼温度と本焼時酸素圧力に対する $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の状態図。焼成は $\text{O}_2 + \text{Ar}$ の混合ガス中で行い、全圧は 1 atm で一定とした。図中の記号は実際にターゲットの本焼に用いた条件であり、記号はそれぞれ、 \times : $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Ba-Cu-O}$ 、 \bullet : $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + \text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Ba-Cu-O}$ 、 \blacktriangle : $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Ba-Cu-O}$ そして \triangle はターゲットが融解した事を示す。

本研究では、RE として、La, Nd, Sm, Gd, Y そして Yb を用いた。また、7) の工程以外は全て大気中で行った。Ba-Cu-O ターゲットは、仮焼を 700 と 800°C の二回行い、本焼は 850°C で 12 時間の熱処理を行った。また、Ba-Cu-O ターゲットは、酸素欠損がほとんどないため、7) の工程は省略した。

以上の工程で、RE = Yb 以外の RE123 ターゲットは X 線回折で単相であることが確認できたが、Yb123 のみ単相ターゲットを作製することは出来なかった。次に、Yb123 ターゲットの作製について説明を行う。

YbBa₂Cu₃O_y ターゲットの作製

Yb123 は、大気圧下における包晶温度 T_p が $\sim 900^\circ\text{C}$ と、Ba-Cu-O の融点 (890 ~ 980°C、図 4.6 参照) に非常に近いため、Yb123 相が生成しても、直ちに Ba-Cu-O 液相と反応し、包晶分解によって $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ (Yb211) が生成するため、Yb123 単相のターゲットを得る事は難しい。そのため、Yb123 単相ターゲットを得るためには、焼成する際の雰囲気気を厳密に制御する必要がある [19, 20]。そこで、Yb123 の単相ターゲットを得るために、焼成温度と酸素分圧に対する Yb123 系の状態図を作製した。実験方法としては、 Yb_2O_3 、 BaO_2 そして CuO を Yb : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 になるように秤量し、混合・成形の後、 O_2 と Ar の混合ガスを全圧 1 atm で流しながら焼成を行った。本焼後、X 線回折法を用いて生成した相の同定を行ったところ、図 2.2 に示した状態図が得られた。この図から、低温での焼成では

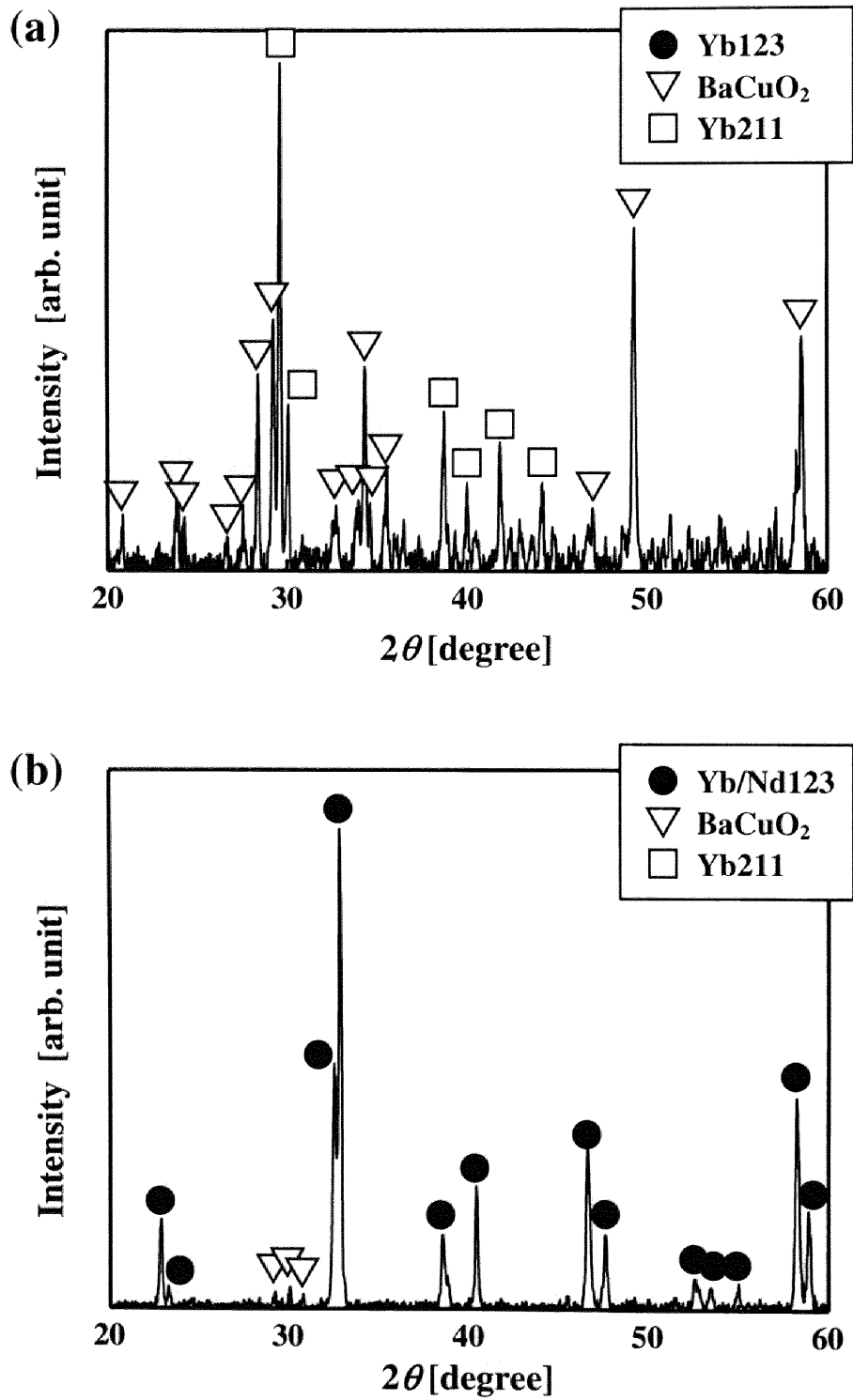


図 2.3: 大気中で 930°C の本焼を行った YbBa₂Cu₃O_y の X 線回折パターン。(a) Nd なし (YbBa₂Cu₃O_y)、(b) Nd あり ((Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y, z = 0.1) の回折パターン。

Ba-Cu-O のみの反応しか起こらないことが分かる。また、大気中 (air) での焼成では、焼成温度を上昇させていくと Yb123 が出来ずに Yb211 が生成し、さらに高温では全体が溶解 (melt) した。一方、低酸素分圧 (0.076 Torr) では、700°C 前後の温度で Yb₂O₃、Ba-Cu-O と共に若干の Yb123 が見られた。しかし、完全な Yb123 単相ではない上、その温度領域は非常に狭く、少しでも高温側にずれると、air 中と同様に Yb211 相が生成した。以上から、第3章での Yb123 薄膜の作製には、単相ではないが Yb123 が含まれる、焼成温度 ~ 700°C、酸素分圧 0.076 Torr で作製したターゲットを用いた。このターゲットは、少なくとも全体の組成は Yb : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 であるため、作製した薄膜は Yb123 単相の薄膜であった。3.4 節及び 5.4.1 項で述べるが、Yb123 単相ではないターゲットを用いて作製した薄膜は、膜厚の増加に伴って *a* 軸配向粒が混在し易く、かつ *J_c* は膜厚の増加に伴って急激に減少する傾向が得られた。これらは、ターゲットに含まれる Yb123 以外の異相が膜中に不純物として混入した事に起因する可能性がある。そのため、Yb123 薄膜本来の性質を評価するには、Yb123 単相ターゲットを作製する必要がある。

純粋な Yb123 単相とは言えないが、Yb サイトに他の RE 元素を少量置換させ、系の包晶温度を上昇させる事で、(Yb_{1-z}RE_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/RE123) 混晶系の単相ターゲットを得る事は可能である [21, 22]。図 2.3 に、RE = Nd 及び *z* = 0, 0.1 とし、930°C、air 中で本焼した試料の X 線回折パターンを示す。この図から、*z* = 0 即ち Yb123 組成の場合は、図 2.2 に従って、Yb211 と Ba-Cu-O が生成された (図 2.3(a))。しかし、*z* = 0.1 の Yb/Nd123 組成の場合は、若干の Ba-Cu-O ピークが確認されたが、Yb/Nd123 単相である事が分かった (図 2.3(b))。そこで、本研究では RE = Nd として、(Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (*z* = 0.1 ~ 0.3) のターゲットを作製し、そのターゲットを用いて作製した Yb/Nd123 薄膜についての評価も行った。

2.1.3 成膜基板

基板は単に薄膜を蒸着させるための単なる土台ではなく、エピタキシャル成長する薄膜の成長様式や微細組織、そして薄膜の様々な物性に大きな影響を与える。従って、目的に応じた基板の選択が重要になってくる。基板を選択する際に重要となる条件には、(1) 基板材料と超伝導体が反応せず化学的に安定、(2) 超伝導体と熱膨張係数が近い、(3) 結晶構造が類似していて格子定数が近い、(4) 成膜温度以下で構造相転移がない事、等が挙げられる。

一般に、RE123 薄膜は 600°C 以上の高温で作製されるため、基板もしくは超伝導体を構成している物質が相互拡散し、その超伝導特性を劣化させてしまう。そのため、(1) に挙げた様に、超伝導層と反応しにくい材料か、または反応しても超伝導特性を劣化させない材料を基板として選択する必要がある。また、超伝導体と基板材料の熱膨張係数に大きな差があると、超伝導体に圧縮または引っ張り応力が働き、超伝導特性の劣化やクラックが生じる。そのため、(2) の条件を満たす材料の選択が必要となる。(3) の条件は、RE123 薄膜は基板上にエピタキシャル成長するため、基板材料の結晶構造、格子定数のマッチングが重要になることを表している。格子定数のマッチングは、その成長様式、超伝導特性に様々な影響を及ぼす。一般に、超伝導体と基板材料の格子定数 mismatches が小さい程、良質な超伝導薄膜が得られやすいと考えられている。(4) の条件は、基板及び超伝導体のクラックや凹凸の抑制に重要である。表 2.1 に、高温超伝導薄膜作製のための代表的な酸化物単結晶基板のデータを示す。

本研究において、RE123 薄膜の配向性の検討 (第3章) では、MgO (100) と SrTiO₃ (100) 基板を用いた。MgO は、短所として RE123 との格子不整合性が大きい点と、MgO 自体が持つ潮解性のため、成膜前

2.1. REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製方法

表 2.1: 高温超伝導薄膜作製のための代表的な酸化物単結晶基板

物質	化学的 相互作用	熱膨張係数 [10 ⁻⁶ /°C]	結晶系	構造	格子定数 [Å]		
					a	b	c
α-Al ₂ O ₃	×	7.5	三斜晶	鋼玉型	4.76		12.99
YSZ ^a	△	10.3	立方晶	蛍石型	3.63		
MgO	○	13.8	立方晶	NaCl 型	4.21		
SrTiO ₃	○	11.1	立方晶	ペロブスカイト	3.91		
LaAlO ₃	○	12.6	擬正方晶	ペロブスカイト	3.8		4.28
NdGaO ₃	○	10	斜方晶	擬ペロブスカイト	3.84	3.89	3.86
YAlO ₃	○	10 (a, c) 5 (b)	擬立方晶	ペロブスカイト	3.66	3.77	3.69
LaSrGaO ₄	○	10.1		K ₂ NiF ₄	3.84		4.17
LSAT ^b	○	10	立方晶	ペロブスカイト	3.87		
YBa ₂ Cu ₃ O _y		12 (a, b) 17 (c)	斜方晶	層状ペロブスカイト	3.82	3.89	11.68
NdBa ₂ Cu ₃ O _y		12.9 (a, b) 18.7 (c)	斜方晶	層状ペロブスカイト	3.85	3.91	11.74

^aY₂O₃ 安定化 ZrO₂

^b(LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7}

に基板表面改質のための熱処理が必要な点が挙げられる。一方、利点として、熱膨張係数が $13.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ と、RE123 の $12 \sim 13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (a, b 軸方向) よりも大きいこと、高温で薄膜を蒸着後、室温まで降温した時に、薄膜に圧縮応力がかかるため、クラックが入りにくいことが挙げられる。このクラックが入りにくい特徴は RE123 の厚膜化に対して有効であると考えられる。一方で、SrTiO₃ は RE123 に近い構造と格子定数を持ち、なおかつ RE123 との格子不整合性が小さい。そのため、表面平滑性に優れた RE123 薄膜が得られる。しかし、熱膨張係数は $11.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であって、RE123 よりも小さいため、高温で薄膜を蒸着後、室温まで降温した時に、薄膜に引っ張り応力が働くため、クラックが入りやすいという短所があり、RE123 の厚膜化に対しては不利であると考えられる。また、第 4 章での Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を用いた高 T_c -La123 薄膜の作製には、MgO の他に、NdGaO₃ (110) と LSAT (100) 基板を用いた。これらの基板は、結晶構造や格子定数が La123 に近いこと、高い超伝導特性を示す超伝導薄膜が得られやすいと考えられる。

以上の様に、基板によってその上に蒸着された薄膜の性質は変わってくる。従って、その研究用途に応じて最適な基板を選択することは非常に重要であると言える。

2.1.4 薄膜作製方法

前項までに説明した装置、ターゲットそして基板を用いて、RE123 薄膜を作製した。RE123 薄膜の作製手順を以下に示す。

- 1) MgO 等、成膜前の表面処理が必要な基板の前処理を行う。MgO 基板は、大気中で $700^\circ\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を行い、基板表面の汚れ、及び潮解によって生じた生成物の除去を行った。
- 2) 真空チャンバーに基板とターゲットを設置し、ロータリーポンプ (RP) で大気圧から 10^{-2} Torr 程

表 2.2: 本研究における成膜条件の概要

パラメータ	記号	条件
レーザー光源		ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	E_L	$0.7 \sim 1 \text{ J/cm}^2$
レーザー繰り返し周波数	f_L	$1 \sim 10 \text{ Hz}$
基板		MgO (100)、SrTiO ₃ (100)、 NdGaO ₃ (110)、LSAT (100)
成膜温度	T_s	$650 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$
基板-ターゲット間距離	d	50 mm
酸素圧力	p_{O_2}	$0.05 \sim 1.0 \text{ Torr}$

度まで荒引きを行った。この時、雰囲気に含まれる不純物が基板に付着するのを防ぐため、基板温度 (T_s) を 400°C 程に加熱した。

- 3) チャンバー内の圧力が 10^{-2} Torr 程度になった後、ターボ分子ポンプ (TMP) を用いて、真空度を $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下にした。
- 4) 真空度が $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下になった後、成膜条件の酸素圧力 (p_{O_2}) にするため、 O_2 ガスの導入流量と RP の排気量を調整した。また、同時に T_s を成膜温度まで上昇させた。
- 5) 成膜を行う前に、ターゲット表面の不純物を除去するため、シャッターを閉めた状態で、ターゲットの自転機構と公転を利用して、ターゲット表面にまんべんなくレーザーを照射した。
- 6) ターゲット表面の不純物を除去した後、シャッターを開き、基板に成膜を行った。膜厚は成膜時間によって制御した。
- 7) 成膜終了後すぐ、チャンバー内に 20 Torr まで O_2 を導入した後、ヒータを切り、室温まで急速冷却を行った。

本研究で用いた成膜条件の概要を表 2.2 に示した。基板温度 T_s 、酸素圧力 p_{O_2} 、レーザーエネルギー密度 E_L 、レーザー繰り返し周波数 f_L 、基板-ターゲット間距離 d 等、薄膜の作製時に非常に多くのパラメータを制御する必要がある。また、 p_{O_2} 、 E_L や d には相関があるため、本研究では p_{O_2} 以外のパラメータは固定した。

2.2 評価方法

PLD 法を用いて作製した RE123 薄膜に対して、結晶相と配向方位の同定、表面・微細組織の観察、組成分析そして超伝導特性の評価を行った。薄膜の結晶相と配向方位は X 線回折を用いた $\theta - 2\theta$ 法 (集中法) や極点図形法により測定した。薄膜の表面や微細組織の観察には走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) や透過型電子顕微鏡

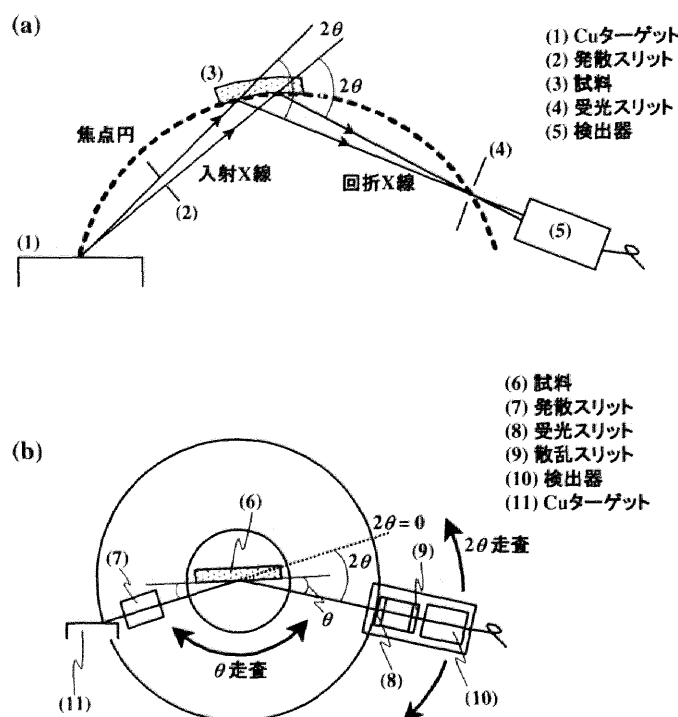


図 2.4: X 線回折法の原理と装置図。(a) 集中法の原理図、(b) 集中法を用いた測定装置の基本的構造。

(Transmission Electron Microscope: TEM) を用いた。薄膜の超伝導特性は、磁場中における直流四端子法による電気抵抗率の温度依存性及び電流-電圧特性の測定により評価した。また、薄膜の膜厚及び組成は、誘導結合プラズマ分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy: ICP) を用いて分析した。以下に、これらの評価方法の詳細について述べる。

2.2.1 結晶相と配向方位の同定

一般的に用いられている X 線回折法には平行ビーム法と集中法がある。平行ビーム法は主に、試料が小さい場合や X 線が透過する試料において用いられる。集中法は、平行ビーム法のように小さい試料や透過する試料には不向きであるが、分解能が良く、かつ回折 X 線の強度が強いという特徴を持つ。本研究では、この集中法を用いて結晶相と配向方位の同定を行った。

集中法は図 2.4(a) にあるように、焦点円を仮想し、この焦点円に接するような曲面を持つ試料による回折を考える。焦点円上にある X 線源で発生させた X 線を試料に入射させると、試料からの回折 X 線は焦点円上の点で集中する。ここに検出器を置き、回折 X 線の強度を測定する手法である。実際の装置は図 2.4(b) の様になる。X 線源は常に固定されており、試料に対する X 線の入射角 (θ) は試料を回転させることによって変化する。入射 X 線は試料に入射して弾性散乱をするため、試料に対する入射 X 線の角度と回折 X 線の角度は等しくなる。回折 X 線は、X 線源と試料を結ぶ直線と 2θ の角度をなす直線が、焦点円と交わる点に集光する。そこで、試料が軸 (θ 軸) に対して θ だけ回転したとき、検

出器は軸 (2θ 軸) に対して 2θ 回転する。 θ 軸と 2θ 軸は同じ軸であるが 2θ 軸の方が θ 軸に対して二倍の速さで回転している [23]。

試料の測定には、 $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) を用い、管電圧と管電流はそれぞれ 30 kV と 10 mA とした。試料は試料ホルダに粘土で圧着し、 $2\theta = 5 \sim 75^\circ$ の範囲を 0.02° のサンプリング幅で $4^\circ/\text{min}$ の速度で測定した。

X 線回折パターンから格子定数を求めるために、各回折ピークの位置から面間隔 d を求め、面指数から格子定数を求めた後、Nelson-Riley 関数 (NR 関数) によって格子定数の精密化を行った。また、配向性の評価で必要となる c 軸配向膜中の a 軸配向粒の混在率は、(005) 面と (200) 面の X 線回折パターンの回折線強度から算出した。

以上の評価は、基板面に対して平行な結晶面からの散乱波のみからなるため、基板面内での配向性を評価することはできない。次項において面内配向性を評価する手法について説明する。

2.2.2 面内配向性測定

前項で述べた集中法は基板面に対して平行な結晶面の配向性、即ち c 軸配向性を評価することはできるが、各結晶粒の面内での配向 (a, b 軸) を評価することはできない。そこで、基板に適当なあおり角をつけて、基板面に平行でない結晶面を X 線回折を用いて評価する極点図形法を用いて面内配向性を評価した。

回折 X 線の測定方法は基本的には前項で説明した集中法と同じである。しかし、極点図形法は図 2.5(a) にあるように、基板に適当なあおり角 α をつけることで、基板面に平行でない結晶面からの回折 X 線を得ることができる。また、基板面内で回転 (ϕ) させることで等価な面の評価ができる。従って、適当な α をつけ、面内で試料を ϕ 回転させる事によって、薄膜の面内での配向性を評価することができる (図 2.5(b) 参照)。

本研究では、基板からの散乱ピークに重ならない RE123 (102) 面、あるいは (103) 面からの回折 X 線を用いた。 c 軸配向した RE123 薄膜の (102) 面は基板に平行な面に対して 33.7° の傾きを持っているので、 $\alpha \sim 33.7^\circ$ となる。また、薄膜中に a 軸配向粒が存在したとすると、その粒での (102) 面は、基板に対して 56.3° の傾きを持つため、 $\alpha \sim 56.3^\circ$ となる。同様に (103) 面の場合、 c 軸配向では $\alpha \sim 44.5^\circ$ 、 a 軸配向粒では $\alpha \sim 45.5^\circ$ となる。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた場合に (102) 面が Bragg 散乱を起こす角度 2θ は 27.8° である。以上より、試料の測定は $2\theta \sim 27.8^\circ$ 、 $\phi = 0 \sim 360^\circ$ の範囲で行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) を用い、管電圧と管電流はそれぞれ 40 kV と 30 mA とした。

2.2.3 表面・微細組織観察

走査型電子顕微鏡

薄膜表面の平滑性、結晶状態、異相の析出状態、薄膜に生じたクラックや PLD 法に特有な滴状の粒子の観察は走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) により行った。SEM は細く絞った電子ビームを試料表面で走査させることにより、そこから生じる二次電子の情報を画像として観察する手法である。

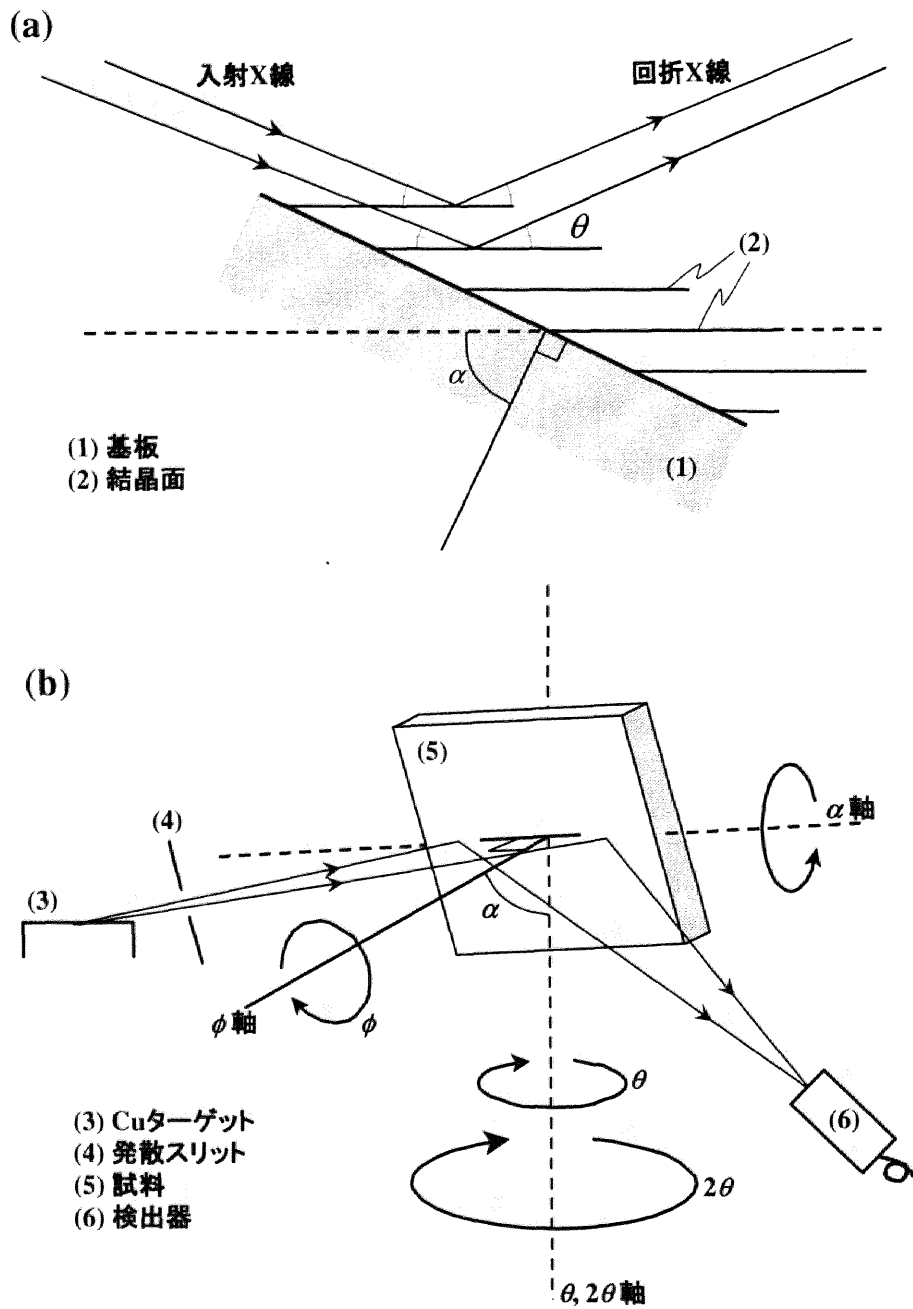


図 2.5: 極点図形法の (a) 原理図、(b) 装置図。

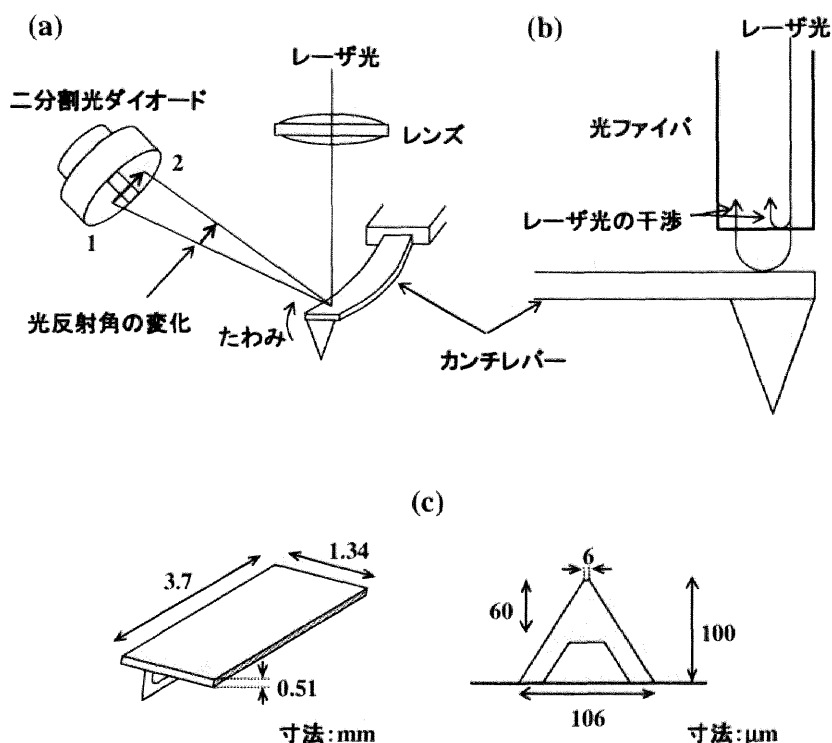


図 2.6: 光干渉 AFM の原理図。(a) 光てこ方式、(b) 光干渉方式及び (c) カンチレバーの寸法。

原子間力顕微鏡

薄膜表面の凹凸や結晶成長の様子は原子間力顕微鏡 (Atomic Force microscope: AFM) を用いて観察した。AFM は走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) において、絶縁体を観察する方法として開発されたが、大気中や溶液中でも観察が行える等、測定における簡易性と拡張性の高さから、現在では材料物性評価、微小寸法計測、プロセス加工評価やタンパク質等の有機高分子の評価等に広く普及している。測定方法としては、小さなてこ (カンチレバー) を用いて試料表面を走査し、カンチレバーと表面との間に働く原子間力によるカンチレバーの変位を画像化する手法を用いる。

図 2.6 に光干渉 AFM の原理を示す。光干渉 AFM では、カンチレバーの背面に常にレーザー光が当たっており、カンチレバーの変位によって生じる光の干渉を観測することで試料の表面形状の情報を得る。この干渉光の測定の仕方によって、光干渉 AFM は、光てこ方式と光干渉方式の二種類に分類される。光てこ方式は、干渉光を二分割、あるいは四分分割した光ダイオードで検出する方式 (図 2.6(a)) であり、光干渉方式は、カンチレバー背面に入射するレーザーと反射したレーザーとの干渉を計測する方式である。光てこ方式は、光干渉方式よりも簡単な事、レンズや光ダイオードとてこの距離が数 mm から数 cm と大きく取れる事から、大半の市販 AFM に用いられており、本研究においても光てこ方式の AFM を用いて試料表面の凹凸や結晶の成長形態を観察した。

これまで説明した AFM の分解能は、測定環境と共にカンチレバー先端の尖鋭さに依存している。一般に、カンチレバーは Si_3N_4 で作られており、探針の先端がくびれたように鋭くなっている。このカンチレバー先端が摩耗し、尖鋭さが損なわれると、試料表面の微小な凹凸が逆にカンチレバーの働き

をし、摩耗したカンチレバーの形状が AFM 像に反映されてしまい、正確な表面形状が得られない。また、先端が複数に分裂した場合には、一つの微少な凹凸に対して複数の像が観測される。経験的に、前者の場合には、微少な凹凸が視野全体に渡って全て相似な形状として観察され、後者の場合には、微少な凹凸が複数並んだ像が観察される。AFM を用いて試料の表面形状を正確に測定するためには、常に先端が尖鋭なカンチレバーを用いる事が必要であると同時に、観察された像を慎重に吟味する事が必要である。

最近では、先端の摩耗の様な問題点を克服すべく、カンチレバーにカーボンナノワイヤーを用いる研究も進められている。カーボンナノワイヤーは摩耗しにくく、なおかつ先端が尖鋭であるため、原子レベルの分解能を安定して得られると期待されている。

透過型電子顕微鏡

RE123 薄膜のナノスケールの微細組織観察及び微少部分の組成分析を行うため、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いて薄膜の断面を観察した。TEM は、数 nm 程度まで薄くした試料に電子線を照射し、透過する際に各原子から散乱した球面波の干渉による回折波を利用する手法である。TEM は非常に広い分野で強力な微細組織観察ツールとして用いられており、明視野や暗視野と言った回折像の取り出し方によって、試料の様々な情報が得られる。この TEM を利用して、半導体や金属等では試料内部の転位や接合界面での元素拡散等の観察に用いられている。

図 2.7 に TEM 装置の概略図を示す。TEM 観察装置は、照射系、試料室、レンズ系、観察記録装置及び排気系から構成されている。電子線源である電子銃から高電圧で加速された電子線が試料を透過し、レンズ系を経て拡大像として結像する。この際、電子線を取り扱うために、装置全体を $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr の高真空に保つ必要がある。また、X 線に比べて原子との相互作用が 100 倍程強いいため、透過力が小さく、ナノメートルサイズの試料しか測定が出来ない。そのため、TEM 観察においては、TEM 観察用試料の作製に大部分の比重が置かれる。

2.2.4 表面エッチング

表面エッチングは、半導体分野では、表面に残存する機械的破損層の除去や、転位等の構造欠陥を強調し、観察しやすくするために用いられる。エッチングに用いられる溶液はエッチャント (etchant) と呼ばれ、試料の種類や目的に応じて最適な溶液を選択する必要がある。エッチャントは、薄膜本体のエッチング速度に対する破損層、あるいは欠陥のエッチング速度の比 (選択比) が大きい程良い。例えば、GaAs の場合、破損層除去に対するエッチャントには H_2O_2 、 H_2O と H_2SO_4 の混合溶液を用い、構造欠陥の評価には HF 、 HNO_3 と H_2O の混合溶液が用いられる [24]。

この表面エッチングによる評価は RE123 においても当然有効である。本研究では表面エッチングを用いて、表面に残存した Ba-Cu-O 層の除去 (第 4 章) 及び刃状転位等の構造欠陥の評価を行った (第 5 章)。現在、RE123 に対して選択比の大きなエッチャントは開発・発見されていない。そのため、RE123 のエッチャントとしては、比較的選択比の大きい $\text{HCl-CH}_3\text{OH}(\text{CH}_3\text{OH}$ 希釈塩酸) や $\text{Br-CH}_3\text{OH}(\text{CH}_3\text{OH}$ 希釈 Br_2) 等が用いられており、本研究では、 $\text{Br-CH}_3\text{OH}$ を用いて表面エッチングを行った。ただし、 Br_2 濃度が高い程、選択比が小さくなる事から、Ba-Cu-O 層の除去には Br_2 濃度が 0.017 vol.% の溶液

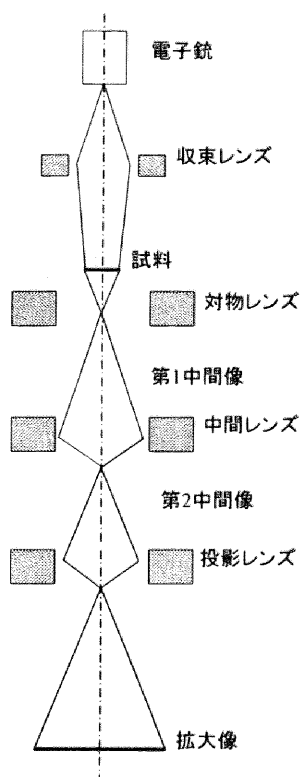


図 2.7: TEM 装置の概略図

を用い、構造欠陥の評価には 0.17 vol.% の溶液を用いた。実験方法としては、試料を $\text{Br-CH}_3\text{OH}$ に浸して表面エッチングをし、速やかにエタノールで試料を洗浄し、乾燥させた後、AFM を用いて表面形態の観察を行った。

2.2.5 組成・膜厚分析

本研究で作製した RE123 薄膜は多元素系であり、薄膜の組成によってその様々な物性値が変化する。また、化学量的組成からのずれは、薄膜中、あるいは薄膜表面に異相として析出してしまふ。そのため、多元素系気相法においては薄膜組成の制御は非常に重要になってくる。そこで、本研究では薄膜中の原子組成を定量的に測定するために誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy: ICP) を用いた。ICP は、酸性溶液に溶かした試料を Ar プラズマ中に噴霧する事により、試料の構成元素を励起させ、励起された原子が基底状態に戻るときに発光する光を分光・分析することで、試料の構成元素を定量的に測定する方法である。これによって、酸性溶液に溶解した試料を構成する各元素の濃度を知ることができ、この情報から薄膜中の元素の組成比、膜厚が算出できる。なお、本研究では、酸性溶液として 1 N HNO_3 を用いた。また、膜厚の算出には、ICP で分析した各元素の濃度から算出した薄膜の質量を用いるが、ICP 分析では検出できない酸素の分を補正する必要があるため、以下の仮定を用いて算出した。

- 1) 金属元素比を $\text{RE} : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$ とする。

表 2.3: ICP 測定による REBa₂Cu₃O_y 薄膜の膜厚算出のための定数表

RE	La	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
$V [\text{\AA}^3]$	177.47	177.07	176.19	175.53	175.19	173.68
$M_{\text{RE123}}^{(7)} [\text{g/mol}]$	716.19	721.49	727.69	729.29	734.59	739.79
$M_{\text{RE123}}^{(0)} [\text{g/mol}]$	604.19	609.49	615.69	617.29	622.59	627.79
K	17.69	17.50	17.23	17.12	16.95	16.66

RE	Ho	Er	Tm	Yb	Y
$V [\text{\AA}^3]$	173.42	172.80	172.41	171.39	173.27
$M_{\text{RE123}}^{(7)} [\text{g/mol}]$	742.19	744.59	746.19	750.29	666.20
$M_{\text{RE123}}^{(0)} [\text{g/mol}]$	630.19	632.59	634.19	638.29	554.20
K	16.57	16.45	16.37	16.17	18.83

2) 含有酸素量を 7 とする。

3) 完全に緻密化した理論的密度を持った薄膜とする。

4) 薄膜中、あるいは表面に異相はなく、RE123 のみからなる薄膜とする。

以上の仮定を用いた膜厚の計算方法を以下に示す。

ICP によって得られたそれぞれの元素の溶液中での濃度を C_{RE} 、 C_{Ba} 、 C_{Cu} [ppm = 10^{-6} g/cm³] とし、試料を溶かした溶液の量を v [cm³] と置くと、溶液中試料の総重量 W_{total} [g] は、

$$W_{\text{total}} = (C_{\text{RE}} + C_{\text{Ba}} + C_{\text{Cu}}) \times v \times R \times 10^{-6} \quad (2.1)$$

と書ける。ここで、 R は補正項であり、REBa₂Cu₃O_y において、 $y = 7$ の時の分子量を $M_{\text{RE123}}^{(7)}$ とし、 $y = 0$ の時の分子量を $M_{\text{RE123}}^{(0)}$ と表すならば、 $R \equiv M_{\text{RE123}}^{(7)} / M_{\text{RE123}}^{(0)}$ で定義される。この項は、ICP では金属元素の重量しか求められないため、金属元素の重量を酸素を含めた重量に補正する役割を果たす。格子定数から求めた RE123 単位胞の体積を $V [\text{\AA}^3]$ ($= V \times 10^{-24}$ [cm³]) と置くと、RE123 の理論密度 $\rho_{\text{theory}} [\text{g/cm}^3]$ は、 $\rho_{\text{theory}} = M_{\text{RE123}}^{(7)} / 0.6022 \cdot V$ で表される。膜厚 t は、 W_{total} 、 ρ_{theory} そして溶かす前の試料の面積 S [cm²] を用いて、

$$t = \frac{W_{\text{total}}}{\rho_{\text{theory}} \cdot S} [\text{cm}] = K \times \frac{(C_{\text{RE}} + C_{\text{Ba}} + C_{\text{Cu}}) \cdot v}{S} [\text{\AA}] \quad (2.2)$$

$$\text{ただし、} K = \left(\frac{60.22 \cdot V}{M_{\text{RE123}}^{(0)}} \right)$$

と表される。 K は RE123 毎に固有であり、16 ~ 19 程度の値を示す。参考までに、表 2.3 に K を含めた RE123 の膜厚算出用定数を示す。RE/Ba 置換を生じる系や複数の RE123 からなる混晶系においても、 V と $M_{\text{RE123}}^{(0)}$ が分かれば (2.2) 式から膜厚を算出する事は可能である。以上の膜厚算出計算は、薄膜の組成が化学量論的組成比から大きくずれる場合や、薄膜に十分に酸素が取り込まれていない場合、そして薄膜の気孔率が高い場合などには正確さに欠ける。従って、ICP 測定から膜厚を求める場合は、薄膜の組成比や SEM 等による表面観察結果を踏まえて慎重に吟味する必要がある。

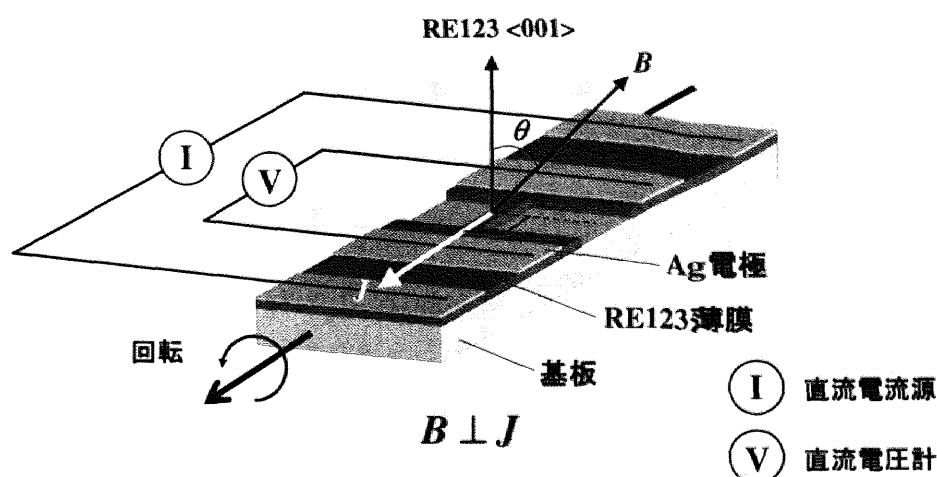


図 2.8: 磁場中四端子法の概略図。磁場 B は電流 J に対して常に垂直となるように配置した。

2.2.6 超伝導特性

これまででは、主に RE123 薄膜の微細組織や組成を評価する手法について述べた。本項では、超伝導特性の評価方法について説明する。

超伝導特性を表す指標としては、超伝導転移温度 T_c と臨界電流密度 J_c が挙げられる。本研究では、 T_c を電気抵抗率の温度依存性から測定し、 J_c は電流-電圧特性から測定した。いずれの測定も電気特性の評価であり、本研究では図 2.8 に示した通り、四端子法を用いて評価を行った。四端子法は、試料に電圧端子と電流端子を設け、電流端子間に電流を流したときに電圧端子間に生じる電位差を測定する方法であり、電圧端子間に十分大きなインピーダンスを持った電圧計をつなぐ事により、端子部での接触抵抗を無視でき、正確な抵抗値を得る事が出来る。ただし、端子部で化学的、あるいは異種材料接合に由来する各種起電力が発生する場合があります、これらの影響を取り除く必要がある。測定の際には、電極として Ag を RE123 薄膜に蒸着し、電極上に Ag ペーストを用いて Au 線を接着した。また、 J_c 測定の際には、端子部及び Au 線で発生した Joule 熱による超伝導状態の破壊をさけるため、電圧端子間を数十～数百 μm の幅に加工し I_c を下げる事で、電流-電圧特性の測定における電流を小さくした。

超伝導体における電流-電圧特性の測定では、電流値が臨界電流 I_c を越えると、電圧 V が緩やかに立ち上がる挙動が見られる。理想的な超伝導体では、電圧は無限大の傾きを持って立ち上がるが、実際には試料中の J_c の不均一さや磁束クリープ等の影響を受けるため、電圧は緩やかに立ち上がる。電圧の立ち上がりは $V \propto I^n$ で表され、実用材料では n 値は非線形性を示す補助的なパラメータとして、 J_c と共に付記する事が行われている。以上の電流-電圧特性から I_c を決定する基準として、本研究では電圧基準を採用し、1 mm 程の電圧端子間に 10 μV の電圧が発生した I を I_c と定義した。

また、 J_c の磁場依存性 (J_c-B) 及び磁場印加角度依存性 ($J_c-B-\theta$) についても測定を行った。図 2.8 に示す様に、磁場印加角度は、基板表面法線と磁場 B のなす角 θ で定義した。基板表面に垂直に RE123 の c 軸方向が成長した薄膜の場合、 θ は即ち RE123 [001] 方向と B がなす角を意味する。以上の J_c-B 及び $J_c-B-\theta$ の測定は、 $B = 0 \sim 9 \text{ T}$ の磁場下で行った。

参考文献

- [1] K. Moorjani, J. Bohand, F. J. Adrian, B. F. Kim, R. D. Shull, C. Chiang, L. J. Swartzendruber, and L. H. Bennett: *Phys. Rev. B* **36** (1987) L4036.
- [2] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. Wu, S. Shaheen, N. Jisrawi, Y. Min-Lee, W. McLean, and M. Croft: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 619.
- [3] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, and J. B. Wachtman: *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 1193.
- [4] X. D. Wu, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, R. C. Estler, R. C. Dye, C. Flamme, N. S. Nogar, A. R. Garcia, J. Martin, and J. Tesmer: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 1481.
- [5] R. Pinto, S. P. Pai, C. P. D'Souza, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, D. Kumar, and M. Sharon: *Physica C* **196** (1992) 264.
- [6] V. Boffa, T. Petrison, L. Ciontea, U. Gambardella, and S. Barbanera: *Physica C* **276** (1997) 218.
- [7] S. R. Foltyn, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, P. N. Arendt, Q. X. Jia, P. C. Dowden, M. P. Maley, X. D. Wu, and D. E. Peterson: *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2941.
- [8] 泉宏比古: 博士論文: 東京工業大学 (1992).
- [9] O. Auciello, S. Athavale, O. E. Hankins, M. Sito, A. F. Schreiner, and N. Biunno: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 72.
- [10] P. E. Dyer, R. D. G. A. Issa, and P. Key: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 534.
- [11] K. L. Saenger: *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 4435.
- [12] O. E. K. Murakami, K. Masuda, A. Kasuya, and Y. Nishina: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 2716.
- [13] X. D. Wu, B. Dutta, M. S. Hegde, A. Inam, T. Venkatesan, E. W. Chase, C. C. Chang, and R. Howard: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 179.
- [14] J. P. Zheng, Q. Y. Ying, S. Witanachchi, Z. Q. Huang, D. T. Shaw, and S. H. Kwok: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 954.
- [15] C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton, and A. Catherinot: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 182.
- [16] C. H. Becker and C. B. Pallix: *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5152.
- [17] L. Lynds, B. R. Weinberger, D. M. Potrepka, G. G. Peterson, and M. P. Lindsay: *Physica C* **159** (1989) 61.
- [18] Ed. 権田俊一: 薄膜作製応用ハンドブック (株式会社エヌ・ティー・エス, 1995) p. 364.

- [19] K. Osamura and W. Zhang: *Z. Metallkd.* **84** (1993) 8.
- [20] Y. K. Du, G. C. Che, S. L. Jia, and Z. X. Zhao: *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 406.
- [21] 横山浩一: 修士論文: 静岡大学大学院理工学研究科電気・電子工学専攻 (2003).
- [22] R. Kita and K. Yokoyama: *Physica C* **392-396** (2003) 488.
- [23] Ed. 理学電機分析センター: *X線回折の手引き* (理学機器, 1990).
- [24] Ed. 河東田隆: *半導体評価技術* (産業図書株式会社, 1989) 第4章評価のための基礎技術.

第3章 Pulsed Laser Deposition法で作製した REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製及び配向機構

3.1 緒言

REBa₂Cu₃O_y (RE123) は、その異方的な結晶構造に起因して、それぞれの結晶軸方向に対する臨界電流密度 (J_c)、不可逆磁場 (H_{irr})、磁場侵入長および Cooper 対のコヒーレンス長 (ξ) などの値も異方性を持つ。例えば、RE123 を大電流輸送や高磁場発生マグネットに応用する際には、電流が流れる方向に対して垂直方向に RE123 の c 軸を揃え、なおかつ電流に平行な面内においても a または b 軸方向を揃える必要がある。また、Josephson 効果 (1.2.4 参照) を利用して RE123 を電子デバイスに応用する際には、 a, b 面内のコヒーレンス長 (ξ_{ab}) は c 軸に沿ったコヒーレンス長 (ξ_c) の約五倍と大きいいため、デバイスの接合面に対して垂直に RE123 の a, b 面が配置する形態を作製することが望ましい。以上より、高い超伝導特性を示す RE123 試料を得るためには、RE123 薄膜を基板上にエピタキシャル成長させ、RE123 の結晶軸方位を揃える配向制御を行うことが必要不可欠である。そのため、RE123 薄膜におけるエピタキシャル成長機構を実験的、理論的に明らかにすることは RE123 の応用に際して非常に重要である。

RE123 の中で最初に発見された Y123 薄膜の配向性については、他のグループによって多くの研究がなされている。しかし、Y123 薄膜以外の RE123 薄膜の配向性に関する研究は十分になされているとは言えない。また、溶融法で作製されたバルク体に関する報告から、Ba²⁺ サイトに RE³⁺ が置換し (RE/Ba 置換)、RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y ($x \geq 0$) の化学式で表される固溶体を形成する系は、磁場中で優れた超伝導特性を示すことが明らかにされていることから [1-6]、RE123 薄膜においても RE/Ba 置換の制御を行うことで、超伝導特性の向上が期待される。そのため、RE/Ba 置換が RE123 薄膜の配向性に与える影響について検討を行う必要がある。

さらに近年、異なる RE123 を複数混ぜ合わせて作製した RE123 混晶系溶融バルクが磁場中で非常に優れた超伝導特性を示すことが報告されている [7-9]。また、薄膜形態の RE123 においても混晶系薄膜が優れた超伝導特性を示すことが報告されたことから [10]、RE123 薄膜の磁場中での超伝導特性向上のため、混晶系薄膜に対しても配向性の検討を行い、配向制御及び超伝導特性の評価を行う必要がある。

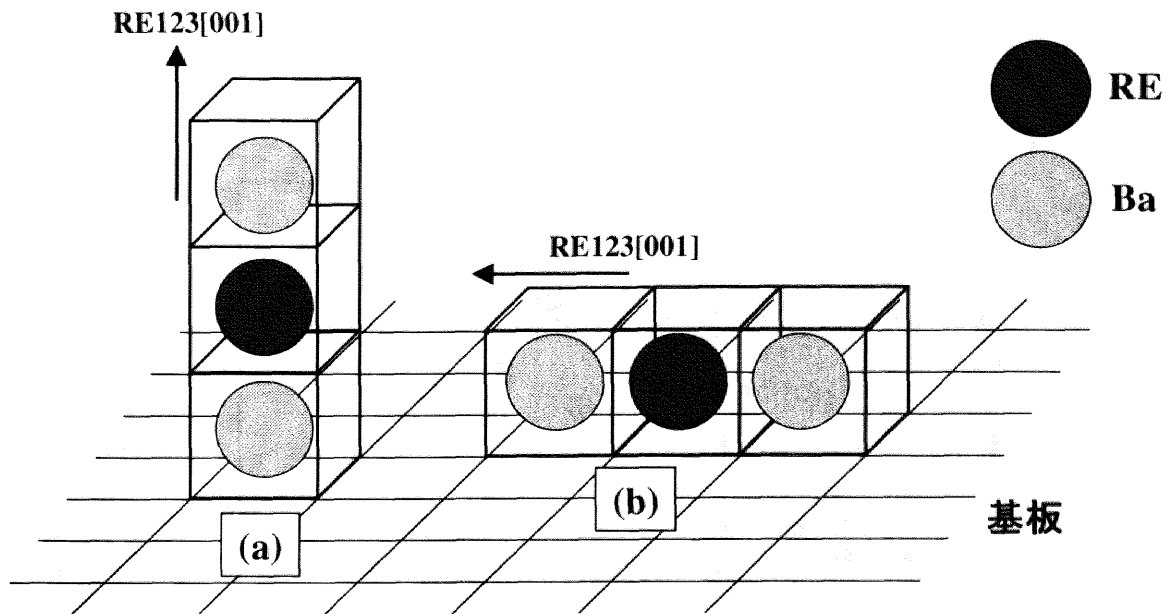


図 3.1: 基板上に配向している RE123 の模式図。RE123 単位格子は Cu と O を省いて表しており、単位格子の下にある編み目格子は基板の格子を表している。(a) *c* 軸配向、(b) *a* 軸配向時の RE123 単位格子の配置。

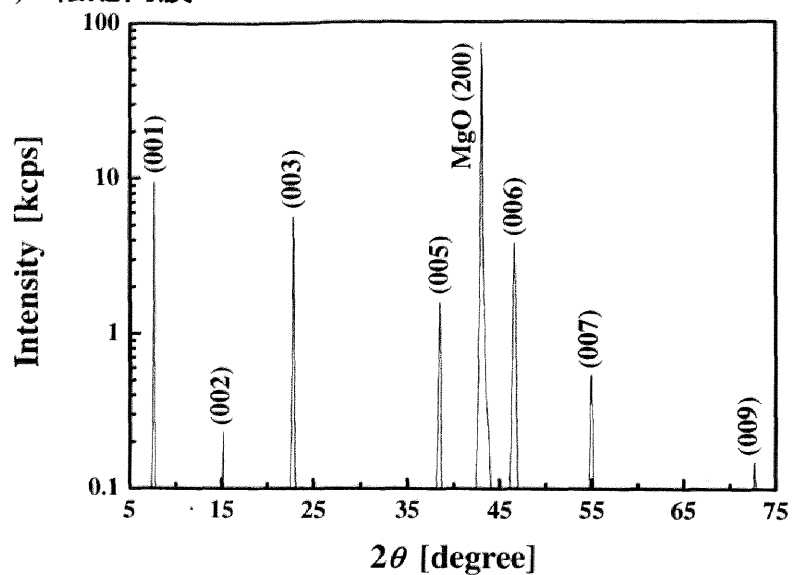
本章ではまず、RE123 薄膜の配向挙動を明らかにするため Pulsed Laser Deposition (PLD) 法を用いて単結晶基板上に RE123 薄膜を系統的に作製し、その成膜条件に対する RE123 の配向性を検討した。次に固溶体を形成する系において、ターゲット組成が配向性に与える影響について検討を行った。さらに、異なる RE123 が混合した混晶系薄膜を作製し、その混合量が配向性に与える影響についても検討を行った。最後に、以上の検討から得られた RE123 薄膜の配向挙動を熱力学の観点から考察を行った。

3.2 REBa₂Cu₃O_y の配向性に与える成膜条件の影響

RE123 薄膜が基板上にエピタキシャル成長する際に取り得る配向方位には大きく分けて三通りが考えられる。図 3.1 に、基板上に配向している RE123 の模式図を示す。図 3.1(a) は、基板表面に対して垂直に RE123 の *c* 軸が揃っている *c* 軸配向と呼ばれる状態であり、図 3.1(b) は、基板表面に対して平行に RE123 の *c* 軸が揃っている *a* 軸配向と呼ばれる状態を示す。また、*a* 軸、*c* 軸以外の結晶軸が基板表面に対して平行に揃っている場合である。さらに、一般的にはこれらの結晶配向が混在する場合も見られる。超伝導体の応用を考えた場合、単一配向である方が望ましい。

図 3.2 に MgO (100) 基板上に成膜した Yb123 薄膜の典型的な X 線回折パターンを示す。この図において、(a) は *c* 軸配向膜から、(b) は *a, c* 軸混合配向膜から得られた回折パターンを示している。なお、Yb123 以外の RE123 薄膜も同様の X 線回折パターンを示す。図 3.2 から見て取れる通り、(a) は (00*l*) のミラー指数で表される *c* 軸に直交する面からの反射のみしか見えないのに対し、(b) は (00*l*) 面からの反射に加えて、(003) および (006) 面の高角度側に (*h*00) で表される *a* 軸に垂直な面からの反射も見られた。すなわち、図 3.2(a) は図 3.1(a) に示した通り、基板表面に対して垂直方向に RE123 の *c* 軸が

(a) c 軸配向膜



(b) a, c 軸混合配向膜

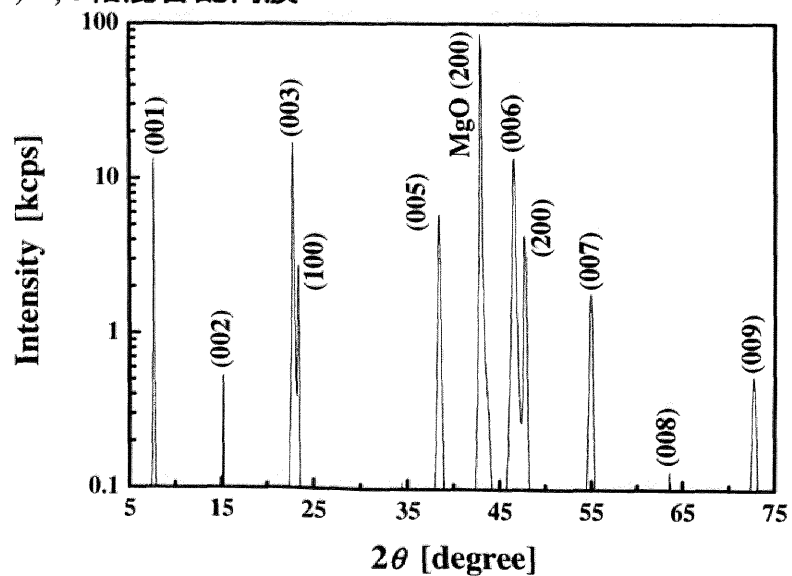


図 3.2: MgO (100) 基板上に成膜した Yb123 薄膜の典型的な X 線回折パターン。(a) c 軸配向膜、(b) a, c 軸混合配向膜。

表 3.1: 本研究で用いた RE123 薄膜の成膜条件

パラメーター	表記	成膜条件
基板温度	T_s	650 ~ 950°C
酸素圧力	pO_2	0.05 ~ 1 Torr
ターゲット-基板間距離	d	50 mm
レーザーエネルギー密度	E_L	1 J/cm ²
レーザー繰り返し周波数	f_L	10 Hz
膜厚	t	150 ~ 300 nm
基板		MgO (100) SrTiO ₃ (100)

揃って並んでいる組織をしている事を示している。一方、図 3.2(b) は図 3.1 の (a) と (b) の状態が混在している組織をしていると考えられる。このような RE123 薄膜の配向性は、成膜時の基板温度 (T_s)、酸素圧力 (pO_2) 及び RE サイトに置換する RE 元素によって大きく影響を受ける。また、他のグループによって、PLD 法で作製した Y123 薄膜の配向性が、基板の格子定数及び成膜時のレーザーエネルギーに依存して変わるという報告がされている [11, 12]。以上より、本研究では基板を MgO、あるいは SrTiO₃ とし、さらにレーザー出力を一定として、成膜条件に対する RE123 薄膜の配向性を系統的に検討した。表 3.1 に本検討で用いた成膜条件を示す。

図 3.3 に成膜条件に対する RE123 の配向性を示す [13, 14]。図中のシンボルはそれぞれ、☆:Nd123、▽:Sm123、△:Gd123、○:Y123、□:Yb123 に対応し、白抜きシンボルが c 軸配向を、黒塗りのシンボルが a, c 軸混合配向を示している。なお、×印は多結晶の Yb123 を示す。 c 軸配向と a, c 軸混合配向の境界線は、実線:Nd123、二点鎖線:Sm123 および Gd123、破線:Y123、一点鎖線: Yb123 で表している。この図から、RE123 薄膜の配向性が成膜条件のみではなく、RE123 の種類にも依存して複雑に変化している事が分かる。さらに、すべての RE123 薄膜において、 a 軸配向のみからなる薄膜は得られていないことが確認される。 a 軸の形成を含めた配向機構については、3.5 節で述べる。

次に、図 3.3 に示されている配向の境界線に注目すると、Nd123 薄膜以外の RE123 薄膜ではその境界線が一本の線分で表されるが、Nd123 薄膜の境界線は、低温領域と高温領域の二本存在する。また、Yb123 薄膜は一点鎖線で囲まれた範囲でしか a, c 軸混合配向が得られていないことから、他の RE123 薄膜と比較して最も c 軸配向しやすいことが確認される。実際に RE123 薄膜を工場ラインで量産する場合、 c 軸配向した RE123 薄膜を得られる条件が広い (process window が広い) 程、成膜時の条件変動や装置トラブルの影響を受けにくく、安定して c 軸配向した RE123 薄膜を供給できると考えられる。つまり、Yb123 薄膜の c 軸配向し易いという性質は、長尺化等の量産時に非常に有利な点となる可能性がある。また、電子デバイスとして RE123 薄膜を応用する場合、

上部 RE123 / 絶縁層 / 下部 RE123 / 基板

の積層構造を形成する必要がある。この場合、それぞれの層の成膜温度が異なるために、積層構造を完成させるまでの間に下部 RE123 には複数回の熱履歴が加わり、酸素欠損や結晶性の低下によって超伝導特性が劣化してしまう可能性がある。この熱履歴による下部 RE123 の劣化を低減させる手段とし

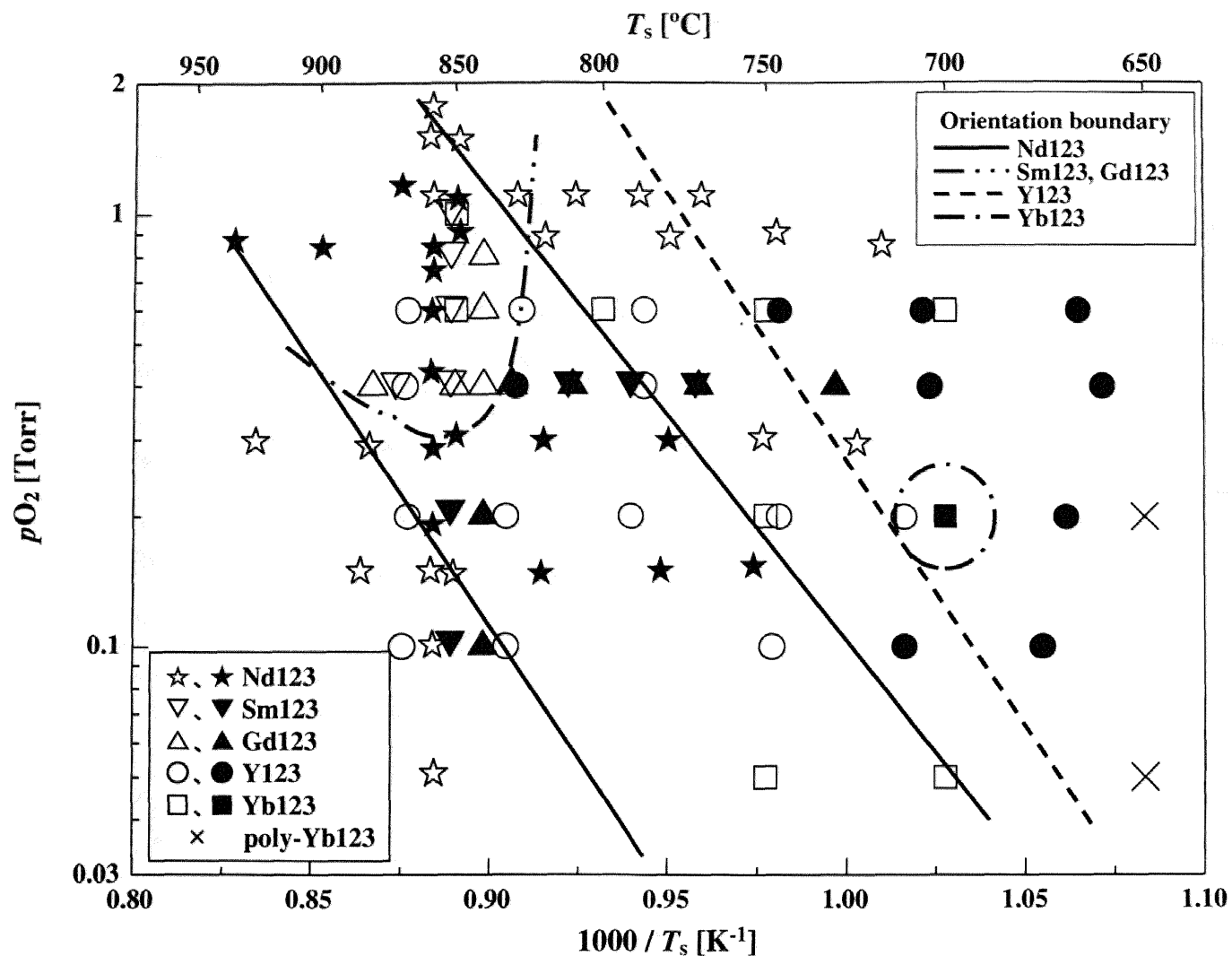


図 3.3: 成膜条件に対する REBa₂Cu₃O_y 薄膜の配向性 (膜厚 150 ~ 300 nm) [13, 14]。白抜きシンボルは *c* 軸配向、黒塗りのシンボルは *a, c* 軸混合配向を示す。また、×印は Yb123 の多結晶薄膜が得られたことを示す。なお、Nd123 薄膜は SrTiO₃ 上で作製したデータである [15, 16]。

て、下部 RE123 に高温で *c* 軸配向する RE123 を選択し、さらに上部 RE123 に比較的低温で *c* 軸配向する RE123 を選択することで、下部 RE123 には低温の熱履歴しか加わらないことになり、劣化が低減できると考えられる。その観点から図 3.3 を見ると、高温で *c* 軸配向が得られる Nd123 を下部 RE123 とし、ほとんど全ての条件下で *c* 軸配向する Yb123 を上部 RE123 として低温で成膜することで下部 RE123 の劣化を最も低減できると考えられる。

これまで、多くの研究グループが Y123 薄膜に特に着目してその応用研究を行ってきた。しかし、本研究の結果得られた、Y123 と比較して広い成膜条件範囲で *c* 軸配向し易い材料や、熱的に安定な材料を、用途に応じて適切に選択することで、Y123 薄膜を用いるよりも安定した品質の RE123 薄膜の供給が可能となる。その結果、Y123 を用いて作製された超伝導線材や超伝導電子デバイスなどの応用製品よりも、優れた特性を持つ製品を作製できる可能性があると考えられる。

3.3 REBa₂Cu₃O_y 薄膜の配向性に与えるターゲット組成比の影響

前節では、成膜条件 (T_s , pO_2) および RE123 の種類に対する RE123 薄膜の配向性について検討した。本節では、ターゲットの組成が薄膜の組成にそのまま転写される PLD 法の特長を利用して、RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y ($x \geq 0$) のターゲットを用いて薄膜を作製し、置換量 x が配向性に及ぼす影響について検討を行った。また、複数の RE123 を混ぜ合わせた (RE_{1-z}RE'_z)Ba₂Cu₃O_y ($z \geq 0$) ターゲットを作製し、混晶量 z が配向性に与える影響についても検討を行った。

3.3.1 置換型固溶体を形成する RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y 薄膜

RE123 の中にはその結晶構造中の Ba²⁺ サイトに RE³⁺ イオンが置換し (RE/Ba 置換)、RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE123 with solid solutions; RE123ss) の化学式で表される置換型固溶体を形成する材料がある。この様な固溶体を形成する材料としては、RE³⁺ のイオン半径が Gd³⁺ の 1.05 Å 以上である La123、Nd123、Sm123、Eu123、Gd123 が挙げられ [17]、固容量 x に依存して、格子定数、包晶温度や T_c などの物性値が変化する事が知られている [2, 18–22]。そのため、RE123ss の配向性にも固溶体の影響が現れる可能性がある。

本研究では、いくつかある RE123ss の中でもごく最近、薄膜形状において高い J_c を示すとの報告があった Sm123ss [23, 24] 及び Gd123ss [25] を用いた。それぞれの材料の特徴を RE/Ba 置換がない場合 ($x = 0$) で比較すると (表 1.3 参照)、Sm123 は Gd123 よりも T_c は高いが、RE/Ba 最大置換量が Gd123 よりも大きいため、超伝導特性の低い RE/Ba 置換相が多くできてしまう可能性がある。しかし、溶融法で作製したバルク試料の組織観察と磁場中での超伝導特性評価に関する報告では、超伝導性の低い RE/Ba 置換量域が試料中に微細に分散していると、磁場の印加に伴ってその部分が常伝導相に転移し、磁束線のピンニングセンターとなる事が明らかにされており [1–6]、試料中に存在する RE/Ba 置換部分の量を制御することで試料の磁場中における超伝導特性が向上することが期待される。

そこで、本研究では RE123ss ターゲット (RE = Sm, Gd) を用いて、置換量 x が配向性に及ぼす影響を検討した。表 3.2 に RE123ss 薄膜の成膜条件を示す。

RE123ss (RE = Sm, Gd) 薄膜内の *a* 軸配向領域の混在率を定量的に評価するため、X 線回折パターン

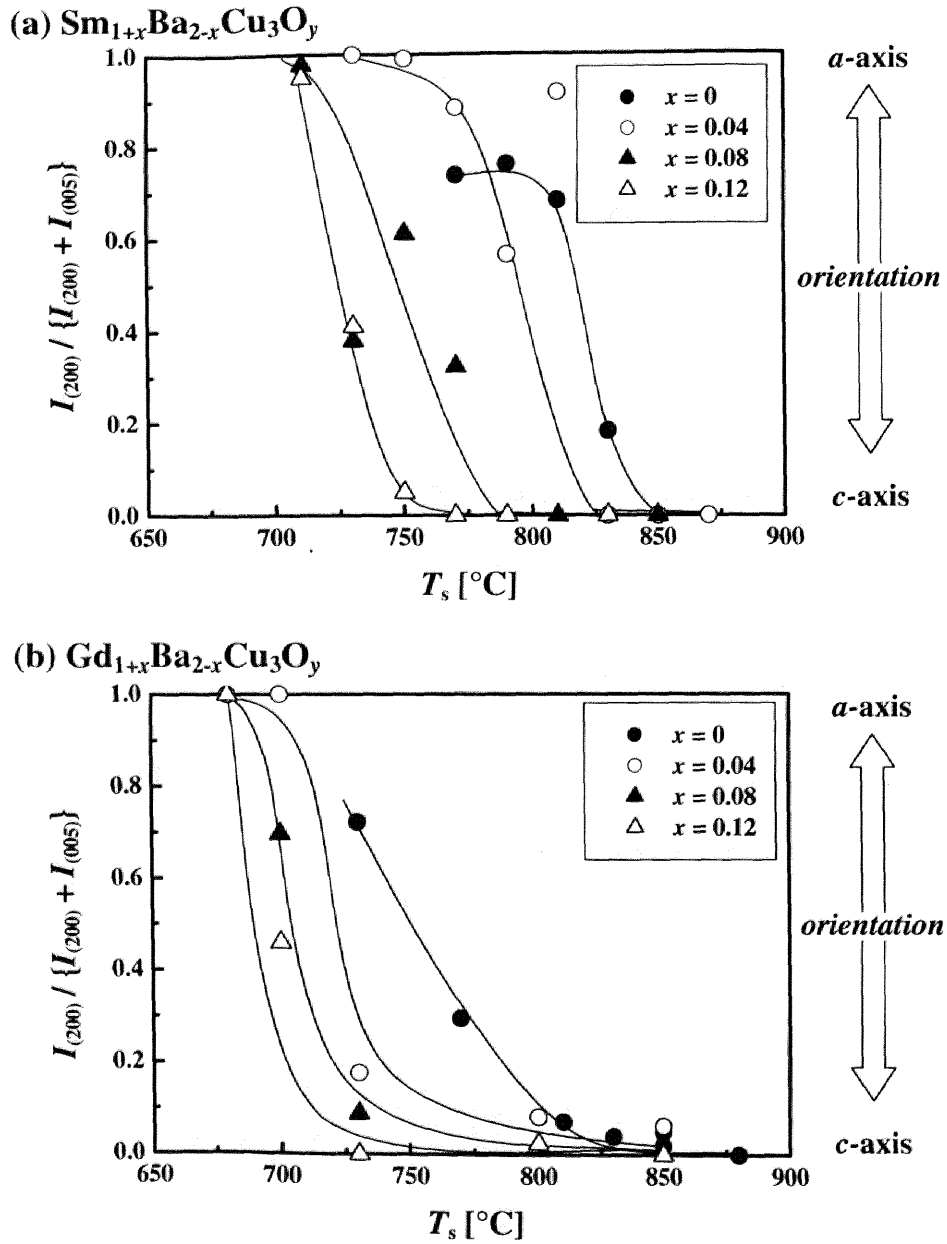


図 3.4: RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE = Sm, Gd) 薄膜の配向性に及ぼす基板温度 T_s と置換量 x の影響 [25, 26]。 (a) Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y 薄膜、 (b) Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y 薄膜。成膜時の酸素圧力は 0.4 Torr とした。

表 3.2: RE_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE=Sm, Gd) 薄膜の成膜条件

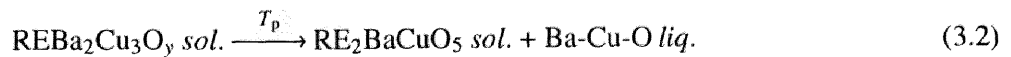
パラメーター	表記	成膜条件
ターゲット置換量	x	0 ~ 0.12
基板温度	T_s	700 ~ 950°C
酸素圧力	pO_2	0.4 Torr
ターゲット-基板間距離	d	50 mm
レーザーエネルギー密度	E_L	1 J/cm ²
レーザー繰り返し周波数	f_L	10 Hz
膜厚	t	150 ~ 300 nm
基板		MgO (100)

から (200) 面のピーク強度と (005) 面のピーク強度を求め、下式で表される (200) 面の相対強度比 I_a を用いた。

$$I_a = \frac{I_{(200)}}{I_{(200)} + I_{(005)}} \quad (3.1)$$

(3.1) 式で表される I_a は、1 に近づくほど a 軸配向した部分が増加することを示し、逆に 0 に近づくほど c 軸配向部分が主になってくることを意味する。

図 3.4 に Sm123ss、Gd123ss のそれぞれの薄膜における I_a の T_s 及び x に対する変化を示す。この図から、どちらの薄膜においても、 x が大きくなるに従って強度比の曲線が低温側にシフトしている事が分かる。また、同じ x を持つ Sm123ss 薄膜と Gd123ss 薄膜を比較した場合、Gd123ss 薄膜の強度比曲線の方が低温側にシフトしている事が分かる。ここで、RE123ss 薄膜の配向性が c 軸配向から a, c 軸混合配向に移り変わる温度 ($T_s^{(c)}$) を読み取り、 x に対する変化をプロットすると図 3.5 の様になる。この図から、Sm123ss にしろ Gd123ss にしろ、 x が増加するにつれて $T_s^{(c)}$ が単調に低下して行くことが分かる。また、Sm123ss と Gd123ss のそれぞれの薄膜における $T_s^{(c)}$ の x 依存性を比較した場合、どの x においても Gd123ss 薄膜の $T_s^{(c)}$ の方が約 50°C ほど低い傾向が見られる。この傾向は、RE123 バルクの包晶温度 (T_p) が、RE³⁺ イオン半径の低下及び、 x の増加に伴って低下する傾向と似ている。図 3.6 に、Kramer らによって測定された Sm123ss と Gd123ss 粉末の x に対する T_p の変化を示す [21]。この測定は 1% O₂ 雰囲気下 ($pO_2 \sim 7.6$ Torr) で行われているため、我々の薄膜の結果と直接結びつけることはできないが、 pO_2 が低下するに従って T_p も低下するという報告を考慮すると [20]、 $T_s^{(c)}$ と T_p の間には何らかの相関があると考えられる。一般に RE123 系の T_p は、



(3.2) 式の反応式で表した通り、RE123 が RE₂BaCuO₅ と Ba-Cu-O からなる液相に分解する包晶分解が起こる温度で定義される。しかし、基本的にこの反応式は、固相と液相の間の反応であり、本研究の様に固相と気相の間の反応によって薄膜を作製している状況においては、 T_p が c 軸配向膜の生成に直接寄与しているとは考えにくい。詳細は 3.5 節で述べるが、 T_p は言い換えれば、固相で互いに束縛しあっている原子がその束縛から離れるために必要な温度 (熱エネルギー) に相当する。従って、本研究の様な、固相 ↔ 気相変態に伴う熱エネルギー、及び RE123 結晶の表面自由エネルギーと何らかの相

3.3. REBa₂Cu₃O_y 薄膜の配向性に与えるターゲット組成比の影響

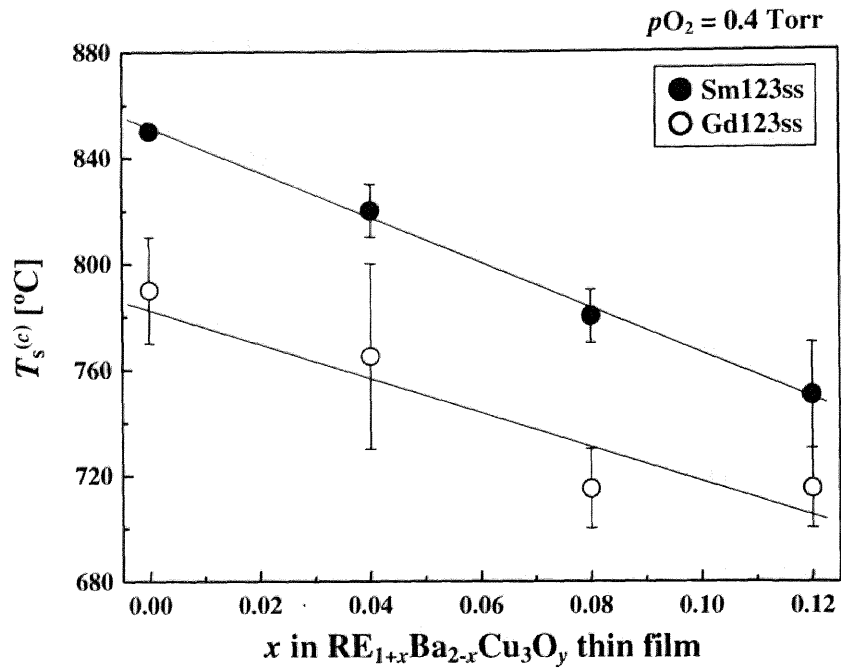


図 3.5: RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE = Sm, Gd) 薄膜が *c* 軸配向するために必要な成膜温度 $T_s^{(c)}$ の置換量 x 依存性。成膜時の酸素圧力は 0.4 Torr である。

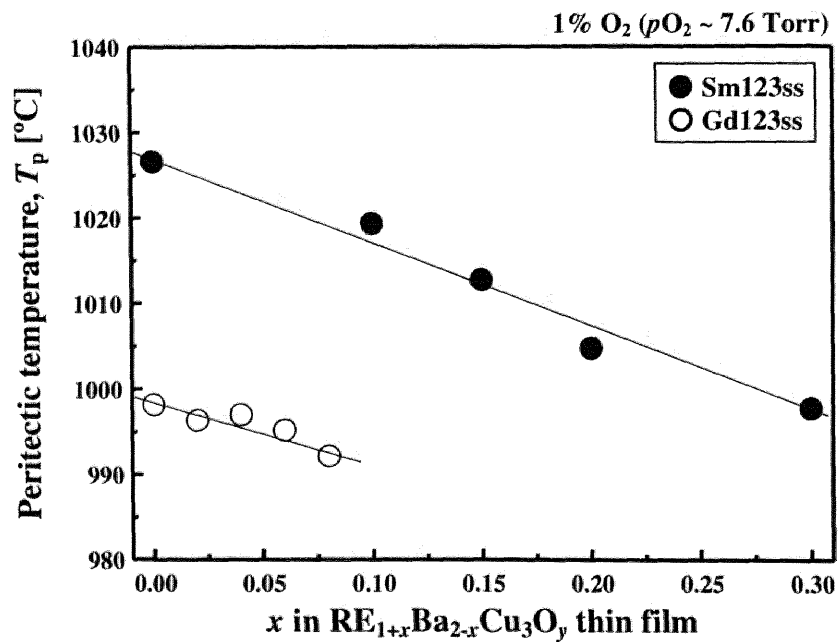


図 3.6: RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE = Sm, Gd) 粉末の置換量 x に対する包晶温度 (T_p) の変化 [21]。測定雰囲気は 1% O₂ である。

関を持っていると考えられる。その結果、RE123 の T_p に応じて、RE123ss 薄膜の配向性が左右されると推察される。

以上まとめると、RE123ss 薄膜の配向性は T_p と直接的な相関があるとは言にくいものの、なんらかの相関があると考えられる。つまり、 T_p の低い材料を用いることによって $T_s^{(c)}$ が低下し、低い温度でも c 軸配向した RE123 薄膜が得られることを示している。あるいは、添加物によって T_p を意図的に低下、あるいは増加させることによって、 $T_s^{(c)}$ を制御できる可能性も考えられる。特に、金属基板上に薄膜を作製しなければならない超伝導線材応用では、薄膜の作製温度が高すぎると基板を構成する金属元素が RE123 薄膜に拡散し、その超伝導特性を劣化させることが問題になっていることから、 T_p の制御による $T_s^{(c)}$ の低下は、材料設計の立場から非常に意義深いと考えられる。しかし、 c 軸配向した RE123 薄膜が必ずしも高い超伝導特性を示すわけではないため、実際には、 c 軸配向しなおかつ高い超伝導特性を示す成膜条件を探索する必要がある。

3.3.2 (RE_{1-z}RE'_z)Ba₂Cu₃O_y 混晶系薄膜

RE123 系超伝導体は、現在実用化されている NbTi 等の金属系材料や Bi 系超伝導体よりも磁場中で優れた超伝導特性を示すことが大きな特徴であり、次世代の超伝導応用材料と目されている由縁である。しかし、現状で最も需要の多い NbTi 系超伝導体にとって代わるためには、NbTi 系材料が 4.2 K の低温で示す超伝導特性と同等かそれ以上の超伝導特性を 77 K で発揮する必要がある。そのためには、RE123 中に磁束をピン止めするピンニングセンターを導入することが必要不可欠である (1.3.3 項参照)。

近年、溶融法で作製された、(Nd, Eu, Gd)Ba₂Cu₃O_y 混晶系バルク体は磁場中で優れた特性を示すとの報告がされている [7-9]。同じグループによる微細組織の観察 [8, 9] および J_c の磁場依存性に対する解析結果 [28] から、この磁場中での優れた特性はバルク内で RE/Ba 置換した低 T_c 相と置換していない高 T_c 相が数十 nm オーダーで周期的に分布しており、その低 T_c 相で磁束がピンニングされていることに起因することが明らかになった。

また、(Y_{1-z}Dy_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜の研究によると、Y123 を形成している領域と Dy123 を形成してい

表 3.3: (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜の成膜条件

パラメーター	表記	成膜条件
ターゲット混晶量	z	0 ~ 0.3
基板温度	T_s	650 ~ 850°C
酸素圧力	pO_2	0.2 Torr
ターゲット-基板間距離	d	50 mm
レーザーエネルギー密度	E_L	1 J/cm ²
レーザー繰り返し周波数	f_L	10 Hz
膜厚	t	150 ~ 300 nm
基板		MgO (100)

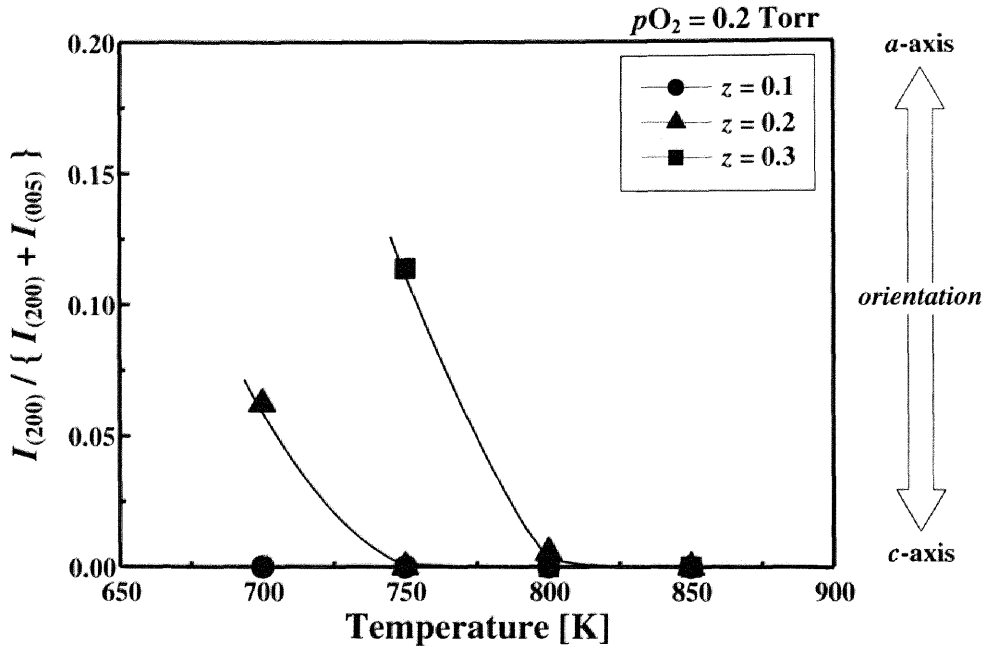


図 3.7: $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性に及ぼす基板温度 (T_s) と混晶量 z の影響。混晶系薄膜は $p\text{O}_2 = 0.2$ Torr で作製した。

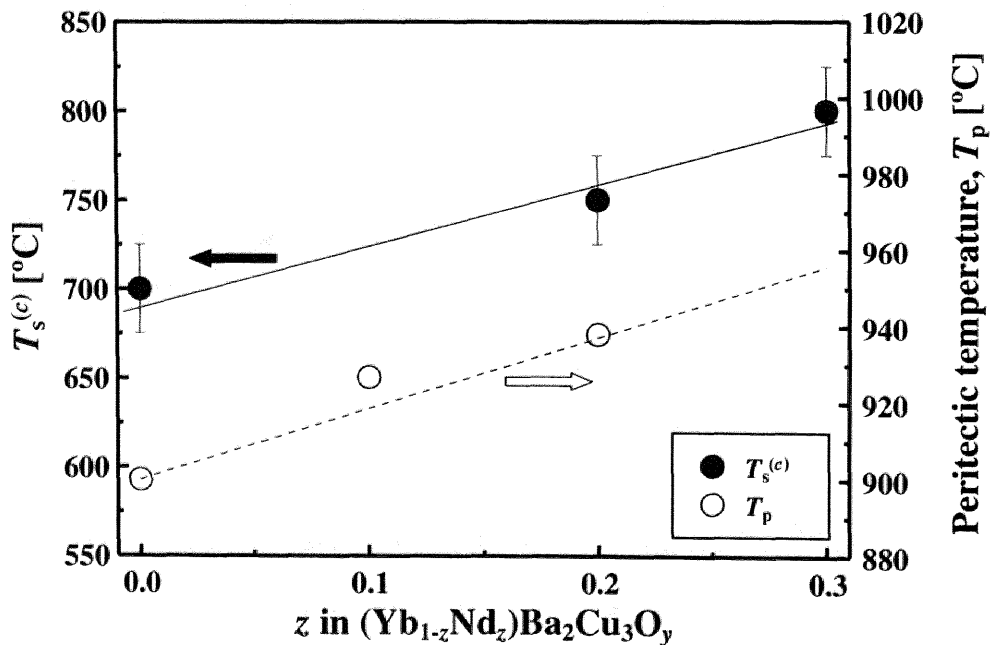


図 3.8: $p\text{O}_2 = 0.2$ Torr で $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜が c 軸配向するために必要な成膜温度 $T_s^{(c)}$ に及ぼす混晶量 z の影響 (黒塗りの丸)。白抜きの丸は $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ バルクの大気圧下での包晶温度 T_p を示す [27]。また、破線は T_p の計算値を示す。

る領域の界面で、格子定数差に起因するストレス場が生じ、磁束がそのストレス場でピンニングされて J_c が向上すると報告されている [10]。

そこで本研究では、RE123 薄膜の中でも最も c 軸配向しやすい Yb123 を母相として (図 3.3 参照)、その中に Nd123 を混ぜた (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 混晶系薄膜を作製し、その混晶量 z が配向性に及ぼす影響について検討を行った。Nd123 は RE/Ba 置換を起こす性質を持ち、なおかつ Yb123 との格子定数差が大きいため、RE/Ba 置換した低 T_c 相の分布による磁束ピンニングと、格子定数差に起因するストレス場による磁束ピンニングの双方の効果により、磁場中での J_c の向上が期待できる。表 3.3 に Yb/Nd123 薄膜の成膜条件を示す。

図 3.7 に、 $pO_2 = 0.2$ Torr 下で作製した Yb/Nd123 薄膜の T_s 及び z の違いによる (200) 面相對強度比 I_a ((3.1) 式参照) の変化を示す。この図から、 z の増加に伴って、強度比曲線が高温側にシフトしていることが分かる。また、 $z = 0.1$ の Yb/Nd123 薄膜は Yb123 薄膜と同様に、低 T_s でも c 軸配向しやすいことが分かる。ここで、Yb/Nd123 薄膜が c 軸配向するために必要な基板温度 $T_s^{(c)}$ を図から読み取り、 z に対してプロットすると図 3.8 の様な傾向が見られた (黒塗りの丸)。また、この図には大気圧で測定した Yb/Nd123 パルクの包晶温度 T_p も併せて示した (白抜きの丸) [27]。図中の破線は T_p の計算値を示しており、下式を用いて算出した。

$$T_p(z) = T_p^{Yb123} \times (1 - z) + T_p^{Nd123} \times z \quad (3.3)$$

ここで、 T_p^{Yb123} 及び T_p^{Nd123} はそれぞれ Yb123 及び Nd123 の包晶温度を指しており、 T_p^{Yb123} 及び T_p^{Nd123} の値は、文献値からそれぞれ 900°C 及び 1086°C とした [29]。

図 3.8 から、 z が増加するに従って $T_s^{(c)}$ が上昇する傾向が見られた。薄膜の中で Yb123 相と Nd123 相が相分離していると仮定すると、図 3.3 から分かる通り、 $pO_2 = 0.2$ Torr の条件において、Nd123 相は $T_s > 750^\circ\text{C}$ で a, c 軸混合配向になるため、Yb/Nd123 混晶薄膜の $T_s^{(c)}$ は z に関わらず、 $T_s^{(c)} = 750^\circ\text{C}$ になると考えられる。しかし、実際の実験結果では、 $z = 0.1$ の場合、 $T_s < 700^\circ\text{C}$ 、 $z = 0.2$ では、 $T_s^{(c)} = 750^\circ\text{C}$ そして $z = 0.3$ においては、 $T_s = 800^\circ\text{C}$ と言う、 $T_s^{(c)}$ が z に依存すると言う傾向が得られた。この結果から、Yb123 と Nd123 は相分離しておらず、原子・分子レベルで均一に混在していると考えられる。この様に $T_s^{(c)}$ が z に依存する傾向は、図 3.8 中で白抜きの丸で示した Yb/Nd123 パルク体の z に対する T_p と同様の傾向であり、3.3.1 項で説明した置換型固溶体を形成する超伝導薄膜と同様に、混晶系の超伝導薄膜においても T_p が薄膜の配向性になんらかの影響を与えている事を示唆している。

3.4 REBa₂Cu₃O_y 薄膜の厚膜化

REBa₂Cu₃O_y (RE123) 薄膜を超伝導線材に応用するためには、 J_c が高いだけでなく、試料全体に渡って超伝導状態を破壊せずに流すことができる最大の電流値 I_c ができるだけ大きいことが必要条件である。超伝導線材に必要な I_c の目標値としては、線材 1 cm 幅当たり > 100 A とされている。そのため、 μm オーダーの厚さを持ち、なおかつ J_c が 10^6 A/cm² 以上を示す RE123 薄膜を作製する必要がある [30]。また、RE123 薄膜をマイクロ波フィルターとして応用するためには、膜厚が磁場侵入長 (表 1.2 参照) の 3 ~ 4 倍である 500 ~ 600 nm 程度の膜厚が必要となる [31-33]。

当然ながら、これらの応用に用いられる厚膜化 RE123 薄膜は c 軸配向している必要がある。前節まで、膜厚が 150 ~ 300 nm 程度の RE123 薄膜であれば、包晶温度 T_p が低いほど c 軸配向しやすくなる

傾向があることが分かったが、膜厚の増加に伴う配向性の変化に対しても同様の傾向が当てはまるとは限らない。従って、本節では(Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 混晶系薄膜を用いて、混晶量 z と膜厚に対する配向性の変化について検討を行った。

3.4.1 (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜の配向性に及ぼす厚膜化の影響

表 3.4 に、Yb/Nd123 薄膜の成膜条件を示す。ここでは、厚膜化に対する z の影響を調べるために、 $z = 0$ 及び 0.1 のターゲットを用いて成膜を行った。また、 T_s も 750°C と 850°C の二種類の温度を用いて Yb/Nd123 薄膜の厚膜化を行った。

図 3.9 に、膜厚に対する Yb/Nd123 薄膜の (200) 面相對強度比 I_a を示す [34]。 $z = 0$ の Yb/Nd123 薄膜の膜厚依存性は白抜きのシンボルで、 $z = 0.1$ の膜厚依存性は黒塗りのシンボルで示した。また、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ で成膜した薄膜を丸で、 $T_s = 850^\circ\text{C}$ で成膜した薄膜を三角のシンボルで表した。この図において、まず $T_s = 850^\circ\text{C}$ の場合 (三角シンボル) に注目すると、少なくとも約 800 nm まではどちらの薄膜も I_a がほぼゼロであり、 c 軸配向していることが分かる。また $z = 0$ の薄膜は、少なくとも約 1200 nm の厚さまで c 軸配向を保つことが分かる。次に、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ の場合 (丸シンボル) に注目すると、 $z = 0$ の薄膜は膜厚が約 100 nm 以上になると I_a が膜厚の増加につれて単調に増加している事が分かった。一方、 $z = 0.1$ の薄膜は膜厚が 400 nm 程度まで c 軸配向を保ち、その後 I_a が増加するという $z = 0$ の薄膜と同様の傾向が見られた。このことから、基板界面付近では c 軸配向であるが、その上に何らかの要因によって a 軸配向領域が生じると、その a 軸配向領域が優先的に成長するため、膜厚増加に伴って I_a が単調に増加する事が示唆される。また、 z が多いほど、 c 軸配向した厚い膜の作製が可能であると考えられる。

本研究で検討した膜厚の範囲では、 $T_s = 850^\circ\text{C}$ で作製した Yb/Nd123 薄膜に a 軸配向領域の混在は確認されなかったが、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ の結果から類推すると、さらに膜厚を増加してゆけばやがて a 軸配向領域が生じ、 a, c 軸混合配向になると考えられる。以上の結果を模式的に示すと、図 3.10 の様になる。この図から、 c 軸配向したより厚い Yb/Nd123 薄膜を得るためには、高い T_s で成膜するか、 z が多い材料を採用するか、あるいはそれら両方を満たす条件を選択する事が望ましいと考えられる。

表 3.4: 厚膜化 (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜の作製条件

パラメーター	記号	成膜条件
ターゲット混晶量	z	0, 0.1
基板温度	T_s	$750, 850^\circ\text{C}$
酸素圧力	$p\text{O}_2$	0.2 Torr
ターゲット-基板間距離	d	50 mm
レーザーエネルギー密度	E_L	1 J/cm^2
レーザー繰り返し周波数	f_L	10 Hz
膜厚	t	0 ~ 1200 nm
基板		MgO (100)

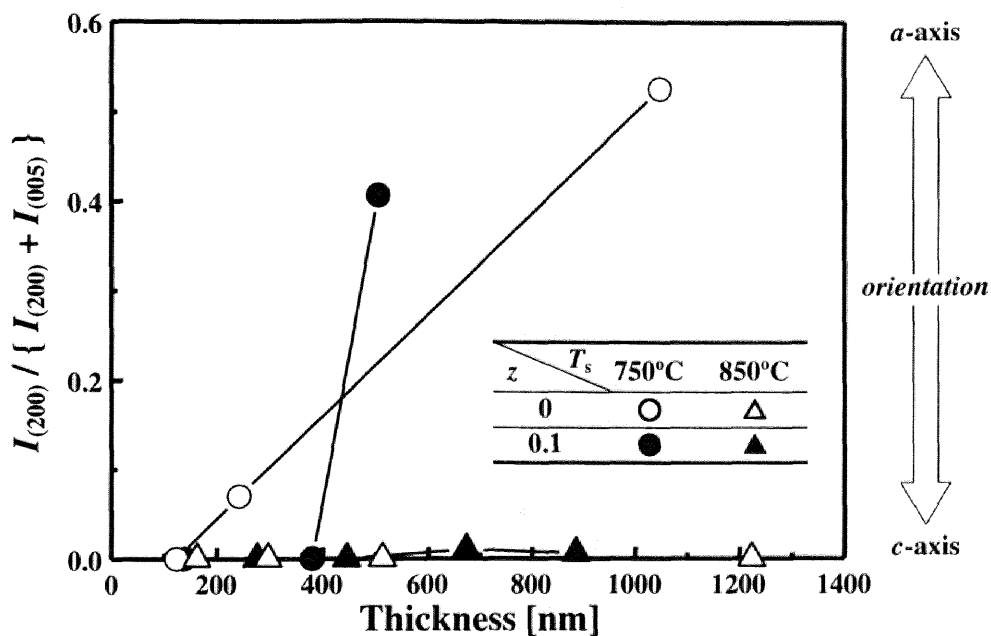


図 3.9: $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性に及ぼす膜厚、基板温度 T_s 及び混晶量 z の影響 [34]。

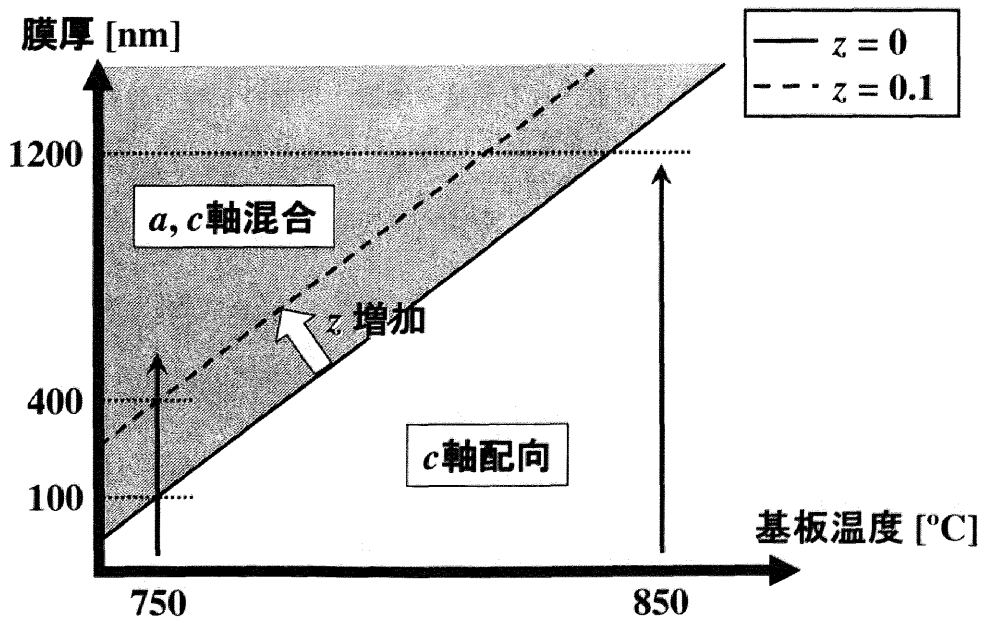


図 3.10: 基板温度、膜厚及び混晶量 z が $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Yb}/\text{Nd}123$) 薄膜の配向性に及ぼす影響の概念図。灰色の領域は a, c 軸混合配向領域を示し、 c 軸配向領域との境界線は、 $z = 0$ の場合を実線、そして $z = 0.1$ の場合を破線で示している。

3.3 節での議論で、膜厚がそれほど厚くない場合 (150 ~ 300 nm) には、包晶温度 T_p が低いほど c 軸配向しやすい傾向にあることを示した。一方、本節における厚膜化の検討結果によれば、 $z = 0$ よりも T_p が高い $z = 0.1$ の方が厚くても c 軸配向膜が得られ易いという相反する結果が得られた。これらの事実は、 T_p に関係する配向機構と膜厚に依存する配向機構を分けて考えなければいけないことを示唆している。

最も多くの研究がなされている Y123 薄膜の膜厚増加に伴う配向挙動は Yb/Nd123 薄膜と同様に、膜厚が薄い段階では c 軸配向で、膜厚が増加するにつれて a 軸配向領域が増加し、 a, c 軸混合配向になると報告されている [35]。この報告と我々の結果を合わせて考えると、膜厚増加に伴って配向性が c 軸配向から a, c 軸混合配向になるという傾向は、どの RE123 薄膜においても見られる一般的な傾向であると考えられる。逆に言えば、Yb/Nd123 薄膜について z によって異なる配向性の膜厚依存性を検討することによって、RE123 薄膜の一般的な膜厚増加に伴う配向機構を説明できると考えられる。

3.4.2 表面形態と配向性

前項での議論から、RE123 薄膜の膜厚増加に対する配向性の変化は、膜厚が薄い段階では c 軸配向であり、膜厚が増加すると a 軸配向領域が増加し a, c 混合配向になる傾向があることが分かった。膜厚の増加に伴って配向性が変化する機構は、Y123 薄膜に関する研究からいくつかのモデルが提案されている。

- 1) 有効放射率の上昇 [35]
- 2) 二段階配向成長 [36]

それぞれのモデルについて簡単に説明すると、1) のモデルでは、膜厚の増加に伴う表面凹凸の増加のために薄膜の表面積が増加し、表面から放射される熱量の増加、すなわち有効放射率の上昇によって薄膜表面が冷却されて、 a 軸配向領域が生じるとしている。2) は、薄膜の成長初期では c 軸配向した第一層が必ず生じるが、その上に生じる第二層の配向性は第一層の表面の平滑性で決まるとしている。つまり、平滑であれば第二層は c 軸配向になるが、荒れていれば第二層は a 軸配向となる。いずれのモデルでも共通していることは、“表面の凹凸”が配向性の膜厚依存性に寄与している事である。そこで、Yb/Nd123 薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM*) を用いて観察し、表面形態の観点から配向性の膜厚依存性に関する検討を行った。

Yb/Nd123 薄膜を、基板温度 T_s 、膜厚 t 及び混晶量 z をパラメータとして作製し、それらの薄膜の表面形態を AFM を用いて観察した。図 3.11 及び図 3.12 に、 $z = 0$ 及び 0.1 それぞれの Yb/Nd123 薄膜の AFM 像を示す。また、各 AFM 像の下には、基板の表面粗さを示す指標である RMS† の値を示した。この値が大きくなるほど表面の凹凸が大きく、荒れている事を意味する。参考までに、成膜に使用する MgO や SrTiO₃ などの酸化物単結晶基板の RMS は、1 nm 以下のオーダーである。

まず、図 3.11 に示した、 $z = 0$ の Yb/Nd123 薄膜の表面を見ると、基板温度が高いほど結晶粒のサイズが大きく、RMS も小さいことが分かった。また、膜厚が増加するに従って RMS も増加している事

* Atomic Force Microscope

† Root Mean Square: 二乗平均平方根偏差。表面凹凸の平均高さから、各点における高さを引いた値の二乗平均値平方根

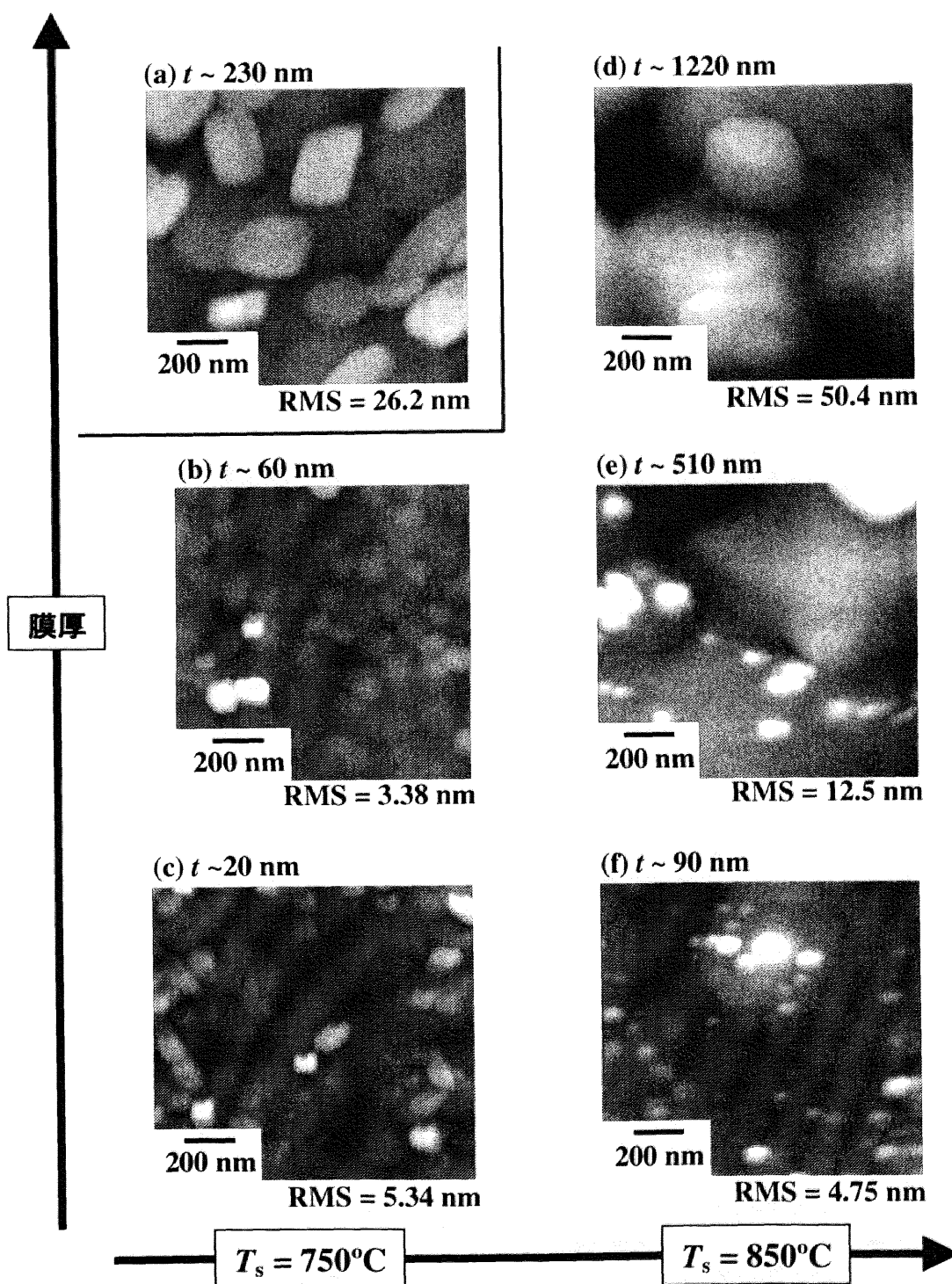


図 3.11: $(\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜 ($z = 0$) の表面 AFM 像。成膜温度は、(a), (b), (c) が 750°C 、(d), (e), (f) が 850°C である。また、(a) の薄膜は a, c 軸混合配向膜であったが、それ以外の薄膜は c 軸配向であった。

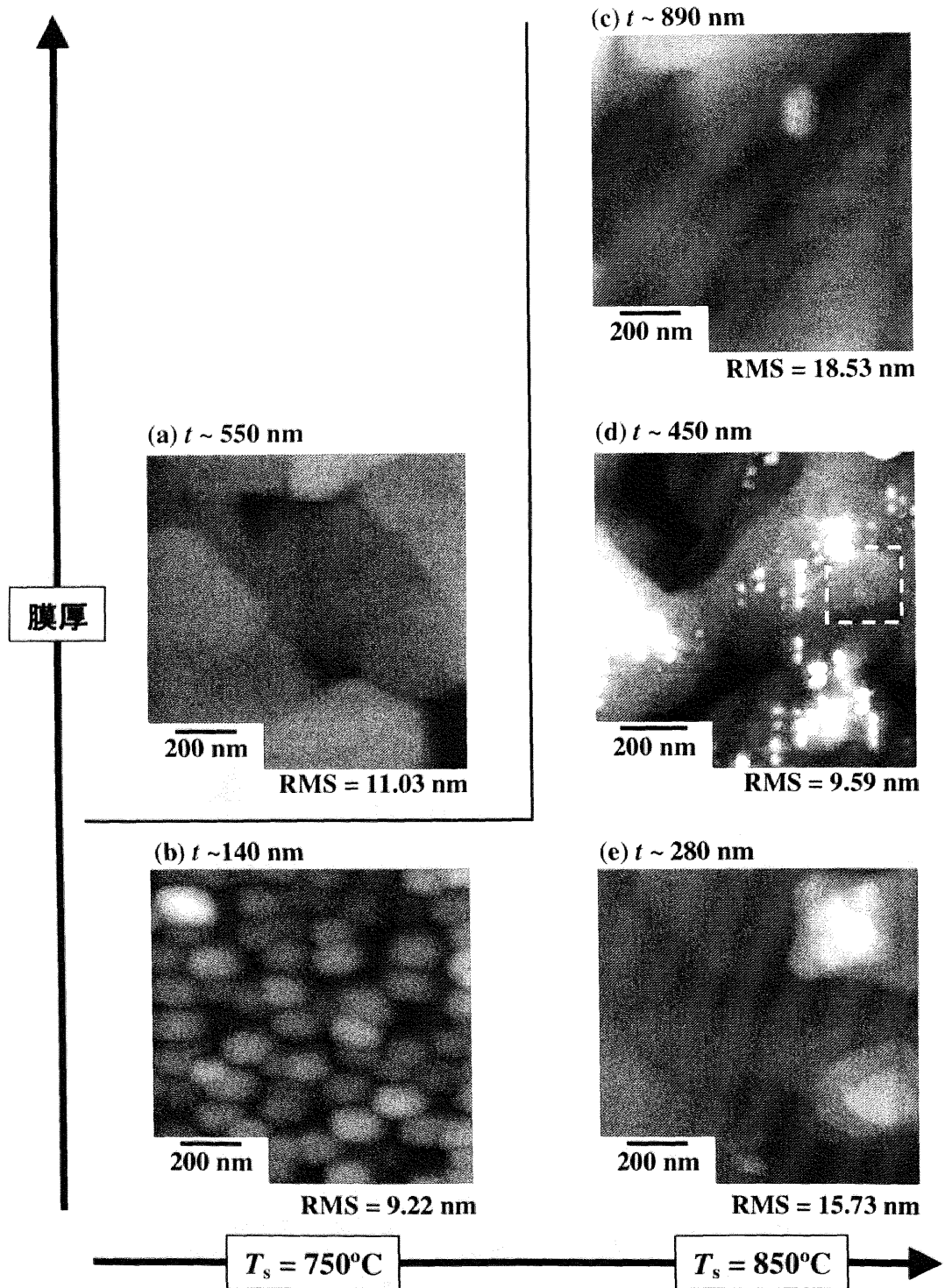


図 3.12: $(\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜 ($z = 0.1$) の表面 AFM 像。成膜温度は、(a), (b) が 750°C 、(c), (d), (e) が 850°C である。また、(a) の薄膜は a, c 軸混合配向膜であったが、それ以外の薄膜は c 軸配向であった。(d) の膜の破線で囲んだ部分には spiral 成長が見られる。

が確認された。同様に、図 3.12 に示した、 $z = 0.1$ の Yb/Nd123 薄膜の AFM 像を見ても同様の傾向が見受けられた。次に、 z に関わらず T_s に対する表面形態の変化に着目した。 $T_s = 850^\circ\text{C}$ で作製した薄膜の表面には高さが ~ 1.2 nm 程の階段状のステップが見られた。このステップの高さは、Yb/Nd123 の c 軸長と一致していることから、 $T_s = 850^\circ\text{C}$ で作製した Yb/Nd123 薄膜は、一分子層からなる島が複数積み重なった二次元島状成長をしていると考えられる。それに対し $T_s = 750^\circ\text{C}$ で作製した薄膜は、Yb/Nd123 分子が三次元的に積み重なって出来た小さな島からなる三次元島状成長をしていると考えられる。

次に、 z に対する表面形態の違いを比較すると、 $T_s = 850^\circ\text{C}$ では z による大きな違いは見受けられない。しかし、膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 程度まで増加すると、成長形態が二次元島状成長から三次元島状成長に変化している様に見え、それに伴って RMS も急激に大きくなっていることが確認された。一方、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ において、膜厚に対する RMS の増加量に注目すると、 $z = 0$ よりも $z = 0.1$ の方が少ないことが分かった。

以上の結果から、図 3.10 において c 軸配向と a, c 軸混合配向の境界線が z の量に伴ってシフトした原因は、薄膜の成長形態に起因する表面凹凸の変化であると考えられる。今回の検討からでは、前述した Y123 系薄膜で報告されている膜厚増加に伴う配向機構のうち、薄膜表面の有効放射率の上昇について検証することは出来ないが、薄膜の成長形態に起因する表面の凹凸が膜厚増加に伴う配向性を決めると考えられる。ここで得られた結果から考えると、 c 軸配向した厚い RE123 膜を得るためには、成長形態が二次元島状成長を示しやすい材料、あるいは成膜条件を用いる事が重要であると言える。

3.5 配向機構の熱力学的考察

前節までで、REBa₂Cu₃O_y 薄膜の配向性の成膜条件及び膜厚依存性について検討を行った。成膜条件に対する配向性においては、RE123 材料の包晶温度 T_p と c 軸配向するために最低限必要な基板温度 $T_s^{(c)}$ に何らかの相関があることが分かった。また、配向性の膜厚依存性から、成長形態に起因する表面凹凸によって配向性の膜厚依存性が変化することが分かった。本節では前者に注目し、RE123 薄膜の配向性を熱力学的に考察した。

3.5.1 YBa₂Cu₃O_y 薄膜の配向モデル

RE123 薄膜の配向機構に関してはいくつかのモデルが提案されている。

- 1) 表面エネルギーの異方性 [37]
- 2) 表面での原子・分子の運動エネルギー [38]

それぞれのモデルについて簡単に説明すると、1) は、RE123 結晶は表面自由エネルギーに異方性を持ち、 c 軸配向膜は a 軸配向膜より表面自由エネルギーが小さいため形成しやすいとするモデルである。このモデルでは、表面自由エネルギーの不利に打ち勝つだけのエネルギーが外部から注入されると a 軸配向が生じる。2) は、表面を運動する原子・分子の運動エネルギーの大小によって配向性が決まるとするモデルで、運動エネルギーが大きいほど c 軸配向となる。

これらのモデルから、現在最も多くの研究がされている Y123 薄膜の配向機構は経験的に、“*c* 軸配向は表面自由エネルギーが低く安定で、*a* 軸配向は *ab* 面方向の成長速度が速いという成長速度論的要因が大きく関与する”とされている。しかし、このモデルはあくまで Y123 だけを見たときに成り立つ経験論的なモデルであり、3.2 節で示したように、RE123 の材料に依存して様々な配向挙動を見せる他の RE123 薄膜に拡張することは困難であると考えられる。そこで、これまで報告されている他のグループの実験結果と本研究における RE123 薄膜の配向挙動を踏まえて、RE123 薄膜の配向機構モデルを提案し、そのモデルに基づいて RE123 薄膜の配向機構について考察を行った [14]。

3.5.2 擬ホモエピタキシャル核生成モデル

本研究で扱っている RE123 薄膜は酸化物単結晶基板上にエピタキシャル成長していることから、結晶成長初期の配向性が薄膜の配向性に大きな影響を与えていると考えられる。他のグループの報告によると、*c* 軸配向した Y123 薄膜の断面 TEM 観察結果から、基板と薄膜の界面には Y123 の層状構造の一部をなす CuO、Cu₂O、あるいは BaO 層が存在している事が明らかになっている [39–41]。また、RHEED[‡]による Y123 および Nd123 薄膜の成長初期過程の観察結果から、少なくとも MgO と SrTiO₃ 上では一番最初に Cu₂O または BaO 層が形成されることが示されている [42, 43]。これらの報告例は、*c* 軸配向膜が成長する際には、まず基板表面が RE123 の層状構造の一部をなす酸化物層で覆われた上で、その上に *c* 軸配向膜が成長する事を示唆している。以上は *c* 軸配向した RE123 薄膜に対する報告例であるが、M. Mukaida らによる *a* 軸配向した SrTiO₃ および LaAlO₃ 基板上 Y123 薄膜の TEM 観察結果から、*a* 軸配向している膜の薄膜-基板界面には数十 nm 程の厚さの極薄い *c* 軸配向層が存在するとの報告がある [11]。

これらの報告を踏まえて RE123 薄膜の成長初期について考えると、少なくとも MgO、SrTiO₃、あるいは LaAlO₃ 上で成長する RE123 薄膜は成長初期に必ず極薄い *c* 軸配向層を持ち、その上での結晶成長方位が薄膜全体の配向方位を決めると考えられる。3.2 節で述べた本研究の結果において、どの RE123 薄膜でも純粋な *a* 軸配向膜が得られず、必ず *a, c* 軸混合配向膜となる結果からも、基板直上には必ず *c* 軸配向層が存在していることが推察される。

以上の結果から、RE123 薄膜の配向機構モデルは次のように考えられる。成長初期段階では、基板と薄膜との化学的結合力が及ぶ範囲で必ず *c* 配向層が形成されるが、ある程度成長し膜厚がその化学的結合力の作用範囲より厚くなると、その上に生成した結晶成長核の配向方位によって配向性が決まると考えられる。言い換えれば、RE123 (001) 面上で RE123 薄膜が成長をするという、擬ホモエピタキシャル核生成 (QHEN[§]) モデルを考えることで、RE123 薄膜の配向性を考察できると言える。この QHEN モデルを模式化すると図 3.13 の様になる。下地になっている RE123 (001) 面の厚さは化学的結合力が作用する範囲程度であると推察されるが、この化学的結合力の作用範囲を導き出すことは容易ではない。SrTiO₃ と LaAlO₃ 上に *a* 軸配向した Y123 薄膜では界面近傍に数十 nm 程度の *c* 軸配向層があるという報告から考えて、少なくともこれらの基板上での化学的結合力が作用する範囲は数十 nm までの膜厚であると考えられる。MgO に関しての同様の観察結果は現在のところ報告されていないが、MgO はイオン性結晶であり Coulomb 力は比較的長距離に渡って作用することから、作用範囲

[‡]Reflective High Energy Electron Diffraction: 反射高速電子線回折

[§]Quasi-Homo Epitaxial Nucleation

表 3.5: 擬ホモエピタキシャル核生成モデルにおける結晶成長核の高さと面方位

	c 軸配向核	a 軸配向核
<i>h</i>	c 軸長	a 軸長
上面 (σ_{base})	(001) 面 ($\sigma_{(001)}$)	(100) 面 ($\sigma_{(100)}$)
側面 (σ_{lat})	(100) 面 ($\sigma_{(100)}$)	(001) 面 ($\sigma_{(001)}$)
界面 (σ_{inter})	(001)-(001) 界面	(100)-(001) 界面

は SrTiO₃ や LaAlO₃ よりも長いと推察される。つまり、基板材料によって QHEN モデルの下地である RE123 (001) 面の厚みは変化すると言える。しかし、いずれにせよ配向性は下地の上に生成する結晶成長核の結晶方位によって決まることから、下地の厚さは薄膜の配向性にさほど大きな影響は与えないと考えられる。

図 3.13 において、円盤は結晶成長核を表し、その高さを *h*、半径を *r* とした。この *h* の大きさは、核が c 軸配向である場合には RE123 の c 軸長と一致し、a 軸配向である場合は a 軸長と等しい。また、図中の σ_{base} 、 σ_{lat} 、 σ_{inter} 及び $\sigma_{(001)}$ はそれぞれ、結晶成長核の上面、側面、下地-核界面そして RE123 (001) 面の単位面積あたりの表面自由エネルギーを表している。表 3.5 に、それぞれの配向方位の場合の結晶成長核の高さ及び面方位を示した。次に、この QHEN モデルを用いて、RE123 薄膜の配向機構を考察する。

3.5.3 REBa₂Cu₃O_y 結晶成長核の配向方位

結晶成長核生成時の系の Gibbs エネルギー変化 $\Delta G(r)$ は、RE123 の気相と固相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu (\equiv \mu_{\text{vapor}} - \mu_{\text{solid}})$ を用いて、

$$\Delta G(r) = -\frac{\pi hr^2}{v_{\text{cell}}}\Delta\mu + 2\pi hr\sigma_{\text{lat}} + \pi r^2\sigma_{\text{base}} + \pi r^2(\sigma_{\text{inter}} - \sigma_{(001)}) \quad (3.4)$$

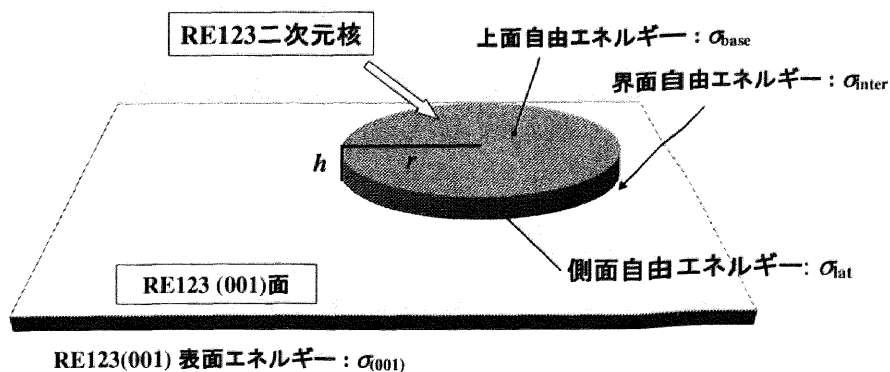


図 3.13: 擬ホモエピタキシャル核生成モデルの模式図。RE123 の (001) 面上に RE123 の二次元核が生成する。二次元核の高さ及び半径はそれぞれ、*h* と *r* で表している。また、界面自由エネルギーは、二次元核の下面と RE123(001) 面との界面自由エネルギーを指している。

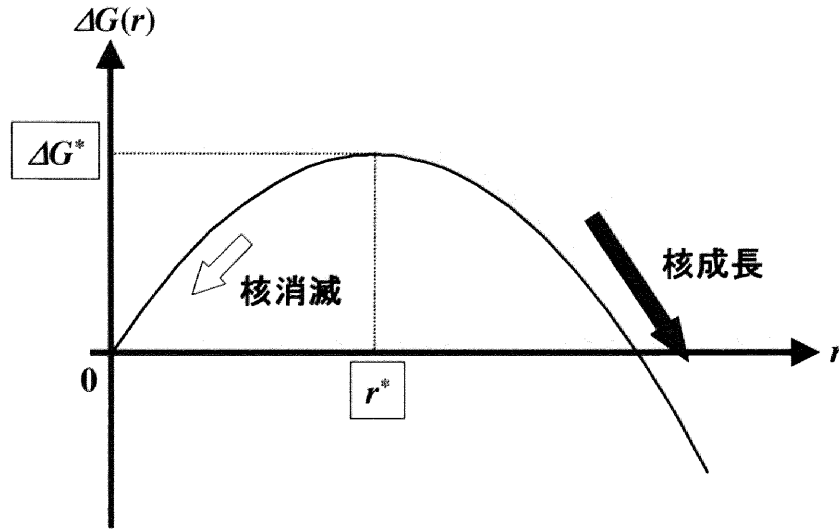


図 3.14: 核生成時の系の Gibbs 自由エネルギー変化 $\Delta G(r)$ に核半径 r が及ぼす影響。 ΔG^* 及び r^* はそれぞれ、臨界核生成エネルギーそして臨界核半径を示す。

と表される。ここで、 v_{cell} は RE123 の 1 unit cell の体積である。この式の第一項は気相が固相に変化することによる系のエネルギー低下を示し、第二、三項は、核の成長に伴って表面積が増加すること起因する表面エネルギーの増加分を示している。また、第四項目は下地の RE123 (001) 面が核の成長に伴って下地-核界面に変わることによって生じる系のエネルギー変化を示す。結晶核生成が起こるためには、

$$\Delta\mu > \frac{v_{\text{cell}}}{h}(\sigma_{\text{base}} + \sigma_{\text{inter}} - \sigma_{(001)}) \quad (3.5a)$$

$$\Delta\mu > 0 \quad (3.5b)$$

を満たす必要がある。(3.5a) 式は、RE123 が 1 unit cell の固相状態になるためには、 $\Delta\mu$ が 1 unit cell の表面自由エネルギーに打ち勝つだけの大きさを持つ必要があることを示し、(3.5b) 式は、RE123 の 1 unit cell が気相状態よりも固相状態になった方がエネルギー的に安定であることを示す。実際の系において、 $\Delta\mu$ は成膜時の基板温度 T_s や酸素圧力 p_{O_2} などの成膜条件に依存することから、成膜条件の変化は $\Delta\mu$ を介して系の Gibbs エネルギーに反映されると言える。 $\Delta\mu$ が (3.5) 式の条件を満たすとき、 $\Delta G(r)$ は図 3.14 の様な曲線になる。この図から、系の熱揺らぎがエネルギー障壁 ΔG^* を越えた時に、 $r > r^*$ の核が生成され成長することが分かる。この時の r^* は臨界核半径と呼ばれ、 ΔG の極大値は核生成の臨界エネルギー ΔG^* と呼ばれる。(3.4) 式を r で微分し、極大値を求めることで r^* と ΔG^* が (3.6) 式の通り求められる。

$$r^* = \frac{v_{\text{cell}} h \sigma_{\text{lat}}}{h \Delta\mu - v_{\text{cell}}(\sigma_{\text{base}} + \sigma_{\text{inter}} - \sigma_{(001)})} \quad (3.6a)$$

$$\Delta G^* = \frac{\pi v_{\text{cell}} (h \sigma_{\text{lat}})^2}{h \Delta\mu - v_{\text{cell}}(\sigma_{\text{base}} + \sigma_{\text{inter}} - \sigma_{(001)})} \quad (3.6b)$$

$$\Delta\mu^* = \frac{v_{\text{cell}}}{h}(\sigma_{\text{base}} + \sigma_{\text{inter}} - \sigma_{(001)}) \quad (3.6c)$$

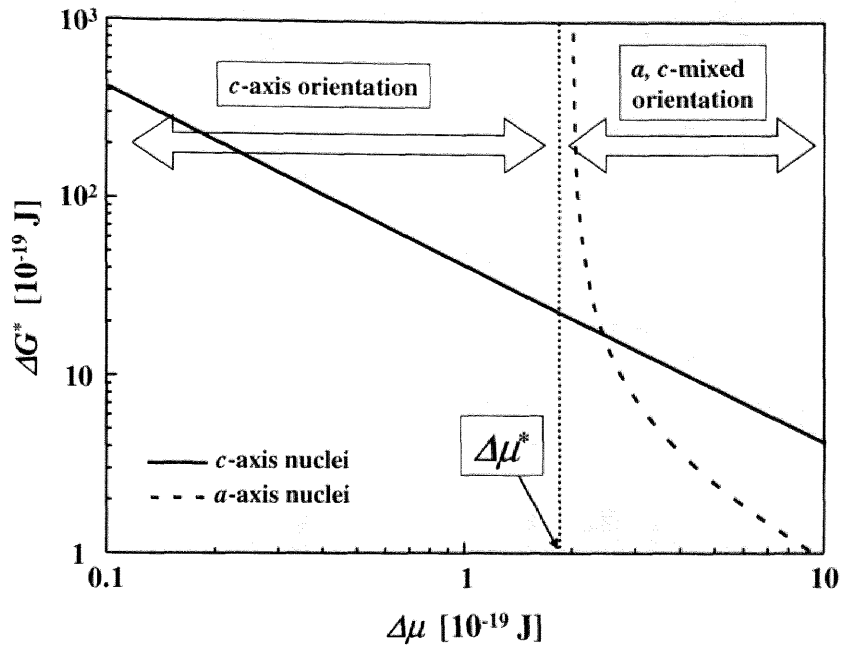


図 3.15: 核生成臨界エネルギー ΔG^* に及ぼす化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ の影響。a 軸配向した核は $\Delta\mu$ が臨界値 $\Delta\mu^*$ 以上の時に生成する。

ここで、 $\Delta\mu^*$ は r^* 及び ΔG^* が発散する $\Delta\mu$ の臨界値である。RE123 薄膜の核生成を考察するためには、RE123 の表面自由エネルギーを求める必要がある。表面自由エネルギーを求めるためには、indentation 法や ab-initio 計算などが用いられるが、F. M. Granozio らは上記二つの方法を Y123 に適用して表面自由エネルギーを求めている [44, 45]。その結果、 $\sigma_{(100)} = 0.82 \text{ J/m}^2$ 及び $\sigma_{(001)} = 0.59 \text{ J/m}^2$ の値を得ている。また、下地が Y123 (001) 面の時の界面自由エネルギーも求めており、界面において核が (100) 面で下地と接している場合 (a 軸配向に相当)、 $\sigma_{\text{inter}} = 0.23 \text{ J/m}^2$ であり、一方、核が (001) 面で下地と接している場合 (c 軸配向に相当) は、 $\sigma_{\text{inter}} = 0 \text{ J/m}^2$ である。以上をまとめると、核生成時の表面エネルギーは表 3.6 の通りになる。Y123 以外の RE123 の表面自由エネルギーはまだ求められていないため、以降、表 3.6 で示した Y123 の表面エネルギーの値を用いて RE123 の核の配向性について議論する。

表 3.6 の値を用いて ΔG^* を $\Delta\mu$ の関数として表すと図 3.15 の様になる。この図から分かる通り、 $\Delta\mu$ が a 軸配向核の臨界値 $\Delta\mu^*$ を越えない限り a 軸配向した核は生成できない。しかし、一旦 $\Delta\mu^*$ を越えると a 軸配向核の ΔG^* は速やかに c 軸核の ΔG^* よりも小さくなり、a 軸配向核が優先的に生成される。つまり、a 軸配向核生成時の $\Delta\mu^*$ を境にして配向性が変化すると言える。また、 $\Delta\mu$ が十分に大きい場合は、表面自由エネルギーによる系の Gibbs 自由エネルギーの不利が無視できるようになり、配向性

表 3.6: Y123 核の表面自由エネルギー

核の配向性	$\sigma_{\text{base}} [\text{J/m}^2]$	$\sigma_{\text{lat}} [\text{J/m}^2]$	$\sigma_{\text{inter}} [\text{J/m}^2]$
c 軸配向	0.59	0.82	0
a 軸配向	0.82	0.59	0.23

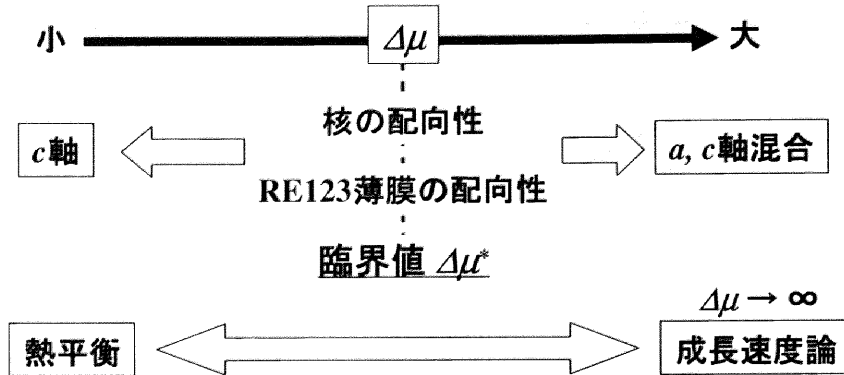


図 3.16: 擬ホモエピタキシャル核生成モデルにおける化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ と配向性の相関図。臨界値 $\Delta\mu^*$ を境にして、配向性が変わる。

は成長速度の速い結晶面の成長に支配される成長速度論的要因が強く表れると考えられる。これらの傾向は、3.5.1 項で紹介した、Y123 薄膜の経験的な配向機構と矛盾しないことから、配向機構の考察において QHEN モデルは妥当なモデルであると考えられる。以上の QHEN モデルにおける $\Delta\mu$ と配向性との相関をまとめると図 3.16 の様になる。

一般に、熱平衡状態、すなわち気相と固相のエネルギーが同じである状態に近づく程 $\Delta\mu$ は小さくなる。T. Nishinaga らの報告によると、Y123 薄膜を作製する際の T_s が高くなるほど $\Delta\mu$ が低くなる傾向が得られていることから [46]、RE123 薄膜の作製においては T_s が高いほど熱平衡状態に近いと考えられる。この報告を踏まえて、 T_s に対する RE123 膜の配向性として、図 3.4 と図 3.7 を見ると、いずれの薄膜にしても T_s が高いほど c 軸配向する傾向にあることが分かる。このことから、QHEN モデルは Y123 以外の他の RE123 薄膜の配向機構にも拡張することが可能であると考えられる。

3.5.4 REBa₂Cu₃O_y 材料による配向性の違い

前項まで、RE123 薄膜の配向機構を説明する上で QHEN モデルが有効である事を述べてきた。本項では、REBa₂Cu₃O_y 材料によって異なる配向性についての考察を行う。

QHEN モデルによると、薄膜の配向性は $\Delta\mu$ が a 軸配向核の臨界値 $\Delta\mu^*$ を境にして変化し、 $\Delta\mu < \Delta\mu^*$ の時に c 軸配向膜となる。つまり、RE123 による $\Delta\mu^*$ の変化を調べることで、RE123 ごとに異なる配向性を説明できると考えられる。

一般に、化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は結晶成長の駆動力と呼ばれ、次式で表される。

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left\{ \frac{p(T)}{p_e(T)} \right\} \quad (3.7)$$

ここで、 k_B は Boltzmann 定数、 T は系の温度、 $p(T)$ は RE123 の蒸気圧そして $p_e(T)$ は RE123 の平衡蒸気圧である。 p_e は Clausius-Clapeyron の式を用いて、

$$p_e(T) = C \exp \left(-\frac{\Delta h_s}{k_B T} \right) \quad (3.8)$$

と表せる。ここで、 Δh_s は RE123 分子一個あたりの昇華熱 (heat of sublimation)、 C は比例定数である。(3.8) 式を (3.7) 式に代入し、なおかつ T を RE123 の配向性が変わる基板温度 $T_s^{(c)}$ とすると、 $\Delta\mu^*$ は次式の様になる。

$$\Delta\mu^* = k_B T_s^{(c)} \ln p(T_s^{(c)}) + \Delta h_s - C' \quad (3.9)$$

(3.6c) 式と (3.9) 式から $\Delta\mu^*$ を消去すると、

$$k_B T_s^{(c)} \ln p(T_s^{(c)}) = \frac{v_{\text{cell}}}{h} (\sigma_{(100)} + \sigma_{\text{inter}} - \sigma_{(001)}) - \Delta h_s + C' \quad (3.10)$$

ここで、 $\Delta\mu^*$ は a 軸配向核の臨界値であるので、 $\sigma_{\text{base}} = \sigma_{(100)}$ を用いた。また、 v_{cell}/h の値は、どの RE123 でも大きな差はなく、 $4.52 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ 程度である。

$T_s^{(c)}$ と包晶温度 T_p の相関を示すため、以下の仮定を導入する。

- 1) 表面自由エネルギーと昇華熱 Δh_s の比は一定である。($\sigma/\Delta h_s = \text{const.}$)
- 2) 昇華熱 Δh_s と包晶温度 T_p は比例する。($\Delta h_s \propto T_p$)

1) の仮定は、D. Turnbull による金属の溶解に関する報告に由来する [47]。彼らによると、金属の溶融において溶融熱と表面自由エネルギーの比は、類似の構造を持つ金属であれば物質にかかわらず一致する。また、この比の値は結晶面方位に依存しており、表面自由エネルギーの異方性を反映している。この報告を踏まえると、溶融熱は固相中の原子の結合を切り液相状態にするエネルギーであり、昇華熱は固体原子の結合を切り気相状態にするエネルギーであるから、昇華熱と表面自由エネルギーの比も一定になると考えられる。2) は、以下の考察に起因する。 T_p で RE123 が固体から液体に分解することから考えると、 T_p は RE123 の分解にかかる熱エネルギーの大きさを反映していると言える。 Δh_s もまた、RE123 を気相へと分解するために必要な熱エネルギーであるから、 T_p と Δh_s は比例していると仮定した。

以上の仮定から、次式が得られる。

$$\sigma_i = K_i \cdot \Delta h_s \quad (3.11a)$$

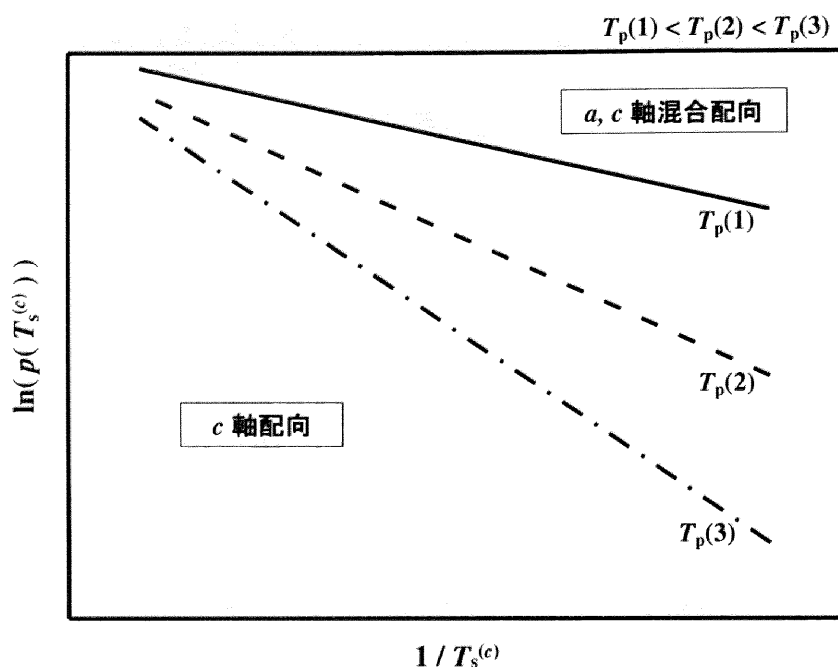
$$\Delta h_s = A \cdot T_p \quad (3.11b)$$

ここで、 i は (100)、inter そして (001) に対応する。 K_i は正の比例定数であり、面方位による $\sigma_i/\Delta h_s$ 比の違いを反映している。さらに、RE123 は全て同様の構造を持っている事から、 K_i は全ての RE123 に対して同じ値を取ると考えられる。また、 A も正の比例定数であり、この値も全ての RE123 に対して一定であると考えられる。(3.10) 式と (3.11) 式から、

$$k_B T_s^{(c)} \ln p(T_s^{(c)}) = -K' \cdot T_p + C' \quad (3.12a)$$

$$\text{ただし、 } K' = \left\{ 1 - \frac{v_{\text{cell}}}{h} (K_{(100)} + K_{\text{inter}} - K_{(001)}) \right\} A \quad (3.12b)$$

が得られる。どの RE123 に対しても、 v_{cell}/h は同程度の値を示すので、結局、 K' は RE123 に関わらず一定となる。この式から、 T_p が $T_s^{(c)}$ に及ぼす影響は K' の符号によって変化する事が分かる。

図 3.17: 包晶温度 T_p に対する配向境界線の変化。

T. B. Lindemer らによって求められた低 pO_2 下での Y123 の分解ライン [48] から Δh_s を求めると、 $\Delta h_s = 5.05 \times 10^{-19} \text{ J}$ となる。さらに、Y123 の表面自由エネルギーから (表 3.6)、次式の通り K_i が得られる。

$$K_{(100)} = 1.62 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \quad (3.13a)$$

$$K_{\text{inter}} = 0.46 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \quad (3.13b)$$

$$K_{(001)} = 1.17 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \quad (3.13c)$$

(3.13) 式の値を (3.12b) 式に代入すると、 $K' = 0.959 \cdot A$ となり、 $K' > 0$ である。この式より、 T_p に対する $T_s^{(c)}$ をプロットすると図 3.17 の様になる。この図から、 T_p が上昇するにつれて、配向の境界線も高温側にシフトする事が分かる。つまり、RE123 材料毎に異なる配向性の違いは、材料固有の T_p に依存している事を示唆している。この挙動は、3.3 節で述べた、 $RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 系や $(Yb_{1-z}Nd_z)Ba_2Cu_3O_y$ 系の T_p に対する $T_s^{(c)}$ の振る舞いと定性的に一致する。

しかし、実際には T_p だけで図 3.3 で示した様な複雑な配向性の変化を説明することは出来ない。これは、RE123 の昇華反応の他に、構成元素の酸化・還元反応や遷移金属元素の価数変化などによる反応熱が加わることに起因すると考えられるが、これらの反応熱を考慮することで、厳密な配向方位の変化を求めることが出来ると考えられる。

3.6 結言

本章では、PLD 法を用いて MgO 、 SrTiO_3 基板上に $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) 薄膜をエピタキシャル成長させ、RE123 薄膜の応用に際して必要不可欠となる配向制御のために、成膜条件に対する配向性について研究を行った。また、ターゲットの組成比を変化させることによって、固溶体を形成する $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123ss; RE = Sm, Gd) 薄膜及び $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Yb/Nd123) 混晶系薄膜の置換量 x 及び混晶量 z に対する配向性の変化について研究を行った。Yb/Nd123 混晶系薄膜においては、厚膜化に対する配向性の変化についても検討を行った。さらに、RE123 薄膜の配向機構のモデルを提案し、そのモデルに基づく考察を行った。本章で得られた結論は以下の通りである。

- 1) 成膜時の基板温度や酸素圧力に対する RE123 薄膜の配向相図を作製した。その結果、少なくとも MgO と SrTiO_3 基板上では、RE123 薄膜は c 軸配向、あるいは a, c 軸混合配向の二種類の配向しかとらず、純粋な a 軸配向膜は得られないことが確認された。また、 c 軸配向 \leftrightarrow a, c 軸混合配向の境界線は、Nd123 薄膜では二本存在したが、それ以外の RE123 薄膜では一本しか存在しないことが示された。さらに、Yb123 薄膜はほとんどの成膜条件下で c 軸配向することが確認された。Yb123 薄膜は、 c 軸配向する成膜条件が広いことから、量産時における品質のばらつきが小さいことが期待される。
- 2) 置換型固溶体を形成する RE123ss 薄膜 (RE = Sm, Gd) は、置換量 x の増加に伴って c 軸配向するために最低限必要な基板温度が単調に低下することが確認された。これは x の増加に対する包晶温度の低下と同様の傾向であることから、 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性には包晶温度が関わっていることが示唆された。
- 3) Yb/Nd123 混晶薄膜の混晶量 z の増加に対して、 c 軸配向するために最低限必要な基板温度が単調に増加することが確認された。Yb/Nd123 の包晶温度は z の増加に伴って単調に増加する傾向があることから、Yb/Nd123 薄膜においても 2) と同様に配向性に包晶温度が関わっていることが示唆された。
- 4) Yb/Nd123 薄膜の厚膜化に対してその配向性を検討した結果、基板温度が低い場合には、 $z = 0.1$ の方が厚い膜厚まで c 軸配向を保つことが確認された。また、 z にかかわらず、一旦 a, c 軸混合配向となると膜厚増加に伴って a 軸の混在量が単調に増加することが確認された。高い基板温度では、 $z = 0, 0.1$ どちらの組成でも、 $1 \mu\text{m}$ 程度の膜厚まで c 軸配向を保つことが分かった。また、膜厚の増加に伴う薄膜表面の AFM 観察から、薄膜の成長形態が二次元島状成長であれば膜厚が厚くなっても c 軸配向を保ちやすい傾向が確認された。
- 5) 1) 及び他のグループから報告されている RE123 薄膜の初期成長状態の観察結果から、少なくとも MgO 、 SrTiO_3 及び LaAlO_3 基板上で成長する RE123 薄膜は、成膜条件に関わらず、基板直上には必ず極薄い c 軸配向層が存在することを示唆した。
- 6) RE123 (001) 面上に生成する結晶成長核の配向性によって RE123 薄膜の配向性が決まるとする擬ホモエピタキシャル核生成モデルを提案した。このモデルから、熱平衡に近い成膜条件では c 軸配向膜が得られ、熱平衡から十分離れた成膜条件では成長速度の速い面が優先的に成長すると

いう配向機構が示唆された。この配向機構は、経験的な Y123 薄膜の配向挙動と矛盾しないことから、配向機構の考察を行う上で、擬ホモエピタキシャル核生成モデルは妥当なモデルであると考えられる。

- 7) 6) で提案したモデル及び、昇華熱と表面自由エネルギーの比は一定、昇華熱と包晶温度は比例するという仮定から、配向の境界線は包晶温度の増加と共に高温側にシフトするという結果に帰結した。これは、2) 及び 3) の結果に一致する。しかし、1) で得られた配向相図を完全に説明するには至っていない。成膜条件下での酸化・還元反応や遷移金属の価数変化に伴う反応熱を詳細に検討することで、配向相図の完全な説明が可能であると考えられる。

参考文献

- [1] K. Zhang, B. Dabrowski, C. U. Segre, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen, and M. Slaski: *J. Phys. C* **20** (1987) L935.
- [2] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, and K. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L57.
- [3] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Wertz, N. Koshizuka, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L715.
- [4] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 633.
- [5] M. Nakamura, T. Hirayama, Y. Yamada, Y. Ikuhara, and Y. Shiohara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 3882.
- [6] T. Hirayama, Y. Ikuhara, M. Nakamura, Y. Yamada, and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **12** (1997) 293.
- [7] M. Muralidhar, H. S. Chauhan, T. Saitoh, K. Kamada, K. Segawa, and M. Murakami: *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 663.
- [8] M. Muralidhar, N. Sakai, N. Chikumoto, M. Jirsa, T. Machi, M. Nishiyama, Y. Wu, and M. Murakami: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 2370011.
- [9] M. Muralidhar, N. Sakai, M. Nishiyama, M. Jirsa, T. Machi, and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 943.
- [10] A. R. Devi, V. S. Bai, P. V. Patanjali, R. Pinto, N. H. Kumar, and S. K. Malik: *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 935.
- [11] M. Mukaida and S. Miyazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 4521.
- [12] M. Mukaida and S. Miyazawa: *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 1209.
- [13] Y. Ichino, K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, and Y. Takai: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 2735.
- [14] 一野祐亮, 須藤公彦, 吉田隆, 高井吉明, 向田昌志, 松本要: *低温工学* **38** No. 12.
- [15] Y. Ichino, K. Matsumoto, Y. Takahashi, S. Kim, H. Ikuta, I. Hirabayashi, and U. Mizutani: *Advances in Superconductivity*, eds. T. Yamashita and K. Tanabe: Vol. XII (Springer-Verlag, Tokyo, 2000) p. 879.
- [16] H. Zama, K. Ishikawa, T. Suzuki, and T. Morishita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L923.
- [17] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- [18] H. Akinaga, K. Takita, H. Asano, and K. Masuda: *Physica C* **161** (1989) 581.

-
- [19] T. Wada, N. Suzuki, A. Maeda, T. Yabe, K. Uchinokura, S. Uchida, and S. Tanaka: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 9126.
- [20] S. I. Yoo and R. W. McCallum: *Physica C* **210** (1993) 147.
- [21] M. J. Kramer, H. Wu, K. W. Dennis, B. I. Polzin, D. K. Falzgraf, and R. W. McCallum: *Advances in Superconductivity*, eds. H. Hayakawa and Y. Enomoto: Vol. VIII (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) p. 385.
- [22] M. Sano, Y. Hayakawa, and M. Kumagawa: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 478.
- [23] K. Sudoh, Y. Ichino, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Takai, and I. Hirabayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L983.
- [24] M. Itoh, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1265.
- [25] K. Miyachi, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1261.
- [26] K. Sudoh, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **384** (2003) 178.
- [27] 横山浩一: 修士論文: 静岡大学大学院理工学研究科電気・電子工学専攻 (2003).
- [28] M. R. Koblischka, M. Muralidhar, and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2351.
- [29] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226.
- [30] 甲斐正彦, 和泉照郎, 塩原融: *応用物理* **71** No. 1 (2002) 29.
- [31] A. Mogro-Campero, L. G. Turner, A. M. Kadin, and D. S. Mallory: *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5295.
- [32] D. W. Face, C. Wilker, J. J. Kingston, Z. Y. Shen, F. M. Pellicone, R. J. Small, S. P. McKenna, S. Sun, and P. J. Martin: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1283.
- [33] A. Akasegawa, K. Yamanaka, and T. Nakanishi: *Physica C* **341-348** (2000) 2681.
- [34] Y. Ichino, R. Honda, K. Sudoh, Y. Yoshida, K. Matsumoto, R. Kita, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1250.
- [35] S. Sievers, F. Mattheis, H. U. Krebs, and H. C. Freyhardt: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5545.
- [36] X. F. Zhang, H. H. Kung, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, E. J. Peterson, and D. E. Peterson: *J. Mater. Res.* **14** (1999) 1204.
- [37] S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X. Y. Zheng, and D. J. Lowndes: *Physica C* **202** (1992) 1.
- [38] 泉宏比古: 博士論文: 東京工業大学 (1992).
-

- [39] A. P. M. Kentgens, A. H. Carim, and B. Dam: *J. Crystal Growth* **91** (1988) 355.
- [40] J. G. Wen, C. Traeholt, and H. W. Zandbergen: *Physica C* **205** (1993) 354.
- [41] Y. Wu, Z. Hao, Y. Enomoto, and K. Tanabe: *Physica C* **371** (2002) 309.
- [42] K. Hirata, F. Baudenbacher, and H. Kinder: *Physica C* **214** (1993) 272.
- [43] K. Hattori, S. Santo, Y. Yoshida, N. Matsunami, and Y. Takai: *Advances in Superconductivity*, eds. T. Yamashita and K. Tanabe: Vol. XII (Springer-Verlag, Tokyo, 2000) p. 972.
- [44] F. M. Granozio and U. S. de Uccio: *J. Crystal Growth* **174** (1997) 409.
- [45] F. M. Granozio, M. Salluzzo, U. S. de Uccio, I. Maggio-Aprile, and Ø. Fischer: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 756.
- [46] T. Nishinaga and H. J. Scheel: *Advances in Superconductivity*, eds. H. Hayakawa and Y. Enomoto: Vol. VIII (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) p. 33.
- [47] D. Turnbull: *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 1022.
- [48] T. B. Lindemer, F. A. Washburn, C. S. MacDougall, R. Feenstra, and O. B. Cavin: *Physica C* **178** (1991) 93.

第4章 Vapor-Liquid-Solid 成長法による REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製

4.1 緒言

REBa₂Cu₃O_y (RE123) 薄膜を超伝導線材や電子デバイス等に応用する際に必要となる条件としては、薄膜の配向方位が *c* 軸配向であり、なおかつ結晶性が良い事が挙げられる。*c* 軸配向は、RE123 が結晶軸方位に対して大きな磁氣的電氣的異方性を持つためであり、結晶性は、試料全体に渡って均一な超伝導特性を持たせるために必要である。また、それぞれの応用分野に対して要求される薄膜の厚みは異なる。例えば、電子デバイス応用において、Josephson 接合等で用いられる薄膜の膜厚は 500 ~ 600 nm 程度で十分であるが [1-3]、超伝導線材等の応用を考えた場合、1 cm 幅当たりの線材に超伝導状態を維持したまま流す事ができる最大の電流値 I_c^* が 100 A 以上である事が要求される。そのためには、 $J_c > 10^6$ A/cm² であり同時に ~ 1 μ m 以上の膜厚が要求される [4]。一般に、膜厚が厚くなるにつれて、薄膜表面の析出物増加がエピタキシャル成長を阻害し、薄膜の結晶性は低下する。また、量産段階におけるコスト低減のためには、高速な成膜速度が必要不可欠である。電子デバイス応用を考えた場合には、厚い膜厚が要求されないため、現行の気相法で作製した薄膜の品質で十分であると考えられるが、超伝導線材応用を考えた場合には、現行の気相法では成膜速度が遅くなおかつ膜厚増加による結晶性の低下も大きな懸案事項である。

これらの要求を満たす薄膜の作製プロセスとして、液層を介して RE123 薄膜を成長させる液相エピタキシー (LPE[†]) 法が挙げられる。この LPE 法は、いわゆる単結晶引き上げ法と同様の原理を持つため、非常に結晶性の優れた試料を作製する事ができ [5, 6]、半導体デバイスの重要な作製手法として用いられている。また、薄膜の成長にかかる原料の輸送に液相中での原料元素の対流を利用しているため、気相法と比較して 10 ~ 100 倍もの高速な成膜速度を有しており、LPE 法で作製した Nd123 において 10 μ m/min もの非常に高速な成膜速度で薄膜を作製できる事が報告されている [7]。また、熱平衡に近い条件での結晶成長であるため、得られた試料の結晶性は単結晶と大差なく、なおかつ原子レベルで平滑な表面が得られる [8, 9]。しかし、RE123 を LPE 法で作製する場合、成長温度として RE123 の包晶温度近傍である 1000 ~ 1100°C ほどの温度が必要であり、基板の材質によっては基板原子が RE123

[†]Liquid Phase Epitaxy

中に拡散し、超伝導特性の劣化を招く。そのため、液相にフッ素や Ag を混ぜる事によって成長温度を下げる試みがなされ、現在では $\sim 900^\circ\text{C}$ までの低温化に成功している [10]。それに対して、RE123 薄膜の作製プロセスとして主に用いられている気相法 (PLD 法や CVD 法等) を用いた場合、成膜速度は遅いが、成長温度は $700 \sim 900^\circ\text{C}$ と LPE 法よりも低い温度で薄膜を作製する事が可能である。

Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法は、気相法でありながら、液相を介した結晶成長を行うため原理的に LPE 法と同じであり [11]、試料の高い結晶性と高い成膜速度を得る事ができる [12]。なおかつ気相法であるため、成長温度が低く、基板材料の RE123 中への拡散が抑制できると考えられる。実際に、この VLS 成長法を用いて作製した Nd123 薄膜は単結晶並に優れた結晶性を持つとの報告や [13]、従来の成膜速度よりも 5 倍もの速度で Y123 薄膜を作製出来たとの報告もある [14]。以上の様に、VLS 成長法は液相法と気相法双方の利点を併せ持つ優れた成膜手法であると考えられる。また、液相を介した結晶成長である事を考えると、熔融バルク法もまた液相を介した結晶成長である事から、VLS 成長法は熔融バルク法の性質をも併せ持つ事が期待される。熔融バルク法において、Nd/Ba 置換を生じる $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系に対する報告から、成長時の液相の組成を Nd poor にするか、あるいは低酸素圧下での結晶成長によって Nd/Ba 置換が抑制され、高い超伝導特性を示す熔融バルク試料が得られるとの報告がある [15, 16]。VLS 成長法は液相を介し、なおかつ低酸素圧力下での結晶成長であるので、熔融バルク法と同じかそれ以上に RE/Ba 置換を抑制できる可能性があると考えられる。

本章では、VLS 成長法を利用して Sm123 薄膜の高速成膜を試みた。また同時に、従来では、RE/Ba 置換の抑制が難しく、高い超伝導特性を示す試料が得られにくいとされていた La123 薄膜の高超伝導特性化及びその結晶成長機構の解明も試みた。

4.2 Vapor-Liquid-Solid 成長法

Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長は元々、Si ウエハー上に成長したひげ状 Si 結晶の成長機構を説明するために提案された成長様式である [17]。その後、雪の結晶の複雑な表面形態もまた VLS 成長によって生成される事が明らかになった [18–20]。この VLS 成長が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123) 薄膜でも起こっている可能性が 1996 年に Y. Yoshida らによって示唆された [12]。以後、いくつかのグループによって RE123 薄膜 (RE = Y, Nd) の VLS 成長に関する研究がなされており、VLS 成長法で作製した薄膜が非常に高い品質を持ち、なおかつ高い超伝導特性を示す事が報告されている [13, 14]。結晶成長において、結晶の成長形態や成長速度は、環境相と結晶相の界面近傍における原子の運動に大きく影響を受ける。VLS 成長法において、環境相は液相であるため、環境相-結晶相界面近傍における原子の運動は、液相の粘性や原子の溶解度等によって大きく変化する。従って、VLS 成長法における薄膜の成長形態及び成長速度には液相の性質が強く反映されると考えられる。

本節では、VLS 成長法の原理・特徴、RE123 薄膜への VLS 成長法の適用及び RE123 薄膜の VLS 成長にとって最も重要な Ba-Cu-O の固液相図について説明する。

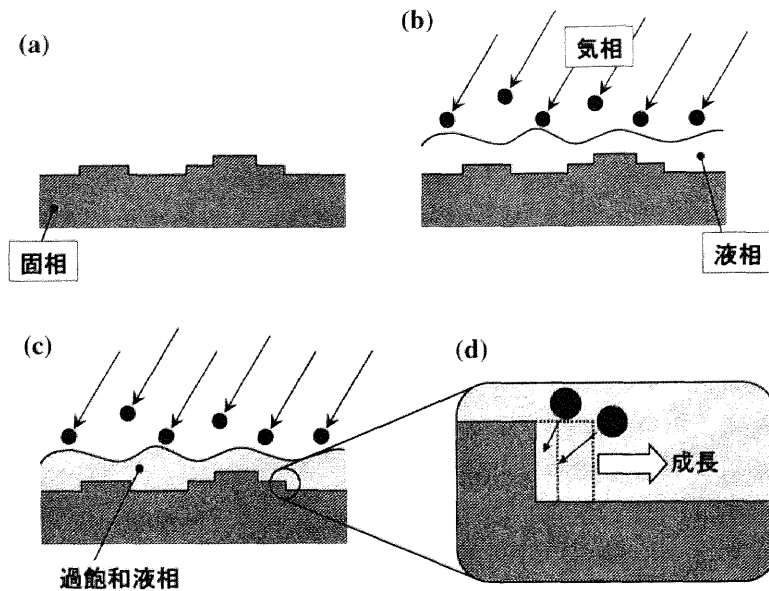


図 4.1: Vapor-Liquid-Solid 成長の原理。(a) 結晶成長の核となる固相上に、(b) 溶媒となる液相を設け、気相から原料を供給し、(c) 液相が過飽和状態になると、(d) 固相と液相の界面で結晶成長する。

4.2.1 Vapor-Liquid-Solid 成長法の原理・特徴

VLS 成長の原理は、図 4.1 に示した通り、結晶成長の核となる固相上に液相を設け、その液相に気相から原料を供給し、過飽和状態にする事で、固相と液相の界面で結晶成長が進行すると説明される。Si ウエハー上のひげ状 Si 結晶 (Si whisker) の場合、固相である Si ウエハー上に Au 粒子を付着させ温度を上げると、Si-Au 化合物の液相が生成される。これは、Si 単体の融点が 1415°C であるのに対して、Si-Au 化合物は融点が 350°C と低いためである。その Si-Au 液相に気相から Si を供給すると、Si ウエハーと Si-Au 液相界面から Si whisker が成長する。図 4.2 に、Si ウエハー上に成長した Si whisker の写真及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。図 4.2(a) において、Au 粒子は“VLS”の文字にそって付着しており、その Si ウエハーを加熱し、気相から Si を供給する事で Si 結晶が VLS 成長し、図 4.2(b) 及び (c) の様な Si whisker が得られる。この時、Au 粒子が付着していない部分では通常の気相成長が起こっているが、VLS 成長と比較するとその成長速度は非常に遅いため、VLS 成長している部分だけが大きく成長し、図 4.2(b) 及び (c) の様な Si whisker となる。この様に、VLS 成長は通常の気相法による成長と比較して、成長速度が速い事が分かる。

次に、VLS 成長の成長速度が通常の気相法よりも速い理由について考察を行う。気相から基板に単位面積単位時間当たりに入射する分子数 j_{in} は、蒸気圧 p 、分子の質量 m 、系の温度 T そして Boltzmann 定数 k_B を用いて次の式で表される。

$$j_{in} = \frac{\alpha \cdot p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.1)$$

ここで、 α は表面上での分子の挙動を反映する 1 以下の係数で、凝集係数と呼ばれる。 α は、結晶成長時の過飽和度、結晶成長面の面方位や表面構造に依存する。

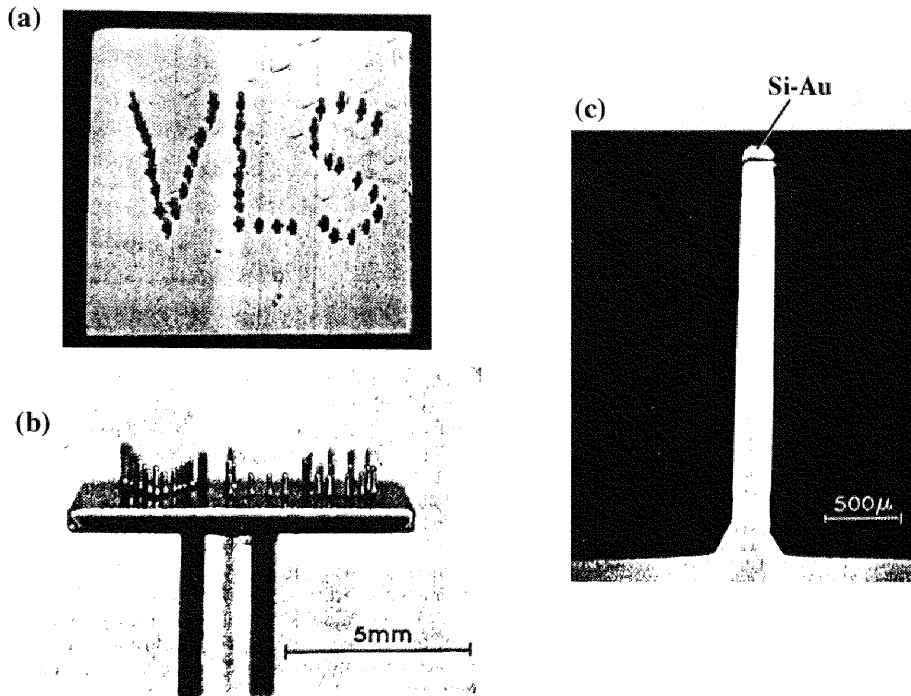


図 4.2: Si ウエハー上に成長したひげ状 Si 結晶 [17]。(a) 上面図、(b) 側面図。(c) ひげ状 Si 結晶の断面図。先端には半球状の Si-Au 化合物が乗っている。

一方、表面からは常に蒸発する分子も存在し、単位面積単位時間あたりに蒸発する分子数 j_{out} は平衡蒸気圧 p_e を (4.1) 式の p に代入する事で得られる。一分子の体積を v_{cell} と置くと成長速度は、

$$R_{\text{max}} = v_{\text{cell}} \times (j_{\text{in}} - j_{\text{out}}) = \frac{\alpha \cdot v_{\text{cell}} p_e}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \cdot \sigma \quad (4.2)$$

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

と書かれる。ここで、 σ は過飽和比と呼ばれ、気相-固相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ と $\Delta\mu = k_B T \ln(1 + \sigma)$ なる関係がある。(4.2) 式は、それぞれの条件下における結晶成長速度の最大値を表しており、成膜条件ごとの差異や結晶成長機構の違いは α に含まれる。特に $\alpha = 1$ の場合、この式は Hertz-Knudsen の式と呼ばれ、気相法における結晶成長速度の最大値 $R_{\text{max}}^{\text{HK}}$ を与える。VLS 成長及び気相成長それぞれの場合の α に関しては、以下に示した通り、すでに理論的考察が示されている [20]。

今、螺旋転位を介して spiral 成長している様な、結晶が成長するために必要な kink サイトが常に存在している状態を考える。その場合における VLS 成長、及び気相成長の α は次式の通り表される。

(VLS 成長の場合)

$$\alpha_{\text{VLS}} = 1 - \left(1 + \frac{D}{D_c}\right)^{-1} \quad (4.3a)$$

$$D_c \equiv \frac{\lambda v_{\text{cell}} p_e}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (4.3b)$$

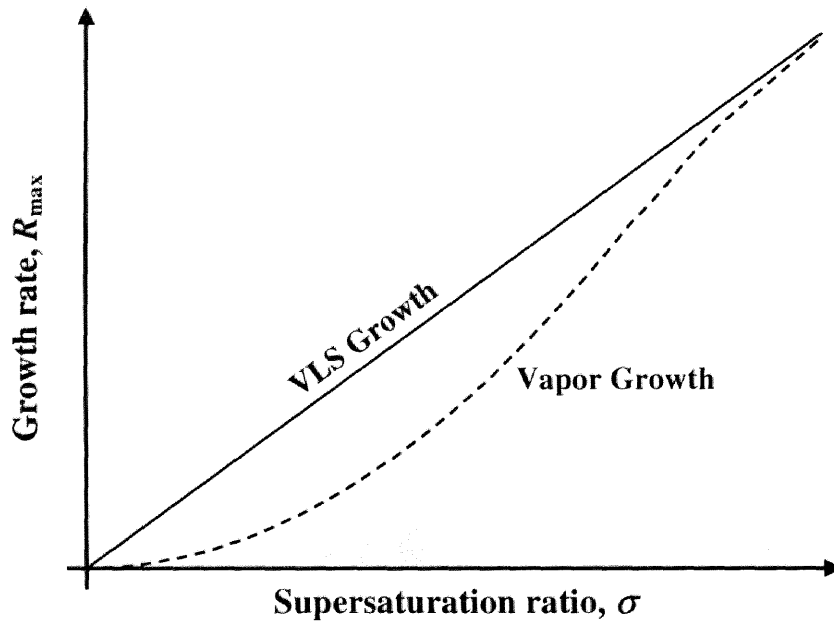


図 4.3: 過飽和比 σ に対する Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長と気相成長の成長速度。実線は VLS 成長、破線は気相成長の成長速度を表す。ただし、ここでの計算は、分子が取り込まれる kink サイトが予め用意されている事が前提であり、核生成からステップ供給までの過程は考慮に入れていない。

(気相成長の場合)

$$\alpha_{vg} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right) \tanh \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right) \quad (4.4a)$$

$$\sigma_c \equiv \frac{\lambda}{2x_s} \sigma \quad (4.4b)$$

ここで、 D は液相中での分子の拡散係数で、 λ と h は spiral 成長のステップ幅と高さ、そして x_s は spiral ステップ上での分子の拡散距離である。

VLS 成長では、気相から液相に供給された分子が液相中を速やかに拡散し、固相に取り込まれ結晶化すると考えられるため、 $D \gg D_c$ であり、(4.3a) 式より $\alpha_{vls} \sim 1$ となる。すなわち、VLS 成長の成長速度 R_{\max}^{VLS} は R_{\max}^{HK} とほぼ一致すると考えられる。以上から、 σ に対する成長速度をプロットすると図 4.3 のようになる。この図から、 σ が低い状態では VLS 成長の方が早く成長し、 σ が高い状態では気相成長も R_{\max}^{HK} に漸近する事が分かる。つまり、Si whisker の成長は σ が小さい、いわば平衡状態に近い条件下で起こっているため、Si-Au 液相が介在する部分での結晶成長速度の方が速く、Si がひげ状に成長したと考えられる。また、熱平衡に近い状態での結晶成長であるため、Si whisker は単結晶に近い高い結晶性を持っている。以上から、VLS 成長の特徴をまとめると下記の通りとなる。

- 1) 通常の気相法と比較して、結晶成長速度が速い。
- 2) 結晶成長は熱平衡に近い状態で起こるため、単結晶に近い結晶性を持つ。

VLS 成長とは異なるが、同様に液相を介した結晶成長によってひげ状結晶が成長する例はいくつか報告されている。J. Jung らは、Bi₂Sr₂CaCu₂O_y (Bi2212) に Pb を加える事で部分的に液相が生じ、Bi2212 の whisker が得られる事を報告している [21]。同じ Bi2212 whisker であるが、Pb の代わりに Li を添加元素としても whisker が得られ、なおかつ Pb 添加よりも高い超伝導転移温度 T_c が得られたとの報告もある [22, 23]。最近、環境汚染のないクリーンなエネルギー変換材料として注目を集めている酸化物熱電変換材料である (Bi, Pb)_{2.2}(Sr, Ca)_{2.8}Co₂O_y においても、Al 添加によって部分的に液相が生じ、whisker が成長した報告がある [24]。また、本研究で扱っている REBa₂Cu₃O_y (RE123) 材料でも Te と Ca を添加する事で whisker が得られた例もある [25]。これらの whisker の場合、液相は whisker の先端ではなく根本に存在しており、あたかも毛根から髪の毛が生えるかのように whisker が成長する。

以上の様な酸化物 whisker は、液相の存在する場所こそ異なるが、本質的には VLS 成長と同じであり、VLS 成長が特殊な結晶成長機構ではなく、適当な液相材料の選択により、どの物質でも起こり得る事を示唆している。

4.2.2 REBa₂Cu₃O_y の Vapor-Liquid-Solid 成長

Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を利用した REBa₂Cu₃O_y (RE123) 薄膜の作製は次の三つのステップからなる。

- 1) 結晶成長時の核となる RE123 の Solid layer を成膜する (図 4.4(a))。
- 2) 結晶成長時の溶媒となる Ba-Cu-O Liquid layer を Solid layer 上に設ける (図 4.4(b))。
- 3) Vapor phase を通して、Liquid layer に原料元素 (RE, Ba, Cu) を供給する (図 4.4(c))。

ステップ 1 は、通常的气相法で薄く RE123 薄膜を作製する事に対応する。本研究においては、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法を用いて、10 ~ 200 nm 程度の厚さの RE123 薄膜を酸化物単結晶基板上に作製した。ステップ 2 は、VLS 成長で最も重要となる Ba-Cu-O 液相をステップ 1 で作製した Solid layer 上に設ける事に対応し、Solid layer と同様に PLD 法を用いて蒸着した。この時、Liquid layer の厚さは 5 ~ 100 nm とした。ただし、Liquid layer は室温で非晶質、あるいは微結晶状態であり、ICP 発光分析法を用いた膜厚の算出が困難であるため、同様の条件で作製した RE123 薄膜の膜厚を近似的に Liquid layer の厚みとして用いた。最後に、ステップ 3 は、ステップ 2 で設けた Liquid layer に気相状態 (Vapor phase) の RE, Ba, Cu を供給する事に対応し、このステップによって、Liquid layer が過飽和状態となり、Liquid-Solid 界面で結晶成長が起こる。Vapor phase は、通常 PLD 法で 300 ~ 600 nm 相当の膜厚分を供給した。以上、本研究での VLS 成長法における各層の成膜条件を表 4.1 にまとめた。

次に、VLS 成長法による RE123 薄膜の形成について説明する。RE123 パルクが液相から生成する過程は次の反応式で表される。



ここで、 T_p は包晶温度である。ただし、RE が La, Pr そして Nd である場合は、RE₂BaCuO₅ (RE211) ではなく RE₄Ba₂Cu₂O₁₀ (RE422) となる。この化学反応において、RE211 (RE422) は液相に RE を供給

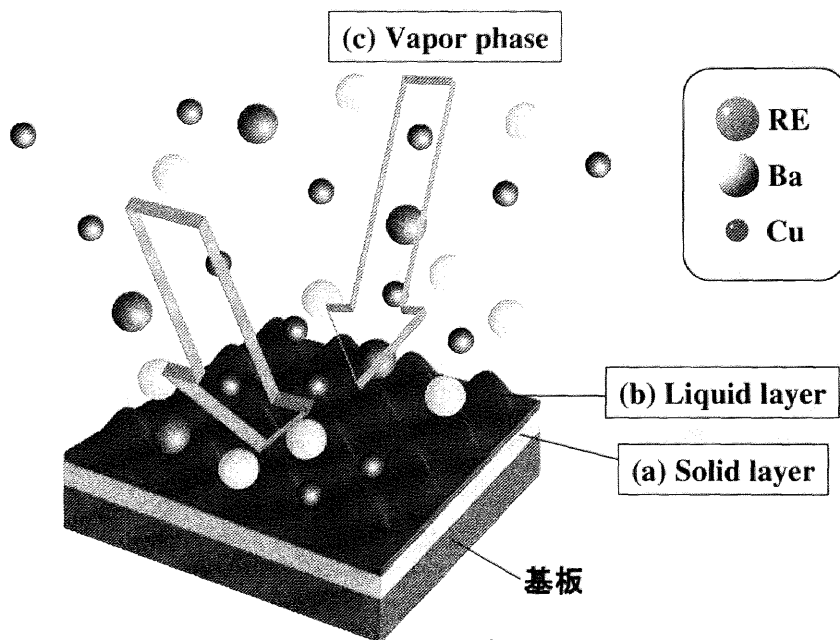


図 4.4: Vapor-Liquid-Solid (VLS) 法による $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) 薄膜作製の模式図。(a) 結晶成長の核となる Solid layer の上に、(b) 溶媒となる Ba-Cu-O Liquid layer を蒸着し、(c) 気相状態の原料を供給することで、Solid-Liquid layer 界面で結晶成長が起こる。

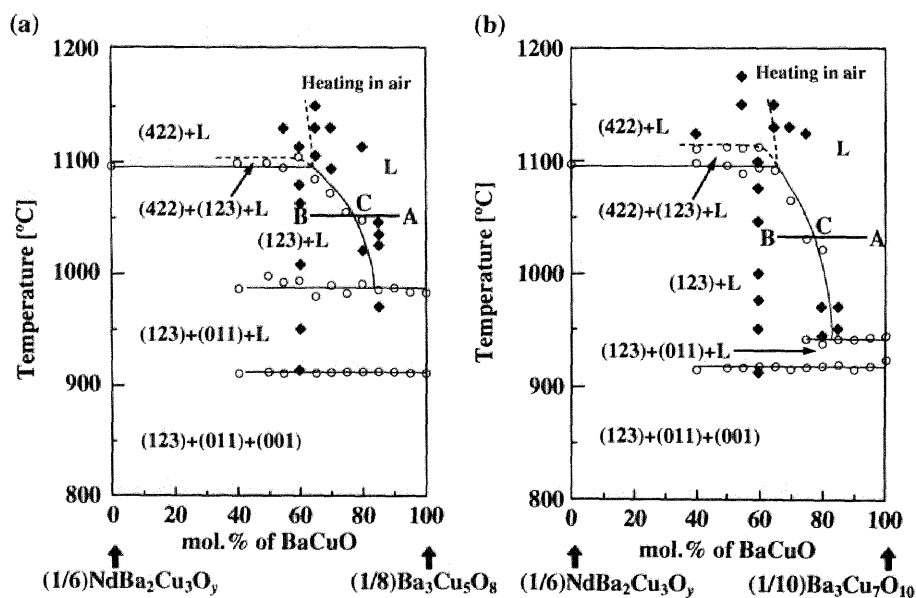


図 4.5: 大気中での $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Nd123) と Ba-Cu-O の擬二元系状態図 [26]。(a) Nd123 と $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 及び、(b) Nd123 と $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ 。図中において (123) は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、(422) は $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 、(011) は BaCuO_2 として (001) は CuO を表す。また、白抜き丸は示唆熱天秤によって反応熱が観察された点で、黒塗りの菱形は急冷を行って組成を確認した点を意味する。VLS 成長において、気相から原料が供給されると、 $A \rightarrow B$ と組成が変化し、線分 BC だけの過飽和度によって結晶成長する。

する役割を担い、この RE211 (RE422) を包み込むように RE123 が形成される。VLS 成長法においては、気相から供給される RE がこの RE211 (RE422) の役割を担うと考えられる。図 4.5 に、RE123 と Ba-Cu-O 系における状態図の典型例として、Nd123 と Ba-Cu-O の擬二元系状態図を示す [26]。この図から、液相組成が Ba₃Cu₅O₈ にしろ Ba₃Cu₇O₁₀ にしろ、Nd を供給する事で、Nd123 *sol.* と Ba-Cu-O *liq.* の混合した状態が得られる事が分かる (図中白矢印)。ただし、図 4.5 は大気下での状態図であり、本研究の様な低酸素圧力条件下では厳密に成り立つとは言えない。T_p は酸素圧力の低下に伴って低くなる事から、図 4.5 中の他の反応も低温化する事が予想される。従って、低酸素圧下での擬二元系状態図は、図 4.5 を低温側にシフトした形になると考えられる事から、VLS 成長法における RE123 薄膜の成長も、定性的には図 4.5 で説明できると考えられる。つまり、VLS 成長において、Ba-Cu-O の Liquid layer に Vapor phase から原料 (RE123) を供給する事で、Liquid layer の組成が A→B と、固-液ラインをまたいで変化し、線分 BC だけの過飽和度が生じる。この過飽和度を駆動力として結晶が成長すると考えられる。この場合、図 4.3 での過飽和度 σ は、図 4.5 における線分 BC であると考えられる。本研究で用いる低酸素圧力下における過飽和度を求める事は容易ではなく、現在までの所、報告例はない。

4.2.3 Ba-Cu-O liquid layer の固相-液相状態図

REBa₂Cu₃O_y (RE123) を安定に Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長させるためには、Ba-Cu-O の Liquid layer が必要であり、成膜条件下における Ba-Cu-O の固相-液相状態を把握する事が必要である。

図 4.6 に、酸素圧力 $p_{O_2} = 158$ Torr における BaO-CuO の状態図を示す [27]。この図から、 $p_{O_2} = 158$ Torr においては、およそ 890°C 以上で Ba₃Cu₅O₈ も Ba₃Cu₇O₁₀ も液相になる事が分かる。しかし、本研究の様に p_{O_2} が 0.05 ~ 0.6 Torr における BaO-CuO 状態図は存在しないため、Ba₃Cu₅O₈ 及び Ba₃Cu₇O₁₀ の固相-液相状態図を作製した。

表 4.2 に実験条件を示す。Ba-Cu-O の成膜後、ヒーターのスイッチを切り、試料を室温まで急速冷却した。降温速度は、スイッチオフから約 4 min で T_s の五割程度の温度となる速度であり、降温時の基板温度 T は T_s [°C] とスイッチオフからの時間 t [min] を用いて $T(t) = T_s \exp(-t/\tau)$ で表され、 $\tau \sim 3.5$ min であった。これより、スイッチオフの瞬間では 200 ~ 240°C/min もの速い降温速度であるため、Ba-Cu-O が T_s で液相状態であるならば、結晶化できず非晶質になると考えられる。非晶質であれば、X 線回折パターンに結晶相 (固相) からの回折ピークが現れないと考えられる事から、回折ピークの有無で固相か液相かを判断した。

図 4.7 に、急速冷却によって得られた MgO (100) 単結晶基板上 Ba₃Cu₇O₁₀ 膜の典型的な X 線回折パターンを示す。(a) は T_s = 700°C、 $p_{O_2} = 0.1$ Torr そして (b) は T_s = 800°C、 $p_{O_2} = 0.1$ Torr で作製した

表 4.1: Vapor-Liquid-Solid 成長法における成膜条件の概要

Layer, Phase	T _s [°C]	p _{O₂} [Torr]	thickness [nm]	target
Solid	850	0.4	0 ~ 200	REBa ₂ Cu ₃ O _y (RE = Sm, La)
Liquid	700 ~ 850	0.05 ~ 0.6	5 ~ 100	Ba ₃ Cu ₅ O ₈ , Ba ₃ Cu ₇ O ₁₀
Vapor	700 ~ 850	0.05 ~ 0.6	300 ~ 600	REBa ₂ Cu ₃ O _y (RE = Sm, La)

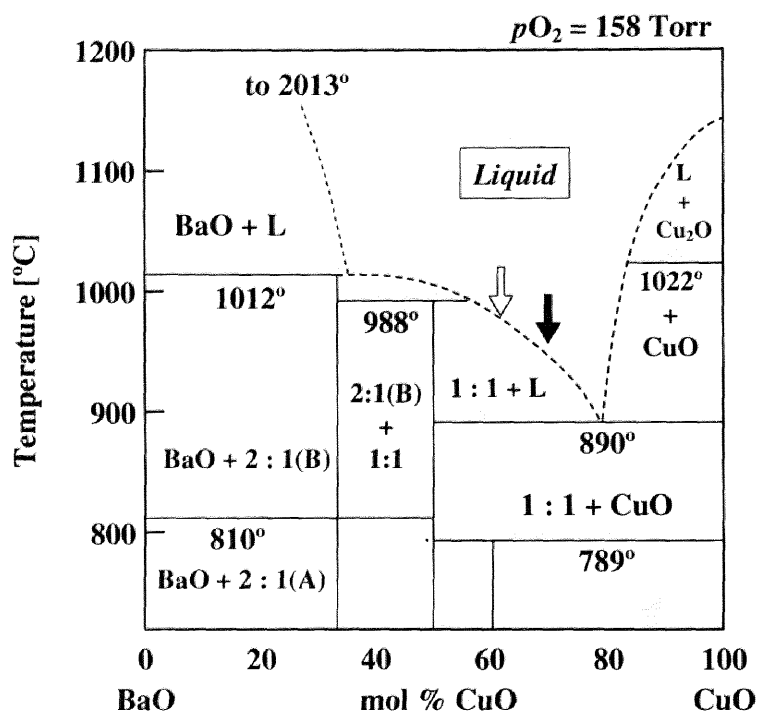


図 4.6: 酸素圧力 $pO_2 = 158$ Torr における BaO と CuO の状態図 [27]。白と黒の矢印はそれぞれ、 $Ba_3Cu_5O_8$ そして $Ba_3Cu_7O_{10}$ が液相になる点を示している。また、1:1 は $BaCuO_2$ を、2:1 は Ba_2CuO_3 を表している。

表 4.2: Ba-Cu-O 固体-液体状態図作製実験における実験条件

パラメーター	記号	成膜条件
基板温度	T_s	700 ~ 850°C
酸素圧力	pO_2	0.05 ~ 0.6 Torr
ターゲット-基板間距離	d	50 mm
レーザーエネルギー密度	E_L	1 J/cm ²
レーザー繰り返し周波数	f_L	10 Hz
膜厚	t	~ 25 nm
基板		MgO (100)

Ba₃Cu₇O₁₀ 膜のパターンを示す。この図から、(a)のパターンには、基板である MgO (200) 面からの回折ピーク以外に BaCuO₂ (600) 面及び CuO (111) 面からのピークが存在している事が分かる。これら MgO 以外のピークは、それぞれの物質における多結晶状態の最も強いピークである事から、(a)の膜には BaCuO₂ と CuO 多結晶が混在しており、液相にはなっていない事が分かった。一方、(b)のパターンには基板以外のピークが存在していない事から、(b)の成膜条件においては Ba₃Cu₇O₁₀ は液相になっていると考えられる。他の成膜条件に対しても同様の検討を行った結果、図 4.8 の様な Ba₃Cu₇O₁₀ 膜の固相-液相状態図を得た。図中に灰色で示した成膜条件領域においては、Ba₃Cu₇O₁₀ 膜は液相状態になっていると考えられる。同様の検討を Ba₃Cu₅O₈ 膜に対しても行ったが、Ba₃Cu₇O₁₀ 膜が液相になる条件領域においても若干ながら CuO のピークが観察された。図 4.6 から、Ba₃Cu₅O₈ は Ba₃Cu₇O₁₀ よりも液相になる温度が高いため、Ba₃Cu₅O₈ の液相を得るためにはさらに高い T_s 、あるいは低い pO_2 が必要であると考えられる。

以上から、Liquid layer として Ba₃Cu₇O₁₀ を図 4.8 における液相になる条件で Solid layer 上に蒸着し、RE123 の VLS 成長を行った。

4.3 SmBa₂Cu₃O_y 薄膜の高速成膜

現在、高磁場発生用の超伝導マグネット等の大電流応用には、NbTi 等の金属・合金系超伝導体が主に用いられている。しかし、これらの材料は超伝導転移温度 T_c が低く、冷媒として高価な液体 He を使用する必要があり、コスト高である。それに対し、REBa₂Cu₃O_y (RE123) を用いて超伝導線材を作製する事が可能になれば、冷媒には安価な液体 N₂ を使用する事が出来るため、冷媒自体のコストと、極低温維持にかかるコスト両面からの大幅なコスト削減が可能となる (1.4.1 項参照)。また、RE123 の上部臨界磁場 H_{c2} は、金属・合金系超伝導体よりもはるかに大きいため (表 1.2 参照)、現在実用化されている超伝導マグネットよりもはるかに高い磁場を発生できる超伝導マグネットの開発が可能であると考えられる。RE123 を用いた超伝導線材の開発目標としては、長さ 10 ~ 100 m 級、 I_c^* (線材 1 cm 幅当たりの臨界電流) > 100 A @ 77.3 K、そして線材作製速度 1 ~ 10 m/h が挙げられている [4]。RE123 薄膜がこれらの条件を満たすためには、

- 1) $J_c > 10^6$ A/cm² @ 77.3 K
- 2) 厚さ > 1 μ m
- 3) 成膜速度 2 ~ 20 μ m/min (ただし、10 × 10 mm² 基板上)
- 4) 試料全体に渡る均一な超伝導特性及び結晶性

以上の条件を満たす必要がある。1)、2) の条件は、RE123 薄膜の作製で重用されている Pulsed Laser Deposition (PLD) 法で満たす事が可能であるが、条件 3) 及び 4) を満たす事は難しい。一般に、PLD 法を用いた Y123 薄膜の成膜速度は 1 ~ 100 nm/min 程であり、数 μ m/min もの高速で成膜を行うと、陽イオン (主に Y³⁺ と Ba³⁺) の disorder によって、(Y, Ba)CuO₃ の化学式で表される超伝導性を示さない cubic 相が生成する事が報告されている [28-31]。この相の生成により、試料全体に渡る超伝導特性及び結晶性が低下すると考えられる。最近では、Y123 の代わりに Ho123 を用いて、Ni 合金上に成膜速

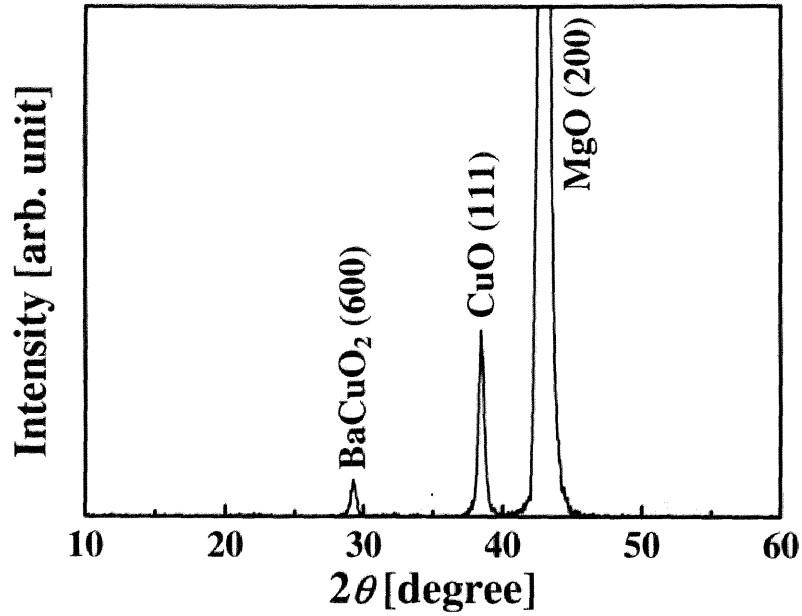
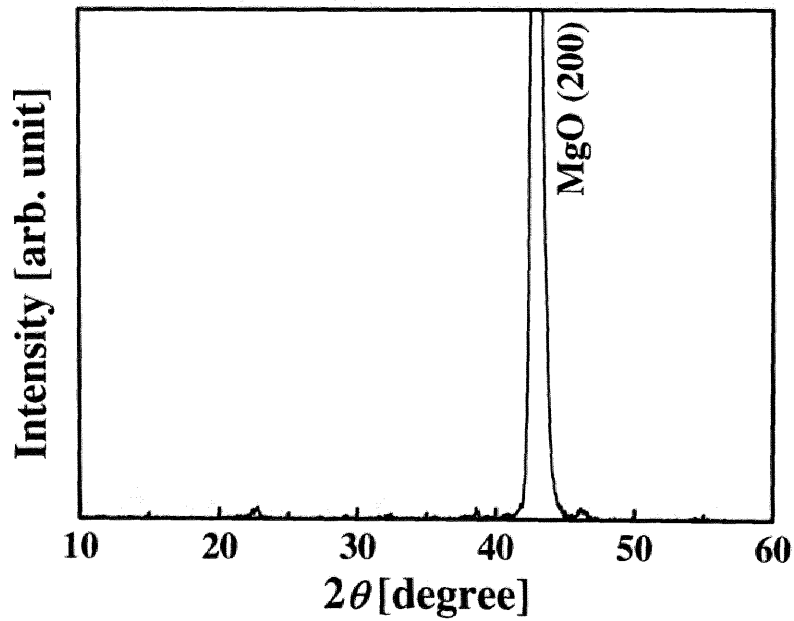
(a) $T_s = 700^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 0.1$ Torr(b) $T_s = 800^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 0.1$ Torr

図 4.7: 急速冷却した $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ 膜の典型的な X 線回折パターン。成膜基板には MgO (100) 単結晶を用いた。(a) $T_s = 700^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 0.1$ Torr、(b) $T_s = 800^\circ\text{C}$, $p\text{O}_2 = 0.1$ Torr。

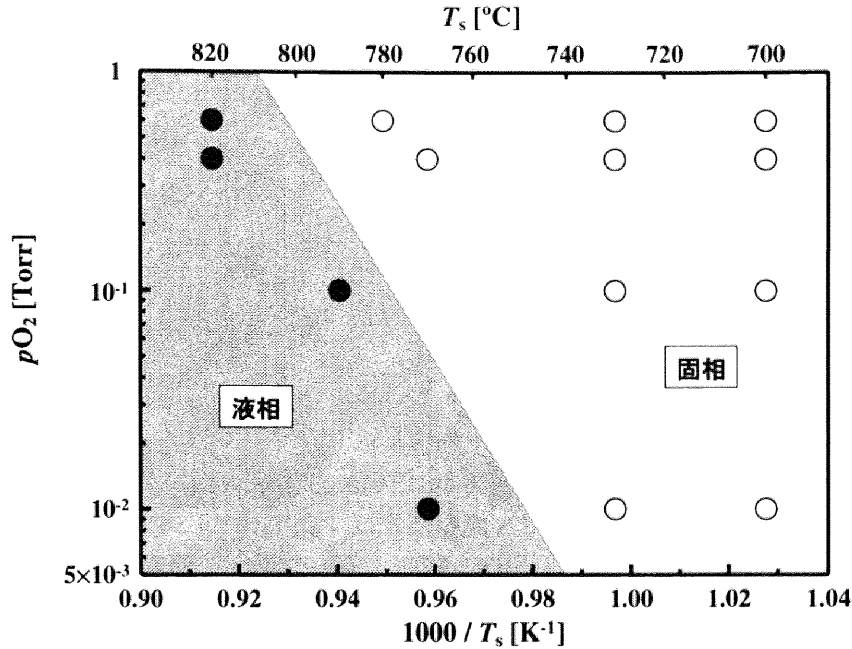


図 4.8: Ba₃Cu₇O₁₀ 膜の基板温度 T_s と酸素圧力 pO_2 に対する固相-液相状態図。白丸と黒丸はそれぞれ固相と液相が得られた成膜条件を示す。なお、固相-液相の判定は、急速冷却した Ba₃Cu₇O₁₀ 膜の X 線回折パターンから行った。

度 $5 \mu\text{m}/\text{min}$ で作製した試料において、 $J_c \sim 10^5 \text{ A}/\text{cm}^2$ が得られたとの報告もあるが [32]、これらの試料にも cubic 相が生成し、 J_c を低下させている事が予想される。

前節で述べた通り、Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法は速い結晶成長速度と高い結晶性を示す試料を作製できるという利点がある。そこで本節では、VLS 成長法を利用し、高い超伝導特性と高い結晶性を持った RE123 薄膜の高速成膜を行うため、まず、Solid layer 及び Liquid layer の最適化を行い、その後、高速成膜が結晶性、超伝導特性に及ぼす影響について検討を行った。RE123 材料としては、最近、PLD 法で作製した試料が高い超伝導特性を示すとの報告 [33, 34] があつた Sm123 を採用した。

4.3.1 Vapor-Liquid-Solid 成長に及ぼす Solid layer の影響

結晶成長の基本様式としては、Kossel 機構が最も早く確立された機構であり、その成長過程は結晶成長面に次々と原子が積み重ねられて結晶が厚くなると説明される。この Kossel 機構の前提条件は、注目する結晶は結晶構造になんの乱れもなく、理想的に完全な結晶であり、かつ成長の基となる結晶相が予め存在している事である。図 4.9 に Kossel 機構の概略図を示す。この図に示す様に、結晶が成長している途中の結晶面上には、未完成の一分子層の縁に相当するステップ S-T があり、ステップ線上には分子一つに相当するずれの場所として、kink (K) があると考えられる。環境相から成長表面上に付着した原子、あるいは分子 (A) は、表面拡散によって K に到達し、結晶相に取り込まれる。この様な A の流れによって K が原子・分子一個分ずつ前進し、やがては、ずれのない S-T が形成される。そしてさらにその完成された S-T に再び K が現れ、同様の過程が繰り返され、最後には一原子層、あ

4.3. SmBa₂Cu₃O_y 薄膜の高速成膜

表 4.3: Solid layer の影響を検討するために用いた成膜条件。成膜は MgO (100) 基板で行った。

Layer	T_s [°C]	pO_2 [Torr]	thickness [nm]	E_L [J/cm ²]	f_L [Hz]	d [mm]
Solid	850	0.4	0 ~ 60	1.0	10	50
Liquid	↑	0.1	20	↑	↑	↑
Vapor	↑	↑	500	↑	↑	↑

るいは一分子層が完成する。また再び、この完成した層上に新たに S-T が形成され、以下同様の過程が繰り返され、結晶が成長して行く。

これを VLS 成長に当てはめると、予め存在する結晶相は Solid layer に相当し、その表面上の kink サイトに環境相である Liquid layer から原子・分子が取り込まれ、結晶成長すると考えられる。以上から、VLS 成長において、Solid layer の表面形態は結晶成長に直接影響を及ぼすと考えられる。従って、本項では Sm123 薄膜の表面形態が VLS 成長に及ぼす影響について検討を行った。実験条件の概要を表 4.3 に示した。Solid layer の表面形態は、膜厚によって大きく影響を受けるため、Solid layer の膜厚を 0 ~ 60 nm とし、それ以外の Liquid layer、Vapor phase の成膜条件は統一して検討を行った。なお、Solid layer の成膜条件は、従来の PLD 法で作製した Sm123 薄膜が *c* 軸配向する条件を用いており [35, または図 3.5 参照]、X 線回折パターンから、どの厚さの Solid layer も *c* 軸配向である事を確認した。

図 4.10 に、膜厚の異なる Sm123 Solid layer の表面 AFM 像を示す。この図において、右側は左側の像を拡大した像である。また、それぞれの像の右肩には試料の RMS[‡] を記している。この図から、膜厚が薄い段階では直径数十 nm 程の小さな粒が寄り集まった表面形態であるが、膜厚が厚くなるに従ってこの小さな島が凝集し直径数百 nm 程の大きな島になる事が確認される。また、膜厚 60 nm 程では、円盤が重なった様な二次元島状成長を示しているが、島の間には深い穴が存在している事が分かった。以上から、Solid layer の成長過程は、初期に小さな粒が出来、それが徐々に凝集し大きな島となると、

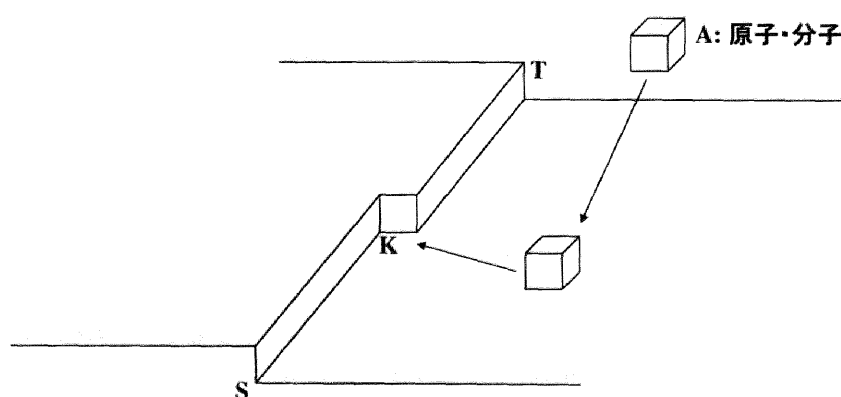


図 4.9: Kossel 機構の概略図。結晶表面に吸着した原子・分子は、結晶相の表面を拡散し、kink サイト (K) で結晶相に取り込まれる。

[‡]Root Mean Square: 二乗平均平方根偏差。表面凹凸の平均高さから、各点における高さを引いた値の二乗平均値平方根

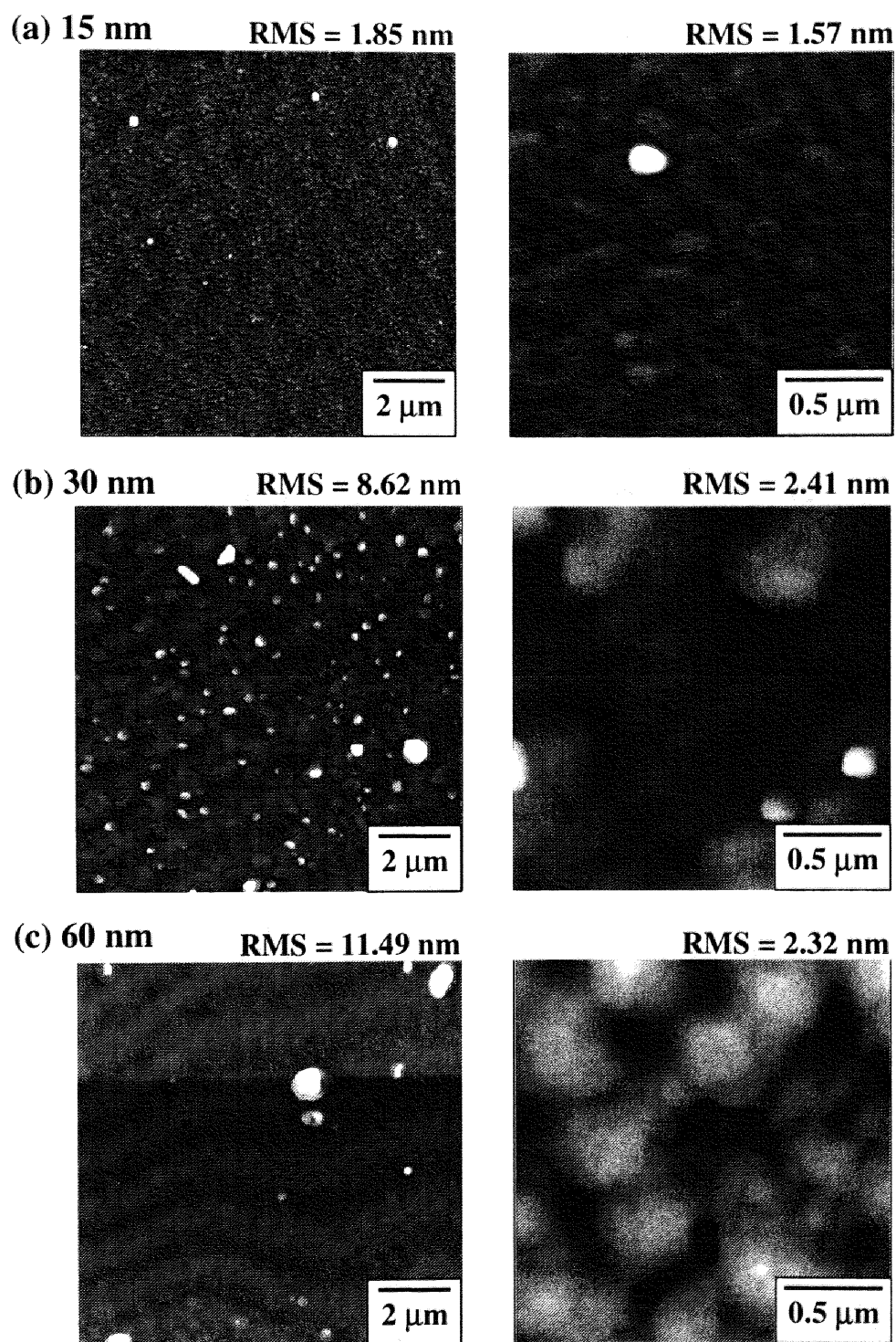


図 4.10: 膜厚の異なる Solid layer 表面の AFM 像。右側は左側の一部を拡大した像である。(a) 膜厚 15 nm、(b) 膜厚 30 nm、(c) 膜厚 60 nm。

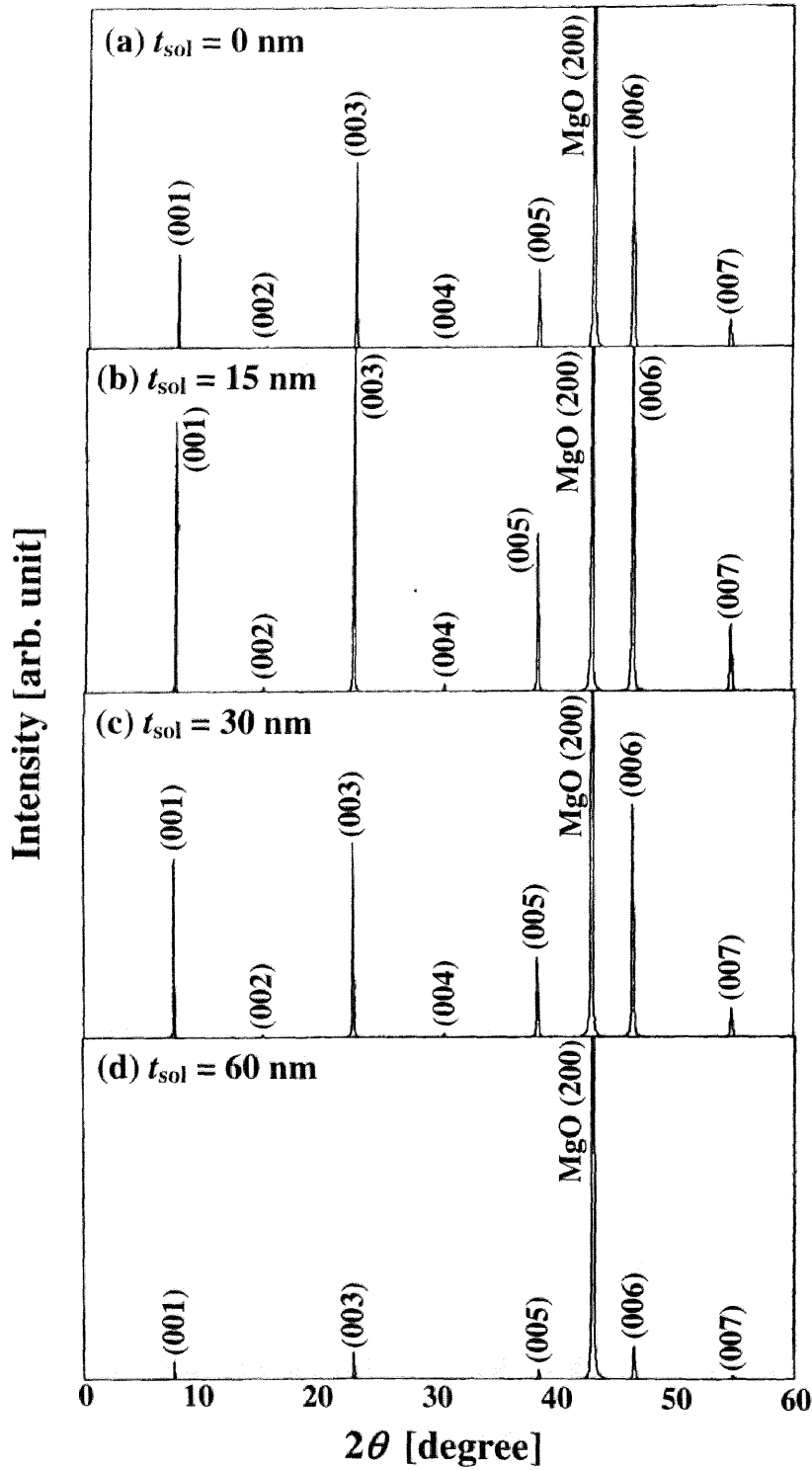


図 4.11: Solid layer の膜厚 (t_{sol}) に対する VLS 成長した $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の X 線回折パターン。
 (a) $t_{\text{sol}} = 0$ nm (Solid layer なし)、(b) $t_{\text{sol}} = 15$ nm、(c) $t_{\text{sol}} = 30$ nm 及び (d) $t_{\text{sol}} = 60$ nm。

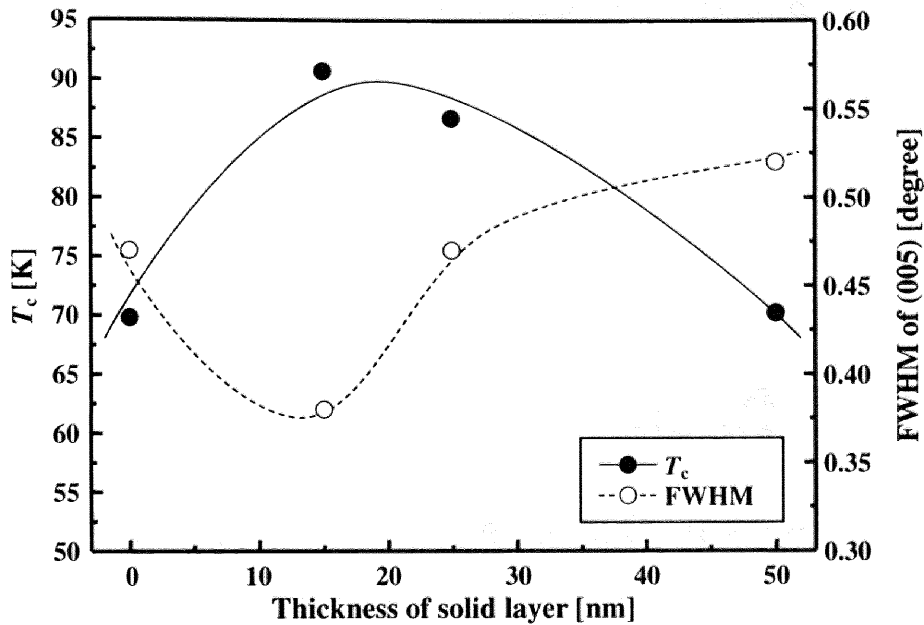


図 4.12: 膜厚の異なる Solid layer 上に VLS 成長させた SmBa₂Cu₃O_y 薄膜の超伝導転移温度 (T_c) 及び (005) 面回折ピークの半値幅 (FWHM)。

それ以降は小さな粒の凝集ではなく、大きな島自体が成長して行くと考えられる。大きな島が成長すると、相対的に島と島の間の溝が深くなるため、膜厚 60 nm の表面には島と島の間に深い穴が生じたと考えられる。

次に、以上で作製した Solid layer 上に表 4.3 の条件を用いて Sm123 薄膜を VLS 成長させた。図 4.11 に、Solid layer の膜厚 (t_{sol}) に対する VLS 成長した Sm123 薄膜の X 線回折パターンを示す。この図から、 $t_{sol} = 15$ nm の薄膜の回折強度が最も強く、 $t_{sol} > 15$ nm では、 t_{sol} の増加に伴って回折強度が弱くなって行く傾向が見られる。前述の表面形態から考察すると、 t_{sol} が厚くなると表面には深い穴が形成され、その部分に Liquid layer を構成する Ba-Cu-O が集中するため、Liquid layer が Solid layer の表面全体を覆う事が出来ず、均一な VLS 成長が阻害されたと考えられる。従って、表面に深い穴が存在しない $t_{sol} = 15$ nm では、Solid layer 全面を Liquid layer が覆い、均一に VLS 成長したために、最も強い X 線回折強度が得られたと考えられる。

また、興味深い事に、 $t_{sol} = 0$ nm つまり Solid layer なしの場合でも Sm123 薄膜の回折パターンが得られた。LPE 法の場合、MgO の様に RE123 との格子不整合性が大きな基板には Solid layer なしでは成長出来ない事が知られていることから [36]、VLS 成長は LPE 法よりも液相中での結晶成長の駆動力が大きく、直接 MgO 基板上から成長する事が可能であると考えられる。しかし、MgO 自身はモザイク状結晶でありそれほど結晶性が良くないため、MgO を Solid layer として成長した Sm123 薄膜の X 線回折強度は $t_{sol} = 15$ nm の試料よりも弱かったと考えられる。

図 4.12 に、VLS 成長させた Sm123 薄膜の t_{sol} に対する T_c 及び Sm123 (005) 面の半値幅 (FWHM[§]) を示す。FWHM は、(005) 面方位のぶれに相当し、薄膜の結晶性を表す指標である。従って、この値が小

[§]Full Width at Half Maximum: ピーク強度の最大値の半分での回折線の幅。単位は degree。

さいほど単結晶に近い良好な結晶性である事を示す。図 4.12 から、 T_c 及び FWHM の値は、 $t_{sol} = 15$ nm 程の場合が最も優れている事が分かった。これは、 $t_{sol} = 15$ nm での VLS 成長によって最も単結晶に近い薄膜が得られた事を示しており、X 線回折パターンの結果とも一致する。以降、Solid layer の膜厚として 15 nm を適用し、VLS 成長に関する検討を行った。

4.3.2 Vapor-Liquid-Solid 成長に及ぼす Liquid layer の影響

前項では、VLS 成長時に結晶成長核となる Solid layer の最適化を行った。本項では、結晶成長時の溶媒となる Liquid layer について検討を行う。Liquid layer は、Vapor phase から供給される原料を取り込み、原料が過飽和になる事で Solid-Liquid 界面で結晶成長が起こる事から、その体積が VLS 成長した RE123 薄膜の品質に大きな影響を与えると考えられる。本研究では、Liquid layer を蒸着する面積は基板面積に等しく、一定であるので、Liquid layer の膜厚 (t_{liq}) を 5 ~ 100 nm の範囲で変化させ、VLS 成長を行った。表 4.4 に、本検討で用いた成膜条件の概要を示す。Solid layer の膜厚は前項で最適化した $t_{sol} = 15$ nm を用いた。

図 4.13 に、異なる t_{liq} 条件で VLS 成長させた Sm123 薄膜の X 線回折パターンを示す。 $t_{liq} = 5$ nm の場合、Sm123 の c 軸配向ピークに混じって a 軸配向部分からのピークも確認される。 $t_{liq} = 20$ nm の場合、X 線回折強度は最も強くなり、それ以上の t_{liq} では、 t_{liq} の増加に伴って X 線回折強度は弱くなった。また、 $t_{liq} = 100$ nm の場合、Sm123 の c 軸配向ピークの他に Liquid layer が固化したと思われる BaCuO₂ (600) 面ピークが観察された。

従来の PLD 法の場合、 $T_s = 850^\circ\text{C}$ 、 $p\text{O}_2 = 0.1$ Torr の条件下で成膜した Sm123 薄膜は、 a, c 軸混合配向となる事から (図 3.3 参照)、図 4.13(a) では、Liquid layer が薄すぎるために Solid layer の全面を覆う事が出来ず、結果として VLS 成長ではなく PLD 法による成長になっていると考えられる。一方、Liquid layer が厚すぎると、表面温度の低下、あるいは部分的な組成揺らぎの影響で Liquid layer の一部が固化してしまい、VLS 成長を阻害していると考えられる。また、Liquid layer の体積が大きすぎるため、過飽和液相が形成されにくく、VLS 成長しにくい状態になっているとも考えられる。いずれにせよ、厚すぎる t_{liq} は液相の不安定を招く事が示唆される。

図 4.14 に、 t_{liq} に対する VLS 成長した Sm123 薄膜の T_c 及び Sm123 (005) 面の FWHM を示す。この図より、図 4.13 において最も X 線回折強度が強かった $t_{liq} \sim 20$ nm 付近で最も結晶性が良く、 T_c も高い事が確認された。 T_c に関しては、 $10 \leq t_{liq} \leq 50$ の比較的広い範囲で $T_c \sim 90$ K が得られているが、高い結晶性が得られるのは $10 \leq t_{liq} \leq 30$ の狭い範囲であった。一般に、空孔や転位等の結晶欠陥や不純物が一切含まれていない超伝導体には、磁束線をピン止めする点も存在しない事になり、磁場中で

表 4.4: Liquid layer の影響を検討するために用いた成膜条件。成膜は MgO (100) 基板に行った。

Layer	T_s [$^\circ\text{C}$]	$p\text{O}_2$ [Torr]	thickness [nm]	E_L [J/cm^2]	f_L [Hz]	d [mm]
Solid	850	0.4	15	1.0	10	50
Liquid	↑	0.1	5 ~ 100	↑	↑	↑
Vapor	↑	↑	500	↑	↑	↑

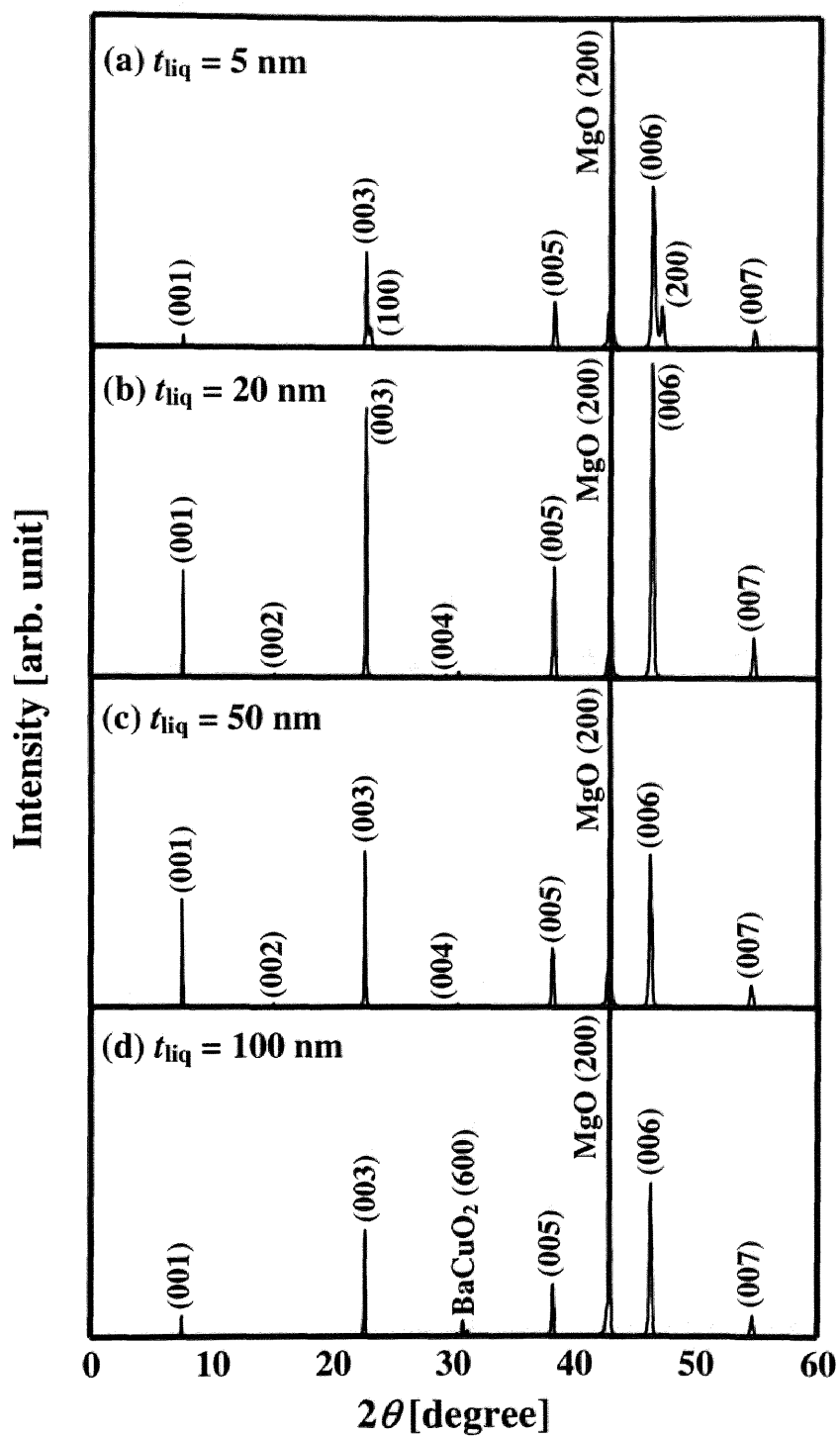


図 4.13: Liquid layer の膜厚 (t_{liq}) に対する VLS 成長した $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の X 線回折パターン。
 (a) $t_{\text{liq}} = 5 \text{ nm}$ 、(b) $t_{\text{liq}} = 20 \text{ nm}$ 、(c) $t_{\text{liq}} = 50 \text{ nm}$ 及び (d) $t_{\text{liq}} = 100 \text{ nm}$ 。

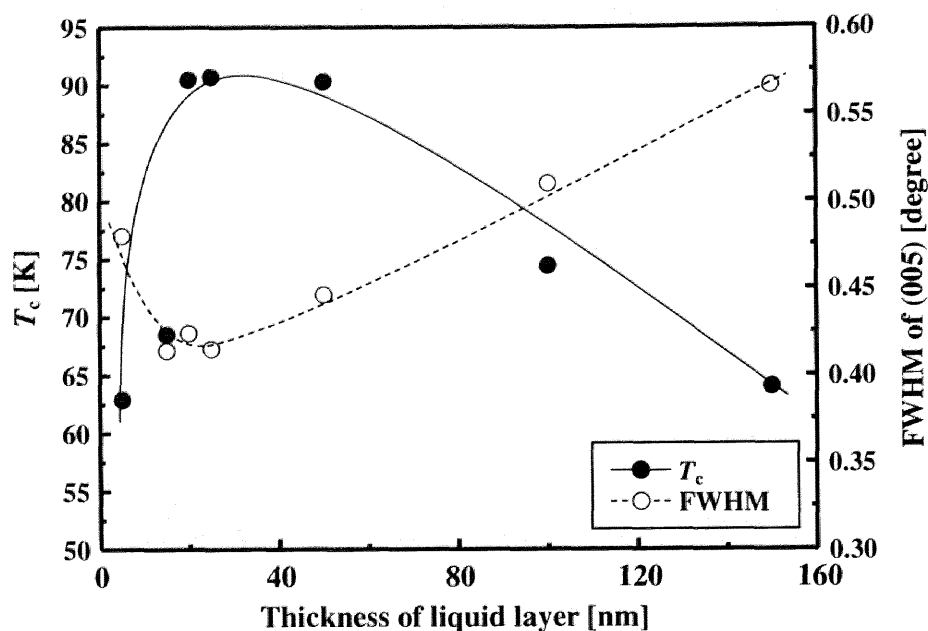


図 4.14: Liquid layer の膜厚に対する VLS 成長した SmBa₂Cu₃O_y 薄膜の超伝導転移温度 (T_c) 及び (005) 面の半値幅 (FWHM)。

の特性は低くなる事が知られている。つまり、磁場中で良好な超伝導特性を持つ超伝導体を作製するために、 T_c と結晶性にはトレードオフの関係があると考えられる。従って、結晶性は若干低い、 T_c は高い $30 \leq t_{liq} \leq 50$ の範囲が磁場中で高い超伝導特性を示す Sm123 薄膜の作製の最適条件であると考えられる。

4.3.3 成膜レートと超伝導特性

前項までで最適化した Solid 及び Liquid layer の膜厚を用いて、本項では、VLS 成長法を利用した Sm123 薄膜の高速成膜について検討を行う。表 4.5 に、本研究で用いた高速成膜の条件を示す。PLD 法を用いた薄膜の作製において、成膜速度を上げる手段としては、

- 1) 酸素圧力の低下
- 2) レーザーエネルギー密度の増加

表 4.5: VLS 成長法を利用した Sm123 薄膜の高速成膜の検討で用いた成膜条件。成膜は MgO (100) 基板上で行った。

Layer	T_s [°C]	pO_2 [Torr]	thickness [nm]	E_L [J/cm ²]	f_L [Hz]	d [mm]
Solid	850	0.4	15	1.0	10	50
Liquid	↑	0.1	30	↑	↑	↑
Vapor	↑	↑	500	↑	10 ~ 50	25 ~ 50

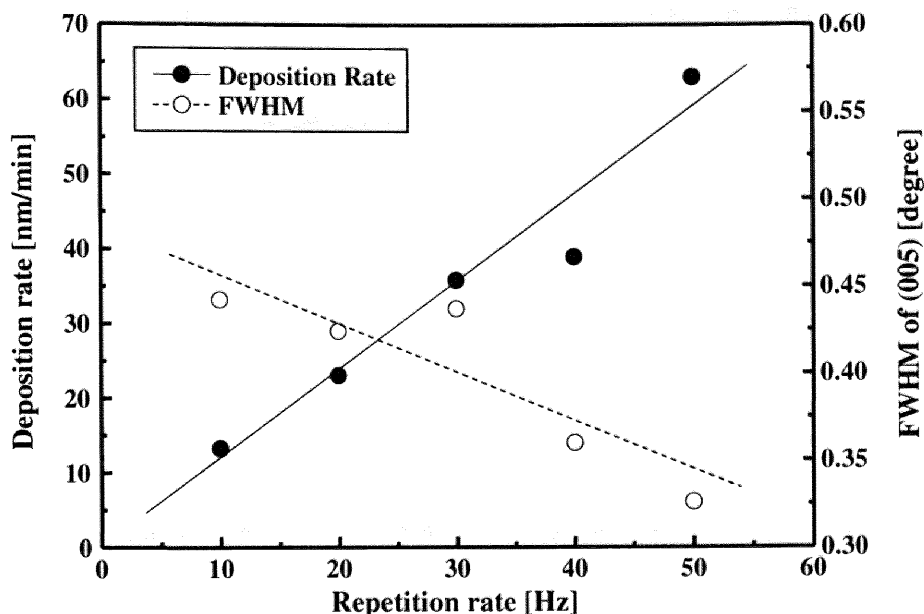


図 4.15: レーザー繰り返し周波数に対する成膜速度と VLS 成長した Sm123 薄膜における半値幅 (FWHM) の変化。

- 3) レーザー繰り返し周波数の増加
- 4) ターゲット-基板間距離の短縮

が挙げられる。ここで、1) は、Liquid layer の安定性を保つため、 $pO_2 = 0.1$ Torr で固定しており、低下させる事は出来ない。また、2) は、本研究で用いたレーザー発振源の限界であり、これ以上増加させる事はできない。従って、本研究では主に 3) と 4) を用いて成膜速度の高速化を行った。

レーザー繰り返し周波数の増加

図 4.15 に、VLS 成長時のレーザー繰り返し周波数 (f_L) に対する成膜速度と Sm123 (005) 面の半値幅 (FWHM) を示す。この図から、成膜速度は f_L に対して線形に増加する事が分かる。また、 f_L の増加に対して結晶性が向上していく傾向が見られた。これは、図 4.16 に示した通り、原料供給量の時間変化に起因していると考えられる。図 4.16(a) に示した LPE 法の場合、結晶成長にかかる原料は時間に対して一定に供給される。それに対して、PLD 法を利用した VLS 成長法の場合、図 4.16(b) 及び (c) に示した通り、原料は f_L に依存してパルス的に供給される。従って、 f_L が大きくなり、原料供給パルスの間隔が短くなるほど VLS 成長法の原料供給量の時間変化は LPE 法に近づくため、結晶性が向上したと考えられる。

図 4.17 に、 T_c と J_c に及ぼす f_L の影響を示す。この図から、 f_L に関わらず T_c はほぼ一定である事が分かる。また、 J_c は $f_L > 30$ Hz で急激に立ち上がり、 $f_L = 50$ Hz では $\sim 10^6$ A/cm² に達する事が分かった。この J_c の挙動は、FWHM に対応していると考えられる。つまり、 f_L の増加に伴って Sm123 薄膜の結晶性が向上し、試料内部で良好な J_c を示す部分が増え、試料全体としてより大きな J_c が観

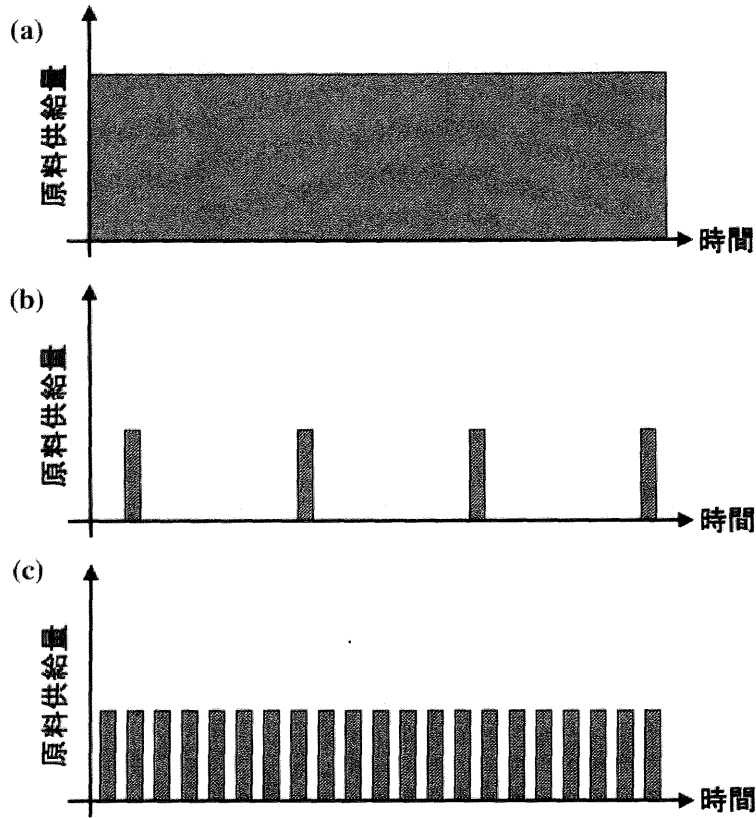


図 4.16: 原料供給量の時間変化の比較。灰色の部分で原料が供給される事を示す。(a) LPE 法、(b) 繰り返し周波数 (f_L) が低い場合の VLS 成長法及び (c) f_L が高い場合の VLS 成長法。

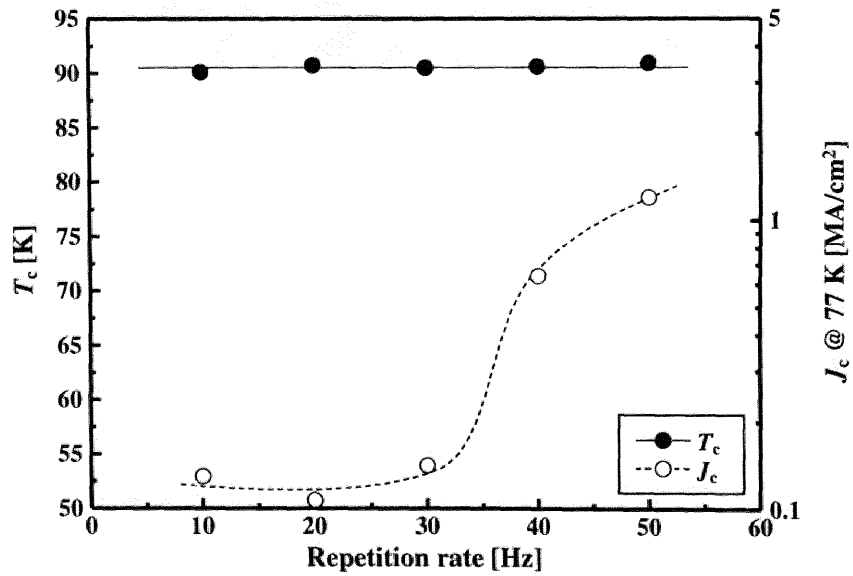


図 4.17: VLS 成長した Sm123 薄膜の超伝導特性 (T_c 及び J_c) に及ぼすレーザー繰り返し周波数の影響。

測されたと考えられる。試料全体に渡る J_c が向上したと考えられる。 T_c に関しては、電流は高い T_c の部分を選択して流れるため、試料中に存在している結晶性が低く、低 T_c となっている部分に依存せず、一定になったと考えられる。

ターゲット-基板間距離の短縮

次に、 $f_L = 50$ Hz で一定とし、ターゲット-基板間距離の短縮による成膜速度の高速化について検討した。図 4.18 にターゲット-基板間距離 (d_{T-S}) に対する VLS 成長した Sm123 薄膜の成膜速度について示す。この図から分かる通り、成膜速度は d_{T-S} が短くなるにつれて速くなり、 $d_{T-S} = 25$ mm では、本研究で最高の成膜速度である 340 nm/min が得られた。FWHM に関しては、 d_{T-S} にほとんど依存せず、 0.33° 程度であった。これらの試料の超伝導特性は図 4.19 に示した通り、 d_{T-S} が短くなるに従って若干の減少傾向にあるものの、 $T_c \sim 90$ K 及び $J_c \sim 10^6$ A/cm² を保っている事が分かる。従来の PLD 法で、本研究と同程度の超伝導特性を持つ Sm123 薄膜は、成膜速度 10 nm/min 程で得られるため [37]、VLS 成長法の適用によって三十倍を越える速度での成膜が可能である事が分かった。ただし、この成膜速度は本研究で用いた装置で律速しており、VLS 成長法のポテンシャルとしては、LPE 法に近い $1 \sim 10$ μ m/min の成膜速度を持つ可能性があるため、今後の進展に期待が持たれる。

4.4 高い超伝導特性を示す LaBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製

La123 は、RE123 の中でも最も高い超伝導転移温度 T_c (~ 98 K) を示す可能性が理論的に示唆されているが [38]、La/Ba 置換が起き易いため、高い超伝導特性を示す試料の作製は困難である。この La/Ba 置換によって形成される低い T_c 相は、La_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (La123ss) の化学式で表され、置換量 x の上限値は、RE123ss を生じる系の中では最大の $x \sim 0.7$ であり [39, 40]、容易に La123ss が生成される事を示している。以上より、La123ss の生成を抑制できれば、 $T_c \sim 98$ K を示す La123 の作製が可能であると考えられる。

T_c の向上は、応用に際して非常に大きな意味を持つ。熱擾乱や外部磁場による磁束線の運動が超伝導体の臨界電流密度 J_c に及ぼす影響を表す指標として、不可逆磁場 H_{irr} があり、この値が大きいほど熱擾乱や外部磁場の影響を受けにくく、高い温度、高い磁場まで $J_c > 0$ を保つ事が出来る。この不可逆磁場 H_{irr} の温度変化は次式で表される [41]。

$$H_{irr}(T) = H_{irr}(0) \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right\}^m \quad (\text{ただし、} m > 0) \quad (4.6)$$

ここで、 m は材料の磁束ピンニング機構に依存する指数である。液体窒素温度である $T = 77.3$ K で比較すると、 T_c が高いほど H_{irr} も高くなる。即ち、高い磁場まで有限の J_c を維持できると言える。以上から、La/Ba 置換を抑制し、 T_c が向上した La123 は、従来の RE123 材料以上に、磁場中で優れた超伝導特性を示す可能性がある。

次に、熔融バルクの研究から、RE/Ba 置換の抑制のために必要な条件について考察を行う。La123 と同様に、RE/Ba 置換を生じる系である Nd123 の熔融バルク試料に関する報告によると、図 4.20 中の、

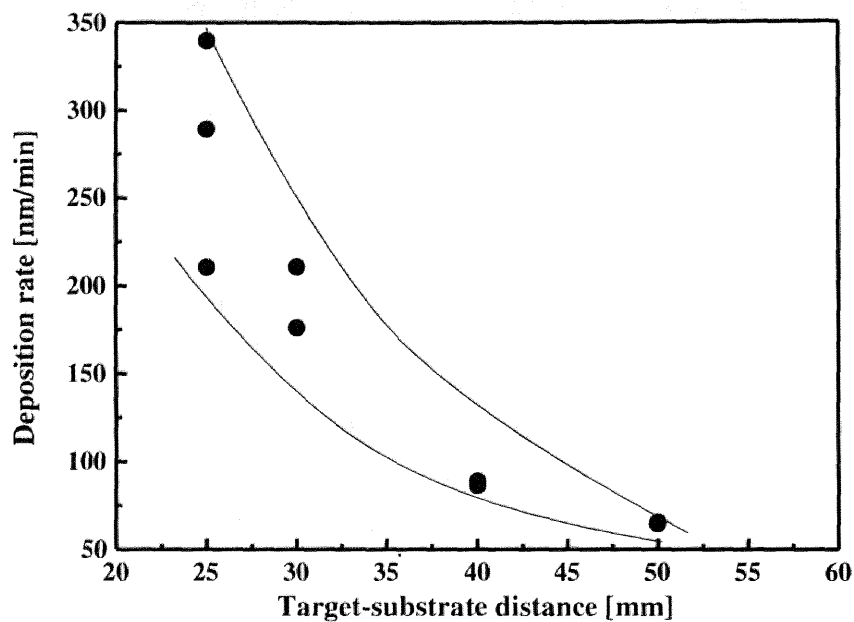


図 4.18: VLS 成長した Sm123 薄膜のターゲット-基板間距離に対する成膜速度。

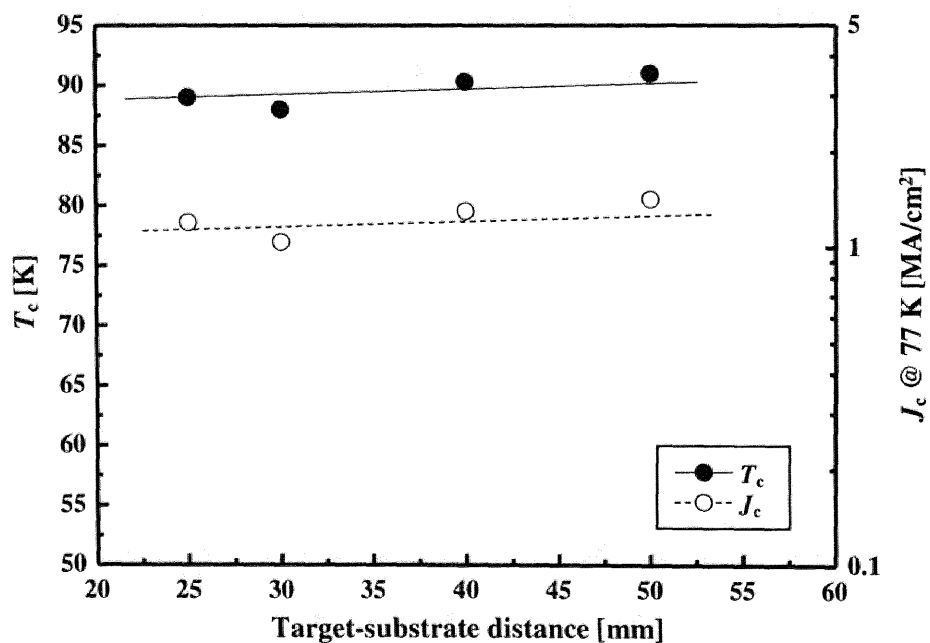


図 4.19: VLS 成長した Sm123 薄膜のターゲット-基板間距離が超伝導転移温度 (T_c) 及び臨界電流密度 (J_c) に及ぼす影響。

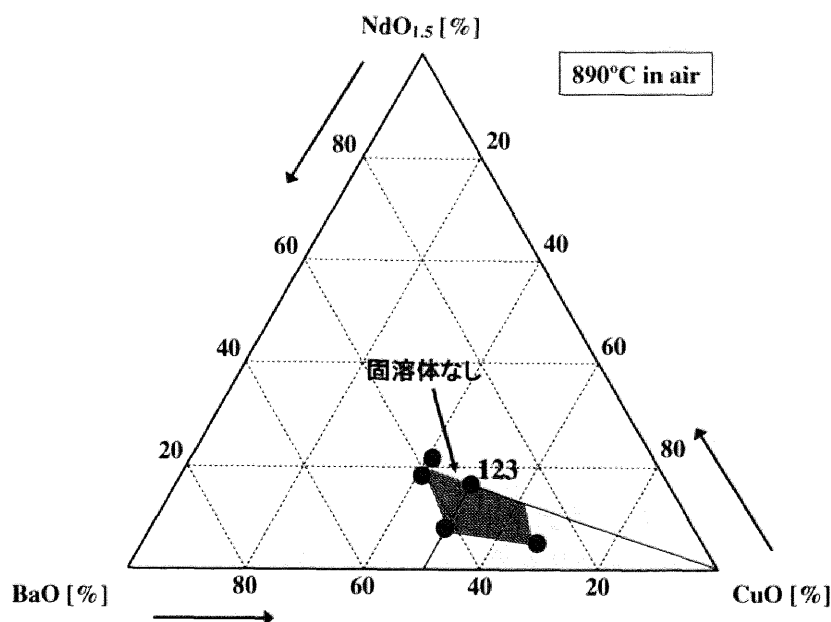


図 4.20: 大気中 890°C における $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO - CuO の擬三元系状態図。黒丸及び灰色で示した組成領域で、 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0$) が得られた [15]。

黒丸及び灰色で示した Nd 濃度が低い組成領域で結晶成長した試料は、Nd/Ba 置換のない Nd123 である事が確認されている [15]。また、低酸素圧力中での作製でも、置換のない試料が得られている [16]。La123 の焼結体に関する報告では、 N_2 中での焼成、即ち O_2 が希薄な雰囲気で作製した La123 は $T_c > 90$ K を示すとの報告がある [42, 43]。

Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法は、液相を介した結晶成長であるため、成長界面には Ba-Cu-O が存在し、常に RE 濃度が低い組成になっている事が予想される。また、VLS 成長法は気相法であるため、結晶成長は低酸素圧力下で進行する。つまり、VLS 成長法では RE/Ba 置換を抑制させるために必要な低 RE 濃度と低酸素圧力が同時に実現されており、置換を強力に抑制する事が可能であると考えられる。以上から本節では、La123 薄膜の作製に VLS 法を適用し、RE123 薄膜の中で最も高い T_c を示す La123 薄膜の作製について検討を行った [44, 45]。

4.4.1 Vapor-Liquid-Solid 成長法と Pulsed Laser Deposition 法の比較

La123 薄膜の高 T_c 化に対して、VLS 成長法の有効性を確認するため、PLD 法と VLS 成長法の両方で La123 薄膜を作製し、比較評価を行った。表 4.6 に、本検討で用いた実験条件を示す。また、以降では、PLD 法で作製した La123 薄膜を PLD-La123、そして、VLS 成長法で作製した La123 薄膜を VLS-La123 と略記する。

図 4.21 に、PLD-La123 と VLS-La123 の X 線回折パターンを示す。図中には La123 (005) 面の半値幅 (FWHM) の測定結果も示した。この図から、PLD-La123、VLS-La123 どちらの膜においても、 c 軸配向している事が分かる。FWHM で比較をすると、PLD-La123 が 0.692° であるのに対し、VLS-La123 は 0.567° と、結晶性に優れる事が分かった。

4.4. 高い超伝導特性を示す $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製

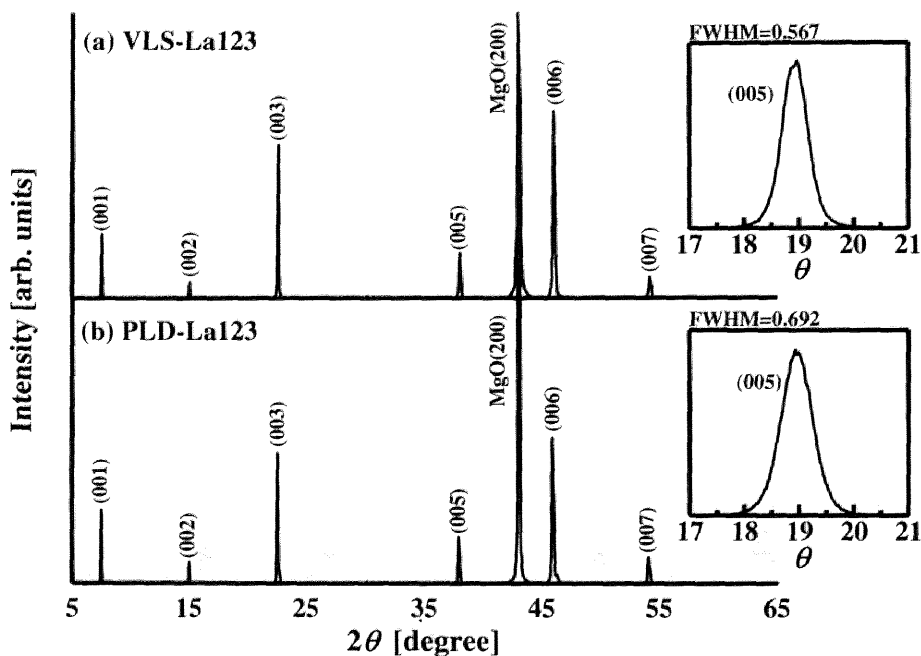


図 4.21: PLD 法及び VLS 成長法で作製した $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (La123) 薄膜の X 線回折パターン。挿入図は、La123 (005) 面の半値幅 (FWHM) 測定を表している。

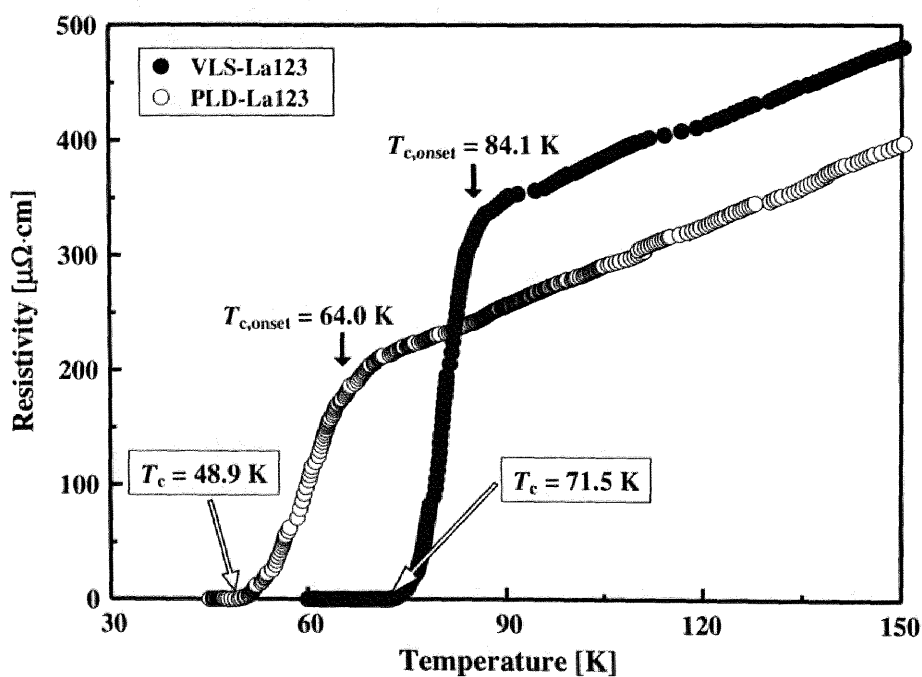


図 4.22: PLD 法で作製した La123 薄膜 (PLD-La123) と VLS 成長法を用いて作製した La123 薄膜 (VLS-La123) における電気抵抗率の温度変化。 T_c はゼロ抵抗が得られた温度、 $T_{c,onset}$ は試料中に含まれる最も T_c の高い部分が超伝導転移する温度を示す。

c 軸長等の格子定数には、La/Ba 置換量 x や試料中の酸素量 y の情報が含まれており、重要な物性値である (1.3.1 項参照)。薄膜の場合、基板からの応力等に起因して結晶格子が弾性変形をしている可能性もあり、単純にバルク試料との比較、はできないが、 x や y の変化に対する傾向 (x の増加で c 軸長縮小、 y の欠損で c 軸長増大) は同じであるはずなので、系統的に作製した薄膜試料における c 軸長の傾向を見る事で、 x や y について考察する事は重要と考えられる。X 線回折パターンから、PLD-La123 と VLS-La123 の c 軸長を求めると、PLD-La123 は、11.83 Å、VLS-La123 は 11.86 Å であり、若干ながら VLS-La123 の方が長い事が分かった。双方とも O₂ アニール条件は同じであるため、 y はほぼ同じであり、 c 軸長の差は x の差を示していると考えられる。従って、VLS-La123 の方が PLD-La123 よりも x は小さいと考えられる。つまり、VLS 成長法による La/Ba 置換の抑制が端的に示されていると考えられる。

図 4.22 に、VLS-La123 及び PLD-La123 における電気抵抗率の温度依存性を示す。図中において、 $T_{c,onset}$ は試料中に含まれる最も T_c の高い部分が超伝導転移する温度を示している。この図から、PLD-La123 では $T_c = 48.9$ K であったのに対し、VLS-La123 では $T_c = 71.5$ K を示す事が分かる。また、 $T_{c,onset}$ を比較しても VLS-La123 の方が高く、低 T_c 相の生成が抑制されている事が分かる。以上から、La123 薄膜における La/Ba 置換の抑制に対して、VLS 成長法が有効である事が分かった。

4.4.2 基板が LaBa₂Cu₃O_y 薄膜の超伝導特性に及ぼす影響

前項では、PLD 法と VLS 成長法を比較する事で、VLS 成長法が La/Ba 置換の抑制に有効である事を確認した。本項では、前項で用いた MgO (100) 基板よりも格子整合性が良く、結晶構造が RE123 と類似のペロブスカイト構造である (LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (LSAT と略記) (100) 基板及び NdGaO₃ (110) 基板を用いて (表 2.1 参照)、VLS-La123 の高 T_c 化を行った。成膜条件としては、前項と同じ条件を用いた (表 4.6 参照)。

図 4.23 に、LSAT (100) 及び NdGaO₃ (110) 基板上に VLS 成長法で作製した LaBa₂Cu₃O_y 薄膜における電気抵抗率の温度変化を示す。この図から、LSAT、NdGaO₃ 上の La123 薄膜は、 $T_c = 83.5$ K で、 $T_{c,onset} \sim 86$ K 程度である事が分かる。これらの基板は、MgO よりも La123 薄膜との格子整合性が良い事から、薄膜に働く応力が小さいと考えられる。これらの基板上に作製した VLS-La123 薄膜の FWHM は 0.45° と、MgO 基板上の試料よりも良好な結晶性を示す事と併せて考えると、薄膜に働く応力が小さくなる事で、結晶構造に歪みがなく結晶性に優れる La123 薄膜が成長したため、 T_c が向上したと考えられる。

表 4.6: PLD 法と VLS 成長法の比較のために用いた成膜条件。基板には MgO (100) を用いた。

Layer	T_s [°C]	pO_2 [Torr]	thickness [nm]	E_L [J/cm ²]	f_L [Hz]	d [mm]
Solid	850	0.4	15 ~ 30	1.0	10	50
Liquid	↑	0.1	30	↑	↑	↑
Vapor	↑	↑	300	↑	↑	↑
PLD	850	0.4	500	1.0	10	50

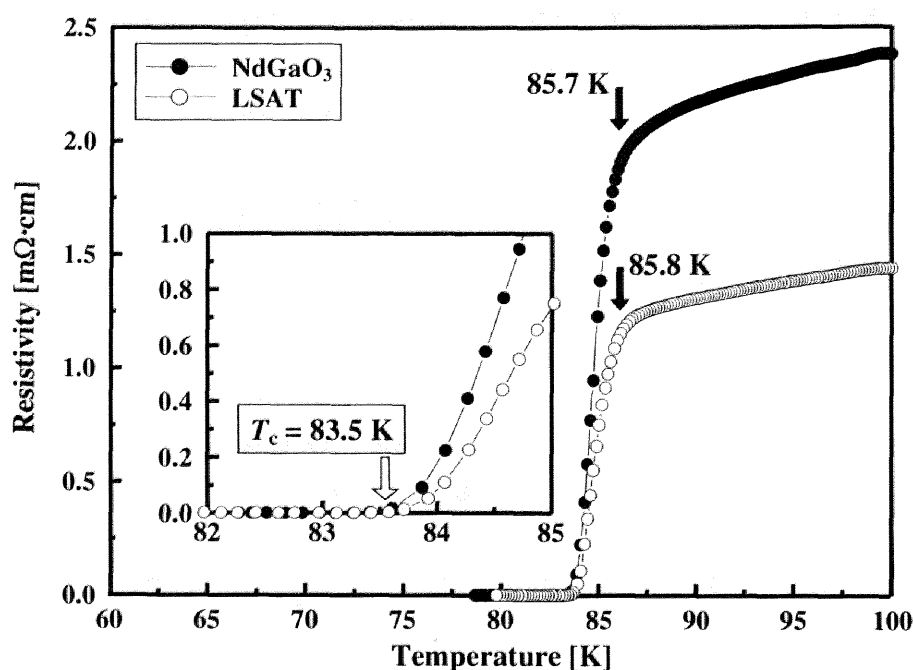


図 4.23: LSAT (100) 及び NdGaO_3 (110) 基板上に VLS 成長法で作製した $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における電気抵抗率の温度変化。挿入図は、 T_c 近傍の拡大図を示している。

これらの基板上に成長した VLS-La123 の c 軸長は、LSAT 上で 11.87 \AA そして NdGaO_3 上で 11.88 \AA と、 MgO 上 VLS-La123 よりも長い事が分かった。Y123 単結晶における各結晶軸方向の酸素拡散係数に関する報告から、 c 軸方向の拡散係数 D_c と a, b 面方向の拡散係数 $D_{a,b}$ には $D_{a,b} \approx 10^4 \sim 10^5 D_c$ の大小関係があり、 c 軸方向には極めて酸素拡散しにくい事が明らかになっている [46]。他の RE123 も結晶構造が同じである事から、Y123 と同様であると考えられる。そのため、 c 軸配向した薄膜試料への酸素拡散は、主に結晶粒界や FWHM で表される c 軸のぶれ部分から生じていると考えられる。実際に、VLS 成長法で作製した Nd123 薄膜は単結晶と同程度の FWHM を示すため、 $500^\circ\text{C} \times 24 \text{ h} + 300^\circ\text{C} \times 200 \text{ h}$ という非常に長時間の酸素アニールをする事で初めて $T_c > 90 \text{ K}$ の試料が得られるとの報告がある [13]。

以上から、LSAT 及び NdGaO_3 基板上の VLS-La123 は、結晶性が良いために試料中に酸素欠損が多く含まれており、 c 軸長が長くなっていると考えられる。今後、酸素アニール条件を改善する事で、VLS-La123 の T_c をさらに向上できる可能性がある。

4.4.3 Solid layer が $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性に及ぼす影響

これまで、La123 Solid layer を用いて VLS-La123 薄膜の高 T_c 化について検討を行ってきた。本項では、Solid layer に La123 以外の材料を用い、その Solid layer が VLS-La123 の超伝導特性に及ぼす影響について検討を行った。表 4.7 に、本検討で用いた成膜条件を示す。Solid layer としては、La123 の他に Sm123 及び Yb123 を用いた。

図 4.24 に、Solid layer に用いた各 RE123 薄膜の AFM 像を示す。この図から、La123 及び Sm123 薄

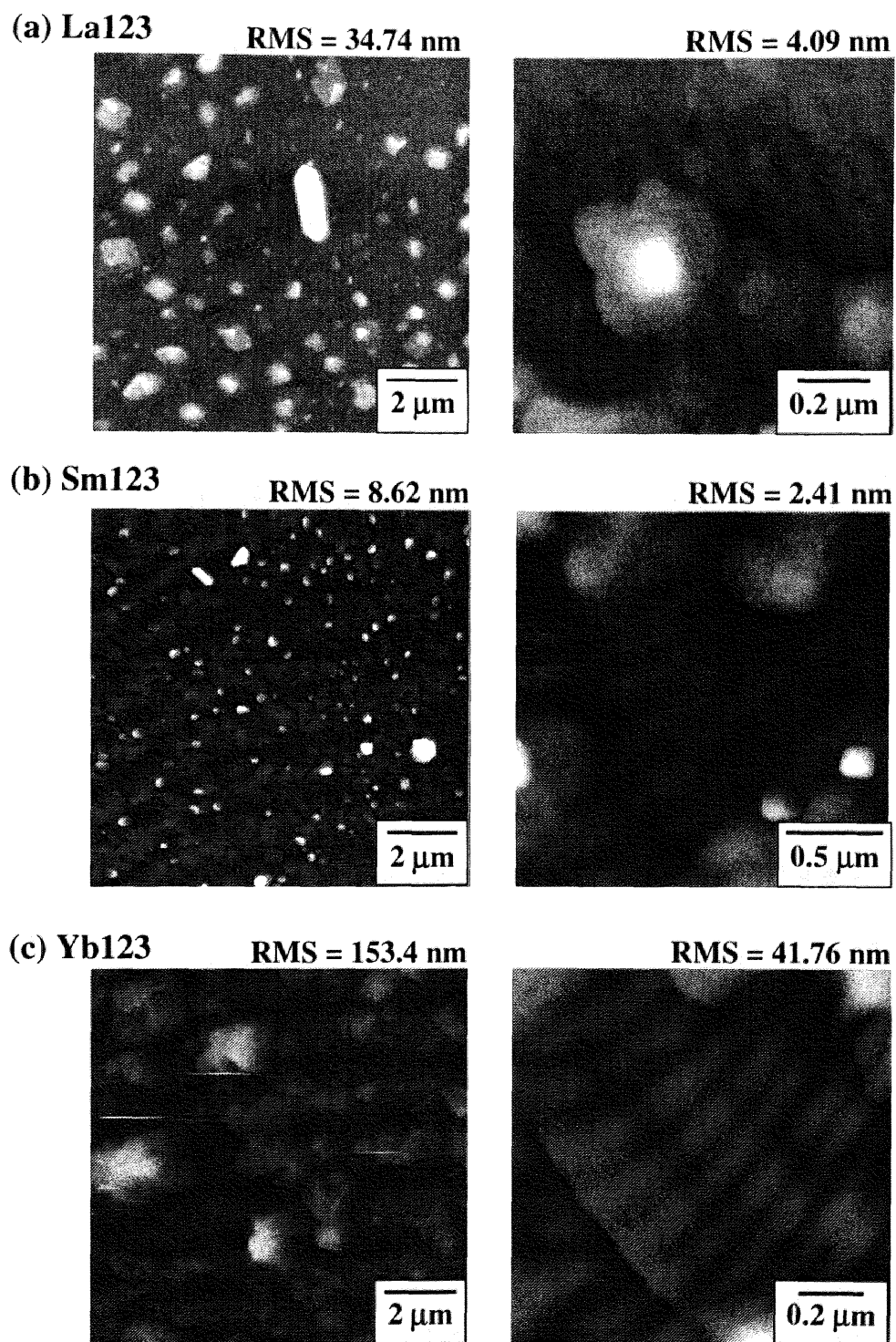


図 4.24: $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) Solid layer の AFM 像。右側は左側の一部を拡大した像である。

4.4. 高い超伝導特性を示す LaBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製

表 4.7: Solid layer が VLS 成長した La123 薄膜に及ぼす影響についての検討で用いた成膜条件。基板には MgO (100) を用いた

Layer	T_s [°C]	pO_2 [Torr]	thickness [nm]	E_L [J/cm ²]	f_L [Hz]	d [mm]
Solid (La123, Sm123, Yb123)	850	0.4	15 ~ 30	1.0	10	50
Liquid	↑	0.1	30	↑	↑	↑
Vapor	↑	↑	300	↑	↑	↑

表 4.8: Solid layer に対する VLS-La123 の超伝導特性 (T_c)、X 線回折から得られた結晶構造に関する値 (FWHM、 c 軸長) 及び包晶温度 (T_p)。

Solid layer	La123	Sm123	Yb123
略記記号	VLS(La)	VLS(Sm)	VLS(Yb)
FWHM of (005) [degree]	0.57	0.44	0.67
c 軸長 [Å]	11.86	11.86	11.86
T_c [K]	71.5	85.8	56
T_p [°C]	1073	1060	900

膜は RMS が比較的小さい事が分かる。一方、Yb123 薄膜は他の Solid layer に比べて RMS が非常に大きい事が分かる。これは、2.1.2 項で説明した通り、Yb123 単相ターゲットの作製が困難であるため、ターゲットに含まれる Yb₂BaCuO₅ (Yb211) 等の比較的融点が高い材料が、レーザーによって分解され切れず、大きなクラスター状態で放出され、基板上に付着したために表面の粗い Yb123 薄膜が形成されたと考えられる。

La123 と Sm123 薄膜の表面形態に注目すると、双方とも小さな島が寄り集まって形成された大きな島からなっている事が分かった。しかし、RMS は Sm123 薄膜の方が小さいため、島と島の間は La123 薄膜の方が深いと考えられる。4.3.1 項の議論から考えると、穴が浅い Sm123 薄膜が、Solid layer としては最も適していると考えられる。

次に、これらの Solid layer を用いて VLS 成長法により La123 薄膜を作製した。その結果を表 4.8 に示す。便宜上、RE123 Solid layer を用いて作製した VLS-La123 を VLS(RE) と略記する。この表から、どの試料においても c 軸長は同じであるが、FWHM に大きな差が見られ、VLS(Sm) が最も結晶性が良く、一方で VLS(Yb) は結晶性が悪い事が分かった。特に、VLS(Sm) の FWHM は、LSAT や NdGaO₃ 基板上に作製した VLS-La123 と同程度であり、VLS(Sm) が非常に優れた結晶性を持つ事が確認された。これらの試料の T_c は、結晶性が良くなるほど向上する傾向にあり、VLS(Sm) においては、La123 薄膜の T_c としては世界最高クラスの $T_c = 85.8$ K を示した。図 4.25 に VLS(Sm) における電気抵抗率の温度変化を示す。この図から、 $T_{c,onset}$ は 88.2 K 程であり、試料の結晶性向上、あるいは酸素欠損の低減で、 $T_{c,onset}$ から T_c までの温度差が小さくなり、少なくとも $T_{c,onset}$ 程度までは T_c が向上する可能性を秘めていると考えられる。

ここで、VLS(Sm) は Solid layer に Sm123 薄膜を用いているため、この部分が T_c に寄与している可

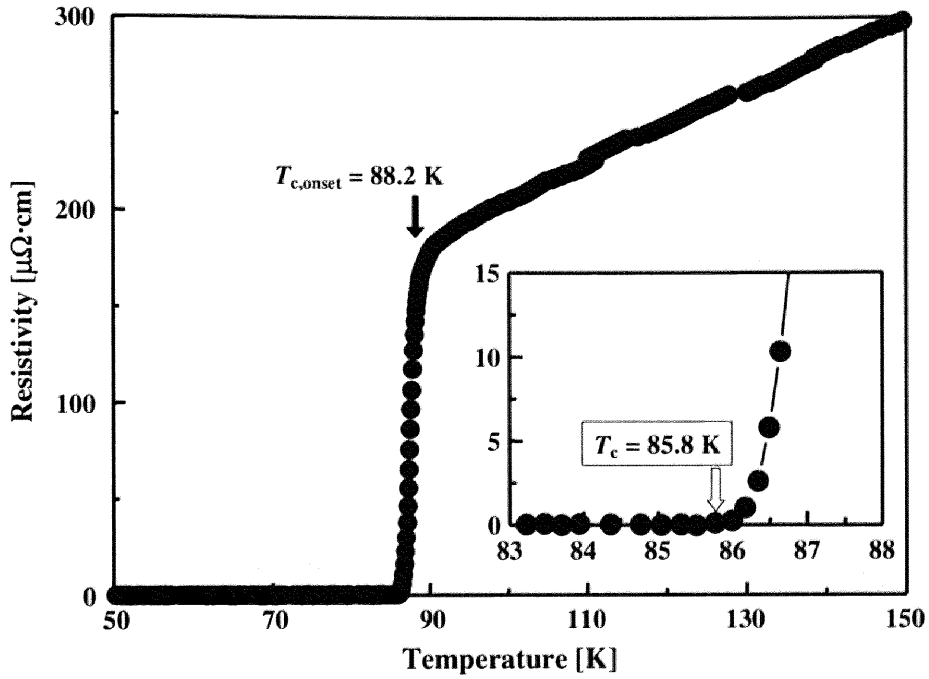


図 4.25: Solid layer に $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜を用いて VLS 成長させた $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における、電気抵抗率の温度変化。

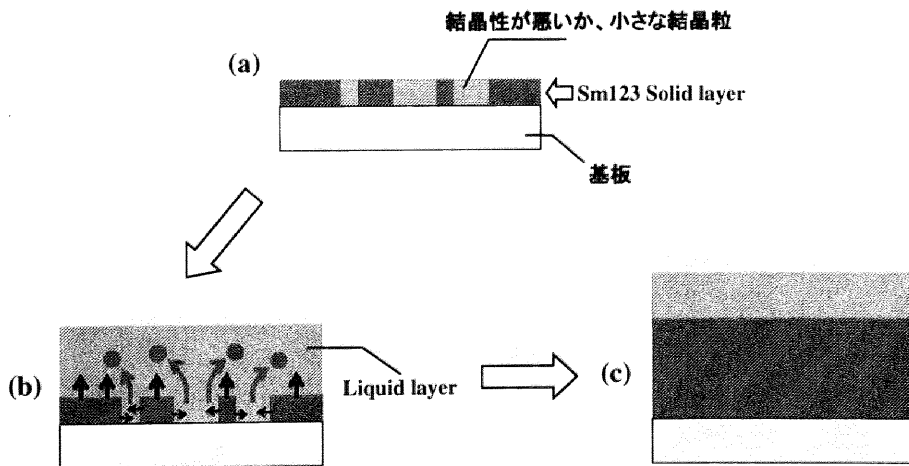


図 4.26: 包晶温度 (T_p) の低い $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Sm123) Solid layer を用いた VLS 成長の模式図。(a) Solid layer に形成された結晶性が悪い結晶粒と小さな結晶粒が、(b) Liquid layer に溶け込み、溶け残った結晶性が良い結晶粒と大きな結晶粒を核として結晶成長が起こり、(c) 結晶性の優れた La_2CuO_7 薄膜が得られる。

性能が考えられる。しかし、同条件で作製した Sm123 薄膜の T_c は 70 K 程であり、VLS(Sm) の T_c に寄与しているとは考えにくい。従って、VLS(Sm) における T_c の向上は、Sm123 Solid layer を用いる事による結晶性の向上にあると考えられる。

この結晶性の向上には、Sm123 の包晶温度が La123 に比べて低い事が寄与していると考えられる。図 4.26 の模式図に示した通り、Sm123 Solid layer に含まれる結晶性の悪い結晶粒と小さな結晶粒は (図 4.26(a))、包晶温度が低いために Liquid layer に溶け込み易く、溶け残った結晶性の良い結晶粒と大きな結晶粒を核として VLS 成長するため (図 4.26(b))、結果として結晶性の良い VLS-La123 が形成されると考えられる (図 4.26(c))。この様な、包晶温度の低い Solid layer の一部が Liquid layer 中に溶け込む現象 (melt back) は、LPE 法で Y123 Solid layer を用いて Nd123 を作製する際に実際に確認されている [47]。このモデルから考察すると、VLS(Yb) が最も結晶性が良くなるはずであるが、実際には VLS(Yb) の結晶性は低い。これは、Yb123 薄膜の粗い表面形態と膜中に含まれる異物が VLS 成長を阻害したためであると考えられる。従って、表面が平滑で、膜中異物のない Yb123 薄膜を作製する事が出来れば、VLS(Yb) の T_c は VLS(Sm) の T_c を越える可能性があると考えられる。

4.4.4 透過型電子顕微鏡による微細組織観察

透過型電子顕微鏡 (TEM、2.2.3 項参照) は、試料のナノスケールの微細組織観察及び微少部分の組成分析を行う事が出来るため、薄膜の成長を検討する上で、最も強力な観察手法の一つであるといえる。本研究では、TEM を用いて VLS-La123 薄膜の微細組織を観察し、その成長機構について考察を行った。TEM 観察には、LSAT 基板上に La123 Solid layer を用いて La123 薄膜を VLS 成長させた試料を用いた。この試料の T_c 、 c 軸長及び FWHM は、それぞれ 81.2 K、11.841 Å そして 0.32° であった。

図 4.27 に、この試料の TEM 像を示す。図 4.27(a) から、LSAT 基板直上には PLD 法で作製した 100 nm 程の厚さの La123 Solid layer、その上には厚さ 200 nm 程の VLS 成長した La123 層が、そして表面付近には Ba-Cu-O の微結晶が存在している事が分かった。VLS 成長において、結晶成長は Solid-Liquid layer 界面で起こるため、Liquid layer は常に Solid layer の上に存在すると考えられる。つまりこの図は、VLS 成長が実際に Solid-Liquid layer 界面で起こっている事を直接証明していると考えられる。

次に、La123 Solid layer と VLS 成長した La123 層の高倍率像に注目する。図 4.27(b) には VLS 成長した La123 層を、図 4.27(c) には La123 Solid layer の高倍率像を示す。これらの図において、横方向に走っている白い線は、Cu 原子の層を示している。つまり、CuO₂ 面と CuO 鎖における Cu 原子の並びを反映している。この Cu 原子層に注目すると、図 4.27(c) では、基板表面に平行な Cu 原子の列が、基板表面に垂直な方向 (c 軸方向) に整然と積層されている事が確認された。しかし、図 4.27(b) では、その並びは平坦ではなく、数十 nm 周期で乱れている事が分かった。同様な TEM 像は、化学気相蒸着法を用いた VLS-Y123 [14] や LPE 法で作製した Y123 薄膜 [48] でも確認されている。しかし、これらの報告は、Y123 薄膜と格子整合性の悪い MgO 上での結果だが、本研究では格子整合性の良い LSAT を使用しているにも関わらず同様な乱れが観察されている。Y123 薄膜の場合、MgO との格子整合性の悪さに起因するミスフィット転位が Cu 原子層の乱れの原因と考えられているが、本研究における Cu 原子層の乱れはそれとは異なる要因が働いていると考えられる。

図 4.27(b) において、図中に示した矢印の先端付近に積層欠陥が観察された。積層欠陥とは、図 4.27(b) の挿入図に示した通り、整然と積層している原子層 (実線) に余分な原子層 (点線) が挿入された欠陥で

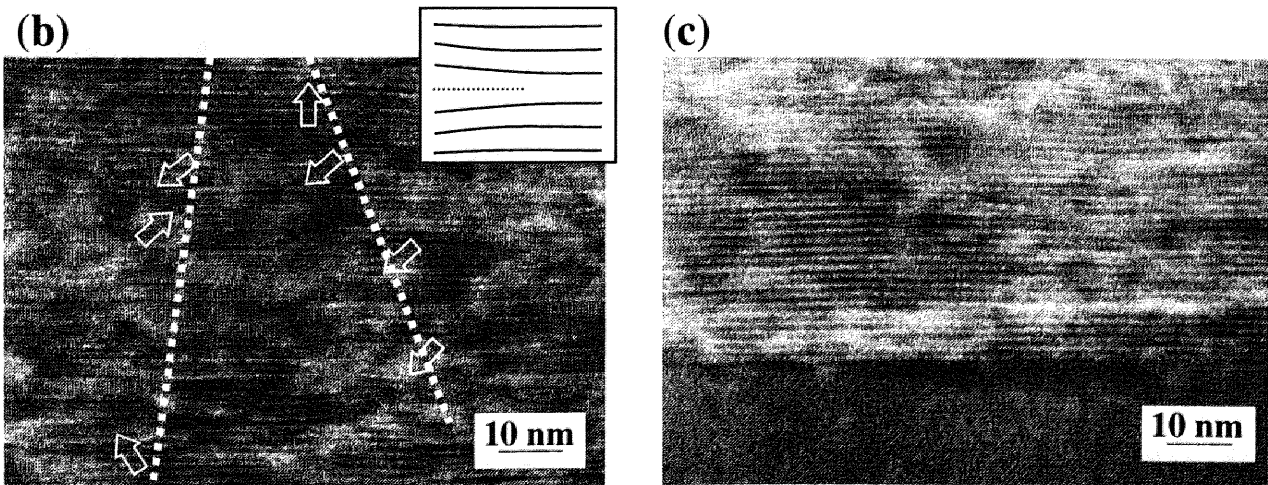
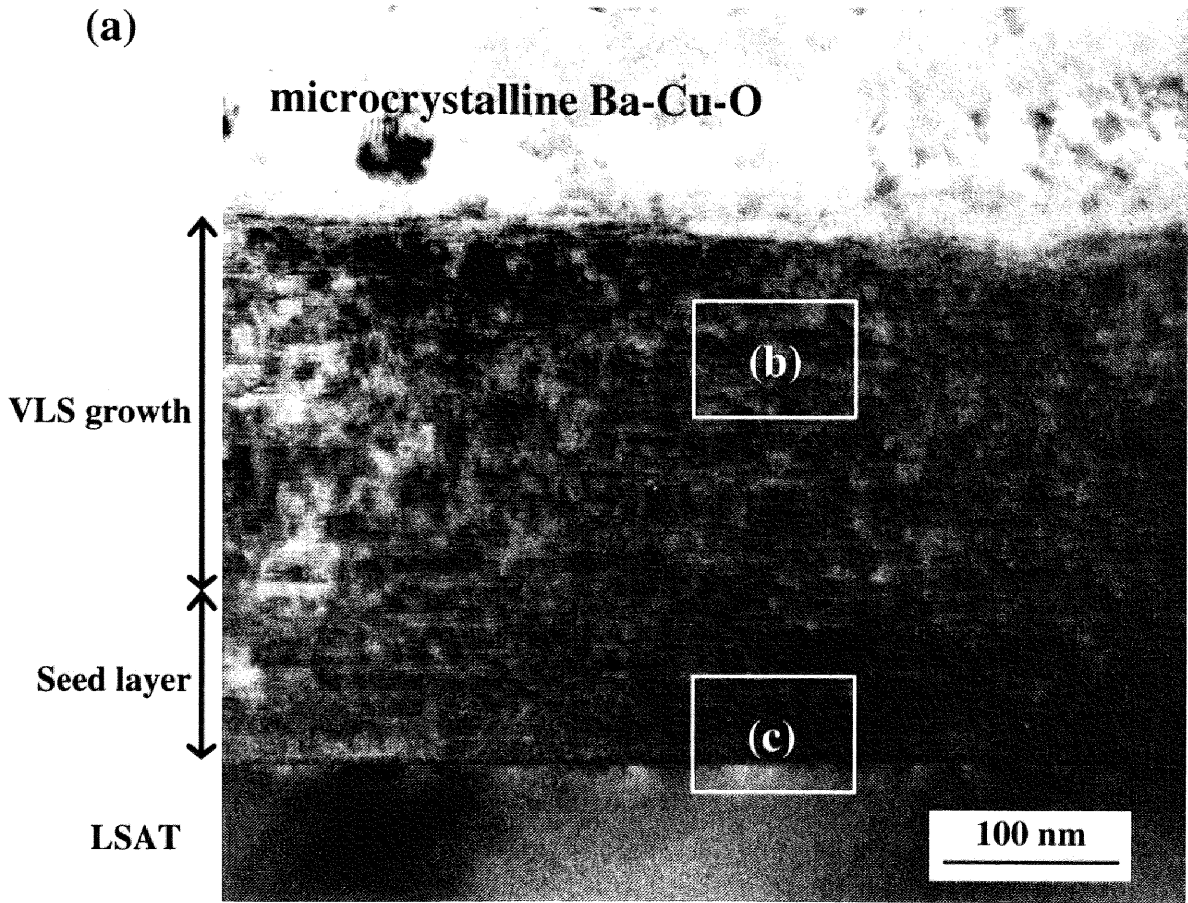


図 4.27: VLS 成長法で作製した La123 薄膜断面の透過型電子顕微鏡像。(a) 低倍率像、(b) VLS 成長した部分の高倍率像、(c) 通常の PLD 法による成長をした部分と基板-薄膜界面の高倍率像。(b) と (c) は、(a) 中の同じ記号部分の高倍率像に対応している。(b) 中に示した矢印の先端付近に、積層欠陥が確認された。また、(b) の挿入図は積層欠陥の模式図を示している。

ある。この積層欠陥が VLS 成長層における Cu 原子層の乱れの原因となっていると考えられる。また、この積層欠陥は、縦方向に列をなして分布している事から (図 4.27(b) 白点線)、Solid layer の表面を起点として、VLS 成長層を貫いている様に分布していると考えられる。

次に、この Cu 原子層の乱れと T_c の相関について考察を行う。TEM 観察に用いた LSAT 上 VLS-La123 の T_c は 81.2 K であり、4.4.2 項で示した LSAT 上 VLS-La123 の $T_c = 83.5$ K より低い。この二試料における違いは、Solid layer の厚さであり、TEM 観察を行った試料は膜厚 100 nm 程の Solid layer であるのに対して、 $T_c = 83.5$ K を示した試料は 30 nm 程であった。一般に、膜厚が厚くなるほど薄膜の表面は粗くなる事から、TEM 観察に用いた試料の Solid layer における表面は粗いと考えられる。そのため、Cu 原子層が乱れた La123 薄膜が成長したと考えられる。以上から、Solid layer の表面が粗いと、乱れた Cu 原子層を持つ La123 薄膜が成長し、 T_c に影響を与えると推察される。VLS 成長法を利用した La123 薄膜の T_c をさらに向上させるためには、出来る限り表面形態が平滑な Solid layer を用い、Cu 原子層に乱れの無い La123 薄膜を作製する事が必要であると考えられる。

4.4.5 Auger 電子分光法による膜厚方向の組成分析

Auger 電子とは、固体の内殻電子を光電子として放出させた後の空準位に、外殻電子が落ち込む時に発生する余剰エネルギーによって、励起された電子である。この Auger 電子のエネルギー値は元素毎に固有であり、固体内部で急激に減衰する特徴を持つ事から、試料表面から数 nm の深さの組成分析や化学状態分析に適している。この Auger 電子を使った再表面の組成分析と、Sputtering による試料表面のエッチングを組み合わせる事で、数 nm の精度で試料の膜厚方向の組成を分析する事が出来る。

Auger 電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy: AES) による組成分析には、MgO 基板上に Sm123 Solid layer を用いて VLS 成長させた La123 薄膜を用いた。図 4.28 に、AES による膜厚方向の組成プロファイルを示す。この図から、Liquid layer の厚さは約 280 nm、VLS 成長した La123 層は約 150 nm そして Sm123 Solid layer は約 30 nm である事が分かる。Solid layer に注目すると、VLS 成長層と Solid layer の界面から基板に向かって、La が急激に減少し、Sm が急激に増加して行く事が分かった。これは、4.4.3 項で述べた、低 T_p の Solid layer が Liquid layer に溶け込むモデルを支持していると考えられる。

次に、各層毎の組成比の変動について考察する。図 4.29(a) に、VLS 成長層における La、Ba 及び Cu のモル比を示す。この図から、La : Ba = 1 : 2 であり、膜厚方向に対して化学量論的組成比を保っている事が分かる。一方、Cu は VLS 成長層と Solid layer との界面近傍では Cu = 3 であるが、VLS 成長層と Liquid layer との界面に向かって徐々に Cu が減少していく傾向が見られた。後に述べるが、Liquid Layer は Cu が欠乏した組成になっており、VLS 成長層の一部が melt back している可能性もある。しかし、詳細はまだ不明である。

図 4.29(b) は、Liquid layer において Ba = 3 とした時の La と Cu のモル分率を示す。この図において、La は、薄膜表面から VLS 成長層との界面に向けて単調に増加している事が分かった。RE123 における VLS 成長では、成長界面において RE123 を構成する元素が過飽和状態になる事で結晶が成長すると考えられており、この結果はそれを証明する結果であると考えられる。さらに、Cu のモル分率に関して考察する。Liquid layer としては Ba₃Cu₇O₁₀ を用いているため、Ba : Cu = 3 : 7 となるはずである。しかし、実際には Ba : Cu = 3 : 2.7 と、Cu が欠乏していると言う結果が得られた。AFM による表面

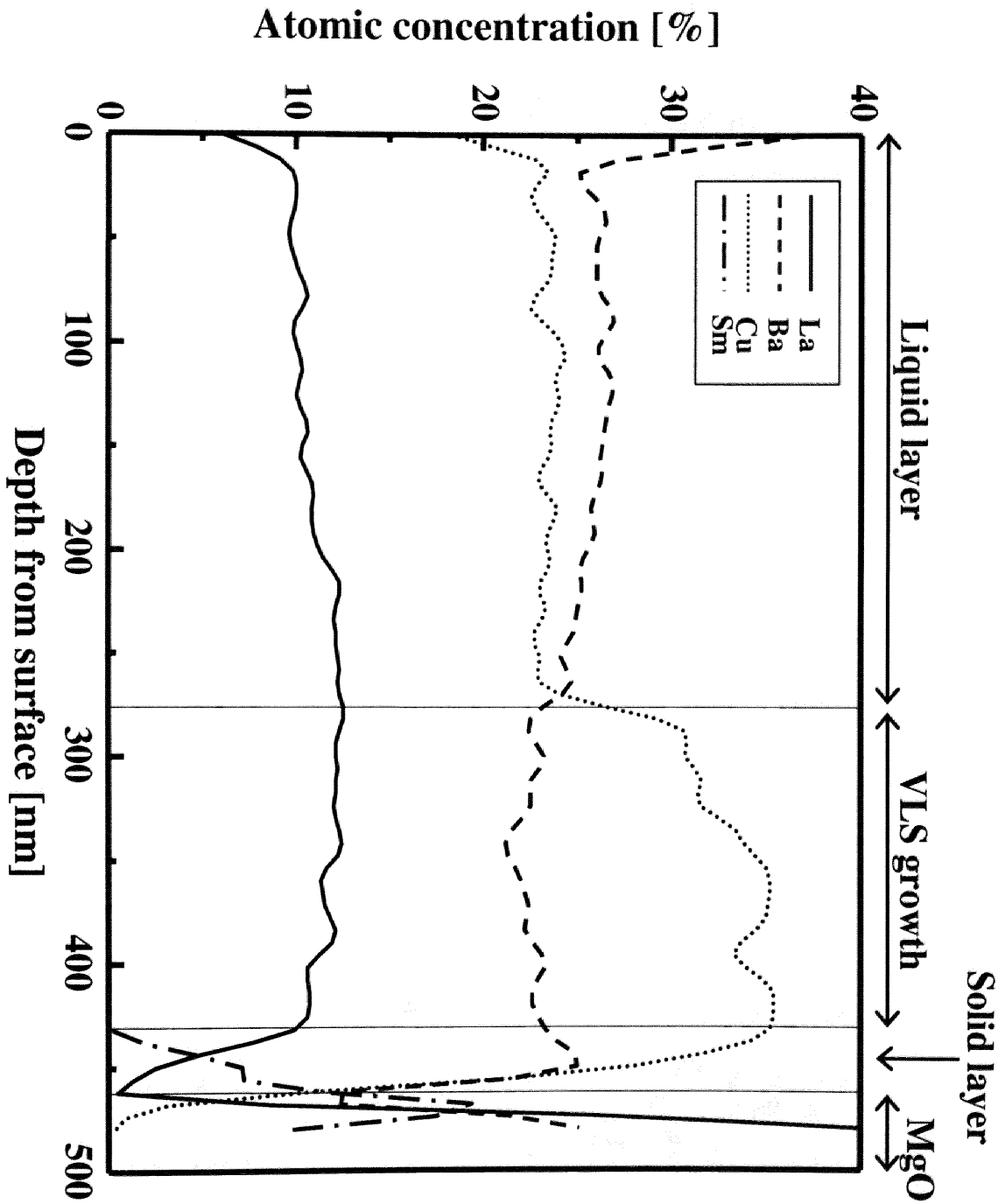
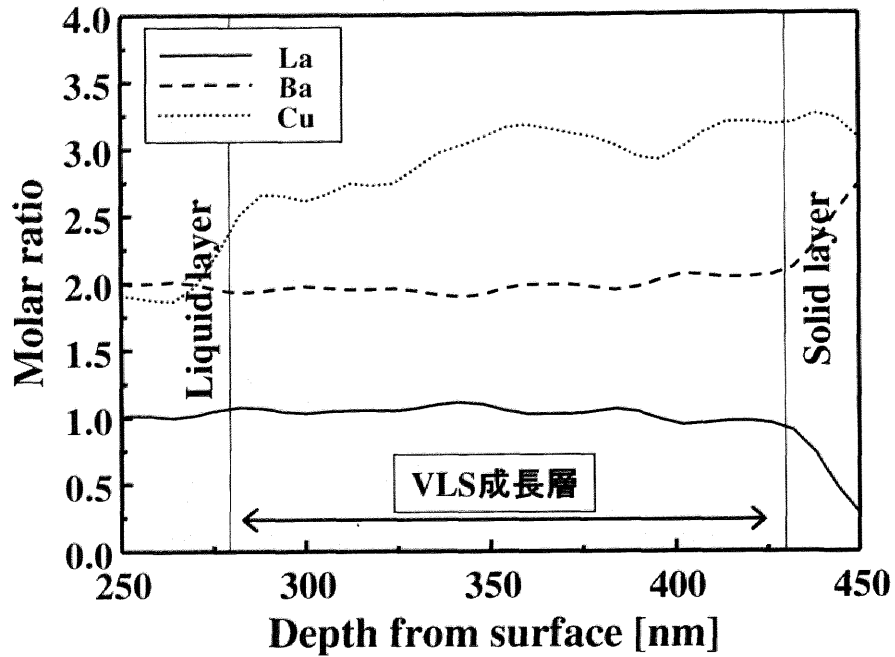


図 4.28: Auger 電子分光法による VLS-La123 の膜厚方向の組成プロファイル。La を実線、Ba を破線、Cu を点線そして Sm を一点鎖線で示した。

(a) VLS成長層の組成比



(b) Ba = 3とした時のLiquid layerの組成比

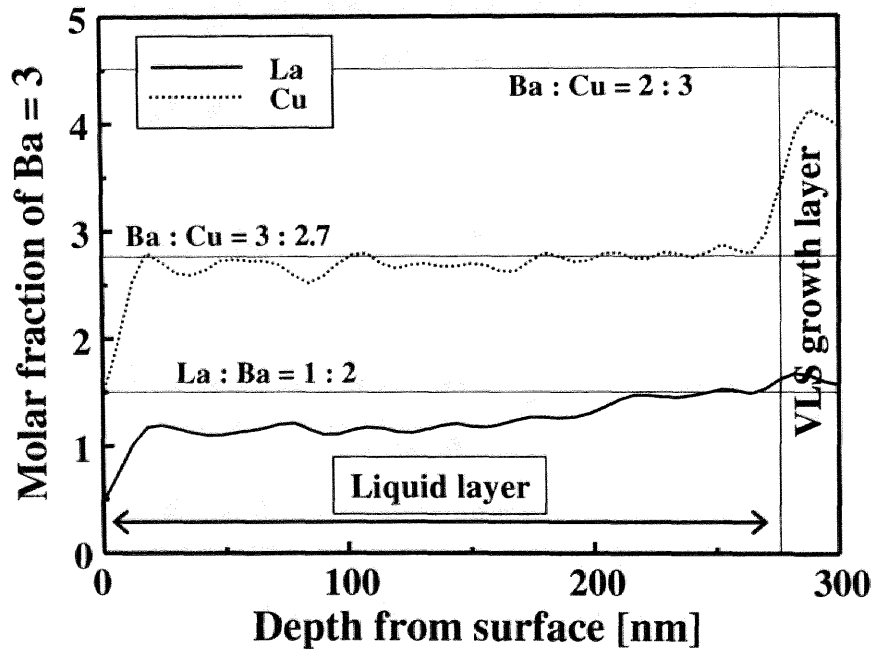


図 4.29: (a) VLS 成長層及び (b) Liquid Layer の組成比。(a) は、各元素のモル比を、(b) では、Ba のモル比を 3 とした時の組成プロファイルを示している。

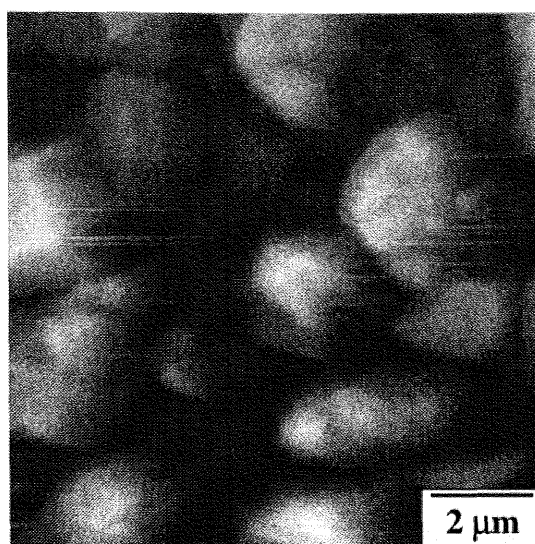


図 4.30: MgO 基板上に VLS 成長した La123 薄膜の表面 AFM 像。数 μm オーダーの析出部が見られた。

観察から、VLS-La123 の表面には数 μm オーダーの大きな析出物が確認されており (図 4.30)、Liquid layer 中の Cu が、酸化物、あるいは他の元素との化合物となって析出したと考えられる。この様に Cu が析出した原因は不明であるが、Cu の析出を防ぐ事が出来れば、VLS-La123 の結晶性がさらに向上し、それに伴って T_c が向上する可能性も考えられる。

4.5 結言

本章では、従来の気相法よりも早い結晶成長速度と優れた結晶性を持つ試料が得られると期待される Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を用いて、 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Sm123) 薄膜の高速成膜、 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (La123) 薄膜の高超伝導特性化及び VLS 成長機構の解明を目的として検討を行い、以下に示す結果を得た。

- 1) VLS 成長法を用いて RE123 薄膜を作製するために、Ba-Cu-O Liquid layer の固相-液相相図を作製した。 $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 組成では、全ての条件下で CuO の固化が確認されたが、 $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ 組成では、高温、低酸素圧力条件下で Ba-Cu-O の液相が得られる事が分かった。
- 2) Sm123 薄膜の VLS 成長において、Solid layer の厚さが 15 nm 程の場合に、結晶性と超伝導特性の優れた Sm123 薄膜が得られた。VLS 成長において、Solid layer の表面形態が Sm123 薄膜の結晶性、超伝導特性に大きく寄与する事を示した。また、Liquid layer を厚さ 5 ~ 100 nm の範囲で変えた結果、10 ~ 30 nm の厚さで優れた結晶性と超伝導特性を持つ Sm123 薄膜を作製する事ができた。
- 3) 2) で最適化した Solid layer と Liquid layer の条件を用いて、Sm123 薄膜の高速成膜を行った結果、最大で $\sim 340 \text{ nm/min}$ もの成膜速度で、 $T_c \sim 90 \text{ K}$ 、 $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ という高い超伝導特性を

持つ Sm123 薄膜が得られた。この成膜速度は、従来の PLD 法による Sm123 薄膜の成膜速度と比較して約 30 倍である。しかし、この値は装置の限界によって律速された値であり、さらに高速化出来る可能性がある。

- 4) VLS 成長法で作製した Sm123 薄膜の結晶性及び J_c は、レーザーの繰り返し周波数を上げる事で向上する事が分かった。特に、 J_c は繰り返し周波数が 30 Hz 以上で急激に上昇する傾向が得られた。一方、基板-ターゲットの短縮では、繰り返し周波数の増加程の顕著な結晶性の向上が見られなかった事から、原料供給量の時間依存性が LPE 法に近づくほど、Sm123 薄膜の結晶性が向上するモデルを提案した。
- 5) RE123 の中で最も高い T_c を示す可能性がある La123 薄膜に VLS 成長法を適用した結果、PLD 法で作製した La123 薄膜よりも高い超伝導特性を示す事が分かった。これは、VLS 成長法が、RE/Ba 置換の抑制に有効である事を示唆していると考えられる。また、La123 との格子整合性が良い基板を用いる事で、 $T_c = 83.5$ K の La123 薄膜を得る事が出来た。さらに、Solid layer に Sm123 薄膜を用いる事で、La123 薄膜の T_c としては世界最高クラスである $T_c = 85.8$ K を示す La123 薄膜を作製する事ができた。これは、Sm123 が La123 よりも包晶温度が低いために、Sm123 Solid layer の一部が Liquid layer に溶け、溶け残った結晶性が良い結晶粒と大きな結晶粒を核として La123 が VLS 成長し、その結果、結晶性が向上し、 T_c も向上したためと考えられる。
- 6) VLS 成長した La123 薄膜の透過型電子顕微鏡による微細組織観察から、VLS 成長層の Cu 原子層が乱れた組織をしている事が分かった。この乱れは、Solid layer との界面から始まっている事が示唆された。この結果から、VLS 成長層の微細組織は、Solid layer における表面形態の影響を大きく受ける事が推察される。
- 7) VLS 成長した La123 薄膜の Auger 電子分光法による膜厚方向の組成分析から、Solid layer の一部が溶け、VLS 成長層の La123 が混じっている事が確認された。これは、5) を支持する結果であると考えられる。また、Liquid layer 中では、Liquid layer と VLS 成長層との界面に向かって La が単調に増加しており、成長界面で La123 を構成する元素が過飽和状態となっている事が示唆された。さらに、Cu が大きく欠乏している事も分かった。今後、Liquid layer 中の Cu 組成の最適化で、さらに T_c が向上する可能性があると考えられる。一方、VLS 成長層の Cu は、VLS 成長層と Liquid layer との界面に向かって減少する傾向が見られた。Liquid layer では Cu が欠乏していることから、VLS 成長層が Liquid layer に melt back している可能性が考えられるが、詳細は不明である。

参考文献

- [1] A. Mogro-Campero, L. G. Turner, A. M. Kadin, and D. S. Mallory: *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 5295.
- [2] D. W. Face, C. Wilker, J. J. Kingston, Z. Y. Shen, F. M. Pellicone, R. J. Small, S. P. McKenna, S. Sun, and P. J. Martin: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1283.
- [3] A. Akasegawa, K. Yamanaka, and T. Nakanishi: *Physica C* **341-348** (2000) 2681.
- [4] 甲斐正彦, 和泉照郎, 塩原融: *応用物理* **71** No. 1 (2002) 29.
- [5] Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C* **217** (1993) 182.
- [6] A. A. Zhokhov and G. A. Emel'chenko: *J. Crystal Growth* **129** (1993) 786.
- [7] A. Takagi, J. G. Wen, I. Hirabayashi, and U. Mizutani: *J. Crystal Growth* **193** (1998) 71.
- [8] H. J. Scheel, C. Klemenz, F. K. Reinhart, H. P. Lang, and H.-J. Guntherodt: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 901.
- [9] C. Klemenz and H. J. Scheel: *Physica C* **265** (1996) 126.
- [10] Y. Niiori, Y. Yamada, and I. Hirabayashi: *Physica C* **296** (1998) 65.
- [11] I. Hirabayashi, Y. Yoshida, Y. Yamada, K. Koike, and K. Matsumoto: *IEEE Appl. Supercond.* **9** (1999) 1979.
- [12] Y. Yoshida, Y. Ito, I. Hirabayashi, H. Nagai, and Y. Takai: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 845.
- [13] K. S. Yun, B. D. Choi, Y. Matsumoto, J. H. Song, N. Kanda, T. Itoh, M. Kawasaki, and H. Koinuma: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 61.
- [14] Y. Yoshida, I. Hirabayashi, and Y. Takai: *J. Cryst. Growth* **229** (2001) 348.
- [15] S. I. Yoo and R. W. McCallum: *Physica C* **210** (1993) 147.
- [16] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi, and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 633.
- [17] R. S. Wagner and W. C. Ellis: *Appl. Phys. Lett.* **4** (1964) 89.
- [18] R. Lacmann and I. N. Stranski: *J. Crystal Growth* **13/14** (1972) 236.
- [19] T. Kuroda and R. Lacmann: *J. Crystal Growth* **56** (1982) 189.
- [20] T. Kuroda: *J. Crystal Growth* **99** (1990) 83.
- [21] J. Jung, J. P. Franck, D. F. Mitchell, and H. Claus: *Physica C* **156** (1988) 494.

-
- [22] I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2141.
- [23] I. Matsubara, H. Tanigawa, T. Ogura, H. Yamashita, M. Kinoshita, and T. Kawai: *Physica C* **167** (1990) 503.
- [24] R. Funahashi and I. Matsubara: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 362.
- [25] M. Nagao, M. Sato, H. Maeda, K. S. Yun, Y. Takano, T. Hatano, and S. Kim: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1899.
- [26] K. Kuroda, K. Itoi, J. Okano, S. Segawa, K. Abe, I. H. Cho, H. Unoki, and N. Koshizuka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 6730.
- [27] T. B. Lindemer and E. D. Specht: *Physica C* **255** (1995) 81.
- [28] S. R. Foltyn, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, P. N. Arendt, Q. X. Jia, P. C. Dowden, M. P. Maley, X. D. Wu, and D. E. Peterson: *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2941.
- [29] J. D. Suh, G. Y. Sung, K. Y. Kang, H. S. Kim, J. Y. Lee, D. K. Kim, and C. H. Kim: *Physica C* **308** (1998) 251.
- [30] A. Berenov, A. Purnell, A. Zhukov, N. Malde, Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, J. L. MacManus-Driscoll, S. J. Foltyn, and P. Dowden: *Physica C* **372-376** (2002) 683.
- [31] A. Berenov, N. Malde, Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, S. J. Foltyn, P. Dowden, J. Ramirez-Castellanos, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, and J. L. Macmanus-Driscoll: *J. Mater. Res.* **18** (2003) 956.
- [32] K. Fujino, M. Konishi, K. Muranaka, S. Hahakura, K. Ohmatsu, K. Hayashi, N. Hobara, S. Honjo, and Y. Takahashi: *Physica C* **392-396** (2003) 815.
- [33] K. Sudoh, Y. Ichino, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Takai, and I. Hirabayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L983.
- [34] M. Itoh, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1265.
- [35] K. Sudoh, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **384** (2003) 178.
- [36] 北村祐: 博士論文: 名古屋大学 (1996).
- [37] 須藤公彦: 博士論文: 名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻 (2003).
- [38] J. L. Tallon and N. E. Flower: *Science* **258** (1992) 781.
- [39] C. U. Segre, B. Dabrowski, D. G. Hinks, K. Zhang, J. D. Jorgensen, M. A. Beno, and I. K. Schuller: *Nature* **329** (1987) 227.
-

- [40] H. Akinaga, K. Takita, H. Asano, and K. Masuda: *Physica C* **161** (1989) 581.
- [41] 松下照男: 磁束ピンニング機構と電磁現象 (産業図書株式会社, 1994) 第 8 章銅酸化物高温超伝導体.
- [42] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [43] F. Tao, C. G. Che, X. J. Zhou, Z. Zhao, S. F. Zhu, C. Dong, S. L. Jia, and H. Chen: *Materials Letters* **40** (1999) 222.
- [44] Y. Ichino, H. Matsuo, K. Sudoh, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) L243.
- [45] Y. Ichino, K. Sudoh, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1286.
- [46] S. Tsukui, T. Yamamoto, M. Adachi, Y. Shono, K. Kawabata, N. Fukuoka, S. Nakanishi, A. Yanase, and Y. Yoshioka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L973.
- [47] X. Yao, K. Nomura, Y. Nakamura, T. Izumi, and Y. Shiohara: *J. Crystal Growth* **234** (2002) 611.
- [48] T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Sugawara, Y. Ikuhara, Y. Shiohara, I. Hirabayashi, and S. Tanaka: *Physica C* **256** (1996) 64.

第5章 REBa₂Cu₃O_y 薄膜の磁場中超伝導特性及び厚膜化

5.1 緒言

第3章及び第4章において、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法及び Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法で作製した REBa₂Cu₃O_y (RE123) 薄膜の配向機構及び成長機構について述べてきた。RE123 薄膜の応用に際して、磁場中での超伝導特性が重要となる。例えば、RE123 超伝導線材の場合、高磁場発生マグネットに応用するためには、磁場中で高い臨界電流密度 J_c を有する材料である必要がある。磁場中における J_c は、RE123 薄膜内部に含まれる結晶欠陥や不純物相による磁束線のピンニングに大きく影響を受けると考えられる。本研究で扱った RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE123ss: RE = Sm, Gd) 薄膜や、(Yb₁₋₂Nd₂)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 混晶系薄膜は、RE123 薄膜とは異なった微細組織を持つ事が予想され、高い磁場中 J_c を示す可能性がある。従って、磁場中での超伝導特性の検討と RE123 薄膜の微細組織観察結果を併せてそのピンニング機構を解明し、磁束線のピンニングセンター(PC)として有効な微細組織を制御する事が、RE123 薄膜の応用に対して重要となると考えられる。また、長尺の超伝導線材を作製する場合、線材全体に渡って均質な超伝導特性を示す RE123 薄膜を得るために、VLS 成長法を利用する事が有効であると考えられるため、VLS 成長法で作製した RE123 薄膜の磁場中超伝導特性にも興味を持たれる。

RE123ss を生じる系である Nd123 薄膜については、他のグループによって磁場中での J_c が報告されており [1]、77.3 K において $J_c = 7 \times 10^4$ A/cm² が得られている。この値は、Y123 薄膜で報告されている値よりも高く、RE123ss 系のポテンシャルの高さを示唆している。また、RE123ss 系の溶融バルクにおいては、超伝導転移温度 T_c の低い RE/Ba 置換部分が試料中に微細に分散しており、その部分が磁場の印加によって常伝導状態に転移し PC となる、磁場誘起型 PC を持つため、Y123 よりも高い磁場中 J_c を示す事が報告されている [2]。しかし、本研究の様に、敢えて RE123ss を生じる条件で薄膜を作製し、その磁場中特性を評価した例は少ない。さらに、(Nd, Eu, Gd)Ba₂Cu₃O_y 混晶系バルク試料においては、数十 nm の微細な間隔で RE 濃度の揺らぎが観察されており [3]、これが磁場中での高い超伝導特性に寄与していると報告されているが [4]、混晶系薄膜の作製も含めて、その磁場中超伝導特性に関する報告はほとんど無い。

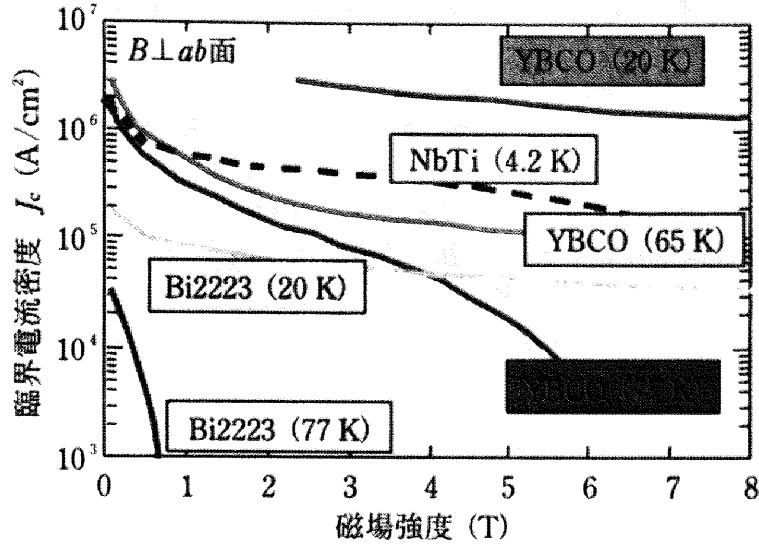


図 5.1: 超伝導線材における臨界電流密度の磁場依存性 [5]。

本章では、第3章において配向機構を検討した Sm123ss、Gd123ss 薄膜及び Yb/Nd123 薄膜における磁場中での J_c 及び J_c^* の磁場印加角度依存性を系統的に検討し、その微細組織を踏まえて、これらの薄膜の磁束ピンニング機構について検討を行った。次に、Yb/Nd123 薄膜では、混晶量 z が磁場中の J_c にあたえる影響について検討し、混晶による新たな PC 導入の可能性について考察した。また、超伝導線材応用において、より大電流を流すために必要である厚膜化が J_c 及び J_c^* に及ぼす影響についても検討を行った。

5.2 臨界電流密度の磁場依存性

高磁場発生マグネット等の応用を考えた場合、磁場中における臨界電流密度 J_c が高い程、大きな磁場を発生する事が出来る。現在実用化されている NdTi 等の金属・合金系超伝導線材は、4.2 K、5 T において $J_c \sim 0.3 \text{ MA/cm}^2$ を示し、RE123 超伝導線材が NbTi に置き換わるためには、77.3 K、5 T にお

表 5.1: 磁場中臨界電流密度の測定に用いた REBa₂Cu₃O_y 薄膜の詳細。基板には MgO を用い、膜厚 400 ~ 700 nm とした。 J_c は 77.3 K、0 T の値である。

sample	x or z	notation	T_s [°C]	pO_2 [Torr]	J_c [MA/cm ²]
Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y	0.08	Sm123ss	830	0.4	7.9
Gd _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y	0.04	Gd123ss	↑	↑	3.0
SmBa ₂ Cu ₃ O _y (VLS)	0	VLS-Sm123	850	0.1	1.4
(Yb _{1-z} Nd _z)Ba ₂ Cu ₃ O _y	0.1	Yb/Nd123(0.1)	750	0.2	1.9
↑	0.2	Yb/Nd123(0.2)	↑	↑	1.6
↑	0.3	Yb/Nd123(0.3)	↑	↑	0.4

いて NbTi と同じかそれ以上の J_c が必要とされる。図 5.1 に示した通り、現在最も開発が進んでいる Y123 線材の 77.3 K、5 T における J_c は $\sim 10^{-2}$ MA/cm² であり、人工 PC の導入によって、磁場中 J_c をさらに向上させる事が必要である。 J_c の磁場依存性は、磁場中における材料の超伝導特性を評価する測定方法として有用であるが、そのデータを解析する事で、試料の磁束ピンニング機構について考察する事も出来、材料設計という観点からも貴重な情報源となり得る。

本節では、RE123 薄膜に対する有効な PC の探求、及び人工 PC の導入の観点から、Sm123ss、Gd123ss、Yb/Nd123 及び Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法で作製した VLS-Sm123 薄膜における磁場中 J_c を測定し、ピンニング力のスケーリングから、磁束ピンニング機構を同定し、比較を行った。磁場中 J_c の測定は、磁場中直流四端子法を用い、磁場 B を試料の c 軸方向に対して平行に印加し、 $B = 0 \sim 9$ T の磁場下で行った。

5.2.1 磁場中臨界電流密度の REBa₂Cu₃O_y 材料依存性

図 5.2 に、RE123 薄膜における J_c の磁場依存性を示す。また、図中には破線で SrTiO₃ 基板上に PLD 法で作製した Y123 薄膜の J_c 磁場依存性を併せて示している [6]。図 5.2(a) より、0 T における J_c が高いほど、磁場中の J_c も高い事が確認された。それぞれの試料における 77.3 K、5 T での J_c は、Sm123ss: ~ 0.083 MA/cm²、Gd123ss: ~ 0.052 MA/cm² そして、VLS-Sm123: ~ 0.016 MA/cm² である事が分かった。これらの値は、Y123 薄膜の 77.3 K、5 T での $J_c \sim 0.053$ MA/cm² と同程度かまたはそれ以上であり、RE123ss 系のポテンシャルの高さを示唆している。一方、図 5.2(b) に示した Yb/Nd123 混晶系薄膜では、0 T における J_c は Yb/Nd123(0.1) が最も高いが、磁場の印加に伴って、Yb/Nd123(0.2) の J_c がそれを上回る事が確認された。これは、混晶量 z の増加によって、Yb/Nd123(0.2) にピンニングセンター (PC) が導入された事を示していると考えられる。しかし、さらに z を増加した Yb/Nd123(0.3) では、逆に J_c の低下が見られた。これは、図 3.8 に示した通り、Yb/Nd123(0.3) が c 軸配向するために必要な温度 $T_s^{(c)}$ は 800°C 以上であり、今回の検討で用いた試料が a, c 軸混合配向となっている事が原因と考えられる。これらの薄膜の 77.3 K、5 T における J_c は、Yb/Nd123(0.1): ~ 0.011 MA/cm²、Yb/Nd123(0.2): ~ 0.021 MA/cm² そして Yb/Nd123(0.3): ~ 0.001 MA/cm² である事が分かった。しかし、これらの値は Y123 薄膜の値より低く、成膜条件の改善、あるいは PC の導入でさらに向上させる必要があると考えられる。

次に、磁場の印加に伴う J_c 劣化の度合いを比較するために、磁場中 J_c を 0 T の J_c で規格化した。図 5.3 に、規格化 J_c の磁場依存性を示す。また、SrTiO₃ 上 Y123 薄膜の規格化 J_c も併せて示した。まず、図 5.3(a) に注目すると、Gd123ss が最も高く、Sm123ss と VLS-Sm123 はほぼ同程度である事が分かった。また、Sm123ss 及び VLS-Sm123 は、1 T 以下の磁場領域において J_c の降下が大きいが、6 T 付近から Gd123ss に漸近して行く傾向が見られた。これらの挙動を Y123 薄膜と比較すると、1 T 以下の磁場領域では、Gd123ss 薄膜と Y123 薄膜は同程度の規格化 J_c であるが、高磁場領域では、Y123 薄膜の規格化 J_c は大きく減少することが分かった。これは、RE123ss 系薄膜が Y123 薄膜よりも高磁場領域において有効な PC を多く含んでいる事を示唆していると考えられる。同様に、Yb/Nd123 混晶系薄膜に対しても J_c の規格化を行った。図 5.3(b) に示した通り、Yb/Nd123(0.2) が最も高く、Yb/Nd123(0.1) と Yb/Nd123(0.3) はほぼ同程度である事が確認された。ここで、1 T 以下の低磁場領域における J_c の降下に注目すると、RE123ss よりも Yb/Nd123 の方が少ない事が分かる。また、Y123 薄膜の規格化 J_c

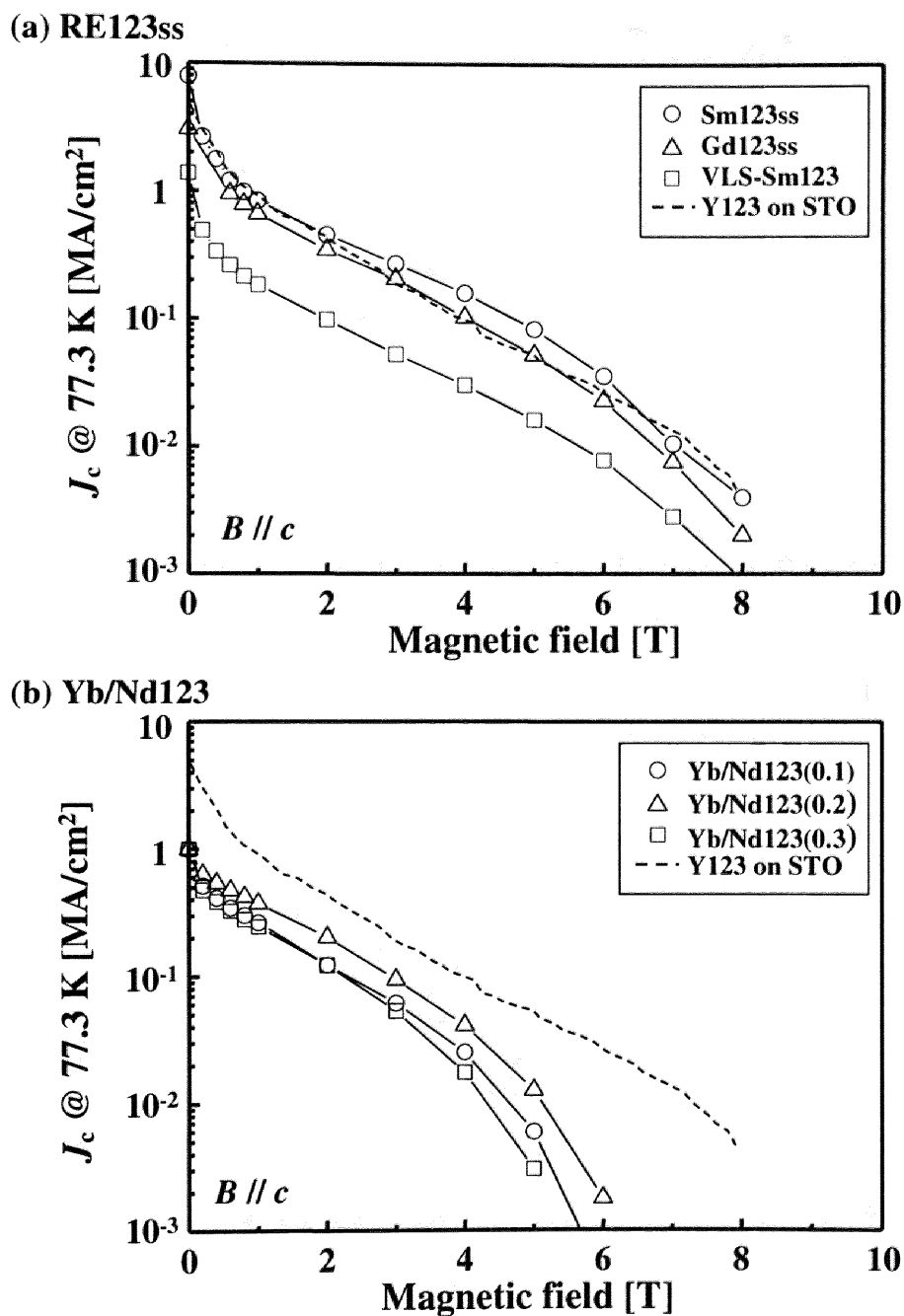


図 5.2: REBa₂Cu₃O_y 薄膜における臨界電流密度 J_c の磁場依存性。(a) RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE123ss: RE = Sm, Gd) 薄膜及び VLS 成長法で作製した SmBa₂Cu₃O_y 薄膜、(b) (Yb₁₋₂Nd₂)Ba₂Cu₃O_y 混晶系薄膜。磁場は RE123 薄膜の c 軸に平行に印加した。なお、PLD 法を用いて SrTiO₃ 基板上に成膜した Y123 薄膜の J_c [6] を図中に破線で併せて示している。

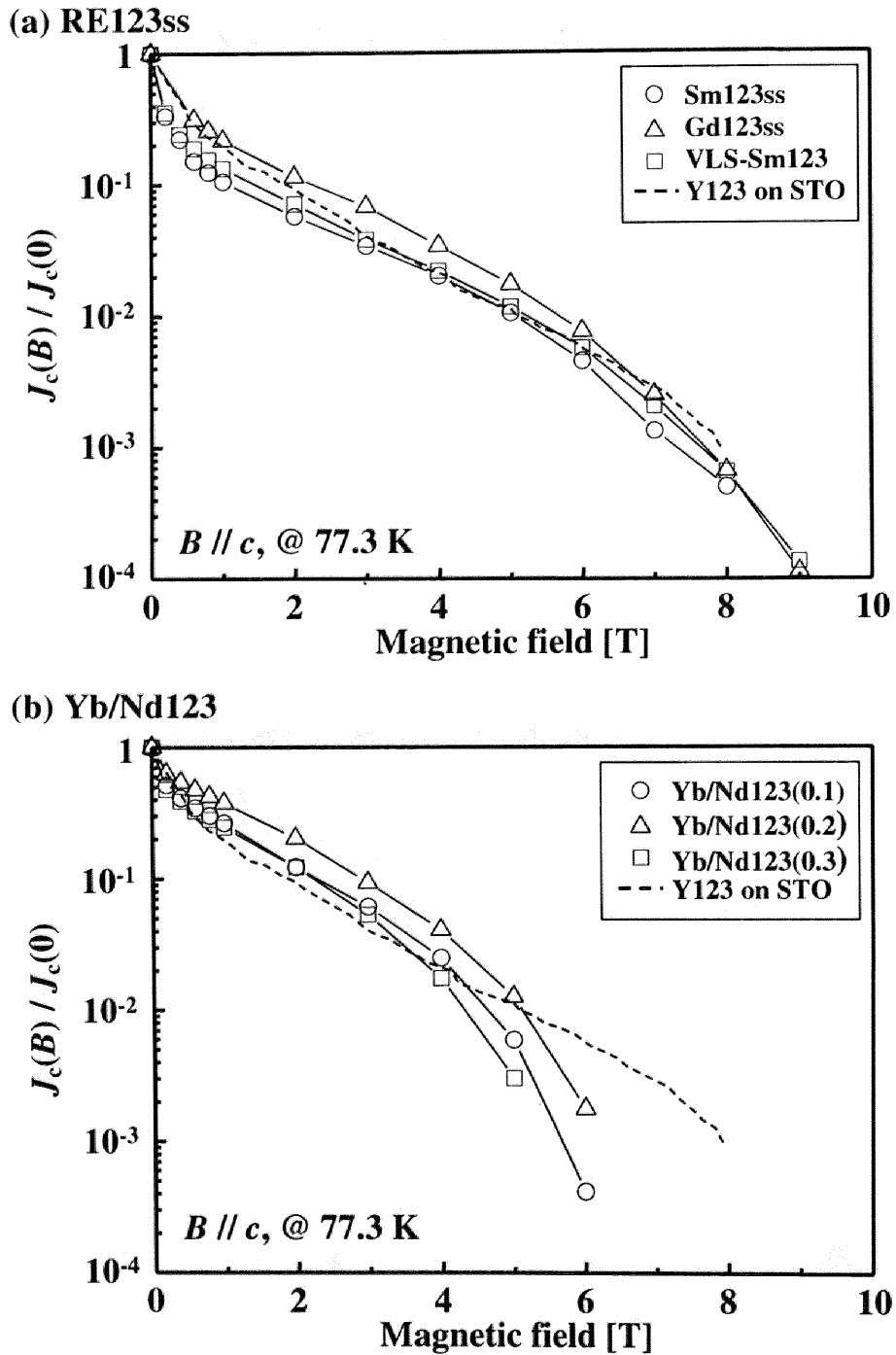


図 5.3: 0 T での臨界電流密度 $J_c(0)$ で規格化した磁場中臨界電流密度 $J_c(B)$ の磁場依存性。(a) $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123ss: RE = Sm, Gd) 薄膜及び VLS 成長法で作製した $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜、(b) $(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 混晶系薄膜。磁場は RE123 薄膜の c 軸に平行に印加した。図中の破線は、PLD 法で SrTiO_3 基板上に作製した Y123 薄膜の規格化 J_c を示す [6]。

と比較しても、低磁場領域で J_c が低下しにくい傾向が見られた。一般に、高温超伝導体の低磁場における J_c の低下は粒界弱結合の影響とされている事から [7]、Yb/Nd123 は弱結合が少ないと考えられる。Y123 や Er123 等の RE³⁺ イオン半径が小さい材料は、過酸化によるオーバードープ状態になり易く、弱結合の改善が期待される事から [8]、本研究における Yb/Nd123 でも同様の事が起こっていると考えられる。一方で、高磁場側に注目すると、Yb/Nd123 は RE123ss 系や Y123 薄膜よりも J_c が低下しやすい事が分かる。

以上から、低磁場で J_c が低下しにくい Yb/Nd123 の特性と、高磁場で J_c が低下しにくい RE123ss の特性を掛け合わせた薄膜を作製できれば、磁場中 J_c を大幅に向上できると考えられる。そのためには、それぞれの薄膜に含まれる PC の種類を検討し、人工 PC と出来るか考察する事が必要である。そこで次項では、ピンニング力のスケーリングから、それぞれの薄膜の磁束ピンニング機構について考察する。

5.2.2 スケーリングによる磁束ピンニング機構

超伝導体に磁場が印加され電流が流れている状態では、磁束線に (1.6) 式で表される Lorentz 力 f_L が働く。磁束線をピン止めする力 F_p が f_L よりも大きい場合には、磁束線は PC にピンニングされ運動できないが、電流密度が J_c を越えると磁束線は PC から外れ、運動を始めると考えられる。つまり、磁束線を補足する力の最大値 F_p は、(1.6) 式において、 $J \rightarrow J_c$ とする事で与えられる。本研究では、 $B \perp J$ の配置で磁場中 J_c の測定を行っているため、結局ピン止め力は、

$$F_p = J_c \cdot B \quad (5.1)$$

で表される。この F_p は、不可逆磁場 B_{irr} で規格化した磁場 $b(\equiv B/B_{irr})$ を用いて、

$$F_p(B, T) = F_p(0, T) \cdot b^p (1 - b)^q \quad (5.2)$$

と表され、右辺はスケーリング関数と呼ばれる。 p と q は磁束ピンニング機構に依存し、PC の種類 (一次元 PC、二次元 PC 等) を反映する。(5.2) 式と実験データを比較し、べき数 p 及び q を求める事で、その試料における磁束ピンニング機構を考察する事が出来る。表 5.2 に、スケーリング関数のべき数 p 及び q と PC の種類について示す [9]。このスケーリング関数は元々、NbTi 等の金属・合金系超伝導体に対して見出されたが、RE123 にも適用できる事が確認されている [10, 11]。

表 5.2: ピンニングセンターの種類とスケーリング関数のべき数 [9]、及びピンニング力のフィッティングに用いた係数との対応。

相互作用	PC の幾何学的形態	p	q	フィッティング係数
磁氣的	三次元	1/2	1	k_1
	0次元	1	2	k_2
凝集エネルギー	二次元	1/2	2	k_3
	三次元	0	2	k_4

本研究では B_{irr} を $J_c = 10^3$ A/cm² となる磁場で定義した。また、測定温度は 77.3 K で一定であるので、(5.2) 式の $F_p(0, T)$ は定数と見なせ、 F_p の最大値 ($F_{p,max}$) で $F_p(B)$ を規格化する事で消去した。また、実際の試料における磁束ピンニング機構は、複数の PC によって構成されている可能性があるため、(5.3) 式の様にスケーリング関数を線形結合し、最小自乗法によりフィッティングを行った。

$$F_p(B)/F_{p,max} = k_1 \times b^{1/2}(1-b) + k_2 \times b(1-b)^2 + k_3 \times b^{1/2}(1-b)^2 + k_4 \times (1-b)^2 \quad (5.3)$$

ここで、係数 k_i ($i = 1 \sim 4$) と各 PC の対応は、表 5.2 に示した通りである。この係数には、それぞれの磁束ピンニング機構が薄膜の磁束ピンニングに及ぼす影響の大きさが反映される。

図 5.4 に、規格化したピンニング力 F_p の b 依存性を示す。同時に、この図には (5.3) 式のフィッティングによって得られたスケーリング曲線も載せている。また、最小自乗法で得られた (5.3) 式の係数 k_i は表 5.3 に示した。図 5.4(a) から、どの薄膜においても、規格化 F_p のピーク付近までは大きな差は無いが、ピークを過ぎた高磁場側になると、VLS-Sm123 の規格化 F_p が大きくなる事が分かる。図 5.4(b) においても、ピーク付近までは大きな差は見られないが、高磁場側では Yb/Nd123(0.3) の規格化 F_p が大きくなる傾向にある事が分かった。

図 5.4 の結果をスケーリング曲線のフィッティング結果である表 5.3 を踏まえて考察する。表 5.3 から、全ての薄膜において $k_3 \neq 0$ であり、凝集エネルギー相互作用による二次元ピンニングの寄与が確認された。これは、結晶粒界や双晶境界等による磁束ピンニングを表している。このピンニング機構は、Y123 薄膜においても大きな寄与をしている事が報告されている [12, 13]。また、本研究で最も高い J_c が得られている Sm123ss においては、 k_4 で表される凝集エネルギー相互作用による三次元ピンニング、つまり、微細な常伝導、あるいは弱超伝導部分による磁束ピンニング機構が見られている。実際に、Sm123ss 内には、微少な Sm/Ba 置換部分や Cu₂O 析出物の存在が確認されており [14, 15]、これらの寄与によって高い J_c が得られたと考えられる。一方、VLS-Sm123 や Yb/Nd123(0.3) の様に、高磁場側で規格化 F_p が大きくなる薄膜では、共通して k_1 で表される磁氣的相互作用による三次元ピンニングが寄与している事が分かる。これは、薄膜中に磁場侵入長 λ よりも十分大きな非超伝導部分が存在している事を示している。この磁束ピンニング機構が現れた薄膜の磁場中 J_c は他の薄膜よりも低い事から、薄膜中の超伝導特性が不均質であり、 λ よりも大きなサイズの低い超伝導特性部分が分布していると考えられる。最後に、Yb/Nd123 に注目すると、RE123ss とは異なり、 k_2 で表される凝集エネルギー相互作用による 0 次元ピンニングが効いている事が確認された。これは、Yb/Nd123 内にコ

表 5.3: 最小自乗法によって得られた k_i ($i = 1 \sim 4$) の値。

sample	スケーリング関数			
	k_1	k_2	k_3	k_4
Sm123ss	0	0	3.25	0.08
Gd123ss	0	0	3.40	0
VLS-Sm123	0.31	0	3.06	0
Yb/Nd123(0.1)	0	2.82	2.07	0
Yb/Nd123(0.2)	0	2.44	2.04	0
Yb/Nd123(0.3)	0.42	4.10	0.89	0

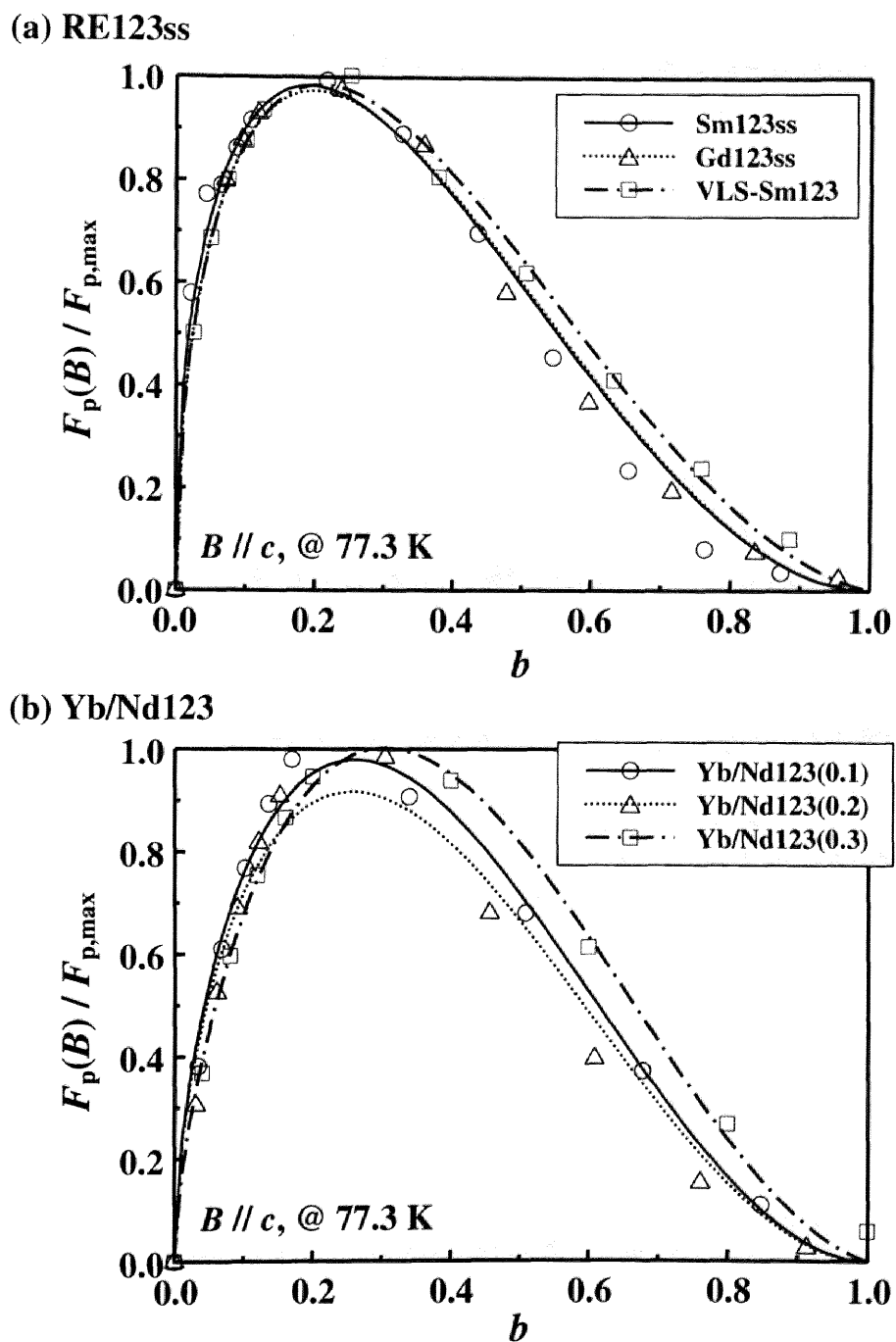


図 5.4: 規格化したピンニング力 F_p の規格化磁場 b 依存性。(a) RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE123ss: RE = Sm, Gd) 薄膜及び VLS 成長法で作製した SmBa₂Cu₃O_y 薄膜、(b) (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 混晶系薄膜。

ヒーレンス長 ξ 程の点状の欠陥がある事を指している。Yb/Nd123と同様な混晶系であるY/Dy123薄膜において、Y123とDy123の界面で格子定数差に起因する格子の歪みがPCとなる事が示唆されており[16]、本研究においても同様に、Yb/Nd123の微細組織が、Yb123母相中に微細なNd123が分散した様な組織を持つために、その微細なNd123付近での格子歪みがYb/Nd123の磁束ピンニング機構に寄与していると考えられる。

以上から総合して考えると、0 Tと高磁場領域における J_c が高いRE123ss母相中に、1 T以下の低磁場において J_c が低下しにくいRE123を微細分散させた混晶系薄膜を作製することで、磁場中 J_c をさらに向上させる事が可能であると考えられる。例えば、 $(\text{Sm}_{1+x-z}\text{Yb}_z)\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の様な組成を持った混晶系薄膜には、Sm123ss母相から二次元ピンニングと三次元ピンニング、母相とYb123との界面近傍から0次元ピンニングと、多くの磁束ピンニング機構が存在する事になる。本研究では、RE/Ba置換を生じる系と混晶系の二種類について検討を行ったが、今後、これらを混晶した系についても検討する必要があると考えられる。

5.3 臨界電流密度の磁場印加角度依存性

RE123を含む銅酸化物超伝導体は、異方的な結晶構造に起因して、大きな異方性を持つ。つまり、CuO₂面内(a, b 面方向)の電気伝導が容易であるのに対して、CuO₂面に垂直な方向(c 軸方向)には、半導体、あるいは絶縁体的な中間層の存在のために電気伝導が阻害される。さらに、上部臨界磁場 H_{c2} は、 a, b 面方向に平行な方向では非常に大きいのに対し、 c 軸方向に平行な方向ではかなり小さい。同様に、コヒーレンス長 ξ や、磁場侵入長 λ にも異方性が現れる。これらの比を取った、異方性パラメータ γ ($\equiv H_{c2}(B//a, b)/H_{c2}(B//c) = \xi_{a, b}/\xi_c = \lambda_c/\lambda_{a, b}$)は、CuO₂面間の結合の強さを表し、 γ が小さくなるほど異方性が小さく、即ちCuO₂面間の結合が強くなり、磁束ピンニング力が増加する。単結晶試料における γ の典型的な値は、Y123で5程度、Bi₂Sr₂CaCu₂O_yでは数百に達する[17]。こうした γ は、 J_c の磁場印加角度依存性から見積もる事が可能であり、強い磁束ピンニング力を持った材料の設計に対して重要であると考えられる。

また、 J_c の磁場印加角度依存性と微細構造観察や結晶欠陥の評価等を組み合わせる事によって、PCにおける空間的なピンニングの様子を知る事ができる。A. Díazらは、バイクリスタル基板上にY123薄膜を作製し、 J_c の磁場印加角度依存性と微細組織観察から、傾角粒界に存在する転位列がPCとして有効である事を突き止めた[18]。H. Yamadaらは、様々な基板上にY123薄膜を作製し、 J_c の磁場印加角

表 5.4: 臨界電流密度の磁場印加角度依存性測定に用いた薄膜における各種の特性。基板にはMgOを用い、膜厚300~700 nmとした。また、 J_c は77.3 K、0 Tにおける値である。

sample	x or z	notation	T_s [°C]	$p\text{O}_2$ [Torr]	J_c [MA/cm ²]
$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$	0	Sm123	850	0.4	2.17
↑	0.08	Sm123ss	830	↑	2.37
$(\text{Yb}_{1-z}\text{Nd}_z)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	0.1	Yb/Nd123(0.1)	800	0.2	1.44
↑	0.2	Yb/Nd123(0.2)	↑	↑	1.25

度依存性とエッチピット法による結晶欠陥の評価から、積層欠陥によって生じる転位ループや薄膜中に存在する微少な析出物がPCとして働き、 $B//c$ 付近に J_c のピークが現れる事を示した[19–21]。他にも、多くのグループによってY123薄膜における J_c の角度依存性に関する報告がされている[13, 22–27]。

本節では、様々な組成のRE123薄膜における J_c の磁場印加角度依存性を測定し、磁束ピンニング機構についてさらに詳細な検討を行った。表5.4に、本節で用いた試料の詳細を示す。 J_c の磁場印加角度依存性の測定に関しては、2.2.6項で述べた通り、磁場 B は電流 J に対して常に垂直とし、基板表面の法線と B がなす角 θ を変化させ、 J_c を測定した。

5.3.1 薄膜組成に対する臨界電流密度の磁場印加角度依存性

前節で、RE/Ba置換を生じるSm123ssとYb/Nd123混晶系薄膜は、異なる磁束ピンニング機構を持つ事を述べた。ここでは、Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (Sm123ss) 薄膜における置換量 x 及び、(Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 混晶系薄膜に関しては、混晶量 z に対する J_c の磁場印加角度依存性について検討を行った。

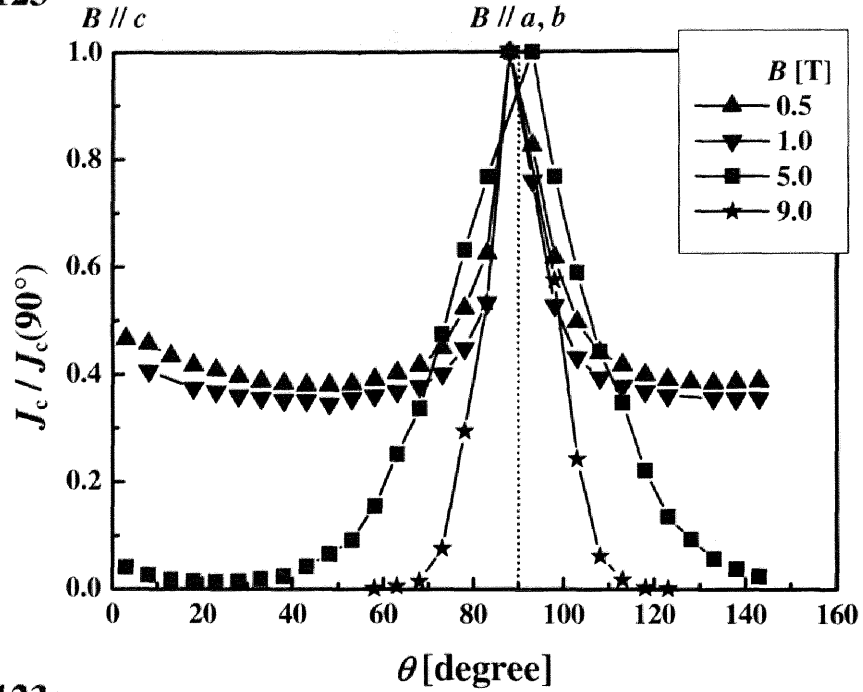
図5.5及び図5.6に、それぞれSm123系薄膜及びYb/Nd123混晶系薄膜における J_c の磁場印加角度依存性を示す。 θ は、薄膜の c 軸と B がなす角であり、 $\theta = 0^\circ$ は $B//c$ に、 $\theta = 90^\circ$ は $B//a, b$ に対応する。また、 J_c は $\theta = 90^\circ$ における J_c で規格化しており、77.3 Kで測定した。

これらの図において、どの薄膜にも共通して、 $\theta = 90^\circ$ に大きな J_c のピークが見られる。これは、結晶構造の異方性に起因して生じる固有ピンニングであり[22]、異方性を持つ超伝導体において見られる。次に、 x 及び z が少ない、Sm123(図5.5(a))及びYb/Nd123(0.1)(図5.6(a))に注目すると、 $\theta = 90^\circ$ から 0° にかけて J_c がなだらかに減少する事が確認されたが、Sm123では、 $\theta = 0^\circ$ 近傍にわずかながらピークが観測された。これは、PCが c 軸方向に対して平行に存在している事を示唆している。一方、 x 及び z が多いSm123ss(図5.5(b))及びYb/Nd123(0.2)(図5.6(b))に注目すると、顕著な違いが確認された。Sm123ssにおいて、 J_c は $\theta = 90^\circ$ から 0° まで非常になだらかに減少する傾向を示した。これは、Sm123ssにおけるPCが等方的に磁束線をピンニングしている事を示唆している。また、Yb/Nd123(0.2)においては、 $\theta = 60^\circ$ 付近で J_c が一旦落ち込むが、 0° に向かって急激に立ち上がり、結局、 0° では 90° と同程度の J_c を示す事が確認された。これは、Sm123に近い挙動であるが、Sm123よりも強いPCが c 軸方向と平行に存在する事を示している。

5.3.2 エッチピット法による結晶欠陥の評価

Sm123ssにおける等方的な磁束ピンニングは、5.2.2項におけるスケーリングの結果から考えて、薄膜中に微細に分散しているSm/Ba置換領域、あるいはCu₂O析出物の影響であると考えられる[14, 15]。一方、Sm123やYb/Nd123(0.2)で見られた c 軸方向に対して平行に存在するPCの可能性として、螺旋転位や刃状転位等の線状結晶欠陥が考えられる。これらの線状欠陥を評価するために、エッチピット法を用いた。エッチピット法とは、表面エッチング(2.2.4項参照)を用いて、結晶としては不安定な結晶欠陥部分を選択的にエッチング・強調し、光学顕微鏡やAFM等の表面観察手法を用いて結晶欠陥を評価する手法である。本研究においては、Br₂濃度が0.17 vol.%のBr-CH₃OH溶液に薄膜を30 sec浸して表面エッチングを行い、薄膜を洗浄した後に、AFMを用いて強調された転位を観察し、転位密度を算出した。

(a) Sm123



(b) Sm123ss

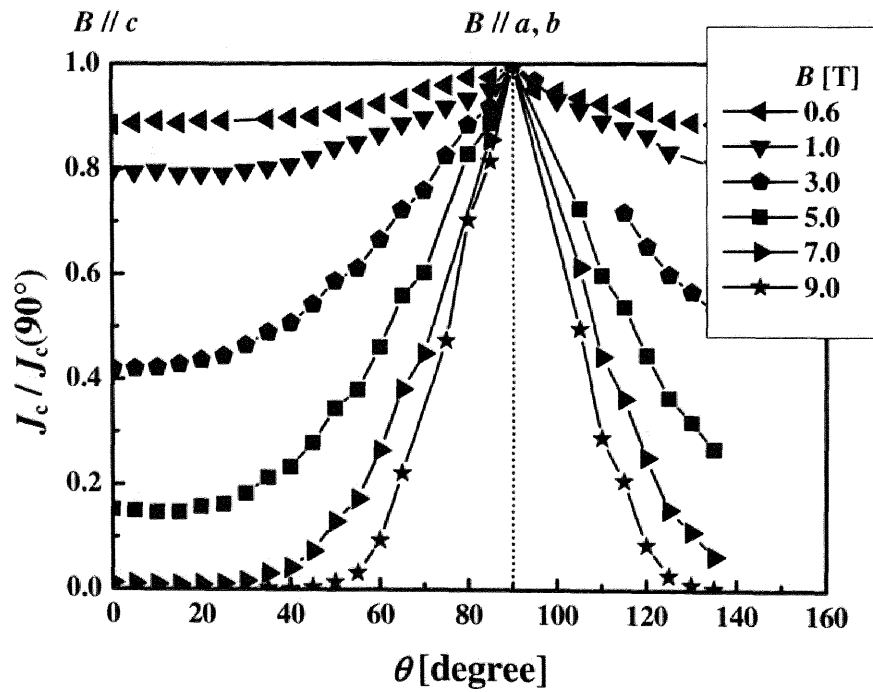
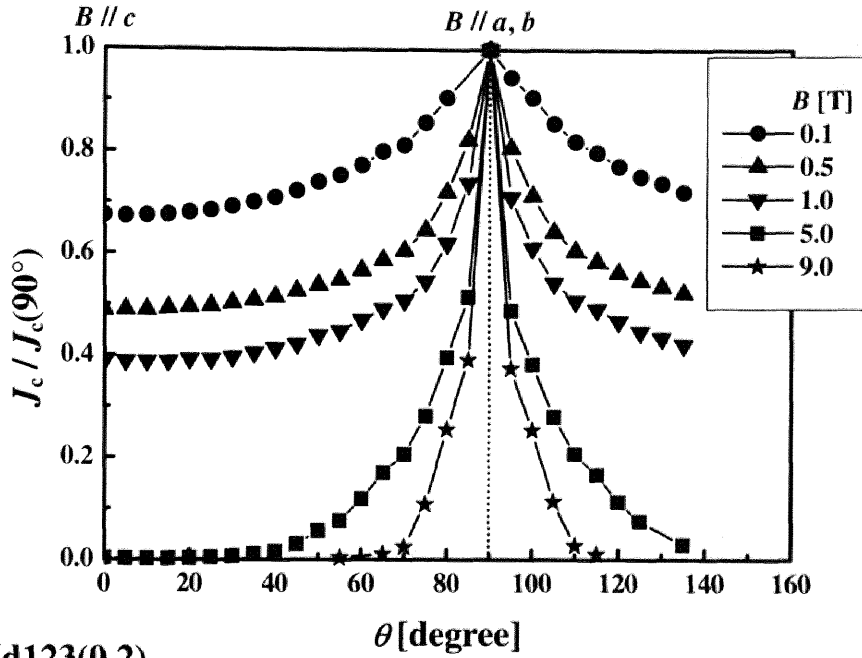


図 5.5: $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜における J_c の磁場印加角度依存性。(a) $x = 0$ そして (b) $x = 0.08$ 。測定は 77.3 K にて行った。

(a) Yb/Nd123(0.1)



(b) Yb/Nd123(0.2)

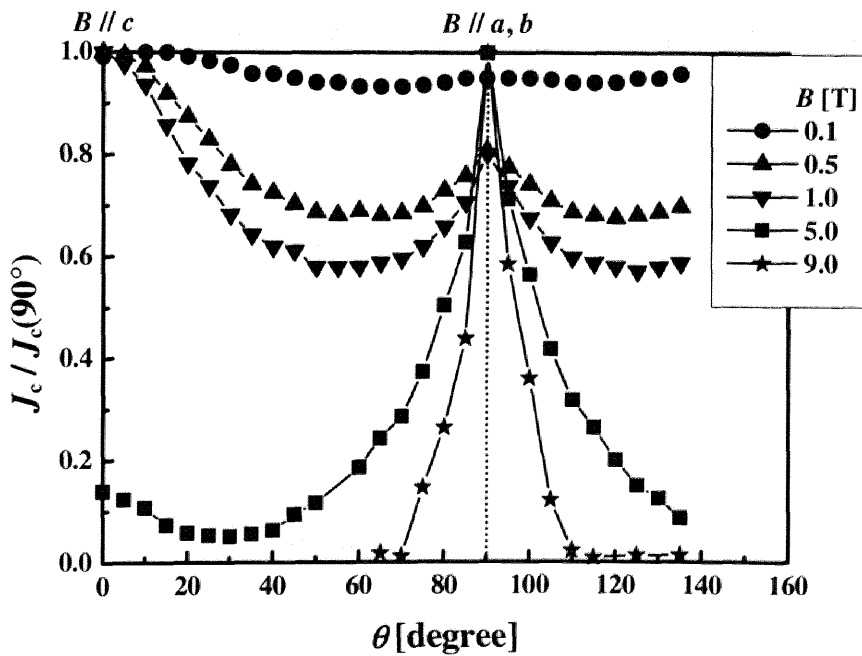


図 5.6: (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜における J_c の磁場印加角度依存性。(a) $z = 0.1$ そして (b) $z = 0.2$ 。測定は 77.3 K にて行った

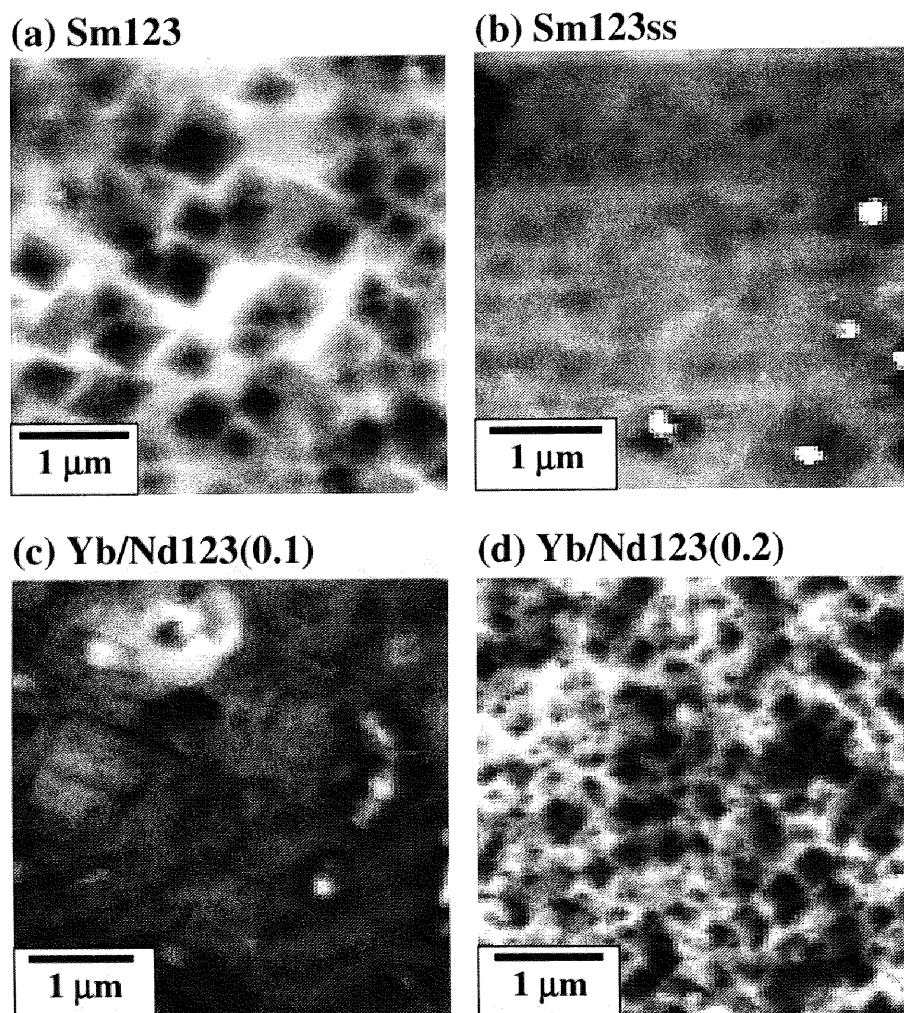


図 5.7: 0.17 vol.% Br-CH₃OH 溶液で表面エッチングした RE123 薄膜の AFM 像。図中の黒い菱形がエッチピットである。(a) SmBa₂Cu₃O_y、(b) Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu₃O_y、(c) (Yb_{0.9}Nd_{0.1})Ba₂Cu₃O_y 及び (d) (Yb_{0.8}Nd_{0.2})Ba₂Cu₃O_y。

表 5.5: AFM を用いて観察したエッチピットから見積もった転位密度と、転位密度より算出したマッチングフィールド B_{ϕ} 。

sample	x or z	notation	転位密度 [μm^{-2}]	B_{ϕ} [$\times 10^{-3}$ T]
SmBa ₂ Cu ₃ O _y	0	Sm123	4.6 ± 0.1	9.5 ± 0.2
Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y	0.08	Sm123ss	4.4 ± 0.6	9 ± 1
(Yb _{1-z} Nd _z)Ba ₂ Cu ₃ O _y	0.1	Yb/Nd123(0.1)	11 ± 3	23 ± 6
(Yb _{1-z} Nd _z)Ba ₂ Cu ₃ O _y	0.2	Yb/Nd123(0.2)	14.6 ± 0.4	30.2 ± 0.8

図 5.7 に、表面エッチングを行った後のそれぞれの薄膜における AFM 像を示す。この図中において、薄膜の結晶軸方位を反映した、黒い菱形がエッチピット(強調された転位)である。Sm123 と Sm123ss においては、エッチピット密度に大きな差は見受けられないが、Sm123 系と Yb/Nd123 系を比較すると、Yb/Nd123 系におけるエッチピットの数 Sm123 系よりも多い事が分かった。Yb/Nd123(0.1) の表面には溝状のエッチピットが存在しており、互いに直交している事が確認された。これは、Yb/Nd123(0.1) と MgO の格子定数差が大きい事に起因して、その格子定数差を緩和するために導入されたミスフィット転位であると考えられる。また、Yb/Nd123(0.2) には溝状のエッチピットは見られないが、非常に多くの菱形エッチピットが観察された。これらの AFM 像からエッチピットの密度、即ち転位密度を求めた。

表 5.5 に転位密度及び転位密度から算出したマッチングフィールド B_ϕ を示す。 B_ϕ は、磁束線の間隔が PC の間隔に一致する磁場を指し、 B_ϕ が大きいほど多くの磁束線をピンニングできる事になり、磁場中における高い超伝導特性が期待される。この表より、Yb/Nd123 系の転位密度は、Sm123 系と比較して 3 ~ 4 倍多い事が分かった。これは、Yb/Nd123 系と MgO の格子不整合性 m が 8.7 ~ 8.9% と、Sm123 系と MgO における $m = 7.9\%$ よりも大きいとためと考えられる。ここで求めた転位密度と 1.3.3 項の議論から、 B_ϕ を求めたところ、Yb/Nd123 系の B_ϕ は、Sm123 系よりも 2 ~ 3 倍大きい事が分かった。しかし、実際に $\theta = 0^\circ$ 付近に J_c ピークが見られたのは 0.1 T 以上の磁場であり、転位密度から見積もられる B_ϕ よりも 1 ~ 2 桁大きい。つまり、Sm123 及び Yb/Nd123(0.2) において観察された $\theta = 0^\circ$ 付近の J_c ピークは、転位等の線状欠陥では説明できない事を示している。従って、5.2.2 項の結果を踏まえて考えると、Sm123 及び Yb/Nd123(0.2) において、 c 軸方向の PC は結晶粒界、あるいは双晶境界等の二次元 PC の可能性があると考えられる。また、Yb/Nd123(0.2) で見られた $\theta = 0^\circ$ 付近での大きな J_c ピークは、Yb123 と Nd123 界面の格子歪みに起因した c 軸方向に平行な PC の影響と考えられる。

以上から、Sm123ss には等方的な PC が、Yb/Nd123(0.2) には c 軸方向に平行な強い PC が含まれている事が分かった。また、少なくとも MgO 基板上に作製した RE123 薄膜においては、転位密度が小さく、PC としては有効ではないと考えられる。

5.4 膜厚増加に伴う臨界電流密度の変化

RE123 薄膜を超伝導線材に応用する際に、試料にどれだけ多くの電流を流す事が出来るかが重要となる。試料に流れる電流を増加させる方法としては、 J_c の向上と厚膜化が挙げられる。しかし、 J_c には材料固有の熱力学的臨界磁場で制限される限界値が存在する。そこで重要となるのが薄膜の厚膜化である。 J_c を出来るだけ高い値に保ったまま厚膜化する事によって、超伝導線材に流す事が出来る電流量を増加させる事ができる。しかし、Y123 薄膜においては、膜厚の増加に対して J_c が低下する事が多く報告されている。S. R. Foltyn らは、多結晶の金属テープ上に IBAD 法を用いて YSZ 中間層を設け、その上に PLD 法で Y123 を作製し、 J_c の膜厚依存性を検討した結果、膜厚の増加に伴って J_c が低下すると報告している [28]。

本節では、3.4 節において厚膜化した (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 薄膜と、4.3 節において、Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を適用する事で高速成膜が可能になった SmBa₂Cu₃O_y (Sm123) 薄膜について、その厚膜化に対する超伝導特性の変化について検討を行った。

5.4.1 (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 混晶系薄膜

3章において、Yb/Nd123 薄膜は他の RE123 薄膜と比較して *c* 軸配向し易い事を示した。また、混晶量 *z* の制御によって、*c* 軸配向した厚膜を作製可能である事も述べた。*c* 軸配向し易いと言う性質は、量産時における条件変動を受けにくく、安定した品質の超伝導線材を作製出来るという観点から重要である。また、本章におけるこれまでの議論から、*z* は薄膜の磁束ピンニング力にも関わる事を述べた。以上から、本項においては、実用材料としてのポテンシャルが高いと考えられる Yb/Nd123 薄膜において、*z* 及び厚膜が超伝導特性に及ぼす影響について検討した。Yb/Nd123 薄膜は、基板温度 $T_s = 750$ 及び 850°C 、酸素圧力 $p_{\text{O}_2} = 0.2$ Torr とし、MgO 基板上に作製した。

図 5.8 に、Yb/Nd123 薄膜における J_c に対して、*z* と膜厚が与える影響について示す。この図から、 $z = 0$ の薄膜は、膜厚の増加に伴って J_c が急激に低下する事が確認される。これは、成膜に用いたターゲットが Yb123 の単相ターゲットではなく、Yb₂BaCuO₅ 等の不純物が多く含まれるターゲットであったため、薄膜中に多量の不純物が混じり、超伝導特性を劣化させたと考えられる。3.4.2 項において、 $z = 0$ の RMS が $z = 0.1$ に比べて大きく、なおかつ表面に多くの析出物が確認された。これらの事実は、薄膜中への不純物の混入によって、厚膜の超伝導特性が低下した事を支持していると考えられる。

次に、 $z = 0.1$ の Yb/Nd123 薄膜における J_c に注目すると、 $z = 0$ に比べて大幅に向上しており、膜厚が $\sim 1\mu\text{m}$ 程度まで $J_c \sim 10^6$ A/cm² を保つ事が確認された。しかし、 J_c は膜厚の増加に伴って若干ながら減少傾向にある事も分かった。また、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ の薄膜において、膜厚が 500 nm 付近で急激に減少する事が分かった。

図 5.9 に、図 5.8 から計算した薄膜 1 cm 幅当たりの臨界電流値 I_c^* を示す。ここでは $z = 0.1$ の薄膜のみ示している。この図から、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ では、 J_c と同様に膜厚が 500 nm を越えると、*a* 軸配向粒の混在によって急激に I_c^* が低下する事が分かる。一方、 $T_s = 850^\circ\text{C}$ の薄膜は、膜厚の増加に伴って単調に I_c^* が向上する傾向が得られた。また、最高で 105 A/cm-width の臨界電流値が得られた。この値は、RE123 の超伝導線材応用に対して設けられている目標値 ($I_c^* > 100\text{A}$) をわずかではあるが越えている [5]。本研究においては、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上の薄膜は作製していないが、少なくとも $1\mu\text{m}$ 程度の厚さまでは I_c^* が単調に増加している事から、さらに厚膜化する事でさらに高い I_c^* を達成する事が可能であると考えられる。

以上から、Yb/Nd123 薄膜は、RE123 超伝導線材に向けた材料として高いポテンシャルを持っていると考えられるが、いくつかの課題点も存在する。 I_c^* が目標値を越えてはいるが、膜厚 $1.1\mu\text{m}$ の Sm123 系薄膜において、 $I_c^* > 500$ A-width が得られたとの報告もあるため [15, 29]、 J_c 及び膜厚の向上によってさらに I_c^* を向上させる必要があると考えられる。また、Yb/Nd123 系の最大の特徴である、*c* 軸配向しやすいと言う性質が、膜厚の増加に対しては表れておらず、 $T_s = 750^\circ\text{C}$ においては 500 nm 程で *a* 軸配向粒の混在による J_c の低下が見られた。3.4.2 項において得られた、*z* が大きいほど膜厚増加に対して *a* 軸配向粒が混在しにくい傾向を利用し、より広い成膜条件下で *c* 軸配向し、なおかつ超伝導特性の高い Yb/Nd123 薄膜の作製について検討する事が必要である。

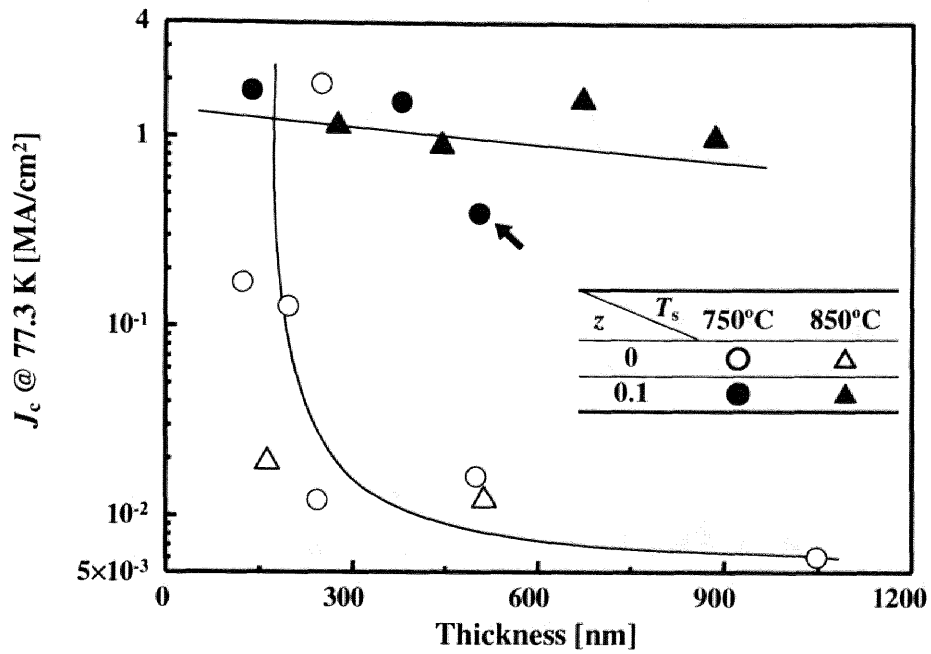


図 5.8: (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜の膜厚が臨界電流密度 J_c に及ぼす影響。MgO 基板上に $pO_2 = 0.2$ Torr で作製した。黒矢印は、 a 軸配向粒の混在による J_c の低下を示す。

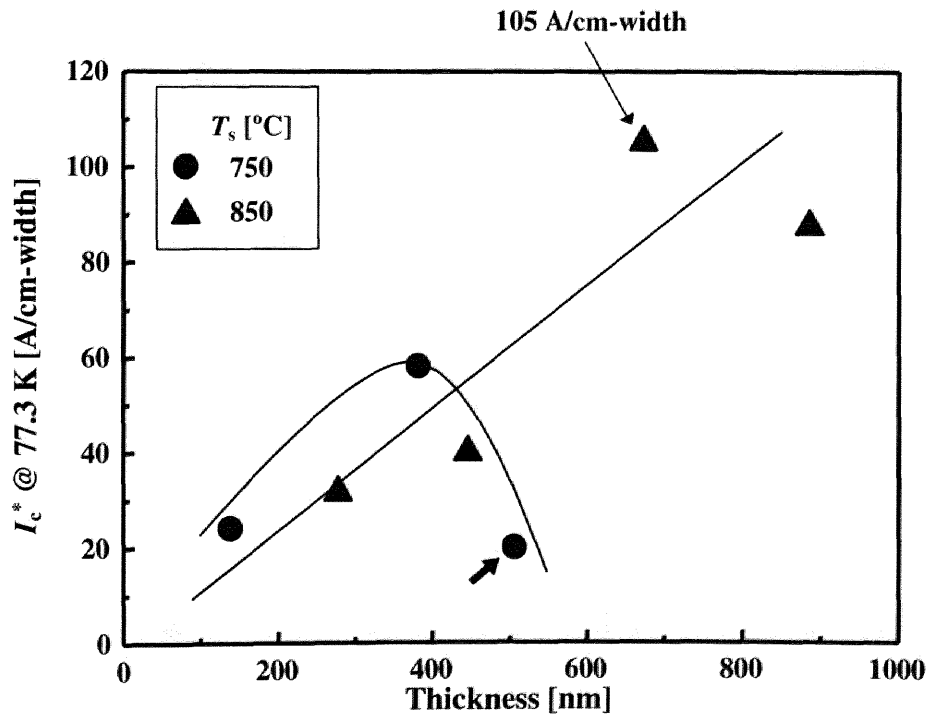


図 5.9: (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y 薄膜 ($z = 0.1$) の膜厚が臨界電流 I_c^* に及ぼす影響。黒矢印は、 a 軸配向粒の混在による J_c の低下を示す。

表 5.6: VLS 成長法による Sm123 薄膜の作製条件。基板は MgO を用いた。

Layer	T_s [°C]	pO_2 [Torr]	thickness [nm]
Solid	850	0.4	15
Liquid	↑	0.1	30
Vapor	↑	0.1	20 ~ 1200

5.4.2 Vapor-Liquid-Solid 成長法で作製した $SmBa_2Cu_3O_y$ 薄膜

RE123 超伝導線材の量産を考えた場合、コスト削減のためにも高速な成膜速度が要求される。しかし通常の PLD 法では、成膜速度が速くなるに従って、陽イオンの disorder によって非超伝導層である cubic 相が膜中に生じ、超伝導特性を低下させてしまう問題点がある [30–33]。本研究では、4.3 節で述べた通り、VLS 成長法を用いる事で、結晶性及び超伝導特性を維持しつつ、従来の PLD 法と比較して約 30 倍の高速成膜が可能である事を示した。そこで、本項では、VLS 成長法で高速成膜した Sm123 薄膜 (VLS-Sm123) における超伝導特性の膜厚依存性について検討した。VLS-Sm123 は、表 5.6 に示した条件を用い、成膜速度 60 nm/min で作製した。

図 5.10 に、膜厚の異なる VLS-Sm123 における J_c 及び Sm123 (005) 面の半値幅 (FWHM) を示す。この図から、 J_c は膜厚に伴って向上し、膜厚が 400 nm 以上では $\sim 10^6$ A/cm² となる事が分かる。また、FWHM も膜厚の増加に伴って向上する事も確認された。これは、Sm123 と MgO の格子不整合性が大きいいため、膜厚が薄い段階では、基板からのひずみによって結晶性が低下し、それに伴って J_c も低下したと考えられる。次に、図 5.11 に、図 5.10 から計算して求めた I_c^* の膜厚依存性を示す。この図から、 I_c^* は膜厚の増加に伴って単調に増加する事が確認される。また、最大で $I_c^* = 168$ A/cm-width を示す事が分かった。 I_c^* の膜厚依存性は、本研究で検討した ~ 1200 nm まで単調に増加している事から、さらに膜厚を増加させる事で I_c^* も向上すると考えられる。

5.2.2 項の結果から、VLS-Sm123 は J_c が $\sim 10^6$ A/cm² であっても、超伝導特性が不均質である事が示唆されている。これは、Liquid layer の安定性に関係していると考えられる。本研究において、Liquid layer は高温、低酸素圧力条件下で蒸着され、VLS 成長時も同じ条件下にある。つまり、酸化物の融液である Liquid layer が蒸発し易い条件にさらされている事になる。そのため、VLS 成長中に Liquid layer の組成が部分的に変化し、固化していると予想される。この固化した部分がコヒーレンス長程度の大きさであれば、磁束線のピンニングセンターとなる可能性もあるが、5.2.2 項におけるスケーリングの結果から考えると磁場侵入長よりも十分大きなサイズであると考えられる。さらに J_c を向上させ、 I_c^* を向上させるためには、Liquid layer の条件を改善する必要があると考えられる。

5.5 結言

本章では、RE123 薄膜における磁束線のピンニングセンター (PC) を同定し、さらに高い超伝導特性を材料の設計指針を示す事を目的として検討を行った。また、厚膜化が超伝導特性に及ぼす影響についても検討し、以下に示す結果を得た。

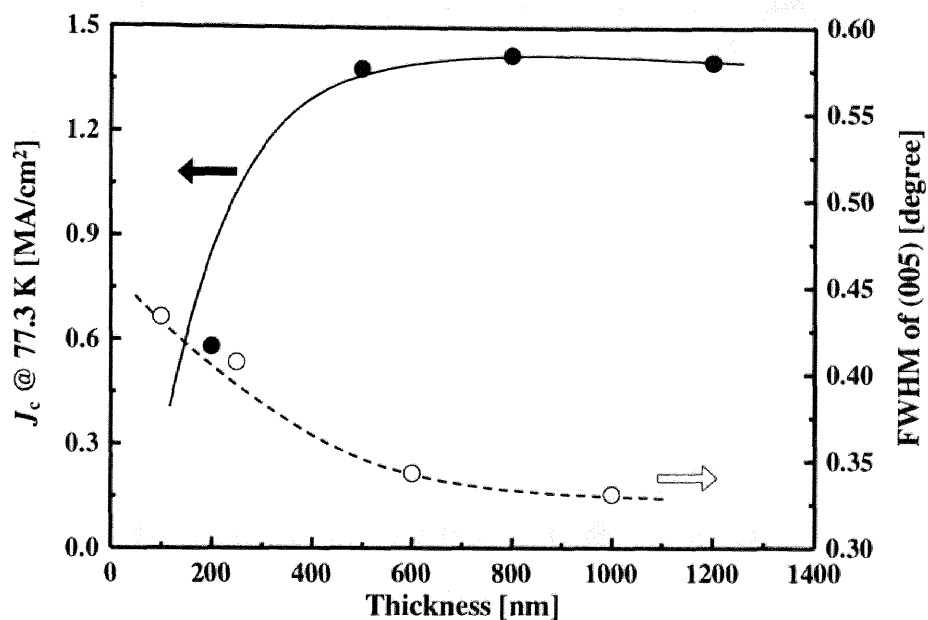


図 5.10: VLS 成長法で作製した膜厚の異なる Sm123 薄膜における臨界電流密度 (J_c) 及び Sm123 (005) の半値幅 (FWHM) の変化。

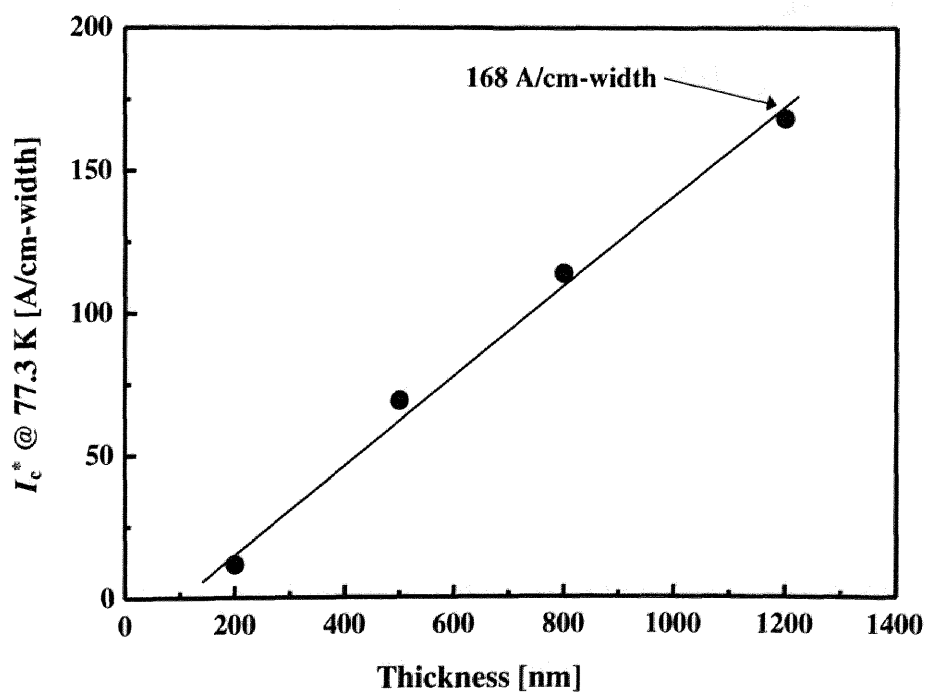


図 5.11: VLS 成長法で作製した膜厚の異なる Sm123 薄膜における臨界電流 I_c^* の変化。

- 1) 77.3 K、5 Tにおいて、 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123ss: RE = Sm、Gd) 薄膜の臨界電流密度 J_c は、Sm123ss: $\sim 0.083 \text{ MA/cm}^2$ 、Gd123ss: $\sim 0.052 \text{ MA/cm}^2$ であり、Y123 薄膜で報告されているよりも高い値を示す事が確認された。(Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 混晶系薄膜では、Yb/Nd123(0.1): $\sim 0.011 \text{ MA/cm}^2$ 、Yb/Nd123(0.2): $\sim 0.021 \text{ MA/cm}^2$ そして Yb/Nd123(0.3): $\sim 0.001 \text{ MA/cm}^2$ が得られた。
- 2) 1 T 以下の低磁場領域で比較すると、RE123ss よりも Yb/Nd123 の方が、 J_c の低下が少ない事が分かった。一方、高磁場領域においては、RE123ss 薄膜の方が、高い J_c を示す事が確認された。
- 3) 磁束ピンニング力のスケーリングから、全ての薄膜において、結晶粒界や双晶境界等による二次元 PC が存在している事が分かった。本研究で最高の J_c を示した Sm123ss には、微細な常伝導、あるいは弱超伝導部分等の三次元 PC が含まれている事が分かった。また、Yb/Nd123 には点欠陥等の 0 次元 PC が含まれている事が分かった。
- 4) J_c の磁場印加角度依存性から、置換量 x が多い薄膜には、等方的な PC が含まれている事が分かった。また、混晶量 z が多い薄膜には、 c 軸方向に対して平行に、強いピンニング力を持つ PC が存在している事が分かった。
- 5) z が多い Yb/Nd123 において、 J_c の膜厚依存性に大幅な向上が見られ、少なくとも $1 \mu\text{m}$ の膜厚でも $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ を保つ事が分かった。しかし、 a 軸配向粒の混在で、 J_c が急激に低下する事が確認された。また、薄膜 1 cm 幅当たりの電流値 I_c^* は、計算値ではあるが、 105 A/cm-width に達する事が分かった。
- 6) Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法で作製した Sm123 薄膜 (VLS-Sm123) における J_c の膜厚依存性は、膜厚 400 nm 以上で $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ を示し、少なくとも $1.2 \mu\text{m}$ の膜厚まで $\sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ を保つ事が分かった。また、計算によって求めた I_c^* は 168 A/cm-width に達する事が分かった。

参考文献

- [1] Y. Li and K. Tanabe: *Physica C* **324** (1999) 198.
- [2] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L715.
- [3] M. Muralidhar, N. Sakai, M. Nishiyama, M. Jirsa, T. Machi, and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 943.
- [4] M. R. Koblischka, M. Muralidhar, and M. Murakami: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2351.
- [5] 甲斐正彦, 和泉照郎, 塩原融: *応用物理* **71** No. 1 (2002) 29.
- [6] X. D. Wu, R. E. Muenchausen, S. Foltyn, R. C. Estler, R. C. Dye, A. R. Garcia, N. S. Nogar, P. England, R. Ramesh, D. M. Hwang, T. S. Ravi, C. C. Chang, T. Venkatesan, X. X. Xi, Q. Li, and A. Inam: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 523.
- [7] D. Dew-Hughes: *Advances in Superconductivity*, eds. T. Yamashita and K. Tanabe: Vol. XII (Springer-Verlag, Tokyo, 2000) p. 15.
- [8] 下山淳一, 江藤秀樹, 丸山智宏, 中島隆芳, 堀井滋, 岸尾光二: 第67回2002年秋季低温工学・超電導学会講演概要集(2002) p. 135.
- [9] D. Dew-Hughes: *Philos. Mag.* **30** (1974) 293.
- [10] L. Civale, M. W. McElfresh, A. D. Marwick, F. Holtzberg, C. Feild, J. R. Thompson, and D. K. Christen: *Phys. Rev. B.* **43** (1991) 13732.
- [11] L. Klein, E. R. Yacoby, Y. Yeshurun, A. Erb, G. Müller-Vogt, V. Breit, and H. Wühl: *Phys. Rev. B.* **49** (1994) 4403.
- [12] J. S. Satchell, R. G. Humphreys, N. G. Chew, J. A. Edwards, and M. J. Kane: *Nature* **334** (1988) 3692.
- [13] T. Nishizaki, T. Aomine, I. Fujii, K. Yamamoto, S. Yoshii, T. Terashima, and Y. Bando: *Physica C* **181** (1991) 223.
- [14] K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, and I. Hirabayashi: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 2795.
- [15] M. Itoh, K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, and Y. Takai: *Physica C* **392-396** (2003) 1265.
- [16] A. R. Devi, V. S. Bai, P. V. Patanjali, R. Pinto, N. H. Kumar, and S. K. Malik: *Supercond. Sci. Technol.* **13** (2000) 935.
- [17] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, Q. Li, and M. Suenaga: *Physica C* **235-240** (1994) 2775.

-
- [18] A. Díaz, L. Mechin, P. Berghuis, and J. E. Evetts: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3855.
- [19] H. Yamada, H. Yamasaki, K. Develos-Bagarinao, Y. Nakagawa, Y. Mawatari, and H. Obara: *Physica C* **392-396** (2003) 1068.
- [20] 山田博, 山崎裕文, K. Develos, 中川愛彦, 馬渡康德, 小原春彦: 第 68 回 2003 年春季低温工学・超電導学会 講演概要集 (2003) p. 105.
- [21] 山田博, 山崎裕文, K. Develos, 中川愛彦, 馬渡康德, J. C. Nie, 小原春彦: 第 64 回秋季 応用物理学会 学術講演会 講演概要集: No. 1 (2003) p. 196.
- [22] B. Roas, L. Schultz, and G. Saemann-Ischenko: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 479.
- [23] K. Watanabe, S. Awaji, N. Kobayashi, H. Yamane, T. Hirai, and Y. Muto: *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 1543.
- [24] H. Fuke, H. Yoshino, M. Yamazaki, T. D. Thanh, S. Nakamura, K. Ando, and Y. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2686.
- [25] T. N. and F. Ichikawa, T. Fukami, T. Aomine, T. Terashima, and Y. Bando: *Physica C* **204** (1993) 305.
- [26] Z. Trajanovic, C. J. Lobb, M. Rajeswari, I. Takeuchi, C. Kwon, and T. Venkatesan: *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 925.
- [27] T. Kiss, M. Inoue, S. Nishimura, T. Kuga, T. Matsushita, Y. Iijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, S. Awaji, K. Watanabe, and Y. Shiohara: *Physica C* **378-381** (2002) 1113.
- [28] S. R. Foltyn, Q. X. Jia, P. N. Arendt, L. Kinder, Y. Fan, and J. F. Smith: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3692.
- [29] K. Sudoh, Y. Ichino, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Takai, and I. Hirabayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L983.
- [30] S. R. Foltyn, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, P. N. Arendt, Q. X. Jia, P. C. Dowden, M. P. Maley, X. D. Wu, and D. E. Peterson: *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2941.
- [31] J. D. Suh, G. Y. Sung, K. Y. Kang, H. S. Kim, J. Y. Lee, D. K. Kim, and C. H. Kim: *Physica C* **308** (1998) 251.
- [32] A. Berenov, A. Purnell, A. Zhukov, N. Malde, Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, J. L. MacManus-Driscoll, S. J. Foltyn, and P. Dowden: *Physica C* **372-376** (2002) 683.
- [33] A. Berenov, N. Malde, Y. Bugoslavsky, L. F. Cohen, S. J. Foltyn, P. Dowden, J. Ramirez-Castellanos, J. M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, and J. L. Macmanus-Driscoll: *J. Mater. Res.* **18** (2003) 956.
-

第6章 総括

今後ますます深刻化していくと考えられるエネルギー問題や環境問題、高度情報化に伴う高速情報処理や高速ネットワークの需要に対して、超伝導体の担う役割は極めて大きいと考えられており、超伝導体を応用する技術や、超伝導体を用いた各種のシステムに関する研究が盛んに行われている。金属・合金系超伝導体を利用した超伝導線材や電子デバイスは既に市販されているが、超伝導転移温度 (T_c) が低いために、冷媒に高価な液体 He を用い、なおかつ極低温を維持しなければならないため、コスト高である。それに対し、REBa₂Cu₃O_y (RE123) を初めとした銅酸化物超伝導体は、 T_c が高く、なおかつ磁場中で優れた超伝導特性を示すことから、低いコストで高性能な超伝導応用製品の作製が可能であると期待されている。

RE123 は、その異方的な結晶構造を反映した異方的な超伝導特性を持つため、薄膜化プロセスを利用したエピタキシャル成長によって結晶軸方位を制御する事が必要である。また、RE123 薄膜における磁束ピンニング機構を解明し、さらに高い超伝導特性を持つ RE123 薄膜を作製する事も重要である。しかし、現在の主流は Y123 薄膜に関する研究であり、Y123 と同じ結晶構造を持ち、なおかつ優れた超伝導特性を示す可能性がある RE123 薄膜に関する研究は、RE123 材料の種類の高さや、薄膜の形成過程が複雑なために、Y123 薄膜程盛んに行われていないのが現状である。

本研究では、以上の点を考慮し、RE123 薄膜における結晶成長機構の解明、及び磁束ピンニング機構の解明を目的とし、Pulsed Laser Deposition (PLD) 法及び、Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法を用いて RE123 薄膜を作製し、薄膜の作製条件及び RE123 材料が薄膜の成長機構及び磁束ピンニングに及ぼす影響について研究を行った。

各章の内容と、本研究において明らかにされた結果を以下に要約する。

第1章 序論

最初に、超伝導の歴史と特徴的な性質について説明し、次に本研究で用いた RE123 超伝導体の結晶構造や超伝導特性等について述べた。また、RE123 薄膜における結晶成長や磁束ピンニング機構を初めとした研究動向、並びに応用技術の現状を概観すると共に、本研究の動機と位置付けについて述べた。

第 2 章 実験方法

本研究において用いた PLD 法の構成及び特徴について説明し、PLD 法で RE123 薄膜を作製する際に必要となるターゲットの作製方法そして成膜基板についての説明を行った。また、RE123 薄膜の結晶性、配向方位、表面・微細組織や超伝導特性を評価するための方法について解説を行った。

第 3 章 Pulsed Laser Deposition 法で作製した REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製及び配向機構

PLD 法を用いて RE123 薄膜を酸化物単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、作製条件や RE123 材料が結晶軸の配向性に与える影響について検討を行い、さらに配向機構についての考察を行った。以下に、本研究で得られた結果を示す。

- 1) 成膜時の基板温度や酸素圧力に対する RE123 薄膜の配向相図を作製した。その結果、少なくとも MgO と SrTiO₃ 基板上では、RE123 薄膜は *c* 軸、あるいは *a, c* 軸混合配向の二種類の配向しか取らない事が確認された。その際、配向性が変化する境界線は、Nd123 薄膜では二本存在したが、それ以外の RE123 薄膜では一本しか存在しない事を示した。また、Yb123 薄膜はほとんどの成膜条件下で *c* 軸配向する事を明らかにした。
- 2) RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (RE123ss: RE = Sm, Gd) 及び (Yb_{1-z}Nd_z)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) において、置換量 *x* の増加、あるいは混晶量 *z* の低下に伴って、*a* 軸相が混在し始める基板温度が単調に低下することが確認された。これは *x*、あるいは *z* に対する包晶温度の変化と同様の傾向であり、RE123 薄膜の配向性に包晶温度が関わっている事を示唆していると考えられる。
- 3) Yb/Nd123 薄膜の厚膜化に対してその配向性を検討した結果、高い基板温度、あるいは *z* が多い薄膜は、厚い膜厚まで *c* 軸配向を保つ事が可能である事が分かった。しかし、成膜途中で *a, c* 軸混合配向相が成長すると、膜厚増加に伴って *a* 軸相の混在量が単調に増加する傾向が確認された。また、薄膜表面の AFM 観察から、薄膜の成長形態が二次元島状成長であれば、膜厚が厚くなっても *c* 軸配向を保ち易い事を明らかにした。
- 4) RE123 (001) 面上に生成する結晶成長核の配向性によって RE123 薄膜の配向性が決まるとする擬ホモエピタキシャル核生成モデルを提案した。このモデルから、熱平衡に近い成膜条件では *c* 軸配向膜が得られ、熱平衡から十分離れた成膜条件では成長速度の速い面が優先的に成長するという配向機構が示唆された。また、このモデルに基づいた解析から、配向の境界線は包晶温度の増加と共に高温側にシフトする事を示した。

第 4 章 Vapor-Liquid-Solid 成長法による REBa₂Cu₃O_y 薄膜の作製

VLS 成長法を利用して、Sm123 薄膜の高速成膜、高い超伝導特性を持つ La123 薄膜の作製及び結晶成長機構について検討し、以下に示した結果を得た。

- 1) VLS 成長法を用いて RE123 薄膜を作製するために、Ba-Cu-O Liquid layer の固相-液相相図を作

製した。Ba₃Cu₅O₈ 組成では、どの条件でも CuO の固化が確認されたが、Ba₃Cu₇O₁₀ 組成では、高温、低酸素圧力条件下で Ba-Cu-O の液相が得られる事が分かった。

- 2) VLS 成長法を用いて作製した Sm123 薄膜において、Solid layer が、大きな結晶粒で構成され、かつ粒間の穴が小さいほど、結晶性、超伝導特性に優れた薄膜が得られる事を確認した。また、Liquid layer の厚さには最適値があり、10 ~ 30 nm の時に優れた結晶性と超伝導特性を持つ Sm123 薄膜が得られる事が明らかになった。
- 3) VLS 成長法を用いて Sm123 薄膜の高速成膜を行った結果、最低でも 340 nm/min 程の成膜速度で Sm123 薄膜を作製出来る事を明らかにした。この成膜速度は、従来の PLD 法による Sm123 薄膜の成膜速度と比較して約 30 倍高速である。しかし、本研究で用いた装置によって律速された値であり、VLS 成長法のポテンシャルとしては、さらに高速な成膜速度が達成できると考えられる。また、高速成膜した Sm123 薄膜の超伝導特性は、 $T_c \sim 90$ K、臨界電流密度 (J_c) $\sim 10^6$ A/cm² と、高い値を示す事を確認した。
- 4) RE123 の中で最も高い T_c を示す可能性がある La123 薄膜に VLS 成長法を適用した結果、PLD 法で作製した La123 薄膜よりも高い超伝導特性を示す事が明らかになった。これは、VLS 成長法が RE/Ba 置換の抑制に有効である事を示唆していると考えられる。また、La123 との格子整合性が良い基板及び包晶温度が低い RE123 Solid layer の使用で、La123 薄膜の T_c が向上する事が確認され、最高で $T_c = 85.8$ K を示す La123 薄膜を作製する事ができた。この値は、La123 薄膜の T_c としては世界最高クラスである。
- 5) VLS 成長法で作製した La123 薄膜の微細組織観察から、VLS 成長層では Cu 原子層が乱れた組織をしている事が分かった。この乱れは Solid layer との界面から始まっている事から、VLS 成長層の組織は Solid layer の表面形態に非常に敏感である事が分かった。また、Liquid layer と VLS 成長層の界面は不明瞭である事を示した。

Auger 電子分光法による膜厚方向の組成分析から、Solid layer の一部が溶け、VLS 成長層と混じり合っている事が確認された。次に、VLS 成長層において、Cu の組成比が Liquid layer との界面近傍では $Cu < 3$ となる事が分かった。これは、界面近傍に La123 へと変態途中である不完全な La123 が存在している事を示唆している。また、Liquid layer 中では、VLS 成長層との界面に向かって La が単調に増加する傾向が確認されたが、一方で、Liquid layer 全体に渡って Cu が欠乏している事が確認された。VLS 成長した薄膜の表面には、 μm オーダーの析出物が存在している事から、Cu が析出したために Liquid layer 中の Cu が欠乏したと考えられる。

第5章 REBa₂Cu₃O_y 薄膜の磁場中超伝導特性及び厚膜化

RE123 薄膜における J_c の磁場依存性及び磁場印加角度依存性を測定し、RE123 薄膜における磁束ピンニング機構について考察を行った。また、RE123 薄膜の厚膜化に伴う超伝導特性の変化についても検討を行った。以下に、本研究で得られた結果を示す。

-
- 1) 77.3 K、5 Tにおいて、RE123ss 薄膜の J_c は、Sm123ss: $\sim 0.083 \text{ MA/cm}^2$ 、Gd123ss: $\sim 0.052 \text{ MA/cm}^2$ であり、Y123 薄膜で報告されているよりも高い値を示す事が確認された。(Yb_{1-x}Nd_x)Ba₂Cu₃O_y (Yb/Nd123) 混晶系薄膜では、Yb/Nd123(0.1): $\sim 0.011 \text{ MA/cm}^2$ 、Yb/Nd123(0.2): $\sim 0.021 \text{ MA/cm}^2$ そして Yb/Nd123(0.3): $\sim 0.001 \text{ MA/cm}^2$ が得られた。また、1 T以下の低磁場領域で比較すると、RE123ss よりも Yb/Nd123 の方が J_c の低下が少ない事が分かった。一方、高磁場領域においては、RE123ss 薄膜の方が高い J_c を示す事が確認された。

これらの薄膜における磁束ピンニング力のスケーリングから、全ての薄膜において、結晶粒界や双晶境界等による二次元ピンニングセンター (PC) が存在している事が分かった。それに加えて、薄膜の組成によって薄膜中に含まれる PC は異なっており、Sm123ss には、微細な常伝導、あるいは弱超伝導部分等の三次元 PC、Yb/Nd123 には点欠陥等の 0 次元 PC が含まれている事が分かった。

- 2) Sm123ss 薄膜及び Yb/Nd123 薄膜における J_c の磁場印加角度依存性から、 x が多い薄膜には、等方的な PC が含まれ、 z が多い薄膜には、 c 軸方向に平行に強いピンニング力を持つ PC が存在している事が分かった。
- 3) Yb123 薄膜の J_c は膜厚の増加に伴って急激に減少する傾向が得られた。しかし、Yb/Nd123 の混晶薄膜にすることで、膜厚の増加に対する J_c の低下が抑制され、 J_c が大幅に向上する事を明らかにした。その結果、少なくとも $1 \mu\text{m}$ の膜厚でも $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ を保つ事が確認された。一方で、 a 軸配向粒の混在で、 J_c が急激に低下する事が分かった。また、薄膜 1 cm 幅当たりの電流値 I_c^* は、 105 A/cm-width に達する事を示した。

Vapor-Liquid-Solid (VLS) 成長法で作製した Sm123 薄膜 (VLS-Sm123) における J_c の膜厚依存性は、膜厚 400 nm 以上で $J_c \sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ を示し、少なくとも $1.2 \mu\text{m}$ の膜厚まで $\sim 10^6 \text{ A/cm}^2$ を保つ事が分かった。また、 I_c^* は 168 A/cm-width に達する事を示した。

銅酸化物超伝導体の発見から 17 年が経過し、高磁場発生マグネットや電子デバイス素子等の実用化に向けた研究が盛んに行われている。しかし、これまでの主流は Y123 を用いた研究であり、今後、多様化する事が予想される超伝導応用のニーズに応えるためには、それぞれの応用に適した材料を選択する事が必要になると考えられる。本研究では、RE123 薄膜における配向性や超伝導特性が Y123 とは違った特徴を示す事を明らかにした。本研究の成果が、今後さらに活発になる事が予想される RE123 薄膜の研究に対して、応用と基礎の両面に貢献できる事を期待して、本論文の筆を置く事にする。

謝辞

本論文は、1998年4月から2000年3月及び、2001年10月から2004年3月にかけて、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻電子物性工学講座及び、電子工学専攻低温電子工学講座において行った研究成果をまとめたものである。

本研究の遂行に当たり、多大な御指導、御助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻教授 水谷宇一郎博士に深く感謝致します。また、研究全般にわたり御指導頂きました、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致します。

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、ご多忙の中、貴重な時間を割いて数多くの御指導、御助言を頂き、研究者としての素養を育てて頂きました、名古屋大学大学院工学研究科教授 高井吉明博士に深く感謝致します。本論文をまとめるに当たり、数々の有益な御教示を頂きました、名古屋大学理工科学総合研究センター教授 大久保仁博士に心より感謝致します。

研究全般並びに本研究の遂行にあたり、直接の御指導と様々な御尽力を頂き、また、公私に渡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助教授 吉田隆博士に心から感謝申し上げます。貴重な議論並びに数多くの有益な御助言を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程 須藤公彦博士(現 日立製作所)に心から感謝致します。本論文のSm123薄膜、Gd123薄膜及びYb/Nd123薄膜に関する研究の一部は、名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程 宮地幸司氏(現 三菱自動車工業)、松尾尚慶氏(現 松下電器産業)、伊藤正和氏並びに本田竜士氏との共同研究であり、ここに記して心より感謝致します。本研究の遂行にあたり、様々な御協力を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科高井研究室の皆様方に深く感謝致します。

X線回折及びAFMによる評価は、名古屋大学大学院工学研究科早川研究室において行われたものです。多大な御協力を頂きました、同研究室の皆様方に心より感謝致します。

本論文のNd123薄膜に関する研究及び極点図形測定は、(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所名古屋研究部において行われたものです。同研究部特別研究員 平林 泉博士並びに同研究部の皆様方には、多大な御協力を頂きました。ここに記して深く感謝致します。

J_c の磁場依存性及び磁場印加角度依存性の評価は、京都大学大学院工学研究科長村研究室において行われたものです。測定に際し、多大な御協力を頂きました、同研究室博士前期課程 堀出朋哉氏に感謝致します。同研究室助教授 松本要博士には、本研究における御指導並びに有益な議論を頂き、心より感謝致します。また、同研究室教授 長村光造博士には、貴重な御助言を頂きました。ここに記して感謝致します。

物理特性測定システムを用いた磁場中特性評価は、東京大学物性研究所物質合成・評価設備において行われたものです。多大な御協力を頂きました、同研究所の皆様方に深く感謝致します。

本研究の一部は、(財)中部電力基礎技術研究所の援助を頂きました。ここに記して心より感謝致します。

最後になりましたが、私事に渡る事をご容赦頂き、財政的、精神的な御援助並びに暖かい励ましによって本論文をまとめる事が出来た事を、父 一野睦彦、母 一野千代香、妹 綾部鮎美、妹 一野千穂、祖母 峯スミ子、義弟 綾部大輔、姪 綾部優芽、甥 綾部成貴並びに親戚の皆様方に心より深く感謝致します。

研究業績

I. 学術誌等

論文題目	発表雑誌	著者
1 Superconducting Properties of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films prepared by Pulsed Laser Deposition Method	Advances in Superconductivity Vol.11 (1999) pp.549-552	<u>Y. Ichino</u> , K. Matsumoto, H. Ikuta, I. Hirabayashi, U. Mizutani 他 2 名
2 Preparation of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films and Their Superconducting Properties in Magnetic Fields	Advances in Superconductivity Vol.12 (2000) pp.879-881	<u>Y. Ichino</u> , K. Matsumoto, H. Ikuta, I. Hirabayashi, U. Mizutani 他 2 名
3 Orientation mechanisms of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE = Nd, Sm, Gd, Y, Yb) thin films prepared by Pulsed Laser Deposition	IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.13 No.2 (2003) pp.2735-2738	<u>Y. Ichino</u> , K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, Y. Takai
4 Improvement of Superconductivity in High Critical Temperature $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Films Grown by Vapor-Liquid-Solid Mode	Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42 No.3A (2003) pp.L243-L245	<u>Y. Ichino</u> , H. Matsuo, K. Sudoh, Y. Yoshida and Y. Takai
5 The Advantages of $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Films for Superconducting Wire Application	Physica C Vol.392-396 (2003) pp.1250-1255	<u>Y. Ichino</u> , K. Sudoh, Y. Yoshida, K. Matsumoto, R. Kita and Y. Takai
6 Fabrication of High- T_c $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Films with Vapor-Liquid-Solid Growth Mode	Physica C Vol.392-396 (2003) pp.1286-1290	<u>Y. Ichino</u> , K. Sudoh, Y. Yoshida and Y. Takai
7 Pulsed Laser Deposition 法で作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性と超伝導特性 (RE = Nd, Sm, Gd, Y and Yb)	低温工学 Vol.38 No.12 (2003) pp.672-679	一野祐亮, 須藤公彦, 吉田隆, 高井吉明, 向田昌志, 松本要
8 Influences of Oxygen Pressure and Substrate Temperature on $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Film Qualities Prepared by Pulsed Laser Deposition	Jpn. J. Appl. Phys. (submitted)	<u>Y. Ichino</u> , K. Matsumoto, Y. Yoshida, U. Mizutani and Y. Takai 他 1 名

II. 国際会議

論文題目	発表雑誌	著者
1 Superconducting Properties of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films prepared by Pulsed Laser Deposition Method	11th International Symposium on Superconductivity 1998, Nov.16-19, Fukuoka, Japan	<u>Y. Ichino</u> , K. Matsumoto, H. Ikuta, I. Hirabayashi, U. Mizutani 他2名
2 Preparation of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Thin Films and Their Superconducting Properties in Magnetic Fields	12th International Symposium on Superconductivity 1999, Oct. 17-19, Morioka, Japan	<u>Y. Ichino</u> , K. Matsumoto, H. Ikuta, I. Hirabayashi, U. Mizutani 他2名
3 Orientation mechanisms of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE = Nd, Sm, Gd, Y, Yb) thin films prepared by Pulsed Laser Deposition	Applied Superconductivity Conference 2002, Aug. 4-9, Houston, USA	<u>Y. Ichino</u> , K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, Y. Takai
4 The Advantages of $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Films for Superconducting Wire Application	15th International Symposium on Superconductivity 2002, Nov. 11-13, Yokohama, Japan	<u>Y. Ichino</u> , K. Sudoh, Y. Yoshida, K. Matsumoto, R. Kita and Y. Takai
5 Fabrication of High- T_c $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Thin Films with Vapor-Liquid-Solid Growth Mode	15th International Symposium on Superconductivity 2002, Nov. 11-13, Yokohama, Japan	<u>Y. Ichino</u> , K. Sudoh, Y. Yoshida and Y. Takai

III. 国内シンポジウム・研究会

論文題目	発表雑誌名	著者
1 物理気相法で作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 高温超伝導薄膜の配向機構 (RE=Nd,Sm,Gd,Y,Yb)	研究会集「成長している結晶の界面と環境相のダイナミクス」北海道大学低温科学研究所 2002/3/19-20	一野祐亮、須藤公彦、吉田隆、高井吉明
2 RE123 超伝導薄膜の磁場中電気輸送特性	DSC ワークショップ-物質設計評価施設共同利用成果発表会- 東京大学物性研究所 2002/6/12-13	一野祐亮、須藤公彦、吉田隆、高井吉明

論文題目	発表雑誌名	著者
III. 国内シンポジウム・研究会 (つづき)		
3 超伝導ナノデバイスに向けたプラズマ技術による薄膜表面制御	平成 15 年度電気関係学会東海支部連合大会 シンポジウム「最近におけるプラズマデバイス連携研究の試み」名古屋大学 2003/10/1-3	一野祐亮、吉永康之、成瀬裕章、脇谷和弥、氏原憲人、谷池浩一郎、吉田隆

IV. 国内学会

論文題目	発表雑誌名	著者
1 PLD 法で作製した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の不可逆磁場	平成 10 年春季 第 45 回応用物理学関連連合講演会、東京工科大学、1998 年 3 月	一野祐亮、松本要、生田博志、平林泉、水谷宇一郎 他 1 名
2 PLD 法で作製した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜の磁場中での超伝導特性	平成 11 年秋季 第 60 回応用物理学学術講演会、甲南大学、1999 年 9 月	一野祐亮、松本要、生田博志、平林泉、水谷宇一郎 他 2 名
3 PLD 法で作製した $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導線材応用への基礎検討	平成 14 年春季 第 49 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2002 年 3 月	一野祐亮、須藤公彦、吉田隆、高井吉明
4 PLD 法で作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性	2002 年春季 低温工学・超伝導学会、工学院大学、2002 年 5 月	一野祐亮、須藤公彦、宮地幸司、吉田隆、高井吉明
5 PLD- $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の J_c に及ぼす膜厚、ターゲットの影響	2002 年秋季 低温工学・超伝導学会、長崎ブリックホール、2002 年 10 月	一野祐亮、須藤公彦、松本要、吉田隆、高井吉明 他 1 名
6 VLS 法を用いた高 T_c (85.8 K) を有する $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製	2003 年春季 第 50 回応用物理学関係連合講演会、神奈川大学、2003 年 3 月	一野祐亮、吉田隆、向田昌志、松本要、高井吉明
7 $(\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性に及ぼす Nd 置換量の影響	2003 年春季 低温工学・超伝導学会、産業技術研究所つくばセンター、2003 年 5 月	一野祐亮、吉田隆、向田昌志、松本要、高井吉明 他 1 名

論文題目	発表雑誌名	著者
IV. 国内学会 (つづき)		
8 PLD法で作製したREBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜におけるJ _c の磁場印加角度依存性	2003年秋季第64回応用物理学会学術連合講演会、福岡大学、2003年8月	一野祐亮、伊藤正和、本田竜士、吉田隆、高井吉明 他2名

V. その他 -学術誌等-

論文題目	発表雑誌名	著者
1 Flux Pinning of Nd _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} Superconducting Films by Laser Ablation Method	Advances in Superconductivity Vol.10 (1997) pp.493-496	K. Matsumoto, <u>Y. Ichino</u> , T. Takagi, H. Ikuta, I. Hirabayashi 他1名
2 Characteristic of Normal-Zone Propagation in YBCO Thin Film Superconductors	Advances in Superconductivity Vol.11 (1998) pp.769-772	S. B. Kim, K. Matsumoto, <u>Y. Ichino</u> , A. Ishiyama, I. Hirabayashi 他1名
3 Correlation between Film Thickness and Critical Current Density of Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{6+δ} Films Deposited by Pulsed Laser Deposition	Jpn. J. Appl. Phys. Vol.41 No.9A/B (2002) pp. L983-L985	K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Takai and I. Hirabayashi
4 Growth Mechanism and Surface Morphologies of Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{6+y} Thin Films	IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.13 No.2 (2003) pp.2785-2788	Y. Yoshida, K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Takai and I. Hirabayashi
5 Magnetic Field Dependence of Critical Current Density in Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{6+y} Films Prepared by Pulsed Laser Deposition	IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol.13 No.2 (2003) pp.2795-2798	K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida, Y. Takai and I. Hirabayashi
6 Influence of surface morphology on the thickness dependence of high-J _c Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{6+δ} films	Physica C Vol.392-396 (2003) pp.1265-1269	M. Itoh, K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida, and Y. Takai

論文題目	発表雑誌名	著者
V. その他 -学術誌等- (つづき)		
7 The effect of the substitution of Gd for Ba site on $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ thin films	Physica C Vol.392-396 (2003) pp.1261-1264	K. Miyachi, K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida and Y. Takai
8 Microstructure of $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ films deposited by low temperature growth technique	Physica C (submitted)	M. Itoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto 他 2 名
9 The growth mechanism of CVD- $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ films on the stepped MgO substrates	Physica C (submitted)	H. Naruse, N. Ujihara, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida and Y. Takai

V. その他 -国際学会-

論文題目	発表雑誌名	著者
1 Flux Pinning of $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconducting Films by Laser Ablation Method	10th International Symposium on Superconductivity 1997, Oct. 27-30, Gifu, Japan	K. Matsumoto, <u>Y. Ichino</u> , T. Takagi, H. Ikuta, I. Hirabayashi 他 1 名
2 Characteristic of Normal-Zone Propagation in YBCO Thin Film Superconductors	11th International Symposium on Superconductivity 1998, Nov.16-19, Fukuoka, Japan	S. B. Kim, K. Matsumoto, <u>Y. Ichino</u> , A. Ishiyama, I. Hirabayashi 他 1 名
3 Growth Mechanism and Surface Morphologies of $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+y}$ Thin Films	Applied Superconductivity Conference 2002, Aug. 4-9, Houston, USA	Y. Yoshida, K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Takai and I. Hirabayashi
4 Influence of surface morphology on the thickness dependence of high- J_c $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ films	15th International Symposium on Superconductivity 2002, Nov. 11-13, Yokohama, Japan	M. Itoh, K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida, and Y. Takai
5 Magnetic Field Dependence of Critical Current Density in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+y}$ Films Prepared by Pulsed Laser Deposition	Applied Superconductivity Conference 2002, Aug. 4-9, Houston, USA	K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida, Y. Takai and I. Hirabayashi

第6章 総括

論文題目	発表雑誌名	著者
V. その他 -国際学会- (つづき)		
6 The effect of the substitution of Gd for Ba site on $Gd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ thin films	15th International Symposium on Superconductivity 2002, Nov. 11-13, Yokohama, Japan	K. Miyachi, K. Sudoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida and Y. Takai
7 The growth mechanism of CVD- $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ films on the stepped MgO substrates	16th International Symposium on Superconductivity 2003, Oct. 27-29, Tsukuba, Japan	H. Naruse, N. Ujihara, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida and Y. Takai
8 Microstructure of $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ films deposited by low temperature growth technique	16th International Symposium on Superconductivity 2003, Oct. 27-29, Tsukuba, Japan	M. Itoh, <u>Y. Ichino</u> , Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto 他2名

V. その他 -国内学会-

論文題目	発表雑誌名	著者
1 PLD 法により作製した $(Sm_{1+x-y}Ca_y)Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ 薄膜の成長メカニズム	平成14年春季第49回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2002年3月	須藤公彦、 <u>一野祐亮</u> 、吉田隆、高井吉明
2 PLD 法により作製した $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+\delta}$ 薄膜の臨界電流密度特性	平成14年春季第49回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2002年3月	須藤公彦、 <u>一野祐亮</u> 、吉田隆、高井吉明
3 VLS-PLD 法で作製した $SmBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 薄膜の結晶性と超伝導特性	平成14年春季第49回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2002年3月	松尾尚慶、 <u>一野祐亮</u> 、須藤公彦、吉田隆、高井吉明
4 高 J_c 化 $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+y}$ 膜の膜厚依存性及び磁場中特性	2002年春季低温工学・超電導学会、工学院大学、2002年5月	須藤公彦、 <u>一野祐亮</u> 、吉田隆、高井吉明、松本要
5 VLS-PLD 法で高速成膜した $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{6+y}$ 薄膜の J_c -膜厚依存性	2002年秋季第63回応用物理学会学術講演会、新潟大学、2002年9月	松尾尚慶、 <u>一野祐亮</u> 、須藤公彦、吉田隆、高井吉明

論文題目	発表雑誌名	著者
V. その他 -国内学会- (つづき)		
6 断面 TEM 観察による $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜のナノスケール評価	2002 年秋季 第 63 回応用物理学会 学術講演会、新潟大学、2002 年 9 月	須藤公彦、一野祐亮、吉田隆、松本要、高井吉明 他 1 名
7 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の J_c に及ぼす膜厚及び表面形態の影響	2002 年秋季 第 63 回応用物理学会 学術講演会、新潟大学、2002 年 9 月	伊藤正和、須藤公彦、一野祐亮、吉田隆、高井吉明
8 MOCVD 法を用いた $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 膜の厚膜化による表面形態及び超伝導特性への影響	平成 14 年度 電気関係学会 東海支部連合大会、大同工業大学、2002 年 9 月	成瀬裕章、関澤哲、須藤公彦、一野祐亮、吉田隆、高井吉明
9 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 膜の微細組織、表面形状と J_c 特性	2002 年秋季 低温工学・超電導学会 2A-a01、長崎ブリックホール、2002 年 10 月	吉田隆、一野祐亮、須藤公彦、関澤哲、高井吉明 他 2 名
10 MOCVD 法により作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 厚膜の成長過程と高 J_c 化	2003 年春季 第 50 回応用物理学会 関係連合講演会、神奈川大学、2003 年 3 月	成瀬裕章、関澤哲、一野祐亮、吉田隆、高井吉明 他 1 名
11 c 軸配向シード層上に作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の配向性及び超伝導特性	2003 年春季 第 50 回応用物理学会 関係連合講演会、神奈川大学、2003 年 3 月	伊藤正和、一野祐亮、須藤公彦、吉田隆、高井吉明 他 2 名
12 層状希土類銅酸化物薄膜の熱電特性	2003 年春季 第 50 回応用物理学会 関係連合講演会、神奈川大学、2003 年 3 月	上野美香、一野祐亮、吉田隆、高井吉明 他 2 名
13 低温成膜プロセスによる $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の高特性化	2003 年春季 低温工学・超電導学会、産業技術研究所つくばセンター、2003 年 5 月	吉田隆、一野祐亮、向田昌志、松本要、高井吉明 他 2 名
14 高 J_c - $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の微細組織観察	2003 年秋季 第 64 回応用物理学会 学術連合講演会、福岡大学、2003 年 8 月	伊藤正和、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、松本要 他 3 名
15 $(\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性及び超伝導特性に対する Nd 置換量の影響	2003 年秋季 第 64 回応用物理学会 学術連合講演会、福岡大学、2003 年 8 月	本田竜士、一野祐亮、吉田隆、松本要、高井吉明 他 1 名

論文題目	発表雑誌名	著者
V. その他 -国内学会- (つづき) 16 デバイス応用に向けた CVD- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 膜の平坦化	2003年秋季第64回応用物理学会 学術連合講演会、福岡大学、2003 年8月	成瀬裕章、氏原憲人、 一野祐亮、吉田隆、高井 吉明

特許出願

- 1) レーザー蒸着法による酸化物系薄膜の製造方法
- 2) 酸化物系超伝導薄膜及びその製造方法