

静岡大学 博士論文

前駆体を用いた酸化物高温超伝導薄膜作製に  
関する研究

2006年 1月

静岡大学大学院 電子科学研究科  
電子材料科学専攻

横山 浩一

博士論文目次

横山 浩一

審査申請論文名

前駆体を用いた酸化物高温超伝導薄膜作製に関する研究

目次

第一章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 超伝導の基本的性質	2
1.2.1 完全導電性	3
1.2.2 マイスナー効果	3
1.2.3 磁束の量子化	5
1.2.4 ジョセフソン効果	5
1.2.5 磁束のピン止め効果	6
1.3 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 超伝導体の特徴と物性	8
1.3.1 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> の基本構造	8
1.3.2 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> の超伝導特性	10
1.3.3 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> のREを他の希土類で置換した場合の諸特性	11
1.4 超伝導線材の開発	13
1.5 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 超伝導体の薄膜化プロセス	15
1.5.1 気相法	15
1.5.2 液相法	16
1.6 前駆体膜を用いたプロセスと配向制御	17
1.7 本研究の背景、目的及び構成	19
1.7.1 本研究の背景及び目的	19
1.7.2 本論文の構成	20
参考文献	21
第二章 実験方法	24
2.1 REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の作製方法	24
2.1.1 MOD法による成膜	24
A. 薄膜作製用塗布液	24
B. 塗布方法	24

## 目次

C.	熱処理プロセス	25
2.1.2	BaF <sub>2</sub> プロセスによる成膜	27
A.	電子ビーム蒸着法の特徴	27
B.	電子ビーム蒸着法による前駆体膜の作製	27
C.	熱処理プロセス	28
2.2	成膜基板	29
2.3	評価方法	30
2.3.1	結晶相及び配向性の評価	30
2.3.2	膜表面観察	31
2.3.3	組成分析	32
2.3.4	膜断面観察	32
2.3.5	超伝導特性の評価	33
A.	直流四端子法	33
B.	直流磁化法	34
	参考文献	35
第三章	MOD法により作製したREBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	36
3.1	緒言	36
3.2	YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	36
3.3	ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	40
3.4	HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	44
3.5	DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	48
3.6	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	52
3.7	EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	56
3.8	SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	60
3.9	NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	64
3.10	LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	68
3.11	REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の結晶配向挙動に関する考察	70
3.11.1	結晶、成長表面での原子・分子の運動エネルギー	72
3.11.2	RE123と基板との格子整合性	73
3.11.3	基板表面の原子配列	76
3.12	REBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性に関する考察	77
3.13	まとめ	77
	参考文献	80

## 目次

第四章 MOD 法により作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と 結晶配向挙動	81
4.1 緒言	81
4.2 $\text{MgO}$ 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の結晶配向挙動と 超伝導特性	81
4.2.1 $\text{MgO}$ 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の結晶配向挙動	81
4.2.2 $\text{MgO}$ 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性	84
4.3 $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の結晶配向挙動と 超伝導特性	86
4.3.1 $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の結晶配向挙動	86
4.3.2 $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性	87
4.4 まとめ	88
参考文献	89
第五章 $\text{BaF}_2$ プロセスにより作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と 結晶配向挙動	90
5.1 緒言	90
5.2 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動	92
5.2.1 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の焼成時間依存性	92
5.2.2 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の酸素分圧依存性	93
5.2.3 膜厚 200nm の $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製	95
5.2.4 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の昇温速度依存性	97
5.3 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の微細構造観察	98
5.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の超伝導特性と結晶配向挙動	102
5.4.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の酸素分圧依存性	102
5.4.2 膜厚 200nm の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製	104
5.5 $\text{BaF}_2$ プロセスによる薄膜作製における酸素分圧依存性に関する考察	105
5.6 まとめ	107
参考文献	109
第六章 総括	110
6.1 研究成果のまとめ	110
6.2 今後の展望	113
謝辞	115
研究業績	116

# 第一章

## 序論

### 1.1 緒言

1911年、オランダ・ライデン大学の Karmelringh-Onnes は Hg を冷やしていくと 4.19K という低温で電気抵抗が突然ゼロになることを発見した<sup>[1]</sup>。その後、同様の現象を示す物質が数多く見つかったが、このような現象は超伝導と呼ばれ、超伝導の出現する温度を転移温度  $T_c$  と定義するようになった。超伝導体は外部磁場をかけても磁場が弱いときは磁場を内部に通さないという性質を持っている。この現象は、1933年に Meissner と Ochsenfeld により発見され<sup>[2]</sup>、マイスナー効果と呼ばれている。Hg で超伝導現象が発見されて以来、Pb や Sn 等を経て、単元素金属では Nb が最高の  $T_c=9.2\text{K}$  を示し、1930年代になると 10K を越す二元系の化合物超伝導体が発見された<sup>[3]</sup>。一方、酸化物系では  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{-xO}_4$  ( $T_c=13\text{K}$ , 1973年)<sup>[4]</sup> や  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $T_c=13\text{K}$ , 1975年)<sup>[5]</sup> が発見されたが、 $\text{Nb}_3\text{Ge}$ <sup>[6]</sup> の  $T_c=22.3\text{K}$  を最高値として 1980年代まで至った。

超伝導の機構については Bardeen、Cooper、Schrieffer により 1957年に発表された BCS 理論がある<sup>[7]</sup>。その本質は 2 個の電子が運動量空間で対(クーパー対)を作ることであって、この対を考えるとマイスナー効果をはじめ超伝導の諸性質を自然に説明することができるということを報告している。この理論では、 $T_c$  の上限が 30-40K 程度であると推定していたが、この“BCS の壁”が破られたのは 1986年の J. G. Bednorz と K. A. Muller による La-Ba-Cu-O 系超伝導体、いわゆる酸化物高温超伝導体の発見である<sup>[8]</sup>。Bednorz らはこの材料系で 30K 付近から急激な電気抵抗の低下を示し、約 13K でゼロになることを発見し、その後 S. Tanaka らによってこの物質が確かに 30K 級の超伝導体であり、化学式は  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  と表せることが示された。翌 1987年には C. W. Chu らにより液体窒素温度 (77K) 以上の  $T_c = 92\text{K}$  を示す Y-Ba-Cu-O 系銅酸化物が発見された<sup>[9]</sup>。さらに 1988年には H. Maeda らにより  $T_c$  が 100K を超える Bi-Sr-Ca-Cu 系が<sup>[10]</sup>、また、同年 R. M. Hazen らによって Tl-Ba-Ca-Cu-O 系 ( $T_c=125\text{K}$ ) が発見され<sup>[11]</sup>、1993年には A. Schilling らにより、現在確認されている中で最も高い  $T_c=138\text{K}$  を示す Hg-Ba-Ca-Cu-O 系が発見された<sup>[12]</sup>。 $T_c$  が BCS の壁を越えるこれらの超伝導体は、合金・金属・金属間化合物超伝導体と区別する意味で高温超伝導体と呼ばれている。最近では、2001年に J. Akimitsu らによって  $\text{MgB}_2$  が金属化合物超伝導体の中で最高の  $T_c=39\text{K}$  を示すことが発見された<sup>[13]</sup>。図 1.1 に各種超伝導体の発見年代と  $T_c$  の関係を示す。

超伝導体は液体窒素等の冷媒により冷却する必要がある。金属系超伝導体では  $T_c$  が

低いために液体ヘリウムが用いられているがコストが高く、また蒸発潜熱が小さいため小型化できないのに対し、 $T_c$ の高い酸化物系高温超伝導体では安価な液体窒素での冷却が可能であり、実用化に向け期待されている。

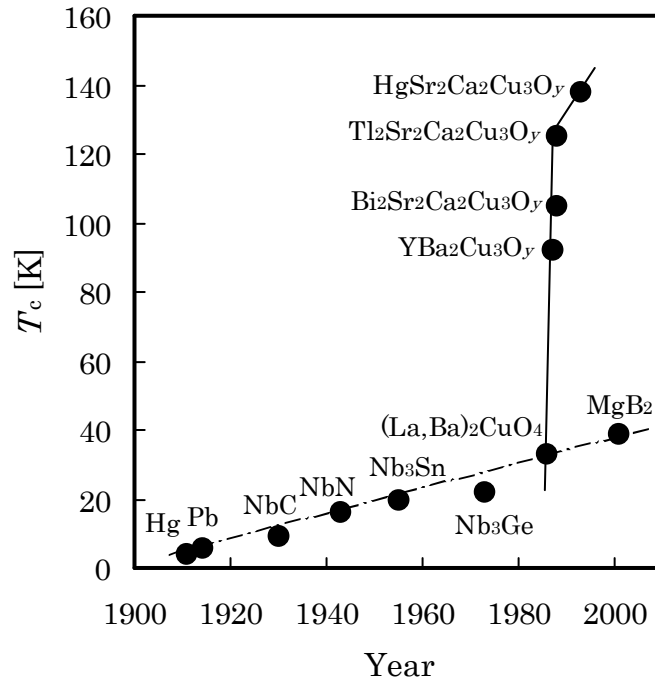


図1.1 各種超伝導体の発見年代と臨界温度  $T_c$

## 1.2 超伝導の基本的性質

超伝導の代表的な性質として、以下のものが挙げられる。

- 完全導電性
- マイスナー効果
- 磁束の量子化
- ジョセフソン効果

以下にこれらの性質について説明し、超伝導体の応用上重要となる磁束ピン止め効果についても述べる。

## 1.2.1 完全導電性

現象的に最も分かりやすい超伝導の性質は、図 1.2 に示すように直流電気抵抗がある温度で消失することである。図 1.2 から分かるように、温度を下げていったとき電気抵抗が次第に小さくなってゼロになるのではなく、不連続的に抵抗ゼロの状態が出現する。この電気抵抗がゼロになる温度を超伝導転移温度あるいは超伝導臨界温度  $T_c$  と呼ぶ。 $T_c$  以下の温度にある超伝導体に電流を流しても電圧降下は生じず、ジュール熱も発生しない。このことは、図 1.3 に示したような超伝導体のリングに流れる電流が減衰を示さないという永久電流の実験から検証されている。

しかしながら、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ができる最大の電流密度は臨界電流密度  $J_c$  と呼ばれ、この値を超えると超伝導状態が破壊され、常伝導状態に転移する。 $J_c$  は外部磁場、温度、試料の結晶性や 1.2.5 項で説明する磁束ピン止め機構に大きく依存する。

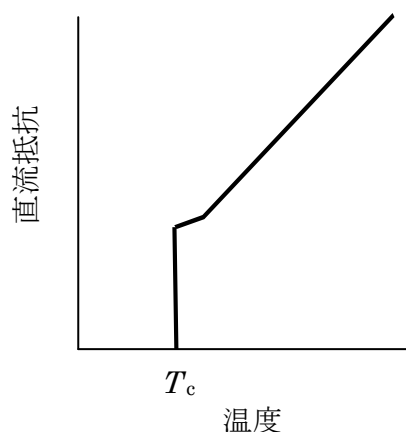


図1.2 超伝導転移の様子

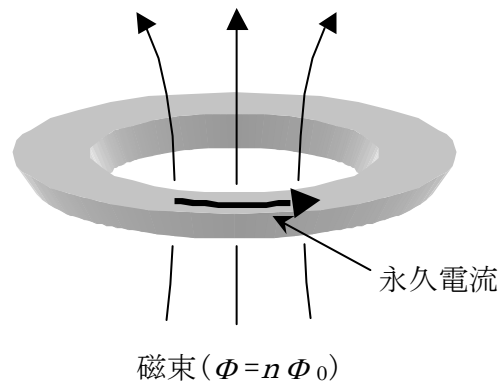


図1.3 永久電流の実験

## 1.2.2 マイスナー効果

超伝導状態にある試料に弱い磁場  $H$  をかけても磁場は内部に侵入しない。また、弱い磁場中に置いた超伝導体の温度を下げていったときも、 $T_c$  で磁場が排除されて、図 1.4 のように超伝導体内部の磁束密度  $B$  はゼロになる。磁束密度の定義  $B = \mu_0 (H + M)$  を使うと、磁化  $M = -H$  が誘起されて外部磁場を打ち消すことになる。磁化率で表現すると、 $\chi = M/H = -1$  である。この性質を完全反磁性と呼び、1933年に W. Meissner と R. Ochsenfeld によってこの現象が見出されたことから、マイスナー効果と呼ばれている。マイスナー効果で、 $M$  は試料表面に流れるマクロな反磁性電流によって生じているのであるが、レンツの法則とは明らかに異なり、磁場と温度に関する変化の履歴にはよらない。

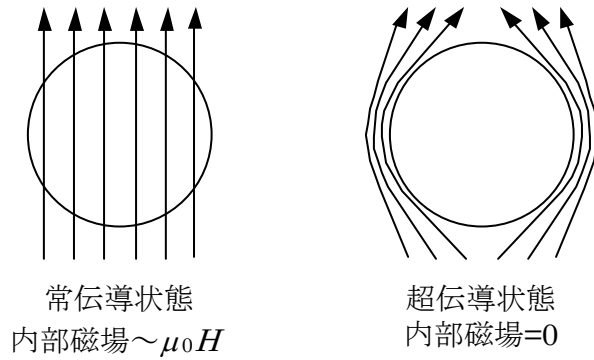


図1.4 マイスナー効果

図 1.5 に超伝導体の平衡磁化曲線を示す。外部磁場  $H$  を強くしていくと、超伝導状態が壊れ、常伝導状態に戻る。このとき、超伝導状態の壊れ方は大きく分けて 2 種類ある。一つは、臨界磁場  $H_c$  と呼ばれる磁場に達すると、図 1.5(a) のようにマイスナー状態から一気に常伝導状態に転移して、磁場が試料内に入ってしまう物質で、このような物質を第 1 種超伝導体という。Pb、Sn、Al 等の純粋な超伝導単体金属の多くはこれに属する。もう一つは、臨界磁場  $H_c$  よりも小さい下部臨界磁場  $H_{c1}$  から徐々に超伝導体内部に磁場が侵入し始め、 $H_c$  よりも高い上部臨界磁場  $H_{c2}$  で反磁性が完全になくなるまで超伝導状態が保たれる物質で、このような物質を第 2 種超伝導体と呼ぶ。 $H_{c1}$  と  $H_{c2}$  の間で磁場の侵入を許している超伝導状態を混合状態という。銅酸化物を始めとする高温超伝導体、合金や化合物超伝導体が第 2 種超伝導体に属する。3 つの臨界磁場は  $H_c$ 、 $H_{c1}$ 、 $H_{c2}$  はいずれも温度  $T$  の関数で、 $T_c$  でゼロになる。図 1.6 に  $H_c(T)$  の温度依存性の概略図を示す。

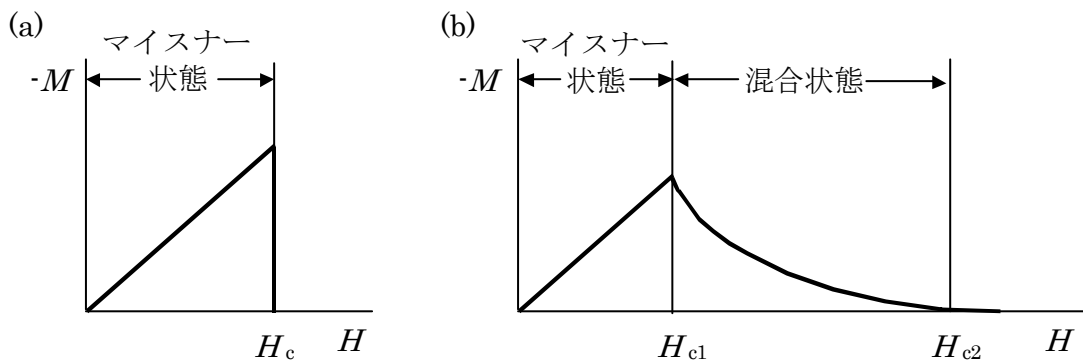


図1.5 超伝導体の平衡磁化曲線 (a)第1種超伝導体、(b)第2種超伝導体



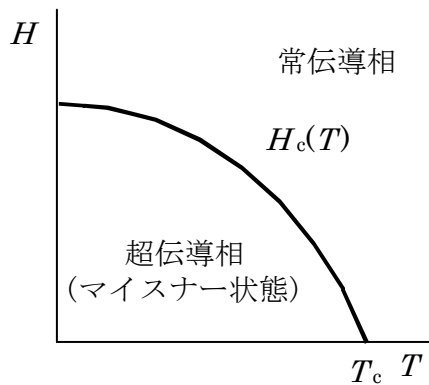


図1.6 第1種超伝導体における臨界磁場の温度依存性

### 1.2.3 磁束の量子化

超伝導リングに永久電流  $I_s$  が流れている状態では、リング内には循環電流の作る磁場が存在する。その磁場を面積分すると超伝導体に取り囲まれた中空部を貫く磁束  $\Phi$  が求められる(図 1.3 参照)。リングの自己インダクタンスを  $L$  とすると、 $\Phi = LI_s$  である。この磁束線は、B. S. Deaver と W. M. Fairbank<sup>[14]</sup> 及び R. Doll と M. Nabauer<sup>[15]</sup> により観測されており、ある小さな普遍量  $\Phi_0$  の整数倍  $\Phi = n \Phi_0$  で表されるとびとびの値しかとれないことが分かった。これを磁束の量子化といい、この量子化磁束は

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2.07 \text{ [fWeb]}$$

で表される。ここで、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光速、 $e$  は電気素量である。超伝導コイルを貫く磁束は離散的な値をとるため、超伝導コイルを流れる永久電流  $I_s$  も離散的な値になる。磁束量子の分母にある因子 2 は、超伝導状態では電子が対を形成している(クーパー対)事を示唆している。一般に、磁束は互いに反発するため、固まっているよりもできるだけ小さく分かれて、互いに離れていた方がエネルギーは低くなる。しかし、磁束の量子化は超伝導体に囲まれた空間を貫く磁束は  $\Phi_0$  以上小さく分割できないことを意味している。このため、第 2 種超伝導体の混合状態で見られる磁場の侵入も、磁束  $\Phi_0$  を単位として起きている。

### 1.2.4 ジョセフソン効果

2 つの超伝導体の間に薄い絶縁層を挟んで電流-電圧特性 ( $I$ - $V$  特性) を測定するとトンネル効果が観測される。トンネル効果とは、量子力学系である確率のもとに、電子がポテンシャルの障壁を突き抜けて一方から他方へ移る現象のことであり、今回の場合超伝

導現象に起因する電子の波動性によって生じる。図 1.7 に SIS 接合の概略図及びトンネル接合の  $I-V$  特性を示す。絶縁層の厚さが比較的厚い場合(5nm 以上)には、電圧がある閾値  $V_g=2\Delta/e$  まではほとんど電流が流れないが、 $V_g$  に達すると急にトンネル電流が増大する。この  $I-V$  特性は、超伝導電子状態の励起エネルギースペクトルにギャップ  $2\Delta$  があり、励起された準粒子が電圧の助けをかりて起きるトンネル効果である。

絶縁層の厚さが 2nm 程度になると、図 1.7 の太い実線のように電圧ゼロのまま流れる超伝導電流(DC ジョセフソン電流)が付け加わる。 $V=0$  のまま流れる電流は、超伝導を担っている電子対(キャリア)が基底状態のままトンネル効果で絶縁層を透過することに起因する。この超伝導トンネル効果は、1962 年に B. D. Josephson<sup>[16]</sup>によって理論的に予言されたもので、ジョセフソン効果と呼ばれている。ジョセフソン効果は、絶縁層を障壁とするトンネル接合だけではなく、点接触型接合やマイクロブリッジなど 2 つの超伝導体が弱く接合したジョセフソン接合と総称される多くの接合で見られる。

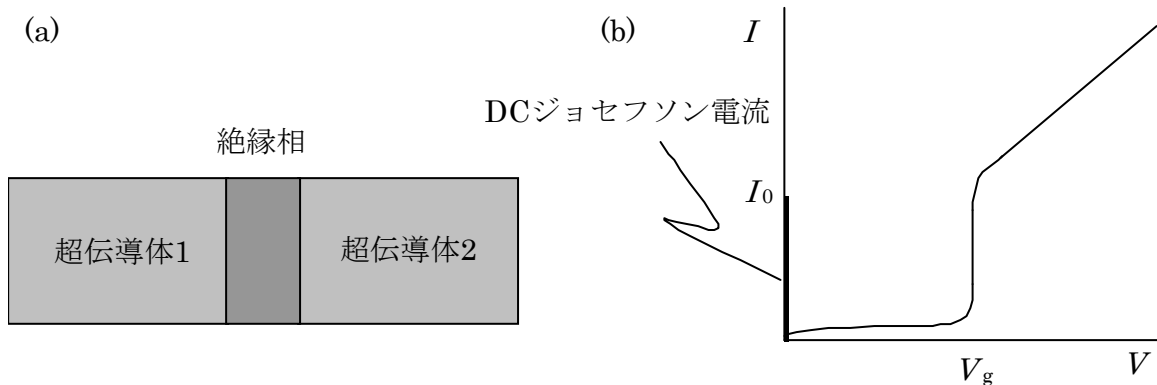


図1.7 (a)ジョセフソン接合(SIS接合)の概略図、(b)ジョセフソン接合の  $I-V$  特性

### 1.2.5 磁束のピン止め効果

1.2.2 項で述べたように、第 1 種超伝導体は臨界磁場  $H_c$  までマイスナー状態を保ち、 $H_c$  を超えると超伝導状態から常伝導状態へ転移する。一方、銅酸化物超伝導体を含めた第 2 種超伝導体は、臨界磁場  $H_c$  よりも小さい下部臨界磁場  $H_{c1}$  から序々に超伝導体内部に磁場が侵入し始め、 $H_c$  よりも高い上部臨界磁場  $H_{c2}$  で反磁性が完全になくなるまで部分的に磁場(磁束量子)の侵入を許す混合状態をとる。第 2 種超伝導体の  $H_{c2}$  は第 1 種超伝導体の  $H_c$  に比べてはるかに高く、このことから磁場での応用に関しては第 2 種超伝導体の方が適している。

図 1.8 に混合状態にある第 2 種超伝導体の模式図を示す。磁束量子の周りには磁束の局在を維持するために遮蔽電流が流れ、渦糸(Vortex)を形成する。渦糸の半径はコヒーレンス長  $\xi$  によって与えられ、その渦を中心として、磁場侵入長  $\lambda$  に渡って磁場が侵入し

ている。この半径の部分には常伝導状態である。

混合状態における超伝導体に電流  $J$  を流すと、磁束量子には

$$\mathbf{f}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B}$$

のローレンツ力が働き、それに伴って

$$\mathbf{E} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}$$

の電場が発生し、電気抵抗を生じる。ここでは  $\mathbf{v}$  は磁束量子の運動速度である。この磁束の運動を止める作用がピン止め効果であり、次のようなメカニズムによって生じる。

超伝導状態は、常伝導状態に比べて凝集エネルギー分だけギブズの自由エネルギーが小さい。ここで、凝集エネルギーとは超伝導状態になったときの得した分のエネルギーを指し、次式で表される。

$$A_{normal} - A_{super} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2$$

ここで、 $\mu_0$  は真空透磁率、 $A_{normal}$ 、 $A_{super}$  はそれぞれ常伝導体と超伝導体の単位体積あたりの Hermholz 自由エネルギーである。図 1.9 に常伝導部分による磁束量子のピン止め機構を示す。図 1.9(a) に示すように、磁束量子が超伝導体内に侵入するときには、常

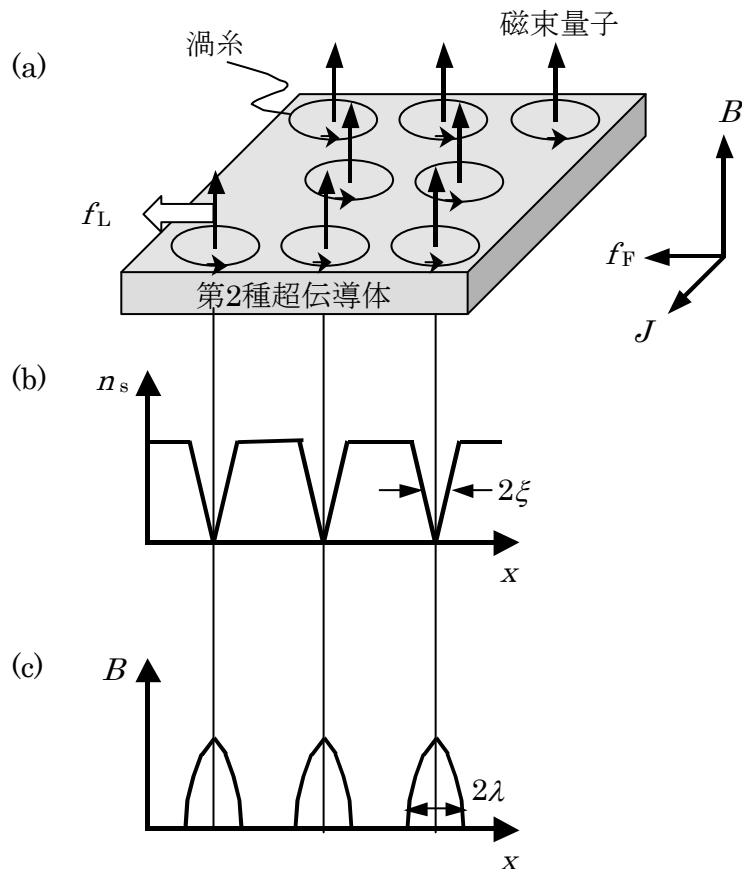


図1.8 混合状態における第2種超伝導体 (a)磁束線格子の模式図、  
(b)超伝導電子密度  $n_s$  の変化、(c)磁束密度  $B$  の変化

伝導状態に転移するために超伝導状態を一部破壊しなければならない。もし、図 1.9(b)のように超伝導体内に常伝導部分が存在する場合を考えると、その部分に磁束量子が位置すること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るのが分かる。このことにより、磁束量子は常伝導部分にピン止めされる。このような作用をする部分をピンニングセンター(PC; Pinning Center)と呼ぶ。

PC となりえる領域の種類としては、常伝導析出物、転移、空隙、結晶粒界面等の欠陥や不均質部分が挙げられる。実用材料として用いられている Nb-Ti では $\alpha$ -Ti 相、Nb<sub>3</sub>Sn では結晶粒界が PC になっていると報告されている<sup>[17]</sup>。

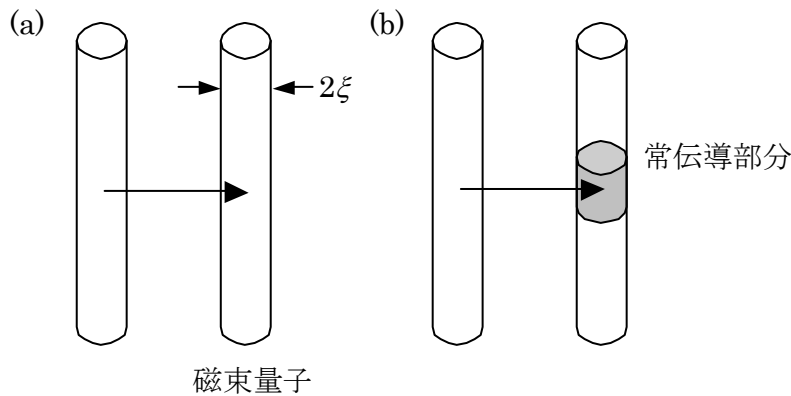


図1.9 常伝導部分による磁束量子のピン止め機構 (a)均質な超伝導体内部では磁束線が動いてもエネルギー変化が無いため、磁束線は自由に動く (b)磁束量子が常伝導部分に位置することで、常伝導部分の体積に相当する凝集エネルギー分だけ超伝導全体の自由エネルギーが低くなり、磁束量子はピン止めされる

### 1.3 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>超伝導体の特徴と物性

1987年にYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(Y123)が90K以上の超伝導転移温度  $T_c$ を示すことが発見され、それ以降、Y123のYサイトをCe、Pm、Tbを除いた希土類元素(Rare Earth; RE)に完全置換したREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(RE123)も同じく90K以上の  $T_c$ を持つことが報告されてきた。RE123系超伝導体は高い臨界磁場  $H_c$ を持つことから、様々な分野への応用が期待されている。本節では、RE123の特徴と物性について述べる。

#### 1.3.1 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の基本構造

RE123超伝導体は図 1.10 に示すように、酸素欠損型層状ペロブスカイト構造をとる。ペロブスカイト構造はABO<sub>3</sub>の化学組成をもち、RE123ではAサイトを占有するREとBaがc軸方向で規則配列(-CuO-BaO-CuO<sub>2</sub>-RE-CuO<sub>2</sub>-BaO-)し、さらに酸素欠損が

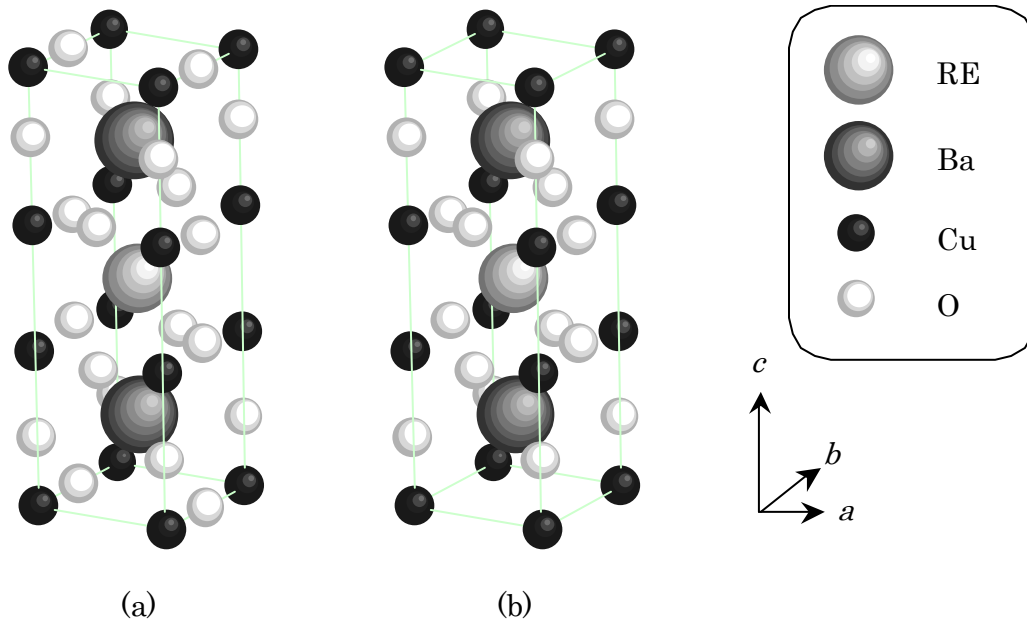


図1.10  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の結晶構造 (a) $y=7$ 、(b) $y=6$

規則配列(RE面の酸素欠損とBaO面で挟まれたCuO面の酸素欠損)した構造となっている。REの層からは酸素が完全に欠落しているのに対し、Baの層には酸素欠損がなく岩塩型のBaO層が存在するため、頂点酸素がBaO面のみから供給され、5配位ピラミッド型CuO<sub>2</sub>面がREを挟んで向き合う形となっている。一方、BaとBaのイオン間に存在するCu-O鎖はCuO<sub>2</sub>面のa軸方向の酸素が全て欠損した構造に対応し、Cu-Oがb軸方向に1次元鎖状に配列した構造をとり斜方晶(orthorhombic)となる。このCu-O鎖中の酸素は外界の温度や酸素分圧などに応じて可逆的に結合・解離し直線型2配位をとるため、酸素結合量 $y$ は6から7の値をとる。酸素が欠陥すると、まず $y=6.5$ でCuの形式電荷は+2価となる。また、 $y=6$ では直線型2配位のCuが+1の価数を持ち、図1.10(b)のような正方晶(tetragonal)構造をとる。超伝導を担うキャリアドーブ(銅酸化物超伝導体ではホールドーブ)は、このCuの形式電荷を用いて議論され、詳しくは次節で述べる。

また、RE123は酸素量 $y$ が変化するにつれて結晶の格子定数が変化する。その一例として図1.11にY123の酸素量に対する格子定数の変化を示す<sup>[18]</sup>。この図から $y$ が増加するにつれて $c$ 軸長が短くなっていることが分かる。これはCuO鎖に酸素が入り、その上下にあるBaO面が引き合うためである。 $a$ 、 $b$ 軸長は $y$ の減少とともに近づき、ある点で斜方晶-正方晶転移していることがわかる。この酸素量に対する格子定数の変化は他のRE123においても同様な傾向を示す。

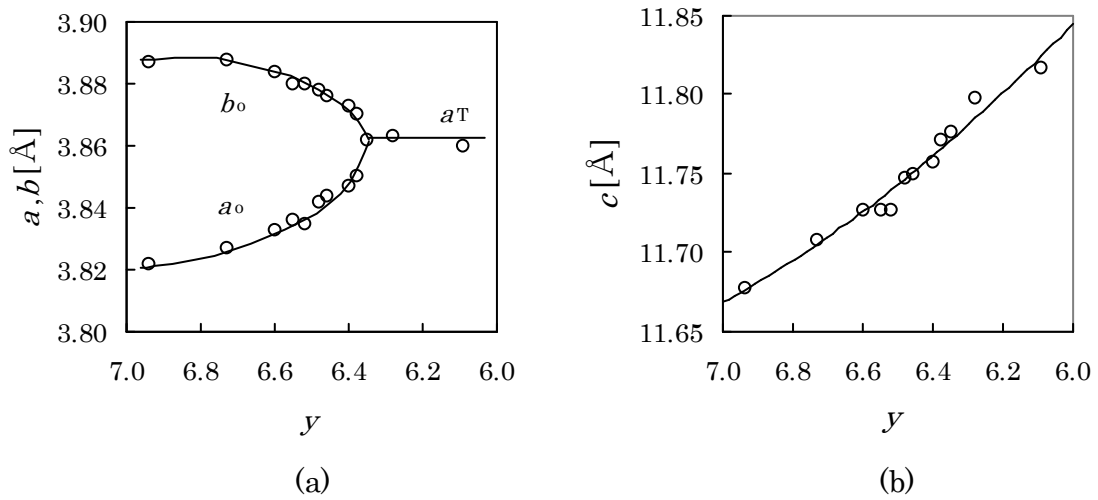


図 1.11  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の酸素量  $y$ に対する格子定数の変化<sup>[18]</sup> (a)  $a$ ,  $b$  軸長、  
(b)  $c$  軸長

### 1.3.2 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導特性

$\text{RE123}$  の超伝導特性は酸素量  $y$  に大きく依存する。図 1.12 に  $\text{Y123}$  の酸素量  $y$  に対する  $T_c$  の変化を示す<sup>[19]</sup>。酸素量  $y$  の減少とともに  $T_c$  は減少しており、60K 付近と 90K 付近で平らな領域が存在する。これは、 $\text{CuO}$  鎖の酸素の入り方によるものと考えられており、90K 相は *ortho*-I 相、60K 相は *ortho*-II 相と呼ばれる。*ortho*-I 相では理想的な 123 構造をとり、*ortho*-II 相では  $\text{CuO}$  鎖と  $\text{Cu}$  鎖の繰り返しに相当すると考えられ

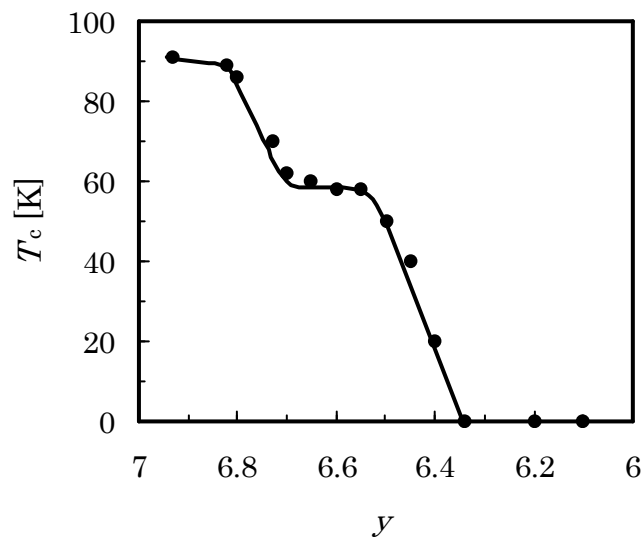


図1.12  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の酸素量 $y$ に対する $T_c$ の変化<sup>[19]</sup>

ている。 $T_c$ の酸素結合量依存性が大きいことから、液体窒素以上での応用を考えると酸素量の制御が非常に重要であることが分かる。

一般的に、RE123の結晶中における平衡酸素量は熱処理時における雰囲気(酸素分圧;  $pO_2$ )及び温度によって決まる。図 1.13 は Y123 の酸素量が温度と酸素分圧によって変化する様子を示したものである<sup>[20]</sup>。一定酸素のもとで温度を下げると酸素量  $y$  は増加することが分かる。RE123のREの違いにより多少温度は異なってくる。

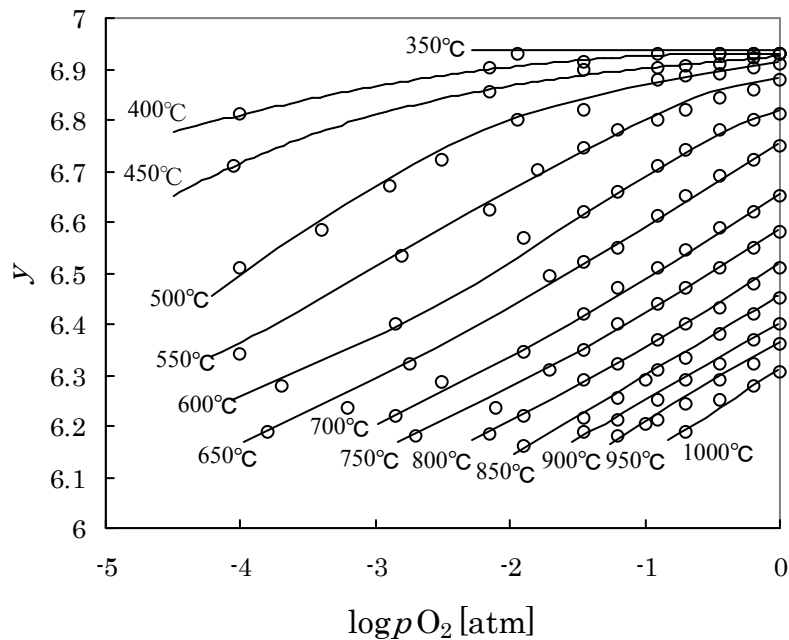


図1.13 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の温度、酸素分圧に対する酸素量 $y$ の変化<sup>[20]</sup>

### 1.3.3 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>のREを他の希土類で置換した場合の諸特性

RE123のREサイトはYの他にも様々な希土類元素で置換することができ、ほとんどの元素において90K級の $T_c$ を示す。これらのRE元素はイオン半径が異なり、Laが一番大きく、原子番号が大きくなるにつれてイオン半径は小さくなる。このREのイオン半径が大きくなるに従って、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ 軸長及び $T_c$ が増加する傾向にある。図 1.14にREのイオン半径と $T_c$ の関係を示す<sup>[21, 22]</sup>。なお、Pr123は従来非超伝導体とされてきたが、1996年にZ. Zouらによってバルク単結晶が約80Kで超伝導転移を示すことが報告されており<sup>[23]</sup>、未だ議論の途中にある。

REイオン半径がGd以上の希土類元素(La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)では、REがBaサイトへ置換し、RE<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>で表される固溶体を形成する。図 1.15にRE123の固溶限界とREイオン半径依存性を示す<sup>[24]</sup>。このRE/Ba置換は、RE123の物性に様々

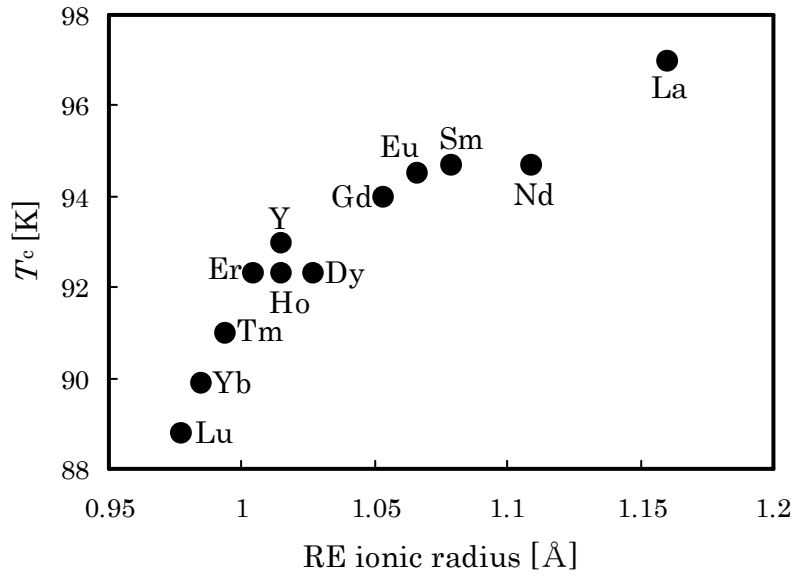


図1.14 REのイオン半径と $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の $T_c$  <sup>[21, 22]</sup>

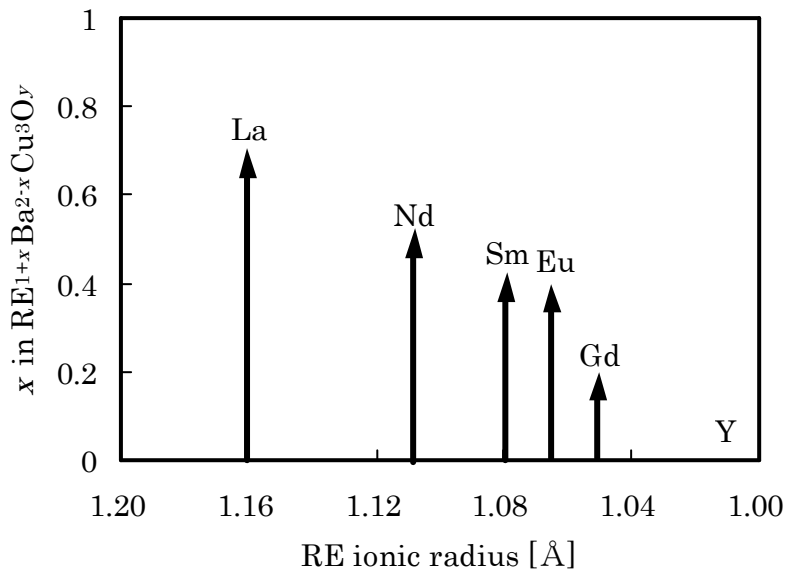


図1.15  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の固溶限界のREイオン半径依存性 <sup>[24]</sup>

な変化をもたらす。図 1.16 に  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  における置換量  $x$  と  $T_c$ 、格子定数の関係を示す<sup>[25]</sup>。置換量  $x$  の増加とともに  $a$  軸と  $b$  軸の長さが近づき、 $x=0.2$  で結晶構造は斜方晶から正方晶へと転移する。一方、 $T_c$  は  $x$  とともに単調に減少し、 $x=0.4$  付近で電気抵抗-温度曲線が半導体的になる。この傾向は La、Sm、Eu についても同様に観察される。 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  系では +2 価の Ba と +3 価の RE との置換により、 $\text{CuO}_2$  面のホール濃度が減少するために、 $T_c$  が低下すると考えられている。



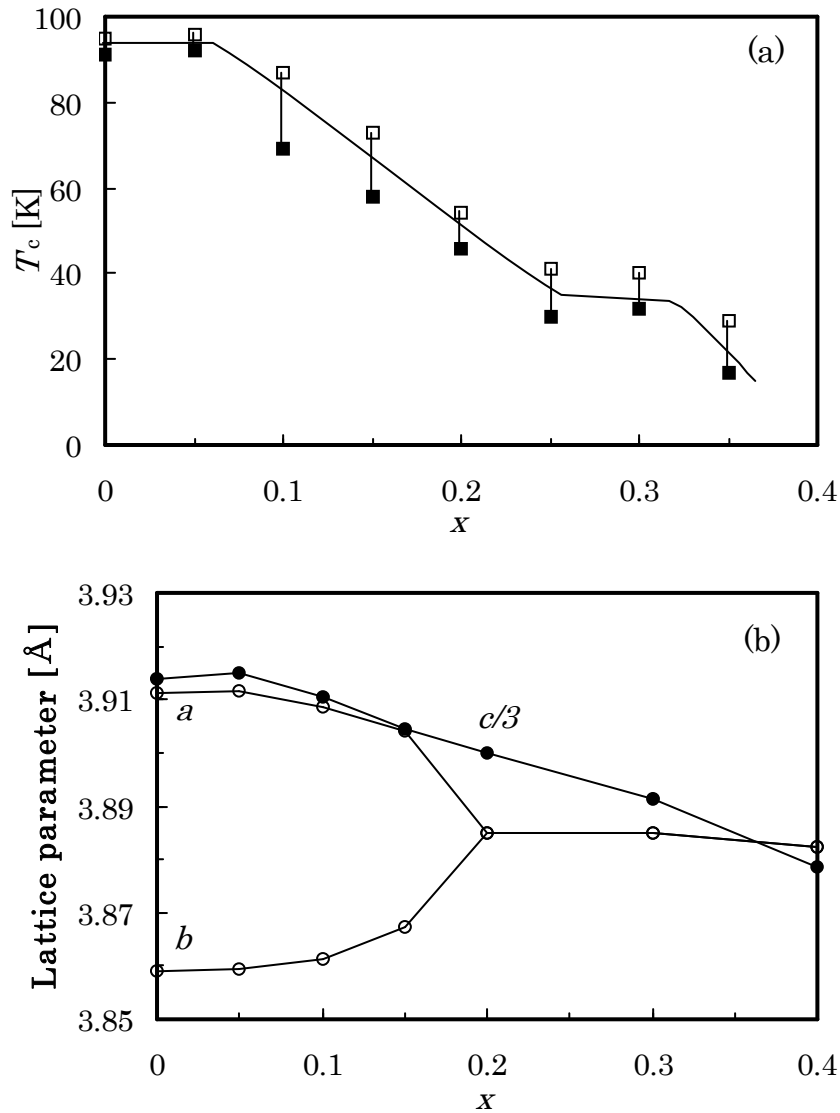


図1.16  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ における置換量  $x$  と (a)  $T_c$  及び (b) 格子定数の関係<sup>[25]</sup>

#### 1.4 超伝導線材の開発

液体窒素温度を超える酸化物高温超伝導体の発見により、産業用の多くの超伝導機器への適用が可能な線材開発にスポットがあたり、高温超伝導線材の開発が始められた。その実用化をめざし、日本ではこれまで Bi 系で銀シース線材の開発がなされてきた。銀シース法により、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (Bi2223) の超伝導線材は 1km 以上の長尺化が可能となり、マグネットやケーブルなど線材を利用する電力・産業応用での試験がすでに始まっている<sup>[26]</sup>。しかしながら Bi 系超伝導体はその異方性により、温度上昇とともに磁束のピンニング力が低下し、臨界電流が制限される。図 1.17 に 77K における Y123 及び Bi2223 の  $J_c$ - $B$  特性を示す<sup>[27]</sup>。液体窒素温度では Bi2223 の  $J_c$ は

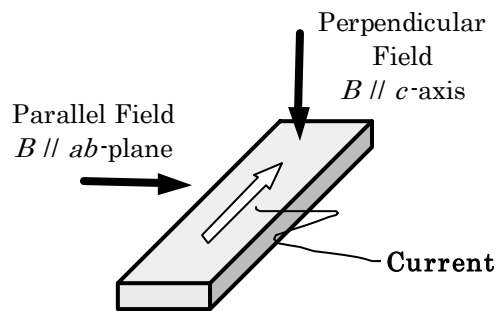
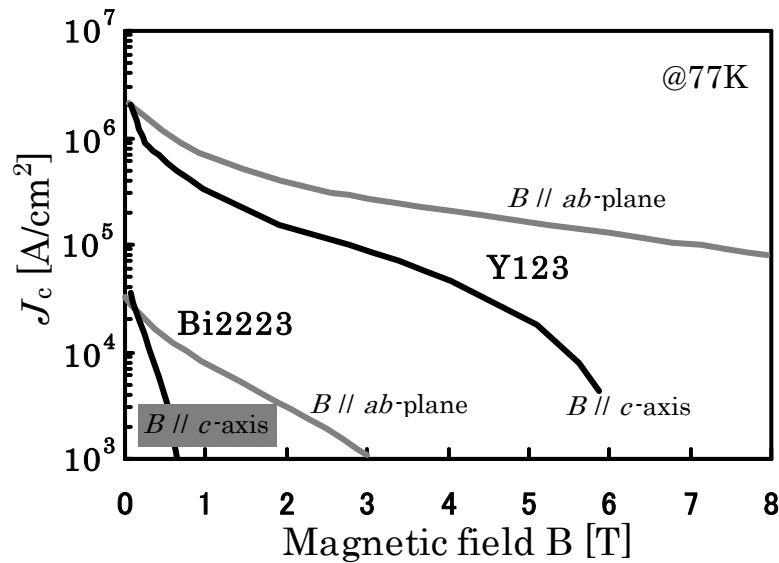
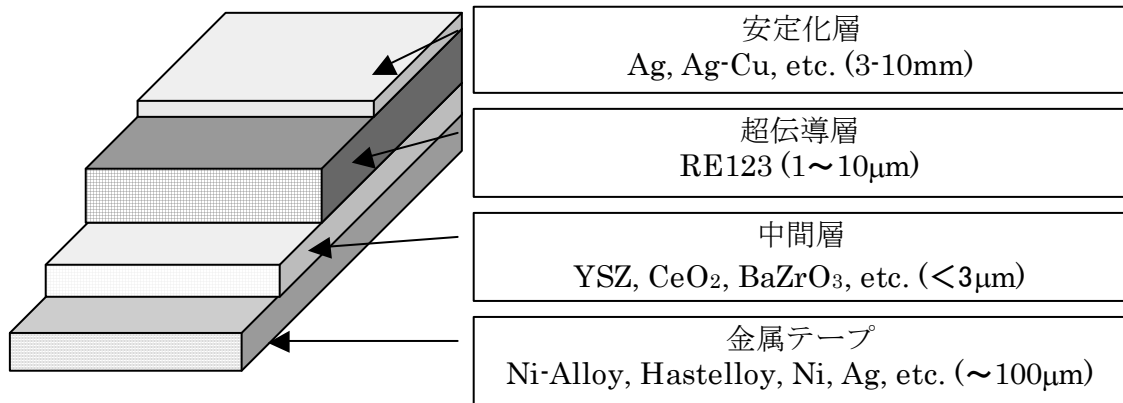


図1.17 77KにおけるY123及びBi2223の $J_c$ - $B$  <sup>[27]</sup>

Y123 のそれと比較して、低い値に留まっている。このため強磁場を発生させるマグネット応用では 20K 以下の温度に冷却する必要がある。一方、Y123 では液体窒素温度 77K 近傍において、磁場中でも実用的な高い  $J_c$  を有することから、この Y123 系の線材応用に関する研究が進められている。この系は従来の金属系超伝導線材に比べて冷却効率が数十から数百倍にも向上し、また液体ヘリウムが不要となることから、経済性が見通せる機器容量や適用機器がこれまでより大幅に拡大するものと考えられている。

Y123 系超伝導線材の構造は、超伝導結晶が 3 次的に配向した擬単結晶テープ線材であり、金属などの基板上に結晶配向、反応抑制、割れ防止などの目的の中間層を介して、その上に超伝導層を積層させた薄膜テープ形状をしている。図 1.18 にその模式図を示す。一般的にこの線材は、その形状から“Coated Conductor”と呼ばれている。Y123 は結晶粒界のずれにより  $J_c$  特性が大幅に低下することから<sup>[28]</sup>、線材利用するためには超伝導層の結晶の配向性を向上させる必要がある。そのために、下地となる金属基板そのものを配向させる技術、無配向の高強度金属基板上に結晶配向した中間層を設け

図1.18 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>系超伝導体の線材応用の概略図

る技術が考案され、その有効性が実証されてきた。また超伝導層成膜技術においても、気相成長法を中心に、液相成長法や塗布熱分解法においても大きな進展があった。これらの成膜法の特徴は次節で述べる。しかし実用化においては数 100m~1km 級が要求されるため、製造速度や長尺均一性、線材実効臨界電流密度の向上、コスト低減などが課題として残されている。

### 1.5 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>超伝導体の薄膜化プロセス

RE123 をはじめとする銅酸化物超伝導体は、結晶内の  $c$  軸方向とそれに垂直な  $ab$  面方向との間に電気伝導性・磁場特性等において強い異方性を持つ。そのため、線材応用や超伝導デバイス等のエレクトロニクス応用への実用化には超伝導体の結晶方位をそろえることが必要不可欠であり、配向制御が容易に可能な薄膜化プロセスを用いた研究が行われている。一般に、無機固体の合成法は、固体形成直前の相状態によって気相法、液相法、固相法に分類される。固相法と呼ばれる手法は最も簡便で、高温超電導体の発見当初から用いられている手法であるが、形成される膜が多結晶体で、各結晶粒の配向制御が困難であることから、ここでは気相法と液相法に分別される成膜手法のうち、代表的なものとその特徴を述べる。

#### 1.5.1 気相法<sup>[29-31]</sup>

気相法は蒸気の凝縮や気体の反応によって固体を析出させる方法で、物理的気相蒸着 (Physical Vapor Deposition ; PVD)法と化学的気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition ; CVD)法の二種類に大別される。さらに、PVD 法は熱蒸発とスパッタに分類することができる。熱蒸着は、励起源によって熱エネルギーを与えられたガス状粒子種を基材に積

層させてエピタキシャル成長させるもので、励起種によって、パルスレーザ蒸着(Pulsed Laser Deposition ; PLD)、電子ビーム(Electron Beam ; EB)蒸着、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy ; MBE)と呼ばれる。同じ PVD 法でも、スパッタは熱エネルギーによるものではなく、イオン照射によって原子を物理的にはじき出して気化させている点で異なり、高温で分解してしまうような物質でも気化させることができるという特徴がある。PVD 法では、その気体状態を保持するために、(高)真空下での成膜が必要である。その真空度は励起手法により異なり、一般に真空度が高い程エピタキシャル成長が容易である。しかし、堆積される膜が金属として堆積されるのか、酸化物として堆積されるのかに影響が及ぶため、真空度は重要な成膜因子となる。これらの PVD プロセスによる成膜では、高い活性状態下で結晶を成長させることから、非平衡状態におけるエピタキシャル成長とみなすことができる。また、その(エピタキシャル)成長の制御が容易である反面、成膜速度が遅く厚膜を得ることが難しい。また、RE123 のような多成分系化合物の蒸着では長手方向の組成の制御が難しく、コストも割高となることから、線材作製のためのプロセスとしては課題が多い。この理由から、これらのプロセスは主にデバイス応用に向けた成膜に多く用いられている。

一方、CVD 法は、薄膜材料のハロゲン化物、硫化物、水素化合物などを高温中で熱分解、酸化、還元、重合あるいは気相化学反応などをさせたのち、金属分子を基板上に堆積させて膜を形成させる方法である。また、作製する雰囲気から大気圧 CVD 法と減圧 CVD 法との大別され、酸化物超伝導体薄膜においては減圧 CVD 法が用いられている。また加熱方式からは、基板を加熱する cold wall 型と成膜部全体を加熱する hot wall 型に分類される。その他に、励起源としてプラズマを用いたプラズマ CVD 法や、成長材料または基板にレーザ光をあて、材料を分解させたり基板を加熱したりする光 CVD 法等があるが、酸化物超伝導体材料の成膜では、主に出発原料に有機金属を用いた金属化学気相蒸着(Metal Organic Chemical Vapor Deposition ; MOCVD)法が用いられている。この手法は、比較的平衡状態に近い条件での成膜法であり、比較的成膜速度が速いことが特徴に挙げられるが、原料の揮発性制御が困難という欠点がある。近年では、液体状態での原料を用いることで被表面積の変化を防ぎ、組成制御性を向上させた報告がなされている<sup>[32]</sup>。

### 1.5.2 液相法<sup>[29,33-35]</sup>

液相法は、液相として(水)溶液、熱水、熔融塩、融液から固体を析出させる方法で、融液法、水熱法、水溶液法に大別される。これらの液相法は、主に高純度粉末の合成や単結晶育成に用いられることが多く、実際融液法による単結晶引き上げは精力的に行われている。一方、成膜プロセスとしては、水溶液法と融液法に分類される液相エピタキシャル(Liquid Phase Epitaxy ; LPE)法が挙げられる。LPE 法は半導体分野で開発され

た手法で、原料を溶媒中で過飽和の状態になるまで高温で溶解させ、溶液を冷却させて基板上に結晶を析出・エピタキシャル成長させるものである。この方法は、熱平衡に近い状態で完全性の高い結晶が得られること、成膜速度が速いことが特徴に挙げられる。しかしながらプロセス上の難点としては、他の手法に比べて厳密な平衡状態図が必要なこと、成膜温度が高いため基材と反応しやすいこと、多成分系であることから出発溶液組成に対する依存性が高いことが挙げられる。

水溶液法に分類される手法は、溶剤として水を使わないものが増えてきており、溶液法の名称の方が一般的である。成膜を行う場合、その手法は化学溶液堆積 (Chemical Solution Deposition ; CSD) 法と呼ばれる。酸化物薄膜の作製において CSD 法で用いられる原料は無機塩、金属有機化合物が主となっており、溶剤に対して融解すれば基本的には成膜が可能であり、適用範囲が広い。ここで、厳密には金属と炭素が直接結合している化合物を有機金属、酸素などを介して有機鎖と結合しているものを金属有機化合物と区別するが、総称して有機金属と呼ぶことが多い。金属有機化合物を出発原料に用いた場合には、金属有機化合物堆積 (Metal Organic Deposition ; MOD) 法、その中でも積極的に重縮合反応を利用して制御する方法は Sol-Gel 法と呼ばれ、その他にも出発原料種名により命名されている手法が数多く存在する。

### 1.6 前駆体膜を用いたプロセスと配向制御

化学溶液法による一般的な成膜プロセスを図 1.19 に示す。まず、目的とする膜の組成比になるよう出発原料を混合し、均一な溶液を作製する。得られた溶液を用いて、基材に何らかの手法で塗布してコーティング膜を得る。溶剤の揮発性が低い場合には別途

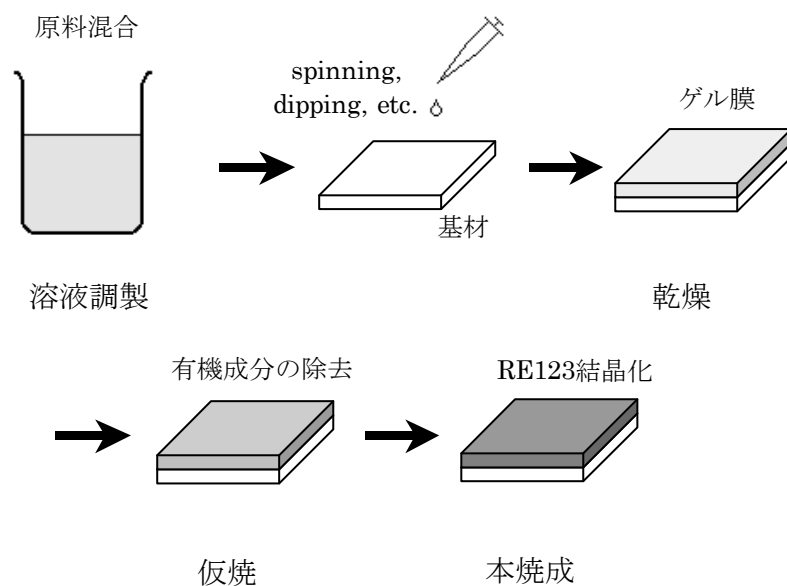


図1.19 化学溶液法による成膜プロセス

乾燥させることもある。有機成分を含有するコーティング膜を比較的低温(<600°C)で熱処理し、有機成分を熱分解・燃焼させて除去して仮焼膜を得る。この状態の膜は非晶質であり、目的とする結晶成長する前の膜を前駆体膜という。この前駆体膜をより高い温度で熱処理し、結晶化・緻密化を進行させて目的相の膜を得る。以上がこのプロセスの概略である。本研究では、超伝導薄膜の作製方法の1つとして、金属有機塩を原料に用いたMOD法を用いている。具体的な処理方法については第2章で述べる。

化学溶液法の最大の特徴は、純化学的な手法であり、化学溶液から薄膜が調整できることで、以下に示すメリットを有する。まず、均一なコーティング溶液を用いることから、(1)多成分系でも膜全面で組成が均質である、(2)組成制御が容易である、(3)微量成分の均一添加が可能である、(4)形状付与性が高く母材形状を問わない、といった特長が挙げられる。気相法や融液法といった他の手法が成膜と結晶化が同時に行われる(*in-situ*)のに対し、この方法では各過程が独立している(*ex-situ*)ことから、(5)パラメータを独立に制御することが可能で再現性が高い、というプロセス上の利点がある。また、各過程が単純であり、大気圧下での成膜・熱処理が可能であることから、(6)大型で高価な真空装置を必要としない、という経済性も兼ね備えている。

短所としては、気相法や融液法と比較して、エピタキシャル膜を得ることが難しい事が挙げられる。気相法では気相エピタキシャル(Vapor Phase Epitaxy ; VPE)成長、融液法では液相エピタキシャル(Liquid Phase Epitaxy ; LPE)成長で膜が成長し、そのエピタキシャルな成長面が自由度の高い気体や液体との相界面に存在する。それに対し、化学溶液法では図 1.20 に示すように非晶質前駆体からの固相エピタキシャル成長と考

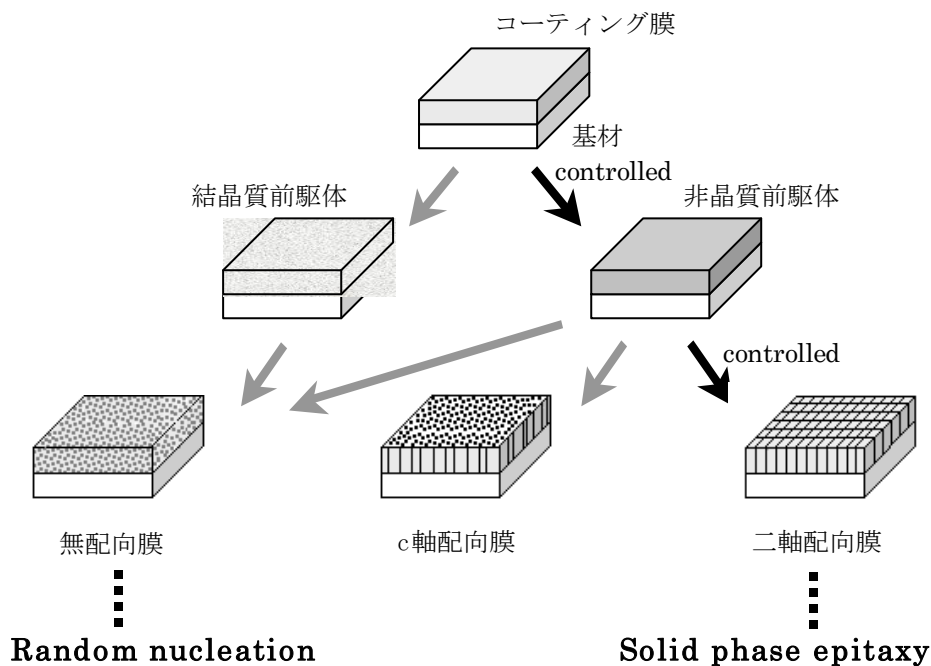
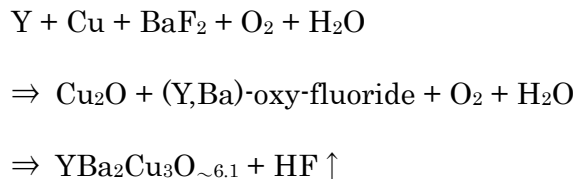


図1.20 非晶質前駆体からの固相エピタキシャル成長の模式図

えられるため、成長面は常に固相中に存在し、原子の固相内拡散が律速となり、マトリックス(非晶質)中での均一核形成による無配向成長との競合反応になるためである。

MOD 法の中でも、原料に trifluoroacetates(フッ化酢酸塩： $(CF_3COO)_n-M$ )を用いた場合、原料の名前を取って TFA-MOD 法と呼ばれる。また、前駆体膜を用いる方法として、電子ビーム蒸着法により Y、 $BaF_2$  や Cu 等の原料を基材上に堆積させて非晶質前駆体膜を形成し、熱処理により結晶化させる手法がある。これらのように、原料に  $BaF_2$  を含む手法は  $BaF_2$  プロセスと呼ばれている。<sup>[36,37]</sup> 通常、Y123 の結晶化を例にとった場合、 $BaF_2$  プロセスは次の化学反応式に従って反応が進むと予想されている<sup>[38]</sup>。



これまで、 $BaF_2$  プロセスにより作製された RE123 膜が高い結晶性と、77K において  $1MA/cm^2$  を超える  $J_c$  が得られることが報告されている<sup>[39-42]</sup>。しかし、一般的に、このプロセスでは、膜中の F 除去及び RE123 の結晶成長のために水蒸気の導入が必要である。そのため、膜全面で均一な高い  $J_c$  を得るためには、熱処理時の水蒸気分圧及び水蒸気の流量分布の制御が重要である。本研究では、後述のように水蒸気を導入しない  $BaF_2$  プロセスによる超伝導薄膜の作製を検討している。また、TFA-MOD 法では、原料に含まれる有機成分を除去のために長時間の仮焼が必要であることが報告されており<sup>[43,44]</sup>、量産上のデメリットになる。

## 1.7 本研究の背景、目的及び構成

### 1.7.1 本研究の背景及び目的

現在、電力ケーブル分野において Bi 系超伝導ケーブルの実用化試験が行われているように、酸化物高温超伝導体の応用に向けた研究が急速に進んでいる。今後の幅広い超伝導応用を考えた場合、送電ケーブルに用いる場合でも数百 A という大電流を流すために自己磁場が発生し、マグネット、電力貯蔵装置、MRI 等高磁場下での使用において、磁場に強い材料が必要となる。1.4 節で述べたように、Y123 超伝導体は磁場中において Bi 系に比べて高い  $J_c$  を維持することができるため、次世代超伝導線材材料として盛んに研究が行われてきた。しかしながら、近年では、RE123 は Y123 よりも  $T_c$  が高いだけでなく、作製プロセスウィンドウが広い、磁場中でより高い  $J_c$  を持つということが認識されている<sup>[45,46]</sup>。

本研究では、前駆体膜の作製と結晶化の熱処理が独立していることから、条件の再現性が高く、大掛かりな装置を必要としないという利点を持つバッチプロセスを検討する

ために、MOD 法及び電子ビーム蒸着法を用いた  $\text{BaF}_2$  プロセスにより作製した前駆体膜の熱処理を行い、RE123 薄膜の作製を試みた。これまで金属ナフテン酸塩を用いて MOD 法により作製された RE123 薄膜の配向挙動についての報告例は多いが<sup>[47-49]</sup>、その超伝導特性については Y123<sup>[50]</sup>( $T_c=88\text{K}$  :  $\text{SrTiO}_3$  基板上)及び Yb123<sup>[47]</sup>( $T_c=89\text{K}$ 、 $J_c=10^5\text{A/cm}^2$  :  $\text{SrTiO}_3$  基板上)を除いてあまり知られていない。そこで、金属ナフテン酸塩を用いて MOD 法により RE123 (RE = Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La)薄膜を作製し、作製条件による結晶配向挙動及び超伝導特性について検討を行い、実用化材料として適した RE123 材料を見出すことを目的とした。

また、最近では、 $\text{BaF}_2$  プロセスの一つであるが、電子ビーム蒸着法により Y,  $\text{BaF}_2$ , Cu を室温で共蒸着にした前駆体膜を用いて、in-situ(その場 : 同一チャンバー内でのプロセス)で水蒸気を導入しない短時間の焼成でも、 $1\text{MA/cm}^2$ 以上の  $J_c$ を有する Y123 薄膜を作製できることが A. Ichinose らにより報告された<sup>[51]</sup>。水蒸気の導入が省略できれば、プロセスが簡略化、水蒸気フローのコントロールが不要となるため、膜全面で均一な  $J_c$ が得られやすいといった利点が期待できる。また、ex-situ( $\leftrightarrow$ in-situ : 蒸着チャンバー外での熱処理プロセス)で作製が可能であればバッチプロセスに対応することができる。そのため本研究では、上記の MOD 法に加えて、電子ビーム蒸着法により室温で共蒸着させた Y- $\text{BaF}_2$ -Cu 及び Gd- $\text{BaF}_2$ -Cu 前駆体膜を用いて、水蒸気を導入しない ex-situ プロセスで熱処理を行うことにより、Y123 及び Gd123 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。

## 1.7.2 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では、酸化物超伝導体発見の経緯及びその諸物性と酸化物超伝導薄膜の作製プロセスについて総括し、本研究の背景、目的及び構成について述べた。

第 2 章では、MOD 法及び  $\text{BaF}_2$  プロセスによる超伝導薄膜の作製方法を述べ、さらに作製した RE123 薄膜の評価方法について述べる。

第 3 章では、MOD 法により作製した RE123 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動について述べる。

第 4 章では、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ において RE が単元素ではなく、Yb と Nd の 2 元系にした混晶系超伝導薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動について述べる。

第 5 章では、 $\text{BaF}_2$  プロセスにより作製した Y123 及び Gd123 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動について述べる。

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



## 参考文献

- [1] H. Kamerlingh-Onnes, *Comm. Phys. Lab. Leiden* **120C** (1911) 1226.
- [2] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, (1933) 787.
- [3] W. Meissner, H. Franz, *Z. Physik* **65** (1930) 30.
- [4] D. C. Johnston, *J. Low. Temp. Phys.* **25** (1976) 145.
- [5] A. W. Sleight, *Solid State Commn.* **7** (1969) 299.
- [6] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 480.
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Shrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [8] J. G. Bednorz, K. A. Mueller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- [9] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Haung, Y. Q. Wang, J. Bechtold, D. Cambel, M. K. Wu, J. Ashburn, C. H. Haung, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405.
- [10] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [11] Z. Z. Sheng, A. M. Harman, *Nature* **332** (1988) 138.
- [12] A. Schilling, M. Cantoni, D. J. Guo, H. R. Ott, *Nature* **350** (1993) 56.
- [13] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
- [14] B. S. Deaver, W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 43.
- [15] R. Doll, M. Nabauer, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 51.
- [16] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1** (1962) 251.
- [17] C. Meingast, D. Larbalestier, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 5971.
- [18] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1989) 1863.
- [19] H. Shaked, B. W. Veal, J. F. Jr. R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4173.
- [20] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1228.
- [21] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, E. M. Vogel, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226.
- [22] F. Tao, C. G. Che, X. J. Zhou, Z. Zhao, S. F. Zhu, C. Dong, S. L. Jia, H. Chen, *Materials Letters* **40** (1999) 222.
- [23] Z. Zou, K. Oka, T. Ito, Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L18.
- [24] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, S. I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- [25] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki, H. Asano, *Jpn. J.*

- Appl. Phys.* **27** (1988) L57.
- [26] 北澤宏一, *応用物理* **70** (2001) 3.
- [27] 甲斐正彦、和泉輝朗、塩原融, *応用物理* **71** (2002) 29.
- [28] K. E.Gray, M. B. Field and D. J.Miller, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 9543.
- [29] 中西典彦, 板東尚周, *無機ファイン材料の化学* 三共出版 (1988).
- [30] 麻蒔立男, *薄膜作成の基礎* 日刊工業新聞社 (1996).
- [31] 和佐清孝, 早川茂, *薄膜化技術* 共立出版 (1992).
- [32] Y. Ito, Y. Yoshida, Y. Mizushima, I. Hirabayashi, H. Nagai, Y. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **35** [7A] (1996) L825.
- [33] 吉田貞史, *応用物理工学選書3 薄膜* 培風館 (1990).
- [34] 作花済夫, *ゾルーゲル法の化学* アグネ承風社 (1988).
- [35] 作花済夫, *ゾルーゲル法の応用* アグネ承風社 (1997).
- [36] P. M. Mankiewich, J. H. Schofield, W. J. Skocpol, R. E. Horward, A. H. Dayem, E. Good, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1753.
- [37] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Geiss, J. I. Landman, B. E. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2077.
- [38] L. Wu, V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann, Y. Zhu, M. Suenaga, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 2869.
- [39] S. W. Lu, F. A. List, D. F. Lee, X. Cui, M. Paranthaman, B. W. Kang, D. M. Kroeger, A. Goyal, P. M. Martin, R. E. Ericson, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 218.
- [40] T. Iguchi, T. Araki, Y. Yamada, H. Ikuta, I. Hirabayashi, Y. Shiohara, U. Mizutani, *Physica C* **392-396** (2003) 900.
- [41] J. Yoo, K. J. Leonard, H. S. Hsu, L. Heatherly, F. A. List, D. F. Lee, A. A. Gapud, P. M. Martin, S. Cook, M. Paranthaman, A. Goyal, D. M. Kroeger, *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 1209.
- [42] K. Tsukada, M. Furuse, M. Sohma, T. Manabe, I. Yamaguchi, W. Kondo, S. Fuchino, T. Kumagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 4914.
- [43] R. Teranishi, H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, M. Yoshimura, *Physica C* **378-381** (2002) 1033.
- [44] M. Yoshizumi, D. Wesolowski, M. J. Cima, *Physica C* **423** (2005) 75.
- [45] Y. Ichino, K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, Y. Takai, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **13** (2003) 2735.
- [46] T. Iguchi, T. Araki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, H. Ikuta, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1415.

- [47] K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, *Physica C* **304** (1998) 12.
- [48] X. L. Ma, T. Hirayama, K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, Y. Ikuhara, *Physica C* **306** (1998) 245.
- [49] K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 452.
- [50] T. Manabe, W. Kondo, S. Mizuta, T. Kumagai, *Physica C* 201 (1992) 103.
- [51] A. Ichinose, T. Kiss, A. Kikuchi, K. Tachikawa, S. Akita, K. Inoue, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 398.

## 第二章 実験方法

### 2.1 REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製方法

本研究では、金属有機塩蒸着(MOD ; Metal-Organic Deposition)法及び電子ビーム蒸着法を用いて前駆体膜を作製し、前駆体膜を熱処理することにより RE123 薄膜を成長させている。本章ではそれぞれの手法による前駆体膜の作製方法、熱処理プロセス、超伝導薄膜を堆積させる基板、さらに得られた RE123 薄膜の評価方法について述べる。

#### 2.1.1 MOD 法による成膜

##### A. 薄膜作製用塗布液

超伝導体の発見以降、化学溶液法による各種塗布溶液が調製されてきた。溶質種としては、無機塩、金属有機酸塩、金属アルコキシド、キレート化合物等が挙げられるが、本研究では、超伝導体が水分によりその特性を劣化させることから非水溶媒系とし、また重縮合反応等を介さない金属有機塩を用いることとした。さらに、金属有機酸塩の中でも、化学的な調製器具を必要とせず、入手も容易なナフテン酸塩を用いることとした。ナフテン酸は、C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>分子が環状に配列した飽和炭化水素の総称であり、塗布膜を形成する際、適度な粘度・熱分解挙動を示すことから、塗布用溶液として多く使用されている。

RE123 膜の出発原料としては、市販(日本化学産業(株)製)の RE(Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La)、Ba 及び Cu のナフテン酸塩トルエン溶液を使用した。最初に、各溶液をマイクロピペットにより一定量採り、これらの重量を測定して溶液の比重を計算した。既知の金属含有量(4~5%)と比重から RE : Ba : Cu のモル比が 1 : 2 : 3 となるように各原料を秤量し、得られた溶液は十分混合し、沈殿物等が無いことを確認して塗布液とした。但し、Yb の原料溶液に関しては、粘度が高く基材に対するぬれ性が悪いため、トルエンで 2 倍程度に希釈して使用した。

##### B. 塗布方法

基板に塗布する方法として、スピナーコーティング法、ディップコーティング法等があるが、本研究においては膜厚の制御が容易であり、塗布溶液が少量で済むスピナーテ

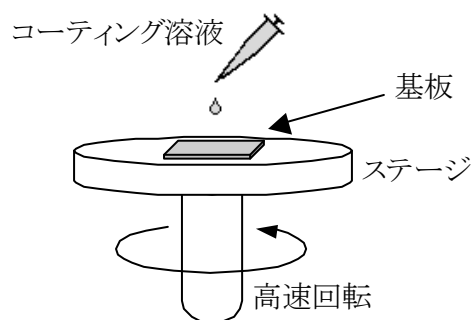


図2.1 スピンコーティングの概略図

ィング法を採用した。スピンコーティング法とは、塗布液を基板上に滴下し、スピナーを用いて名前のとおり基板をスピン(回転)させ、遠心力を利用して液を基板全体に広げて均一なゲル膜を得る方法である。図 2.1 にスピナーの概略図を示す。装置の基本構成は、基板を真空吸着により保持するステージ、これを回転させるモータ、薬液の飛散を防止するスピナカップから成る。スピンコーティング法は比較的安価な装置で成膜が可能であり、生産性に優れていることから多くの研究機関で採用されている。

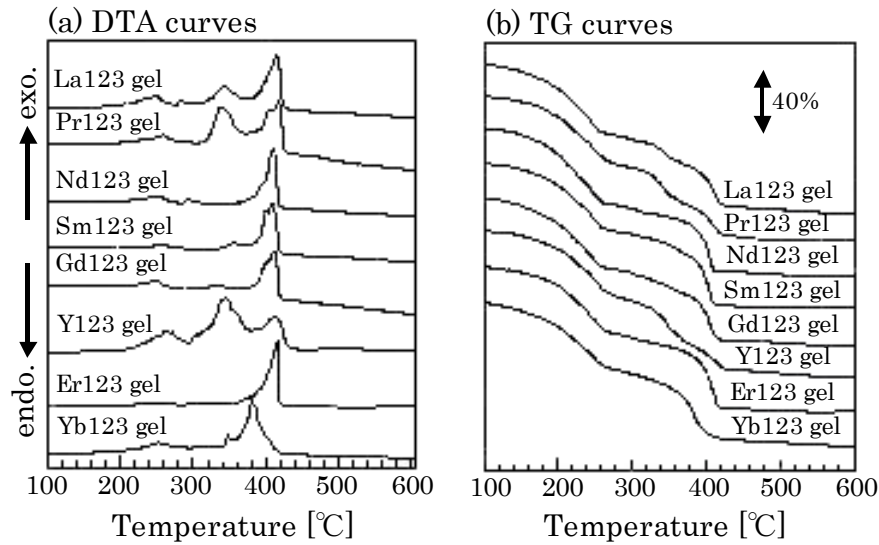
スピナーの回転数、回転時間を変化させることにより、膜の均一性、膜厚の制御が可能である。膜厚は、回転数の上昇とともに薄くなる。膜厚について注意する点に限界膜厚がある。限界膜厚とは、成膜後の熱処理で亀裂(クラック)を発生しない上限の膜厚のことで、塗布の種類や塗布条件により異なるが、化学溶液法では  $0.5\mu\text{m}$  から  $1\mu\text{m}$  程度と言われている。本研究における塗布条件は、回転数:  $3500\text{rpm}$ 、保持時間:  $30\text{sec}$  とした。複数回塗布を繰り返し、熱処理後に得られた膜の断面を SEM により観察したところ、3回の塗布により  $0.3\mu\text{m}$  程度の膜厚が得られた。

### C. 熱処理プロセス

化学溶液法における熱処理には有機成分除去工程(仮焼)と結晶化・配向化工程(本焼成)がある。

仮焼を行うことで、ゲル膜中に含まれる RE123 薄膜の作製に不必要な有機成分(C や希釈のために用いたトルエン等)を、 $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$ (水蒸気)の形で排出し、RE-Ba-Cu-O アモルファスを構成する前駆体膜を作製する。ナフテン酸塩の熱分解挙動は Yamagiwa らにより報告されており<sup>[1,2]</sup>、図 2.2 に示差熱分析及び熱重量変化の結果を示す。この結果から、仮焼温度は全ての系で有機成分の熱分解が終了する  $425^\circ\text{C}$  とし、保持時間は 1 時間とした。熱分解温度・速度の違いによる偏析・結晶化を防ぎ、非晶質の前駆体膜を得るために、あらかじめ  $425^\circ\text{C}$  に加熱したマッフル炉内に試料を直接導入し、急加熱・急冷の熱処理を行った。

仮焼膜が非晶質の場合、処理温度の上昇に伴って結晶化・粒成長が進行する。通常、

図2.2 金属ナフテン酸塩の熱分解挙動<sup>[2]</sup>

化学溶液法で作製された前駆体膜の熱処理は常圧下で行われる。当初は、反応雰囲気として酸素雰囲気が選択されていたが、その場合、900°C以上の高温処理が必要となるため基材との反応抑制の点で低酸素下での焼成が望まれていた。1990年に Kumagai らによって、不活性ガスを用いた常圧低酸素下での焼成が行われ、処理温度の低温化が確認された<sup>[3]</sup>。この場合、膜中の酸素量を制御するために、酸素気流中での熱処理(アニール)が必要となる。本研究では、工業的に用いられている純度 99.99%の N<sub>2</sub> ガスを使用し、仮焼膜の熱処理を行った。図 2.3 に本研究で用いた雰囲気制御焼成用横型管状炉の模式図、図 2.4 に熱処理プロファイルを示す。本管状炉は、ロータリーポンプ(到達圧 ~6.7×10<sup>-2</sup>Pa)により石英管内の空気を排出した後、種々のガスが導入できる構成となっている。N<sub>2</sub> ガス 1 気圧で置換した管状炉内で仮焼膜を加熱し、一定温度(T<sub>F</sub>)で保持した後、アニールのために同温度で純酸素ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

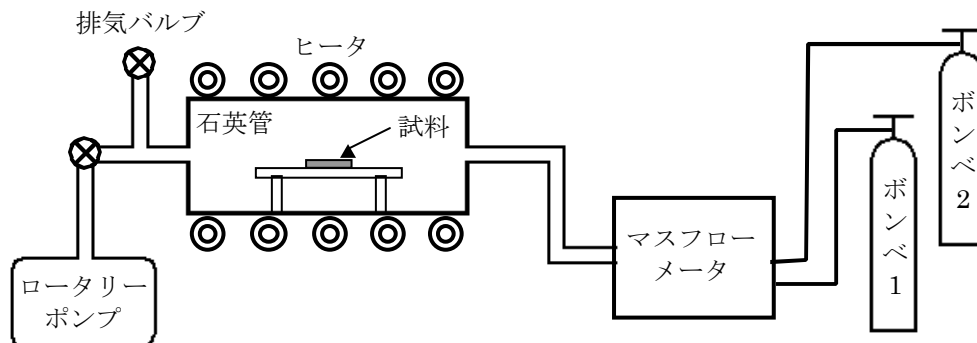


図2.3 雰囲気制御焼成用横型管状炉の概略図

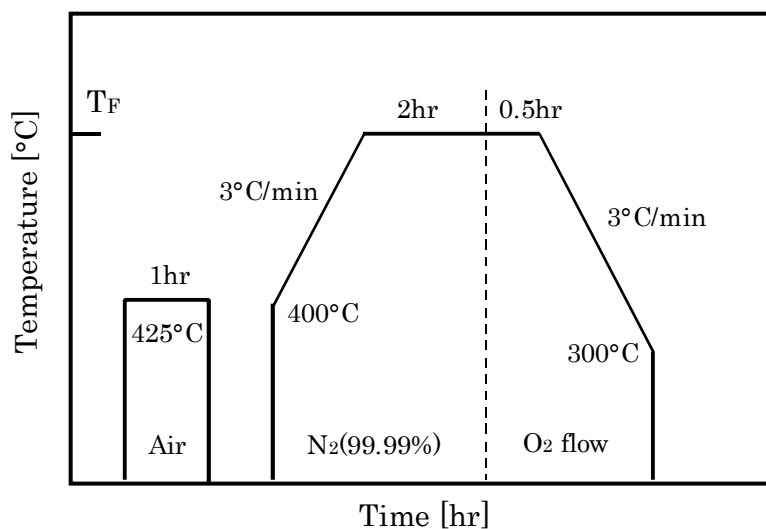


図2.4 MOD法により作製した前駆体膜の熱処理プロファイル

### 2.1.2 BaF<sub>2</sub> プロセスによる成膜

#### A. 電子ビーム蒸着法の特徴

電子ビーム蒸着法は分子線エピタキシー法や反応性蒸着法と並んで、酸化雰囲気下での熱蒸着法に大別され、分子ビーム法という手法に一括りされる。分子ビーム法という用語は半導体分野で用いられてきたもので、本質的には超高真空(10<sup>-8</sup>Pa 前後)における蒸着法である<sup>[4]</sup>。

銅酸化物超伝導体を熱蒸着法で作製する場合にまず問題になるのは、単一の蒸発源から目的の物質を加熱、蒸発して膜を作れないことである。銅酸化物超伝導体は真空中で加熱すると分解が起り、蒸発圧の高いものから順に蒸発するので、組成の制御ができない。このため、各構成元素にそれぞれ個別の蒸発源を用意する必要がある。

#### B. 電子ビーム蒸着法による前駆体膜の作製

本研究では、すべての金属蒸気を同時に基板上に堆積させる同時蒸着法を用いている。図 2.5 に蒸着装置の概略図を示す<sup>[5]</sup>。Y, Gd, BaF<sub>2</sub>, Cu の蒸発速度を個別に制御して、基板位置で 1 : 2 : 3 の組成比になるようにする。蒸着速度のモニターには水晶振動式膜厚計を用い、図 2.5 に示したように、蒸発速度の制御用としてそれぞれの蒸発源の上に配置したものと、蒸着速度をモニターする基板位置に配置したものの 2 通りが必要である。1 : 2 : 3 の組成の制御は、基板位置のセンサーで見た蒸着速度で決定される。このために酸化物を作るのと同じ雰囲気中で、予め基板位置で見た蒸着速度と蒸発源側で

見た速度の比を調べておく。これによって、それぞれの金属の蒸着速度が基板位置で所定の値になるように蒸発源側の膜厚計での速度を選定し、フィードバックをかけて蒸発源の速度を制御する。

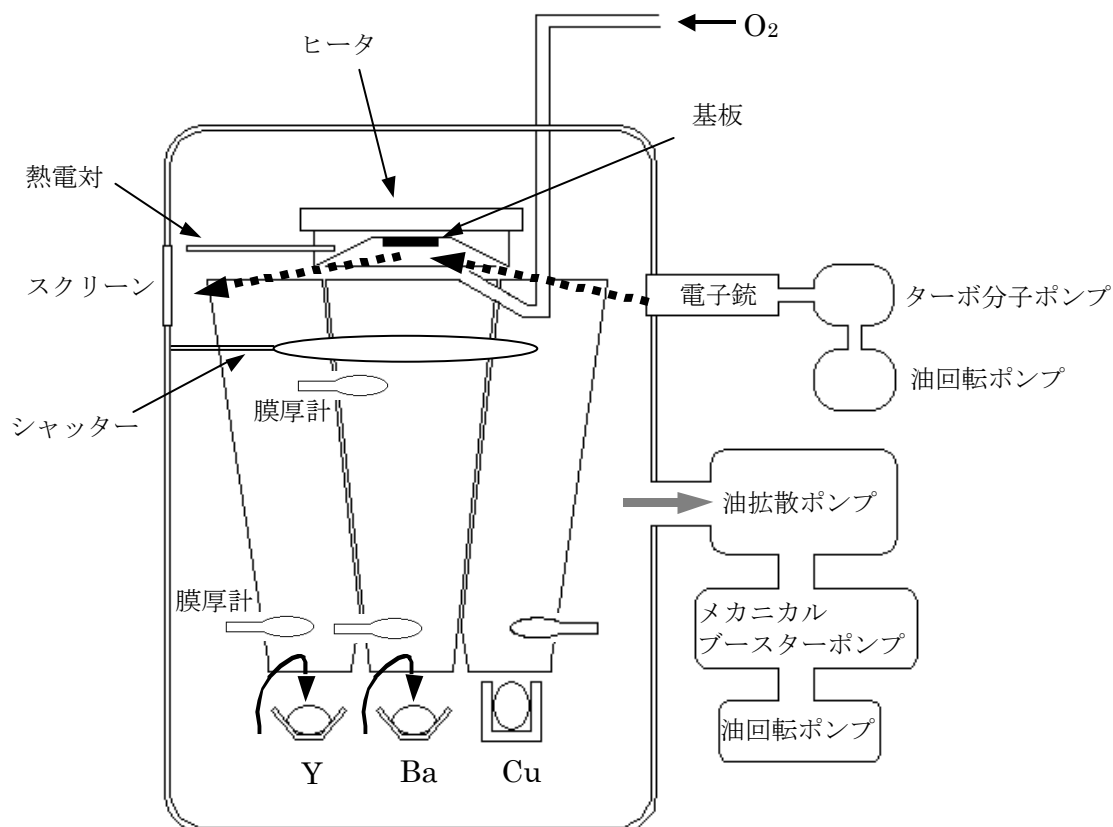


図2.5 蒸着装置の概略図

### C. 熱処理プロセス

得られた前駆体膜は、MOD法により作製した前駆体膜の熱処理でも使用した横型管状炉を用いて、昇温速度・熱処理温度・熱処理時間・雰囲気(酸素分圧)をそれぞれ変化させて焼成した。雰囲気である酸素分圧の制御はマスフローコントローラを用い、 $O_2$ が0.1%含まれるように調製された $N_2$ ガス及び $O_2$ が2ppm以下の高純度 $N_2$ ガスの2種類を混合し、全圧1気圧となる $N_2+O_2$ ガス中の酸素分圧を $10^{-3}\sim 10^{-6}$ 気圧の間で変化させた。



## 2.2 成膜基板

薄膜をエピタキシャル成長させる上で、基板の選択は薄膜の結晶性・配向性、また様々な物性に影響を与える。一般的に、成膜用基板に必要なとされる条件は、

- ① 膜と基板材料が反応しにくいこと
- ② 膜と基板材料との結晶構造が類似していて、格子整合性が良いこと
- ③ 膜と基板材料との熱膨張係数が近いこと
- ④ 成膜温度以下において基板材料に構造相転移が無いこと

等が挙げられる。①の条件は、酸化物高温超伝導体の多くが 600°C 以上で成膜を行うことから、基板材料と膜を構成する原子が相互拡散しやすいために重要である。また、②は RE123 薄膜が基板上でエピタキシャル成長する必要がある点から、これも重要な条件であると言える。③の条件は、膜と基板材料との間に熱膨張係数の差がある場合、超伝導体膜に圧縮あるいは引っ張り応力が働き、クラックや超伝導特性の劣化の原因になることから必要である。④もクラックの発生を防ぐ点から必要となる。

表 2.1 各種単結晶基板の物性値

材料	化学的 相互作用	熱膨張係数 [ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]	結晶系	格子定数 (Å)		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	×	7.5	六方(コランダム)	4.76		12.99
YSZ*	$\Delta$	10.3	立方( $\text{CaF}_2$ )	3.63		
MgO	○	13.8	立方( $\text{NaCl}$ )	4.21		
$\text{SrTiO}_3$	○	11.1	立方(ペロブスカイト)	3.91		
$\text{LaAlO}_3$	○	12.6	擬立方	3.79		
$\text{NdGaO}_3$	○	10	斜方( $\text{GdFeO}_3$ )	3.84	3.89	3.86
Y123		12(a,b),17(c)	3層ペロブスカイト	3.82	3.89	11.68

\*YSZ: Yttria Stabilized Zirconia

表 2.1 に各種単結晶基板の特性を示す<sup>[5]</sup>。本研究では、手に入りやすい MgO と  $\text{SrTiO}_3$  の 2 種類の基板を使用した。MgO は他の基板に比べると比較的安価であり、RE123 薄膜よりも熱膨張係数が大きいことから、成膜実験でよく用いられている。すなわち、RE123 よりも熱膨張係数が大きい場合、高温で膜が成長した後、室温まで降温した際、膜には圧縮応力がかかることになり、比較的クラックが入りにくい。しかしながら、MgO は、RE123 との格子整合性が悪い(格子ミスマッチ~9%)、潮解性を持つといった欠点がある。一方、 $\text{SrTiO}_3$  は RE123 と類似の結晶系であり、格子整合性が良いことから、良好な結晶性及び超伝導特性を望めるが、熱膨張係数が RE123 薄膜よりも小さいことから、成膜後の冷却時において膜に引っ張り応力がかかり、クラックが発生しやすいため、厚膜化に不向きという欠点がある。

## 2.3 評価方法

得られた RE123 薄膜は以下の特性評価を行った。

- ① 結晶相の同定、格子定数の算出及び結晶配向性：X 線回折(XRD ; X-Ray Diffraction) 法
  - ② 膜表面観察：走査型電子顕微鏡(SEM ; Scanning Electron Microscopy)
  - ③ 組成分析：エネルギー分散型 X 線分光(EDS ; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
  - ④ 膜断面の微細組織観察：透過型電子顕微鏡(TEM ; Transmission Electron Microscopy)
  - ⑤ 超伝導特性  $T_c$  : 直流四端子法、 $J_c$  : SQUID による直流磁化測定
- 以下にこれらの評価方法の詳細について述べる。

## 2.3.1 結晶相及び配向性の評価

RE123 膜は X 線回折(XRD ; X-Ray Diffraction)法を用いて、得られた回折線から結晶相の同定及び格子定数の算出を行った。X 線回折装置として、RINT-Ultima II (リガク社製)を使用した。図 2.7 に XRD 測定の概略図を示す。X 線発生装置から発生した X 線は角度  $\theta$  で試料面に入射し、回折された X 線が計数管によって検出される。試料の面格子間隔  $d$  は測定値  $2\theta$  から Bragg の回折条件( $n\lambda=2d\sin\theta$ )を使って求めることができる。

また、膜の面内配向性の測定には、基板の傾き  $\alpha$  [degree]と、基板の回転角  $\beta$  [degree]を変化させて測定を行った。基板に対して RE123 の斜方晶構造における  $c$  軸が垂直に成長した場合( $c$  軸配向)については、 $\alpha$  の値として MgO 基板を用いた場合には RE123(103)面について  $\alpha=45^\circ$ 、SrTiO<sub>3</sub> 基板を用いた場合は RE123(102)面について  $\alpha=37^\circ$  を用いた。これらの回折面は、基板の回折ピークと重ならないように選択した。図 2.8 に RE123 薄膜の配向挙動の模式図と測定面を示す。

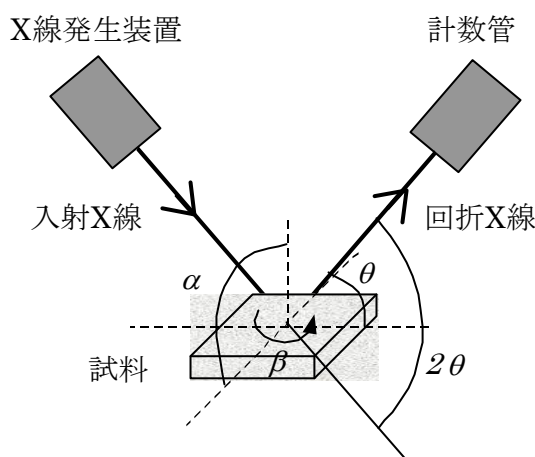


図2.7 XRD測定概略図

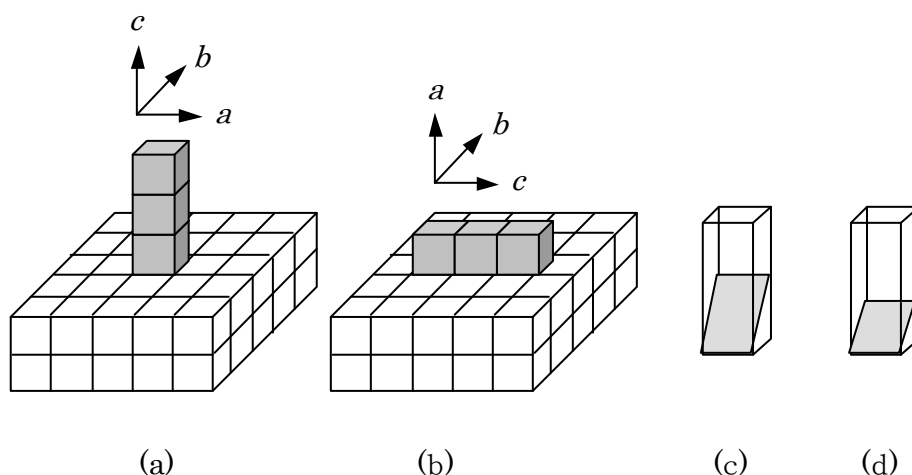


図2.8 RE123薄膜の配向挙動の模式図と面内配向の測定面  
 (a)  $c$ 軸配向, (b)  $a$ 軸配向, (c) RE123 (102), (d) RE123 (103)

### 2.3.2 膜表面観察

RE123 薄膜の表面における結晶粒の大きさや形状は、走査型電子顕微鏡(SEM ; Scanning Electron Microscopy)(JEOL 製、JSM-6360A)により観察した。SEM は、試料に電子線を照射し、試料から出てくる信号(二次電子、反射電子、X線等)を検出することにより像を得る。図 2.9 に SEM により得られる信号の例を示す。本研究では、絶縁体基板上に成膜を行っていることから、試料表面の帯電を避けるために 30Pa 程度の低真空雰囲気中で観察した。

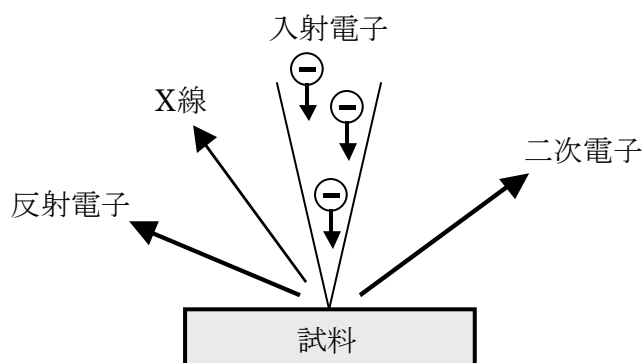


図2.9 SEMにより得られる信号の例

## 2.3.3 組成分析

得られた膜母相や膜表面析出物の組成は、前述の SEM に付属するエネルギー分散型 X 線分光(EDS ; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (JEOL 製, EX-23000BU)を用いて測定した。EDS は、試料から発生した特性 X 線を Si 半導体検出器で検出し、そのエネルギーに比例した数の電子-正孔対を半導体中に作り、電気信号を発生させ、増幅、アナログ・デジタル変換後、マルチチャンネルアナライザを用いて識別することにより、X 線スペクトルを得て、そのピークエネルギーから元素の同定を、そのピーク量から定量する方法である。

## 2.3.4 膜断面観察

RE123 薄膜のナノスケールでの微細組織を、透過型電子顕微鏡(TEM ; Transmission Electron Microscopy)により評価した。TEM は、数 nm 程度まで薄く加工した試料に電子線を照射し、試料中の原子により散乱・回折された電子から電子線回折パターンまたは透過電子顕微鏡像(TEM 像)を得ることにより、物質の内部構造を観察できる。電子線回折パターンには、結晶構造や結晶方位等の情報が含まれている。これら種々の情報を組み合わせることにより、試料の組織形態や原子レベルの構造といった事柄を知ることが出来る。図 2.10 に TEM 装置の概略図を示す。

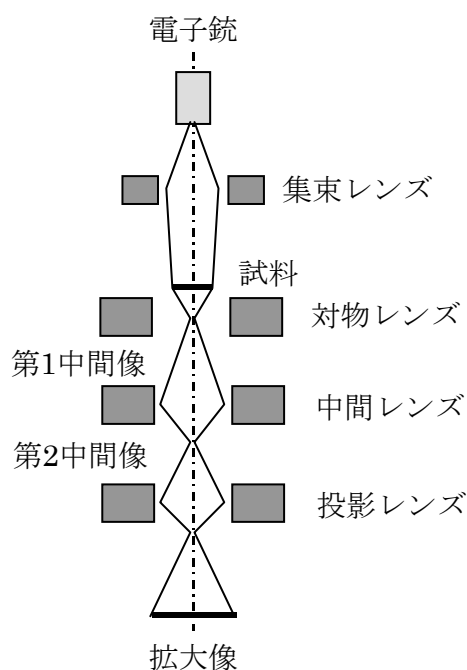


図2.10 TEM装置の光学系の概略図

## 2.3.5 超伝導特性の評価

## A 直流四端子法

RE123 薄膜の  $T_c$  は、直流四端子を用いた電気抵抗の温度依存性から調べた。図 2.11 に四端子法の概略図を示す。四端子法は、電流端子とは別に電圧測定用の端子を設け、接触抵抗に基づく誤差を避け純粋に試料の抵抗を測定することが出来る方法である。電極として、極細銅線を銀ペースト（タムラ製作所製，アルゼライト VL - 10）で薄膜試料に固定した。電極をつけた試料は、ヘリウムガス循環型クライオコールド装置(イワタニ製，

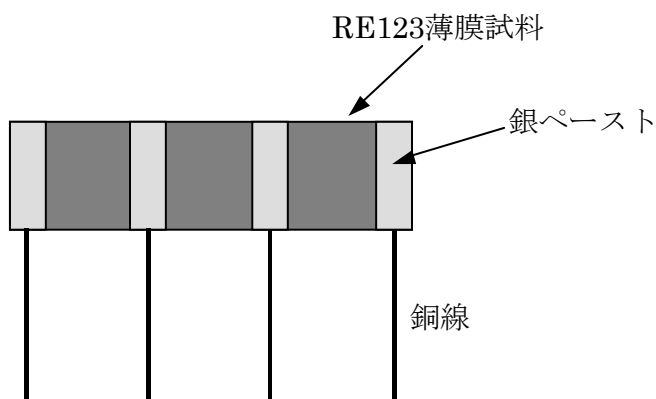


図2.11 四端子法の概略図

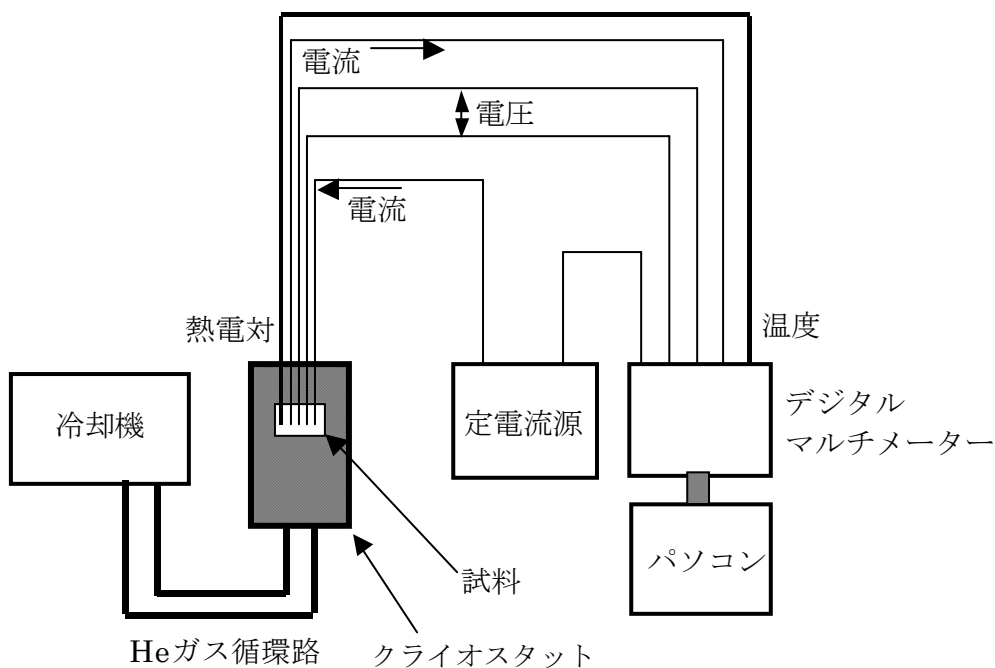


図2.12 電気抵抗測定装置の概略

CA201)(到達温度～10K)の真鍮製のヘッドに導電性両面テープで貼り付け、デジタルマルチメータ(HP34970A)により温度・電圧・電流値を計測した。得られた電圧・電流値から試料の抵抗値を計算し、電気抵抗-温度曲線をグラフにプロットした。図 2.12 に測定装置の概略を示す。

## B. 直流磁化法<sup>[6]</sup>

RE123 薄膜の  $J_c$  は、超伝導量子干渉計(SQUID ; Superconducting Quantum Interference Device)を用いて、薄膜の直流磁化のヒステリシスの大きさから求めた。

直方体の薄膜試料を考えた場合、そのサイズを  $a$ ,  $b$ ,  $c$ (膜厚)とすると、試料に流れる環状電流による磁気モーメントは、

$$m = \frac{(3a - b)b^2cJ_c}{12}$$

で与えられる。この電流による磁化は、磁気モーメントを体積  $abc$  で割ったものとなり、磁化ヒステリシスの大きさはその 2 倍となる。すなわち、

$$\Delta M = \frac{J_c b}{2} \left( 1 - \frac{b}{3a} \right)$$

であり、したがって

$$J_c = \frac{6\Delta M a}{b} \left( \frac{1}{3a - b} \right)$$

となる。

参考文献

- [1] K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, *Physica C* **304** (1998) 12.
- [2] K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 452.
- [3] T. Kumagai, T. Manabe, W. Kondo, H. Minamiue, S. Mizuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L940.
- [4] 高橋清, *分子線エピタキシー技術* 工業調査会 (1984).
- [5] 田沼静一, 家泰弘, *実験物理科学シリーズ第3巻 高温超電導体とエキゾチック超伝導体* 共立出版 (1999).
- [6] 松下照男, *超伝導応用の基礎* 米田出版 (2004).

## 第三章

# MOD 法により作製した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の 超伝導特性と結晶配向挙動

### 3.1 緒言

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123) 超伝導体は第一章でも述べたように、結晶構造に異方性を持つため、それぞれの結晶軸方向に対して臨界電流密度  $J_c$ 、不可逆磁場  $H_{irr}$ 、磁場侵入長等の値も異方性を持つ。そのため、高い超伝導特性を持つ RE123 超伝導体を得るためには、RE123 の結晶軸方位をそろえる配向制御が必要不可欠である。

化学溶液法による RE123 系超伝導体の作製は発見当初より数多く試みられたが、気相法や熔融法と比較してエピタキシャル膜を得るのが難しく、成膜温度も気相法に比較して高いことや、基材との反応性の問題等により、成膜に関する研究例は減少の傾向にあった。それゆえ、報告されている成膜例も Y123 に限定されており<sup>[1,2]</sup>、RE123 の成膜はほとんど試みられていなかった。塗布膜を形成する溶質種としては、無機塩、金属有機酸塩、金属アルコキシド、キレート化合物等が挙げられるが、本研究では、超伝導体が水分によりその特性を劣化させることから非水溶媒系とし、また重縮合反応等を介さない金属有機塩を用いることとした。さらに、金属有機酸塩の中でも、化学的な調製器具を必要とせず、入手も容易なナフテン酸塩を用いることとした。ナフテン酸は、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  分子が環状に配列した飽和炭化水素の総称であり、塗布膜を形成する際、適度な粘度・熱分解挙動を示すことから、塗布用溶液として多く使用されている。

これまで原料として金属ナフテン酸塩を用いて、MOD 法により作製された RE123 薄膜の配向挙動についての報告例は多いが<sup>[3-5]</sup>、その超伝導特性については Y123<sup>[6]</sup> ( $T_c=88\text{K}$  :  $\text{SrTiO}_3$  基板上) 及び Yb123<sup>[3]</sup> ( $T_c=89\text{K}$ 、 $J_c=10^5\text{A/cm}^2$  :  $\text{SrTiO}_3$  基板上) を除いてあまり知られていない。本研究では、金属ナフテン酸塩を用いた MOD 法により、 $\text{MgO}(100)$  及び  $\text{SrTiO}_3(100)$  単結晶基板上に RE123 (RE = Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La) 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。

本章の構成として、3.2 節から 3.10 節では、RE として上記の 9 元素を用いた場合の RE123 薄膜の超伝導特性及び結晶配向挙動の評価結果について示す。3.11 節及び 3.12 節では RE 元素や基板の違いによる超伝導特性と結晶配向挙動への影響について考察を行い、3.13 節で本章のまとめと実用化材料として適した RE123 材料について検討を行った。



3.2  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動<sup>[7]</sup>

$\text{Yb}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Cu}$  を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により  $\text{MgO}$  及び  $\text{SrTiO}_3$ (STO)単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、有機成分を除去するために 425°Cで仮焼した前駆体膜を、純度 99.99%の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で 700°C~800°Cの本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 3.2.1 に  $\text{MgO}$  基板上、図 3.2.2 に STO 基板上に作製した  $\text{Yb123}$  薄膜の XRD パターンを示す。 $\text{MgO}$  基板上では、700°Cから 750°Cで  $\text{Yb123}$  相の(0 0  $l$ )優先配向ピークが観察された。これは  $\text{Yb123}$  の  $c$ 軸が基板に対し垂直に成長した、すなわち  $c$ 軸配向であることを示している。775°C以上では  $\text{Yb123}$  相のピーク強度が減少し、 $\text{YbBa}_5\text{Cu}_2\text{O}_z$  相のピークが増加していることから、 $\text{Yb123}$  相が分解していることが分かる。STO 基板上では、700°Cから 800°Cで  $c$ 軸配向が観察された。これらの試料について、面内配向性を確認した結果を図 3.2.3 に示す。面内配向性を確認する条件としては、 $\text{MgO}$  基板を用いた場合は  $\text{Yb123}(1\ 0\ 3)$  ( $\alpha=45^\circ$ )について、STO 基板を用いた場合は  $\text{Yb123}(1\ 0\ 2)$  ( $\alpha=33^\circ$ )について $\beta$ スキャンを行った。 $\text{MgO}$  基板を用いて 750°Cで焼成した試料は 4 本の鋭いピークが、STO 基板を用いた場合では 725°C及び 750°Cで 2 本のピークが観察された。この測定において、 $\beta=0^\circ$  を各基板の(100)方位に平行に設定していることから、基板との方位関係は次のように表される。

$$\text{Yb123}(0\ 0\ 1) // \text{MgO}(0\ 0\ 1), \text{Yb123}(1\ 0\ 0)\text{or}(0\ 1\ 0) // \text{MgO}(1\ 0\ 0)$$

このような方位関係を cube on cube 配列と呼ぶ。これらのことから、 $\text{MgO}$  上では 750°C、STO 上では 725°C及び 750°Cにおいて、 $\text{Yb123}$  薄膜が cube on cube 配列で面内配向していることが確認された。

図 3.2.4 に各基板で最も高い  $T_c$  を示した  $\text{Yb123}$  薄膜の電気抵抗-温度( $R-T$ )曲線を示す。STO 基板上では  $T_c=89.5\text{K}$  であったのに対し、 $\text{MgO}$  基板上では  $T_c=77.0\text{K}$  であった。超伝導特性に影響を及ぼす酸素の導入量に関しては、酸素量と格子長に相関があることから、XRD パターンより  $\text{Yb123}$  薄膜の  $c$ 軸長を算出した。固相法で作製し、十分に酸素が入った  $\text{Yb123}$  の  $c$ 軸長は 11.66Åであるのに対し、 $\text{Yb123}$  薄膜の  $c$ 軸長は、STO 基板上では 11.653Å、 $\text{MgO}$  基板上では 11.687Åであった。一般的に、酸素量が増えるに伴って格子長が縮むことが報告されているので<sup>[8]</sup>、 $\text{MgO}$  基板上で作製した試料は酸素量が不足していることが推測される。さらに、 $\text{RE123}$  と  $\text{MgO}$  基板との格子不整合が大きいこと( $\text{Yb123}$ :  $a=3.80\text{Å}$ ,  $\text{MgO}$ :  $a=b=c=4.21\text{Å}$ )や基板の表面原子配列の違い(後述: 3.11.3 節)も、長い  $c$ 軸長や  $T_c$  の低下に影響を与えているのではないかと考え

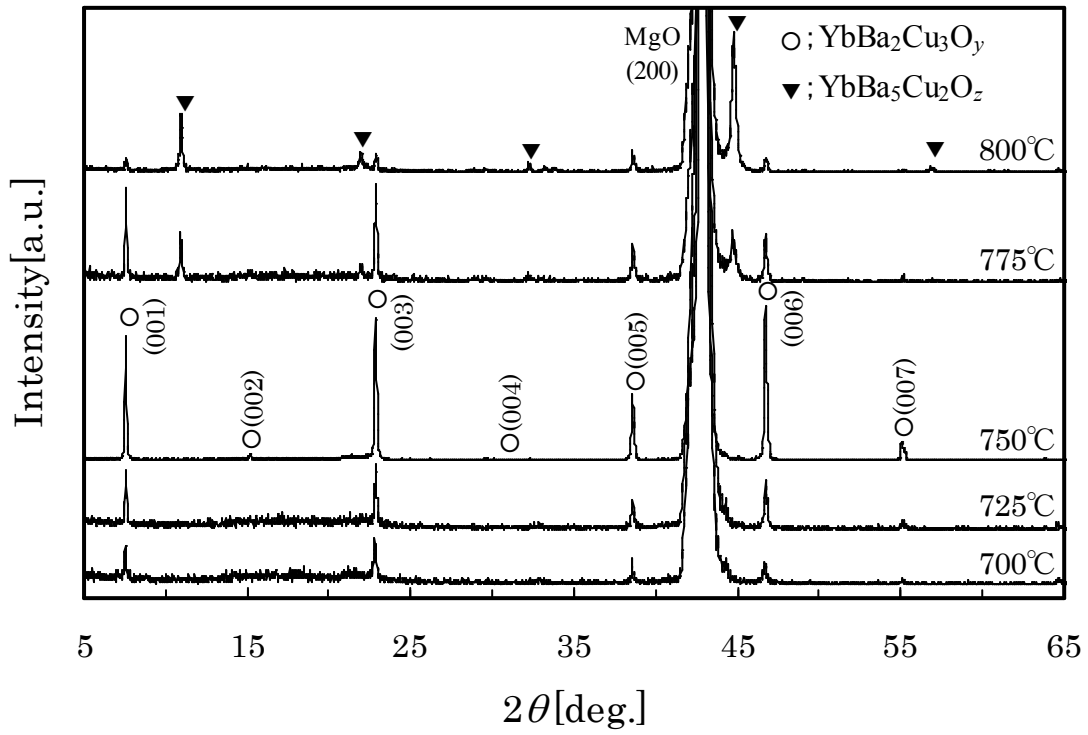


図3.2.1  $\text{MgO}$ 基板上に作製したYb123薄膜のXRDパターン

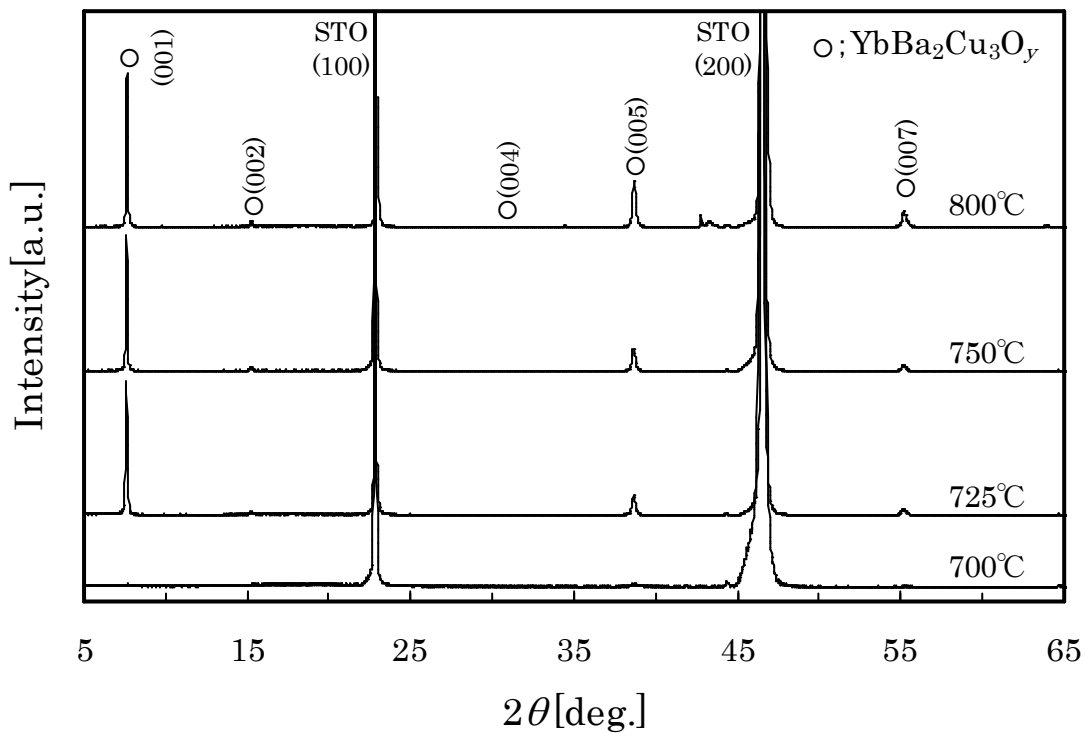


図3.2.2  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したYb123薄膜のXRDパターン

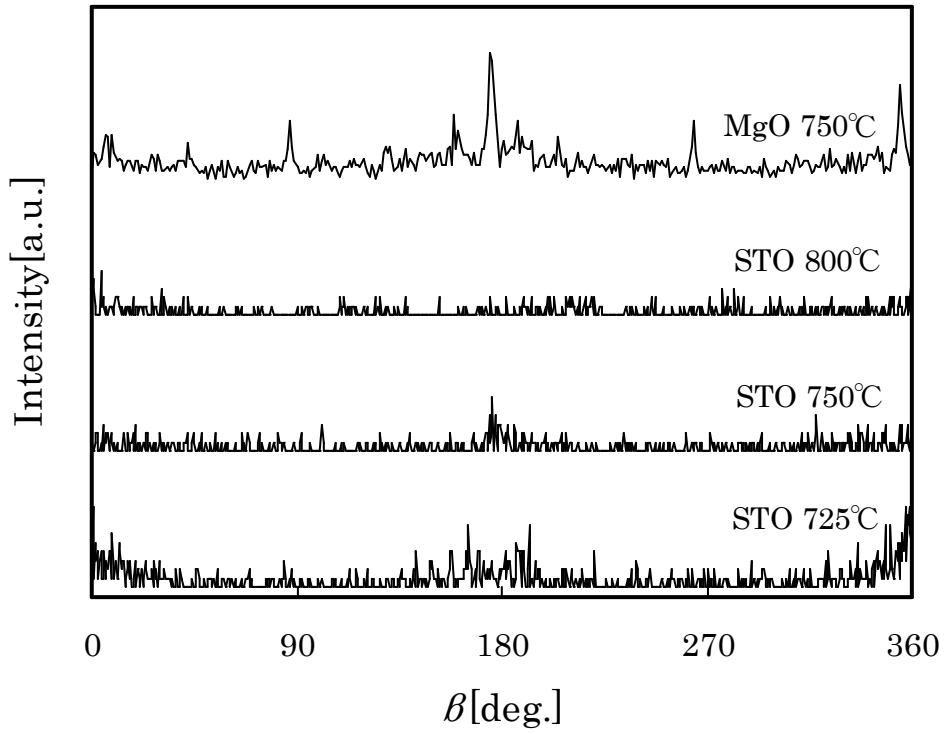


図3.2.3 Yb123薄膜の面内配向測定結果

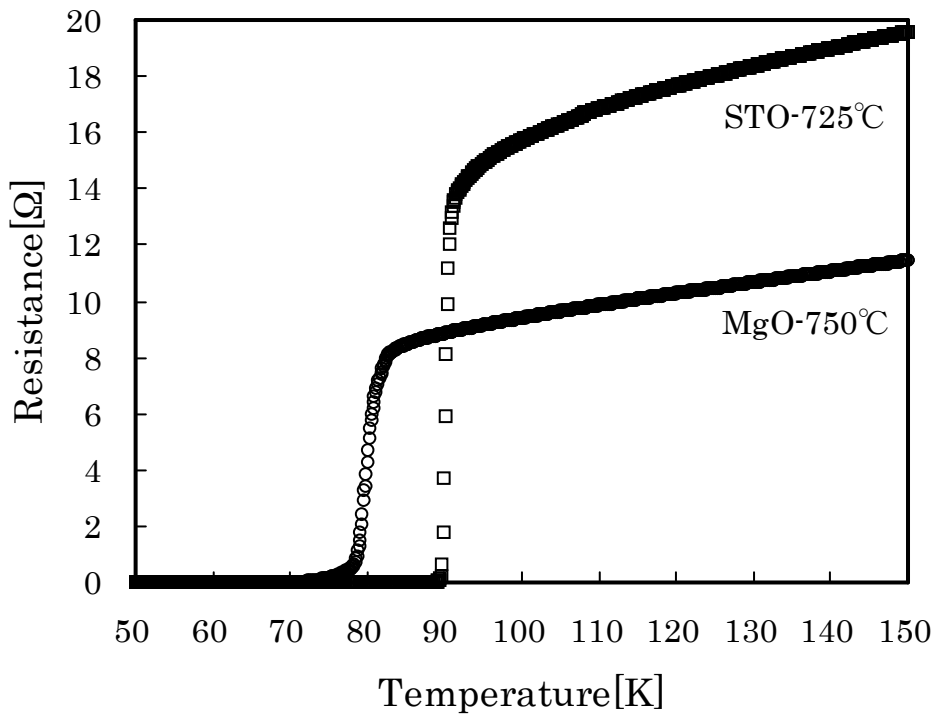


図3.2.4 Yb123薄膜の電気抵抗-温度特性

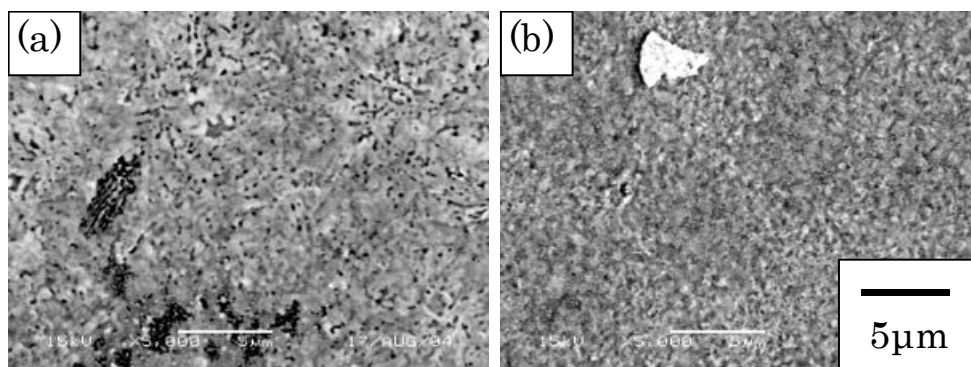


図3.2.5 Yb123薄膜の表面SEMイメージ  
(a)MgO基板上(本焼温度750°C)、(b)SrTiO<sub>3</sub>基板上(本焼温度725°C)

られる。図 3.2.5 に各基板上に成長した Yb123 薄膜の表面 SEM 画像を示す。いずれの基板を用いた場合でも、結晶粒が十分に成長した比較的平坦な表面が観察された。

### 3.3 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動<sup>[7]</sup>

Er, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピncerコーティング法により MgO 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、425°Cで仮焼した前駆体膜を、純度 99.99%の N<sub>2</sub>ガスフロー中で 700°C~850°Cの本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、O<sub>2</sub>ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 3.3.1 に MgO 基板上、図 3.3.2 に STO 基板上に作製した Er123 薄膜の XRD パターンを示す。MgO 基板上では、本焼温度 700°Cから 800°Cで Er123 相の *c* 軸配向が観察され、775°C及び 800°Cで特に強いピークが観察された。850°Cでは ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>相が観察されたことから、Er123 相が分解したことが推測される。STO 基板上では、725°Cから 775°Cにおいて(*h* 0 0)のピークが観察されたことから、Er123 の *a* 軸配向成分が混在していることが分かる。800°Cでは(*h* 0 0)のピークは見られず、*c* 軸のみ配向した膜が得られた。これらの試料について、Er123-*c*軸の面内配向性を確認した結果を図 3.3.3、図 3.3.4 に示す。MgO 基板上では、750°Cで 1 本の鋭いピークが観察されたが、180° 毎の繰り返しは見られないことから、いずれの温度においても面内配向していないと考えられる。STO 基板上では、725°Cから 775°Cにおいて 4 本のピークが観察され(4 回対称)、面内配向していることが確認された。

図 3.3.5 に Er123 薄膜の *R-T* 曲線を示す。MgO 基板上では、超伝導転移温度より高い温度域において  $R \propto T^{-1}$  であり、すなわち半導体的な *R-T* 挙動を示した。T<sub>i</sub> は 28K であった。XRD から算出した Er123 薄膜の *c* 軸長は、固相法 : 11.66 Å、MgO 基板上 : 11.682 Å、STO 基板上 : 11.664 Åであることから、膜中酸素の不足や格子不整合によ

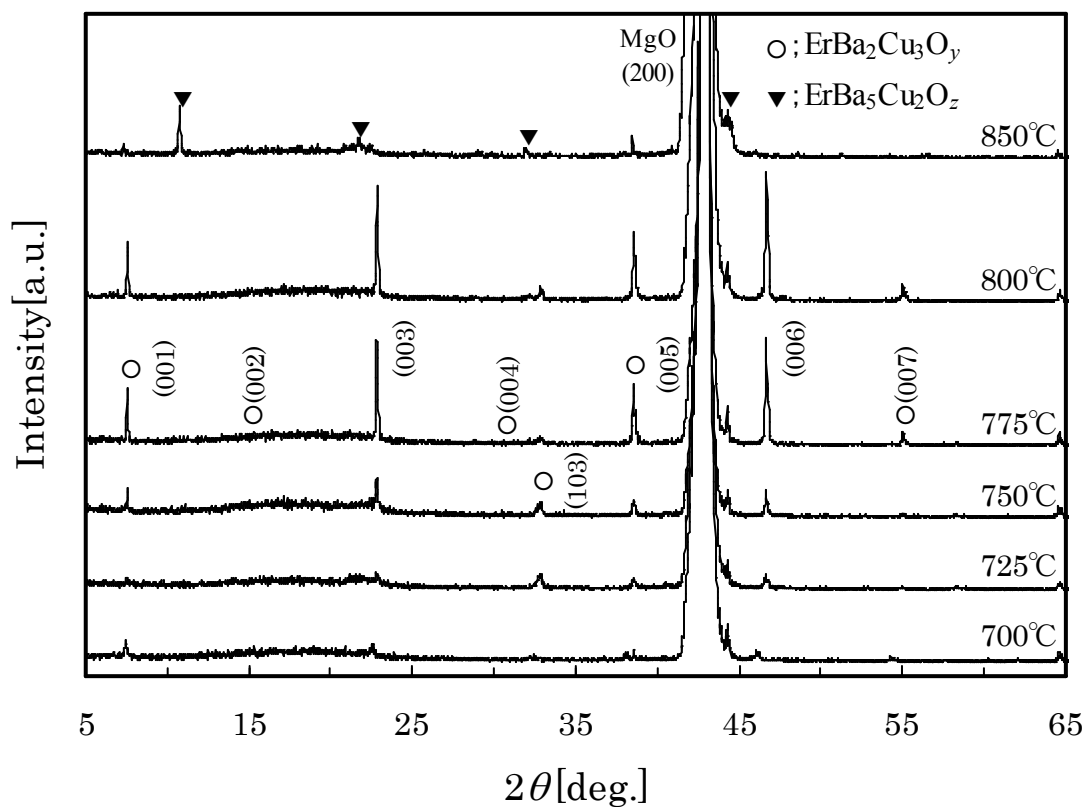


図3.3.1 MgO基板上に作製したEr123薄膜のXRDパターン

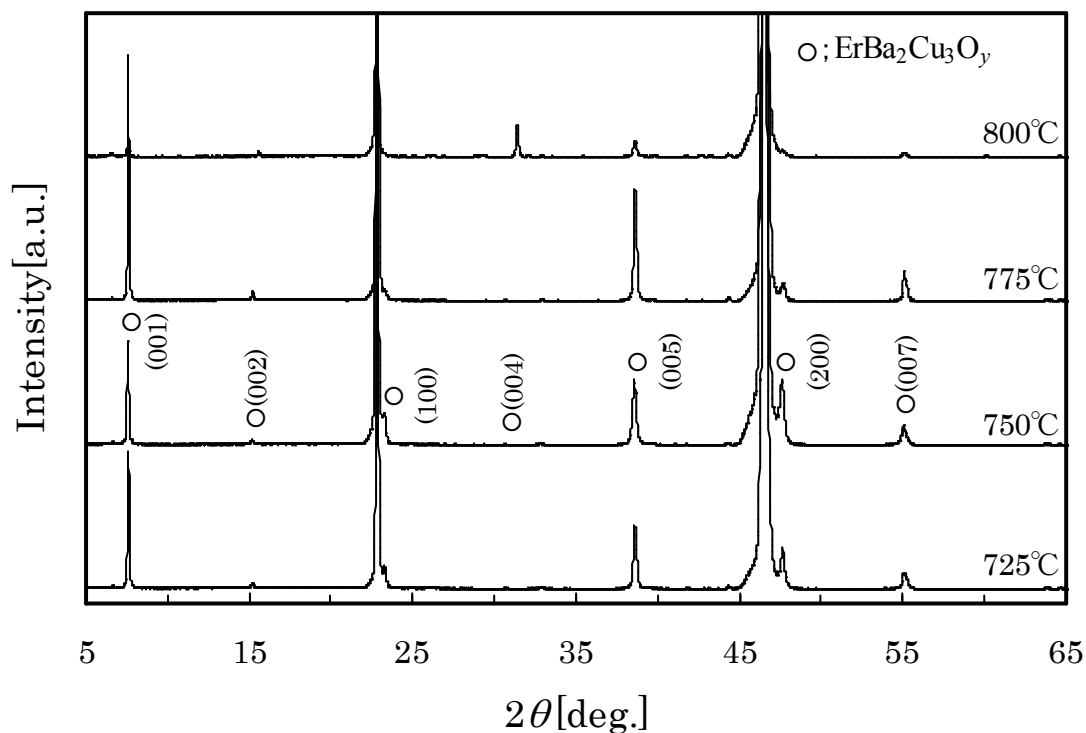


図3.3.2  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したEr123薄膜のXRDパターン

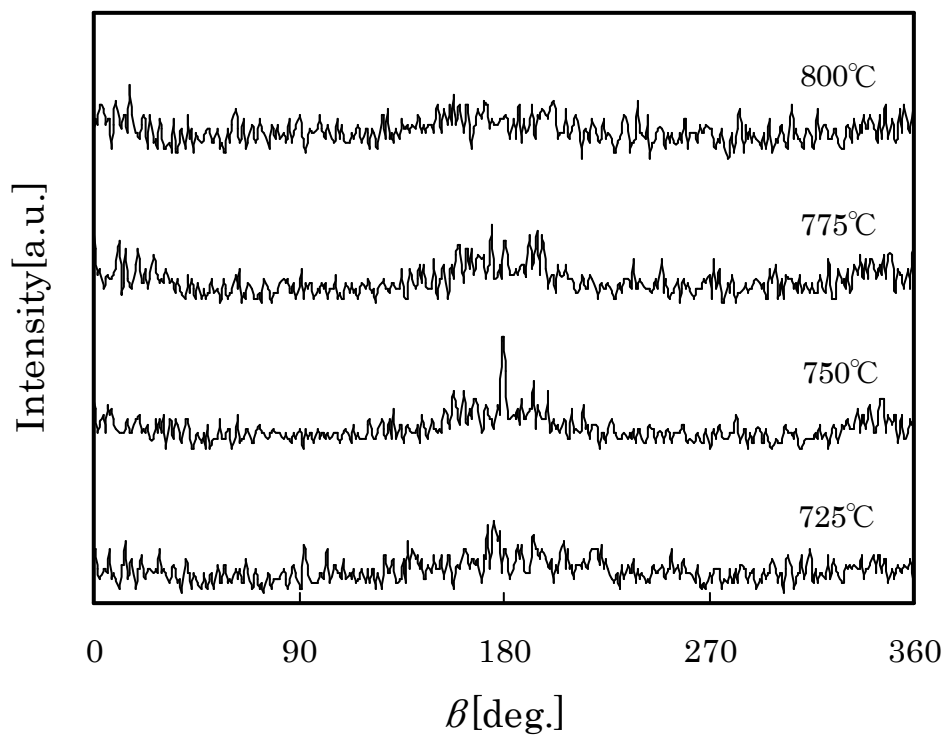


図3.3.3 MgO基板上に作製したEr123薄膜の面内配向測定結果

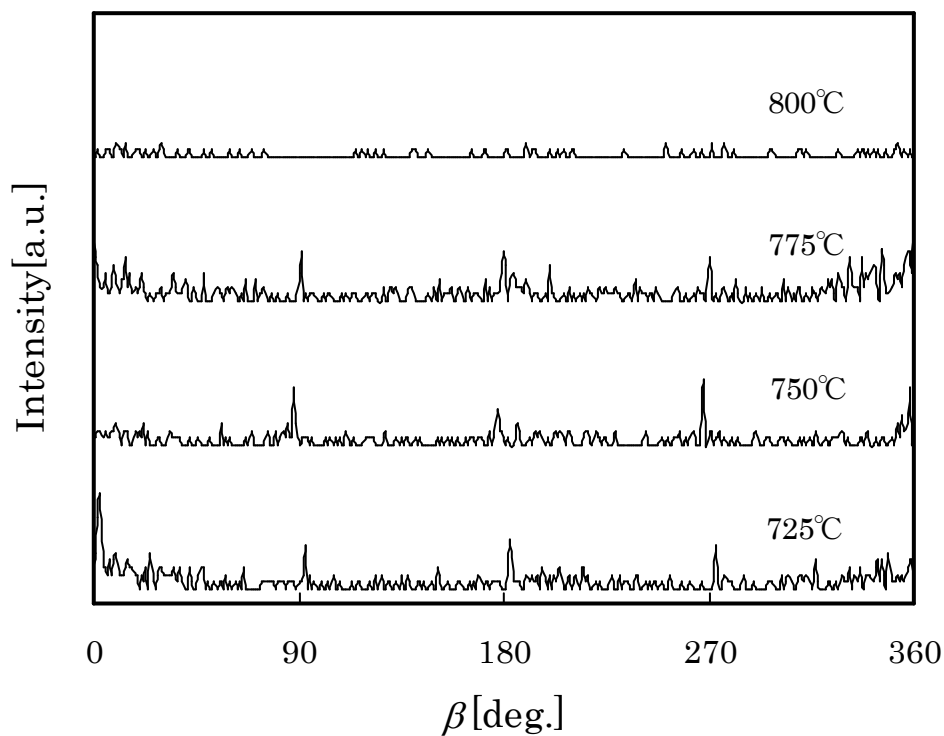


図3.3.4 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したEr123薄膜の面内配向測定結果

るものと考えられる。STO 基板上的  $T_c$  は 89.7K であった。図 3.3.6 に Er123 薄膜の表面 SEM 画像を示す。MgO 基板では結晶粒の不均一性が見られたが、いずれの基板上でもクラック等は見られず、平坦な表面が観察された。

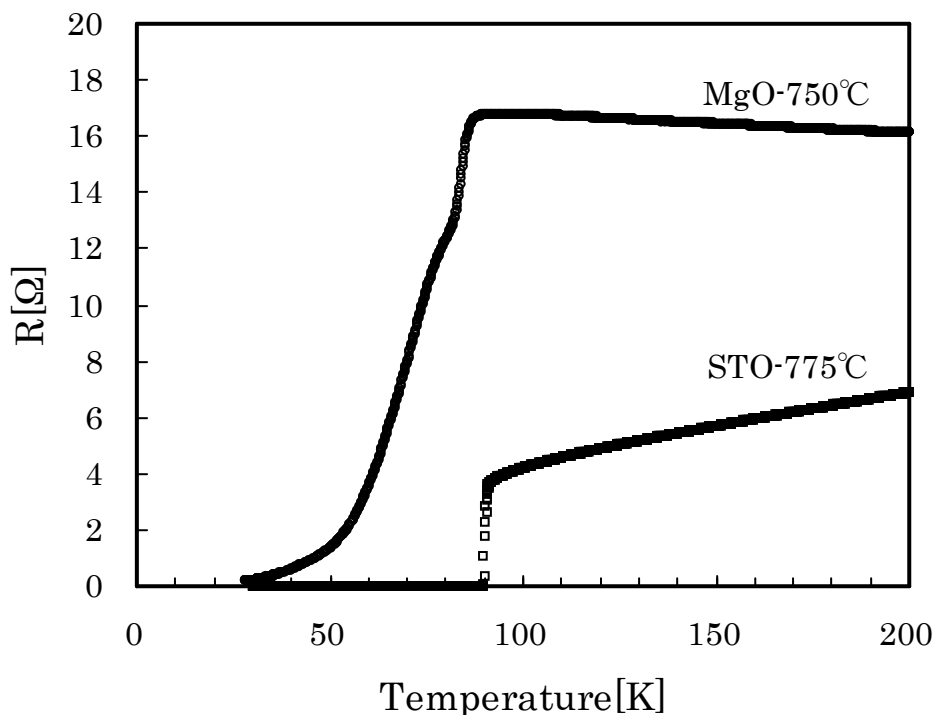


図3.3.5 Er123薄膜の電気抵抗-温度特性

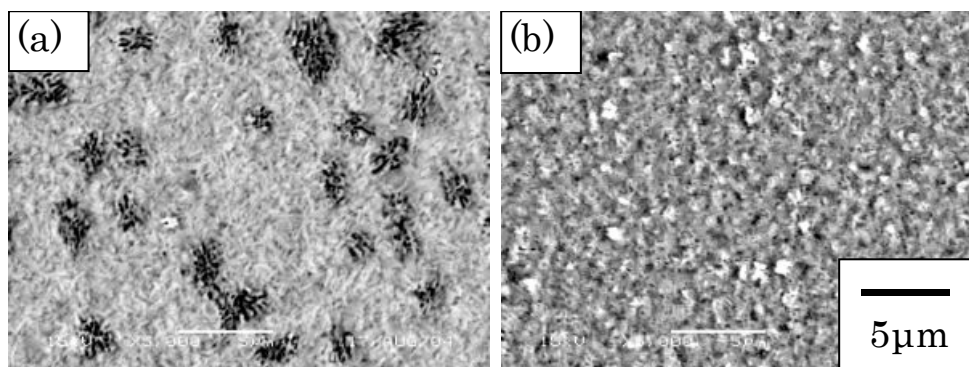


図3.3.6 Er123薄膜の表面SEMイメージ  
(a)MgO基板上(本焼温度750°C)、(b)SrTiO<sub>3</sub>基板上(本焼温度775°C)

### 3.4 $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

Ho, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピコーティング法により MgO 及び  $\text{SrTiO}_3$ (STO) 単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、425°C で仮焼した前駆体膜を、純度 99.99% の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で 750°C ~ 900°C の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 3.4.1 に MgO 基板上、図 3.4.2 に STO 基板上に作製した  $\text{Ho}_{123}$  薄膜の XRD パターンを示す。MgO 基板上では、750°C から 900°C において *c* 軸配向が観察され、900°C において特に強いピークが観察された。STO 基板上では、750°C から 825°C において *a* 軸配向ピークが見られ、850°C 以上では未知相の弱いピークが観察された。図 3.4.3、図 3.4.4 に面内配向測定結果を示す。MgO 基板上では 900°C、STO 上では 800°C 及び 850°C において 4 回対称が観察された。

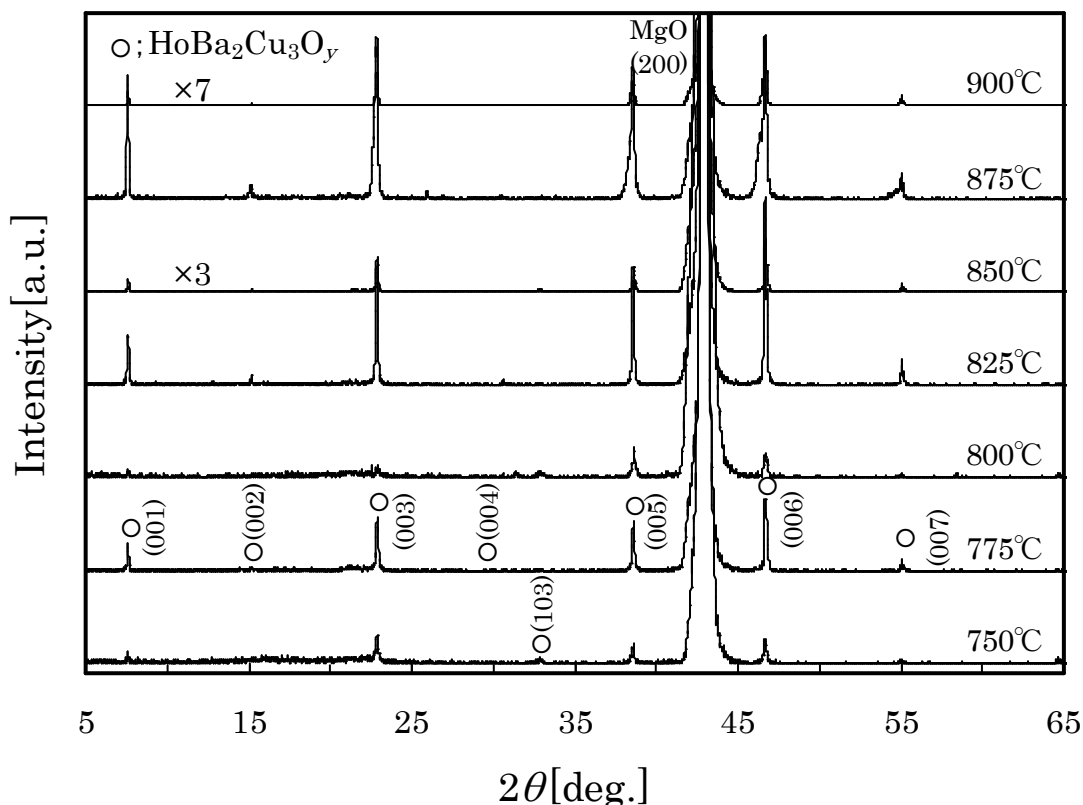


図3.4.1 MgO基板上に作製した $\text{Ho}_{123}$ 薄膜のXRDパターン



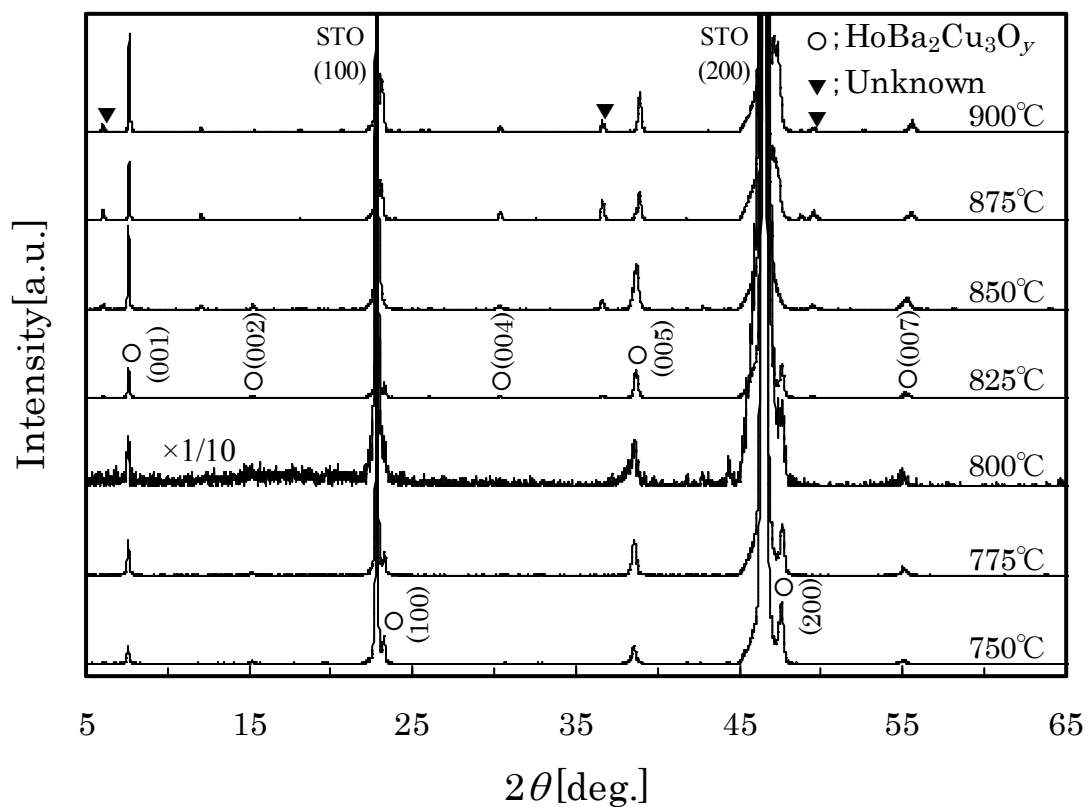


図3.4.2  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $\text{Ho123}$ 薄膜のXRDパターン

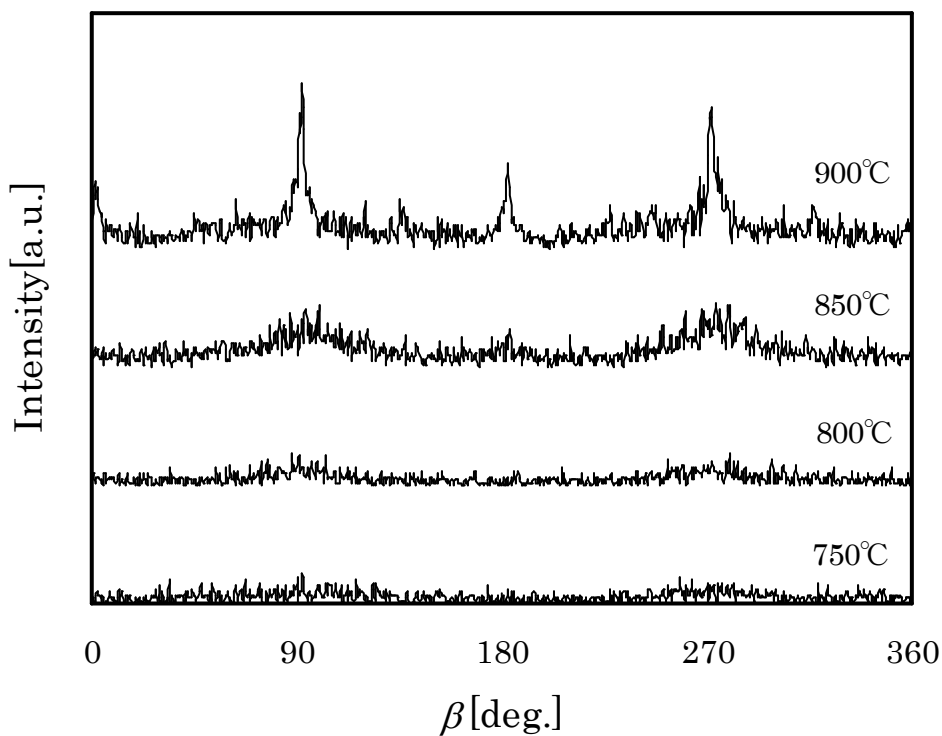


図3.4.3  $\text{MgO}$ 基板上に作製した $\text{Ho123}$ 薄膜の面内配向測定結果

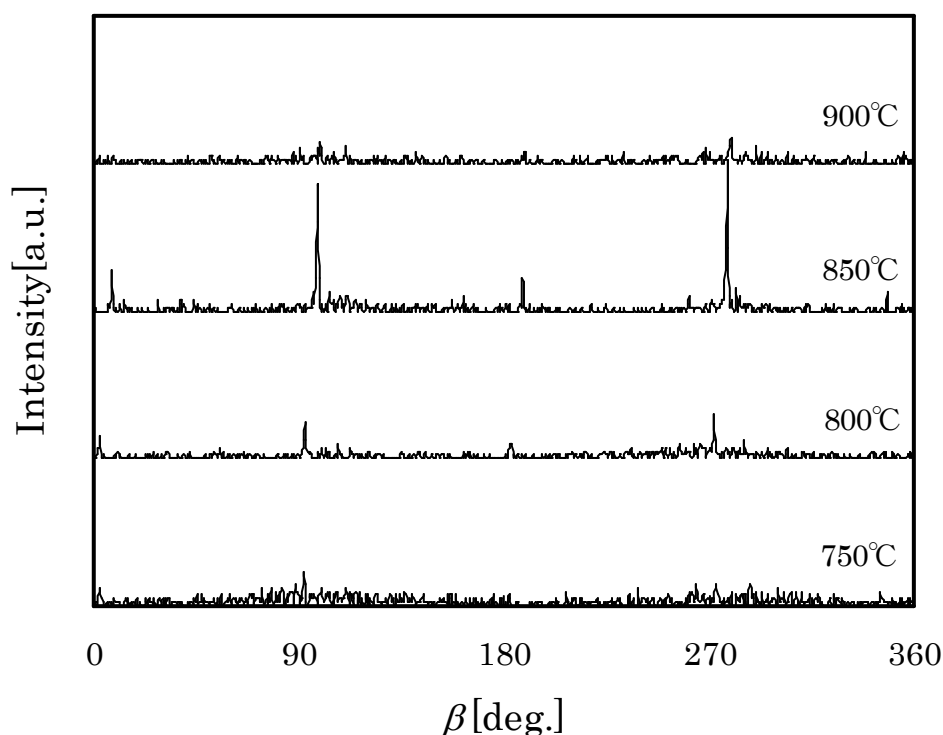


図3.4.4 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したHo123薄膜の面内配向測定結果

図 3.4.5 に MgO 基板上に作製した Ho123 薄膜について、200K における抵抗値で規格化した  $R-T$  曲線を示す。温度の上昇とともに半導体的曲線から金属的曲線に変化し、900°C で本焼した試料が  $T_c = 63.2\text{K}$  を示した。これは、XRD に見られた結晶性の向上によるものと考えられる。図 3.4.6 に STO 基板上に作製した Ho123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  と  $c$  軸長の変化を示す。 $T_c$  は 800°C において最高の 83.2K を示したが、本焼温度の上昇とともに  $T_c$  と  $c$  軸長は減少した。酸素が十分に入った Ho123 薄膜の  $c$  軸長は 11.67 Å であり、825°C 以上ではこれよりも小さくなっていた。このことから、 $T_c$  の低下の原因は酸素量によるものではなく、SEM による膜表面観察(図 3.4.7)で見られた、850°C 及び 900°C における Ho123 結晶の溶解による結晶性の悪化や、XRD パターンに見られた不純物の生成が関係しているのではないかと推測される。

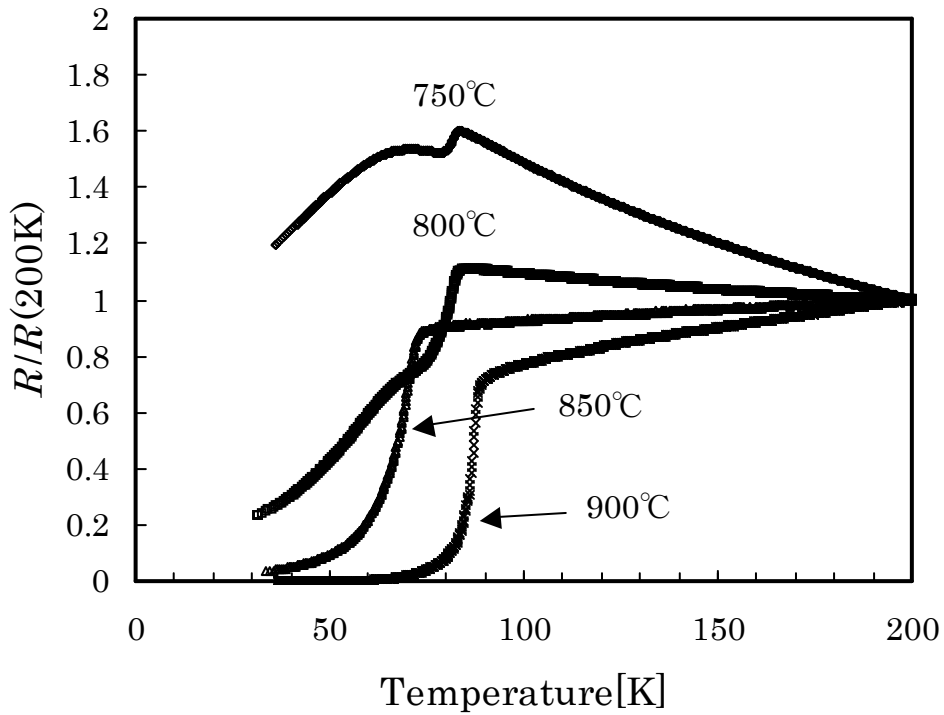


図3.4.5 MgO基板上に作製したHo123薄膜の電気抵抗-温度特性

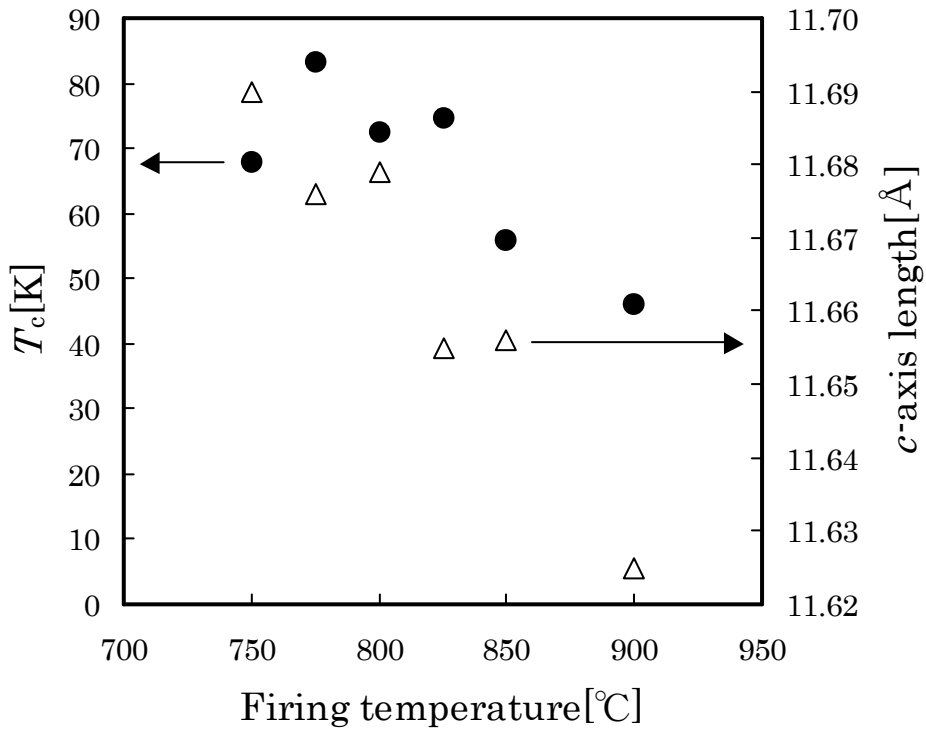


図 3.4.6  $\text{SrTiO}_3$  基板上に作製した Ho123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  と  $c$  軸長の変化

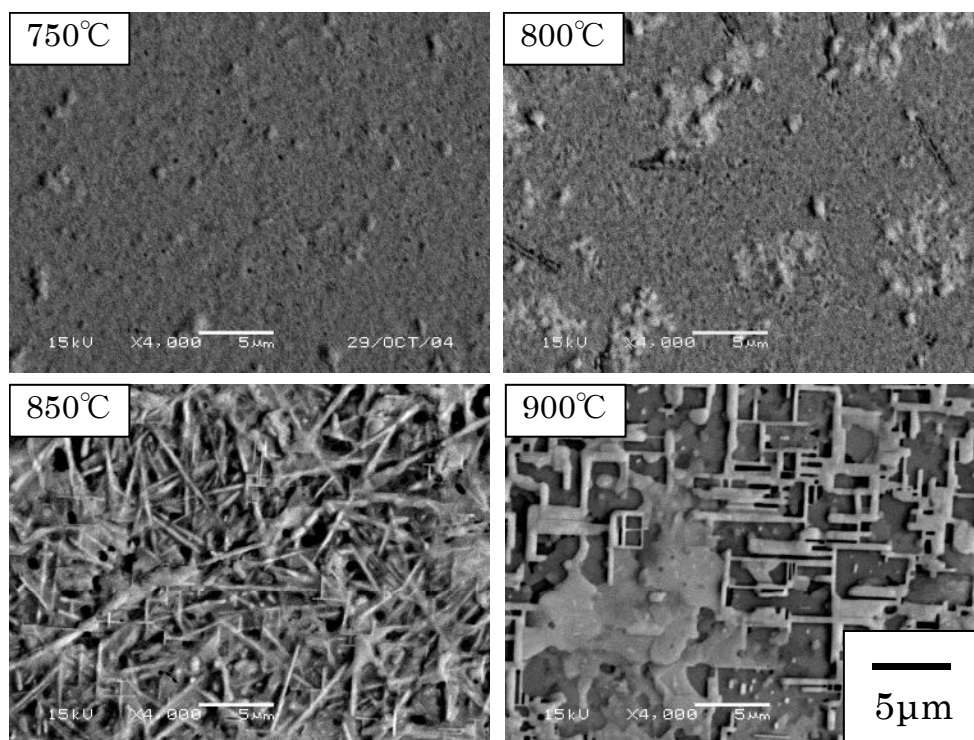


図3.4.7  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した $\text{Ho123}$ 薄膜の表面SEMイメージ

### 3.5 $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

$\text{Dy}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Cu}$  を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が  $1:2:3$  となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により  $\text{MgO}$  及び  $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$  単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、 $425^\circ\text{C}$  で仮焼した前駆体膜を、純度 99.99% の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で  $750^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 3.5.1 に  $\text{MgO}$  基板上、図 3.5.2 に  $\text{STO}$  基板上に作製した  $\text{Dy123}$  薄膜の XRD パターンを示す。 $\text{MgO}$  基板上では、 $775^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  において  $c$  軸配向が観察された。 $\text{STO}$  基板上では、 $750^\circ\text{C}$  から  $825^\circ\text{C}$  において  $a$  軸配向ピークが観察され、 $850^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  において  $c$  軸のみ配向した膜が得られら。図 3.5.3、図 3.5.4 に面内配向測定結果を示す。 $\text{MgO}$  基板上では  $900^\circ\text{C}$  において 2 回対称が観察され、 $\text{STO}$  基板上では  $800^\circ\text{C}$  及び  $900^\circ\text{C}$  において 4 回対称が観察された。

図 3.5.5、図 3.5.6 に各基板上に作製した  $\text{Dy123}$  薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  と  $c$  軸長の変化を示す。 $\text{MgO}$  基板上では、 $875^\circ\text{C}$  で最高の  $T_c = 66.5\text{K}$  を示したが、 $c$  軸長に依存せず、いずれも低い  $T_c$  を示した。 $\text{STO}$  基板上では、 $775^\circ\text{C}$  で最高の  $T_c = 77.1\text{K}$  を示したが、本焼温度の増加とともに  $T_c$  及び  $c$  軸長が減少した。これは膜表面の SEM 観察に見られた、 $\text{Dy123}$  結晶の溶解が原因ではないかと考えられる(図 3.5.7)。

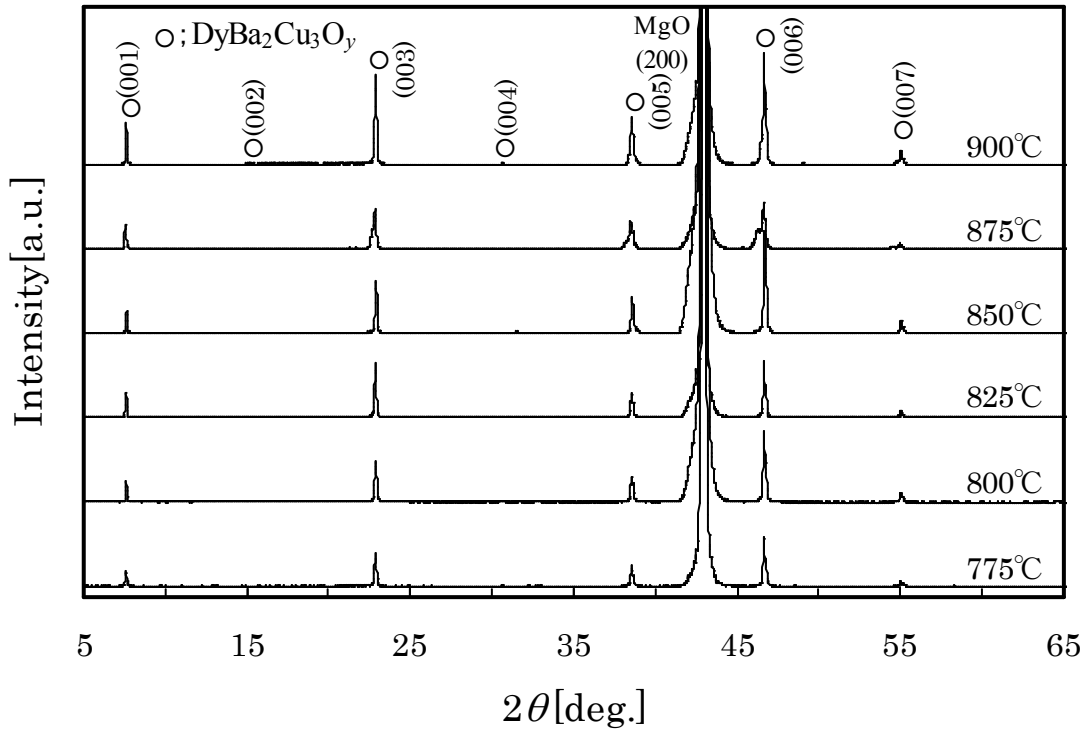


図3.5.1 MgO基板上に作製したDy123薄膜のXRDパターン

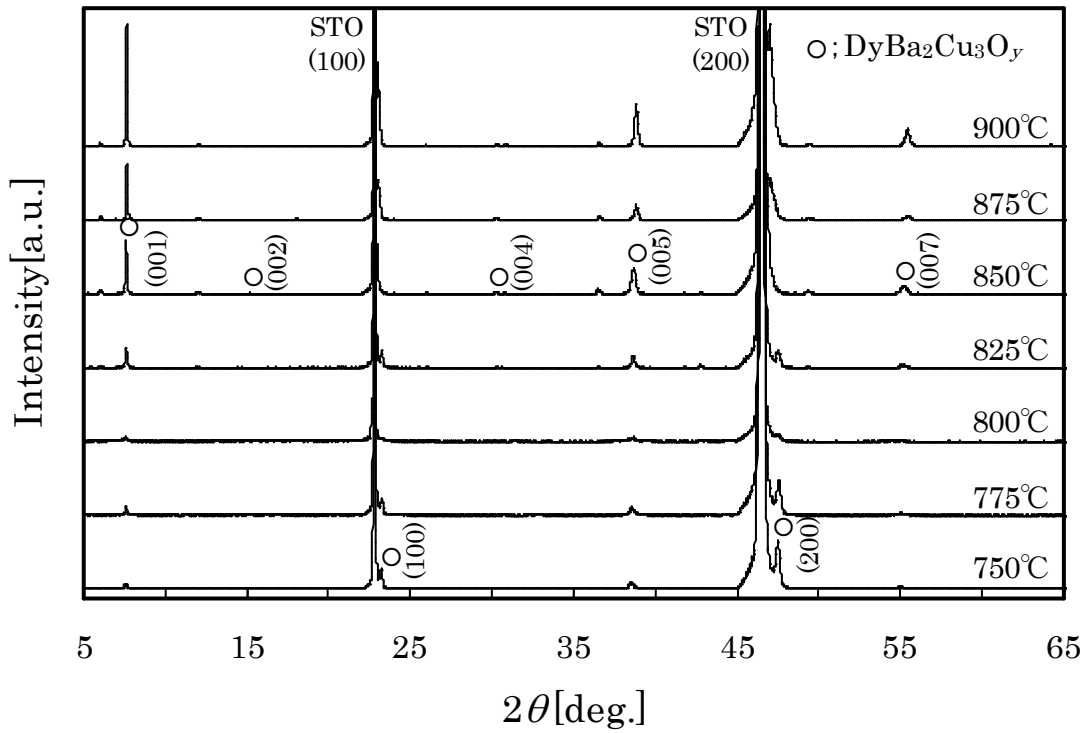


図3.5.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したDy123薄膜のXRDパターン

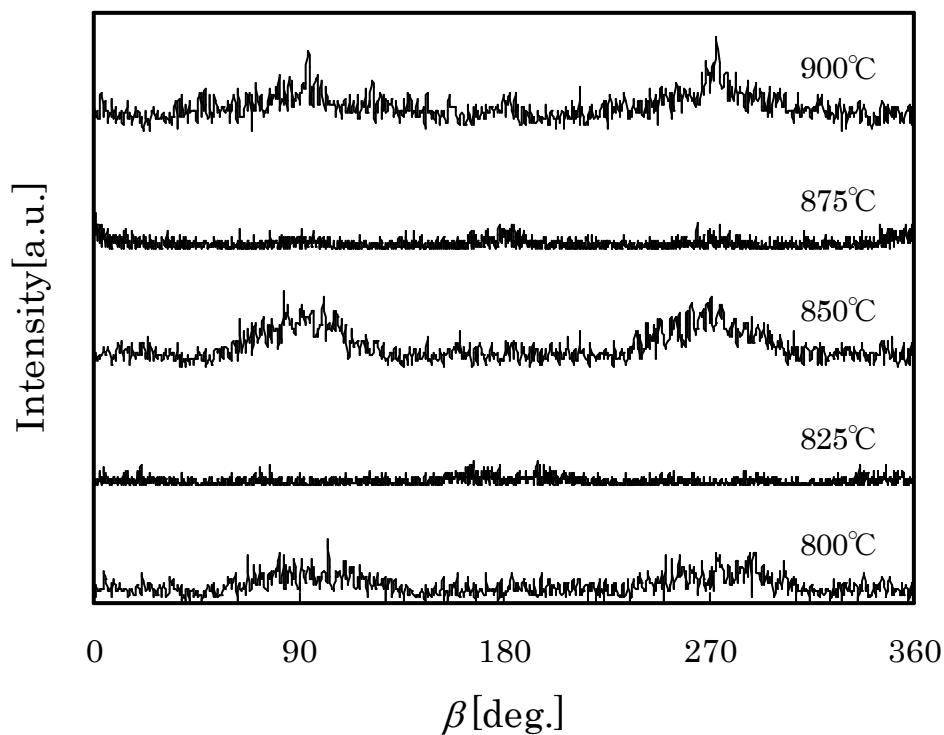


図3.5.1 MgO基板上に作製したDy123薄膜の面内配向測定結果

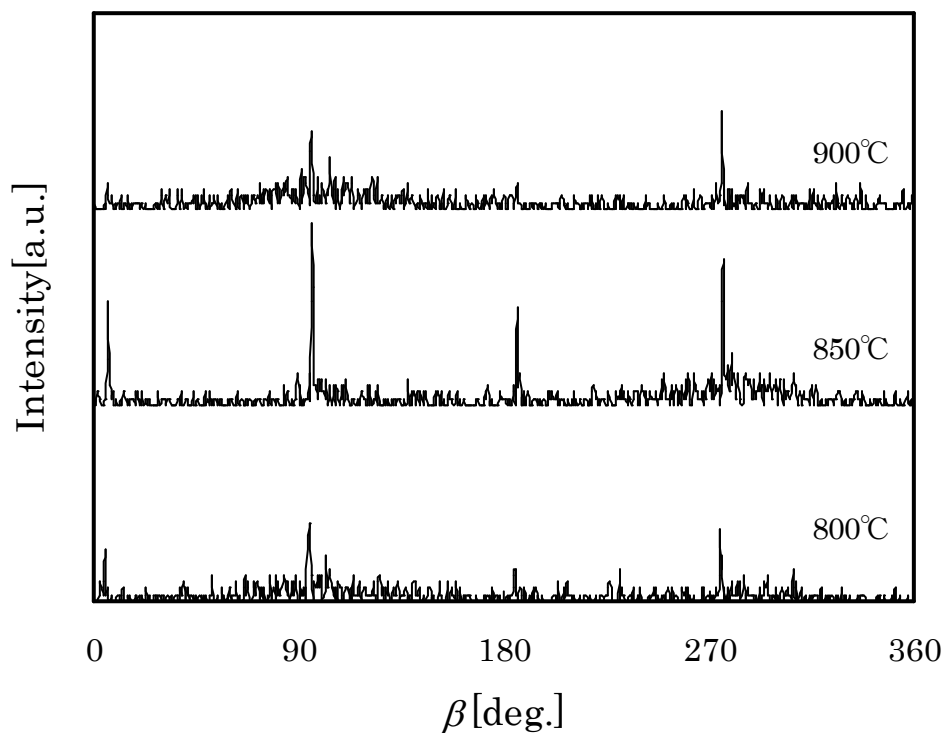


図3.5.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したDy123薄膜の面内配向測定結果

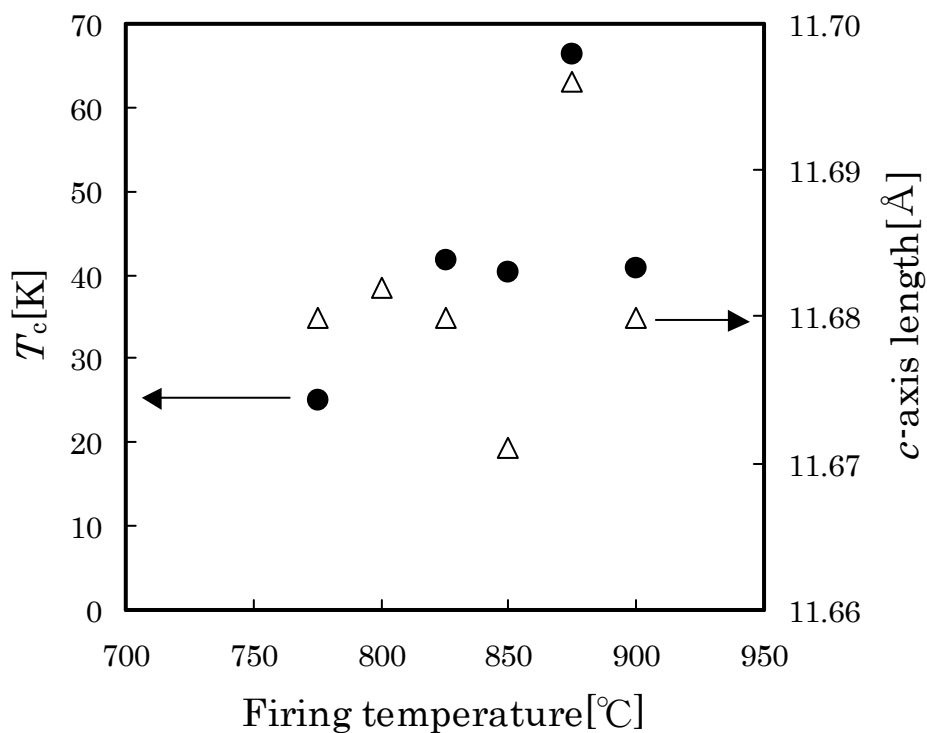


図 3.5.5 MgO 基板上に作製した Dy123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  と  $c$  軸長の変化

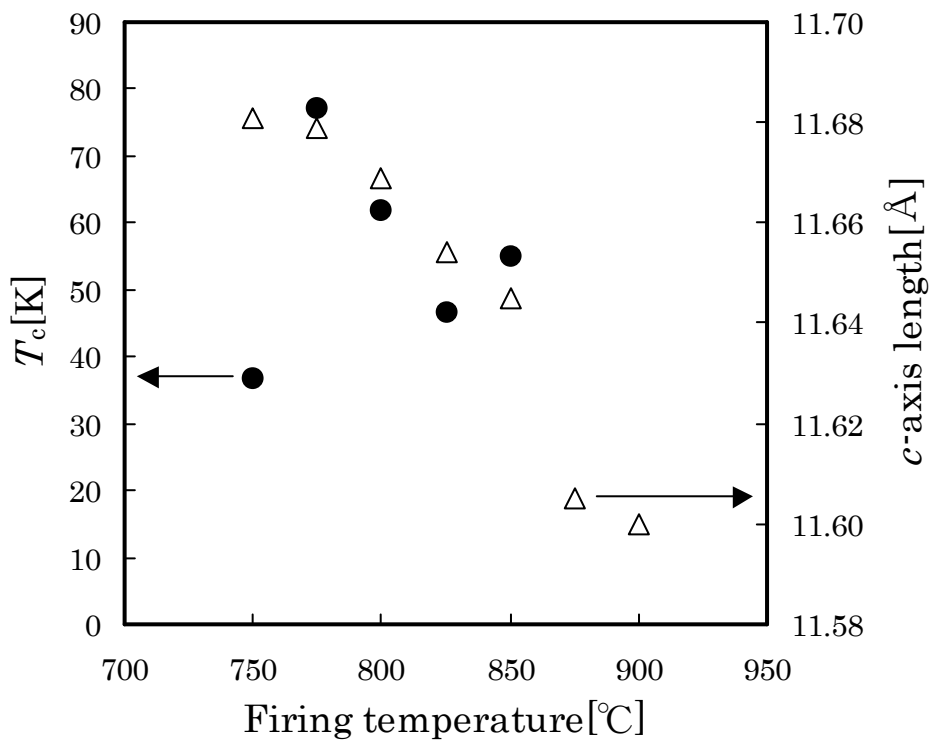


図 3.5.6  $\text{SrTiO}_3$  基板上に作製した Dy123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  と  $c$  軸長の変化

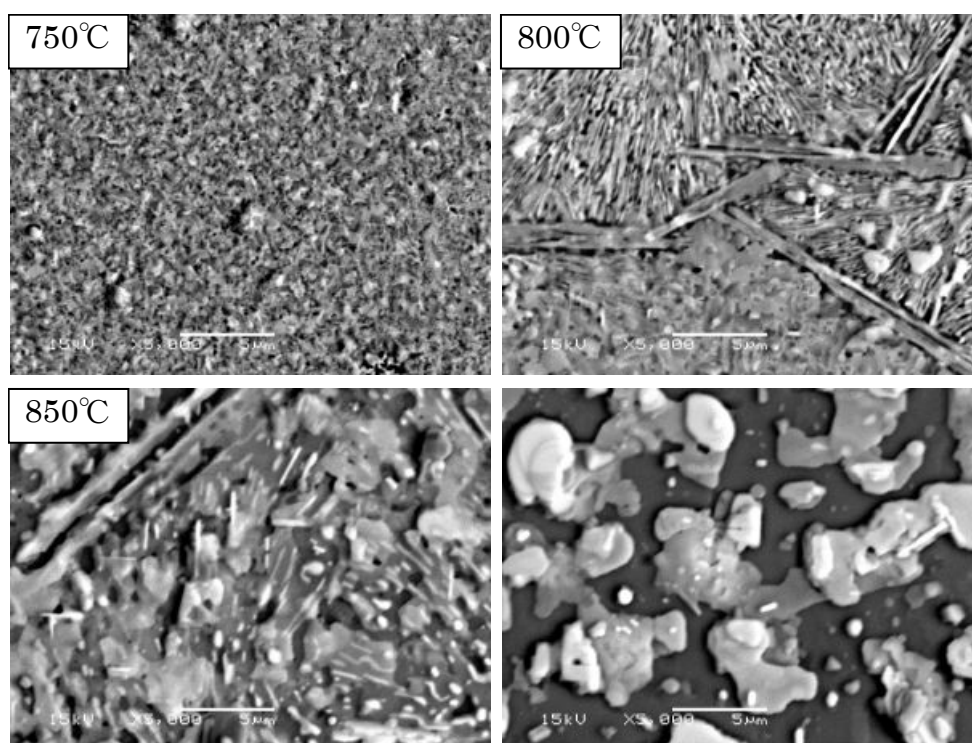


図3.5.7  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したDy123薄膜の表面SEMイメージ

### 3.6 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

Gd, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピncerコーティング法により  $\text{MgO}$  及び  $\text{SrTiO}_3$ (STO)単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、 $425^\circ\text{C}$ で仮焼した前駆体膜を、純度 99.99%の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で  $800^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 3.6.1 に  $\text{MgO}$  基板上、図 3.6.2 に STO 基板上に作製した Gd123 薄膜の XRD パターンを示す。 $\text{MgO}$  基板上では、 $800^\circ\text{C}$ 及び  $825^\circ\text{C}$ で Gd123 相の弱いピークが観察されたが、 $850^\circ\text{C}$ から  $950^\circ\text{C}$ において強い  $c$ 軸配向が観察された STO 基板上では、 $800^\circ\text{C}$ から  $900^\circ\text{C}$ において  $c$ 軸配向膜が得られた。図 3.6.3 に  $\text{MgO}$  基板上に作製した Gd123 薄膜の面内配向測定結果を示す。 $825^\circ\text{C}$ 以上で 4 回対称が観察された。 $850^\circ\text{C}$ 及び  $950^\circ\text{C}$ の特に強いピークは、SEM による膜表面画像に見られる板状の結晶成長によるものと考えられる(図 3.6.4)。 $875^\circ\text{C}$ 以上において、液相からの結晶成長に特徴的な正方形の板状結晶が見られることから、Gd123 薄膜が溶融成長していることが言える。 $925^\circ\text{C}$ では結晶粒がまばらである事から、面内配向が観察されなかったと考えられる。図 3.6.5 に STO 基板上に作製した Gd123 薄膜の面内配向測定結果を示す。 $800^\circ\text{C}$ から  $900^\circ\text{C}$ で 4 回対称が観察された。



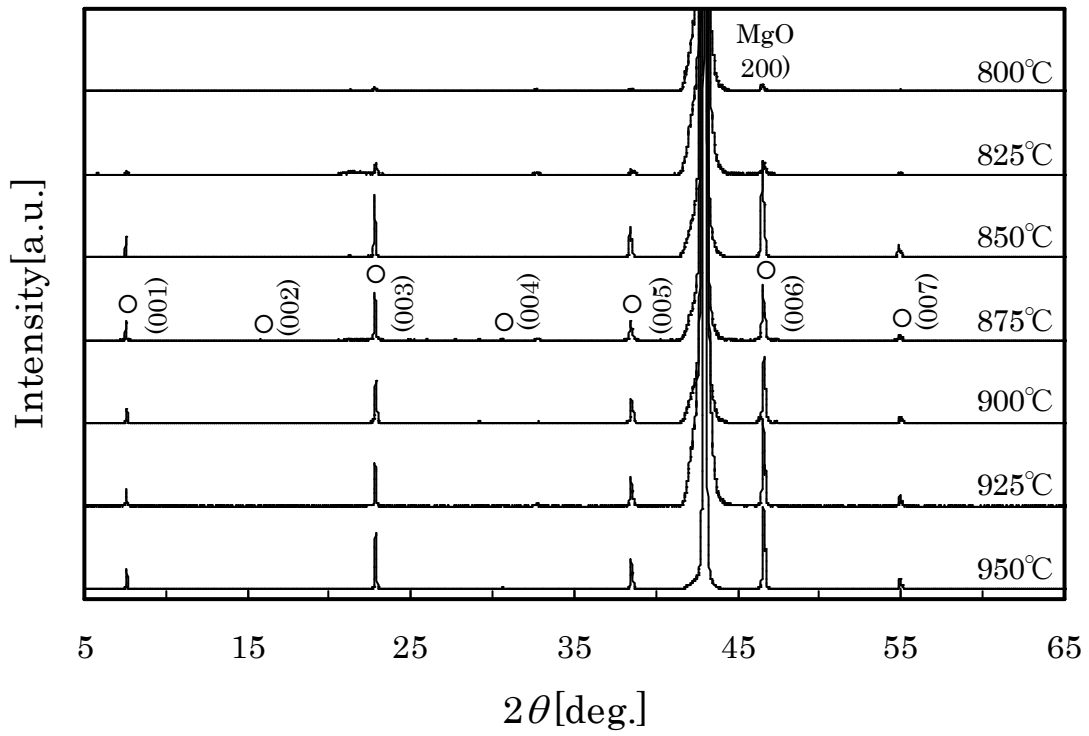


図3.6.1 MgO基板上に作製したGd123薄膜のXRDパターン

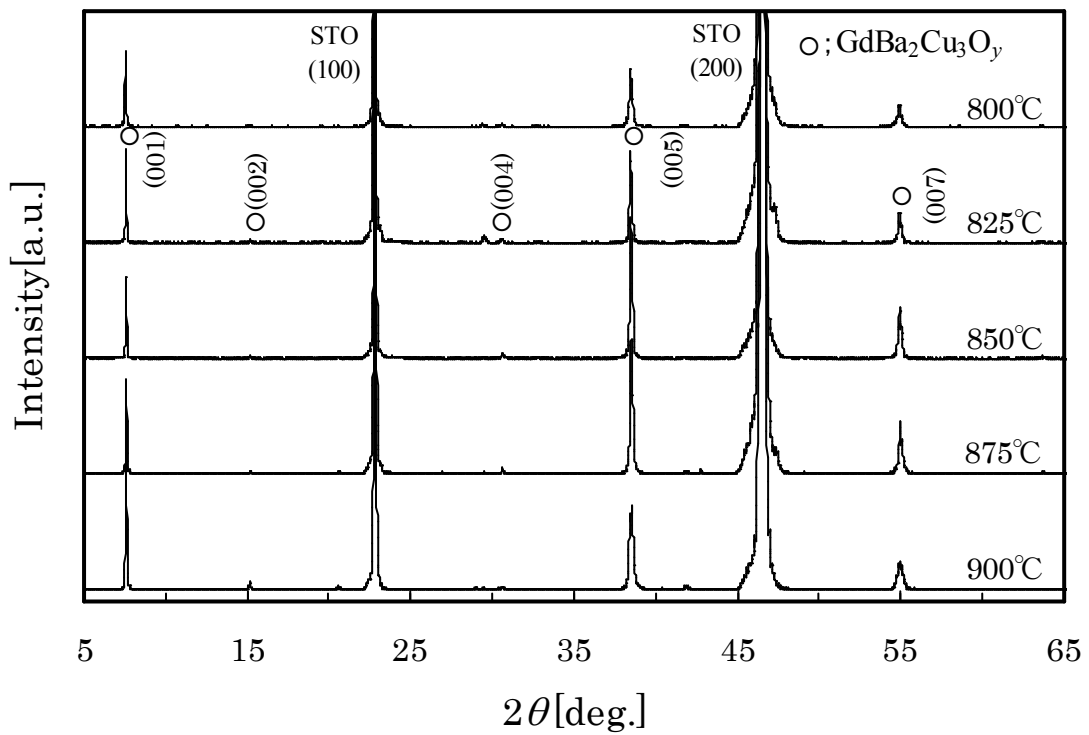


図3.6.2  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したGd123薄膜のXRDパターン

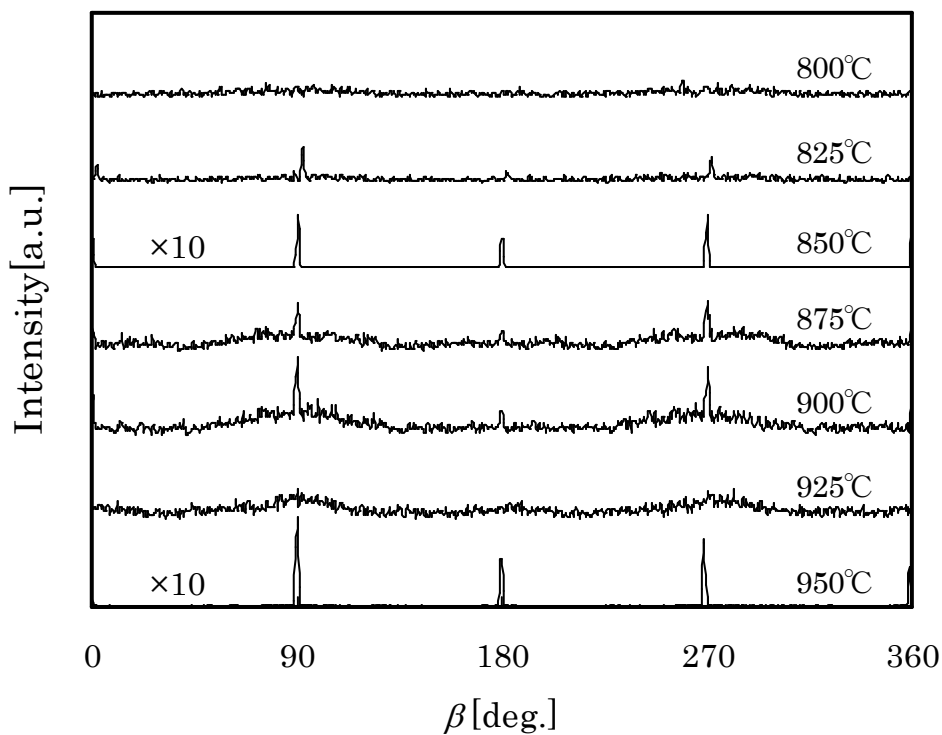


図3.6.3 MgO基板上に作製したGd123薄膜の面内配向測定結果

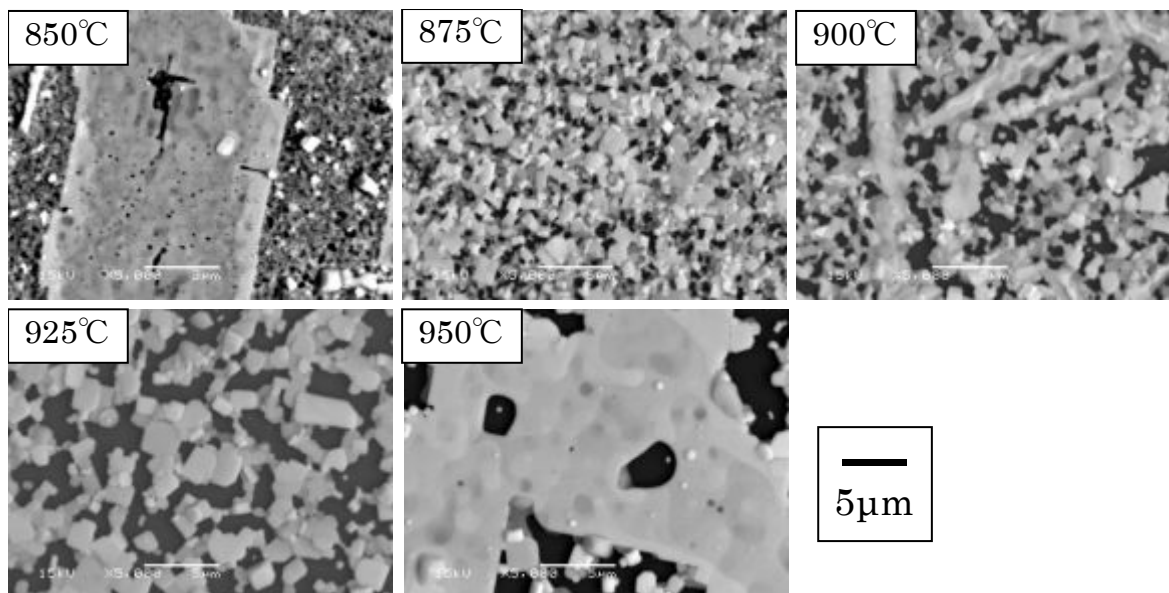


図3.6.4 MgO基板上に作製したGd123薄膜の表面SEMイメージ

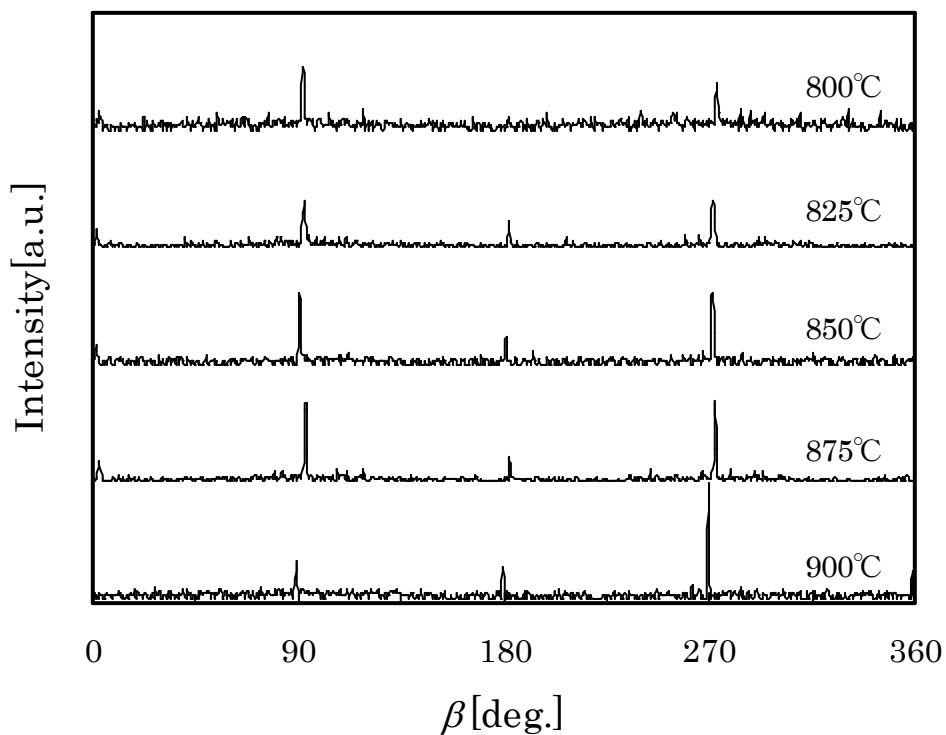


図3.6.5  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したGd123薄膜の面内配向測定結果

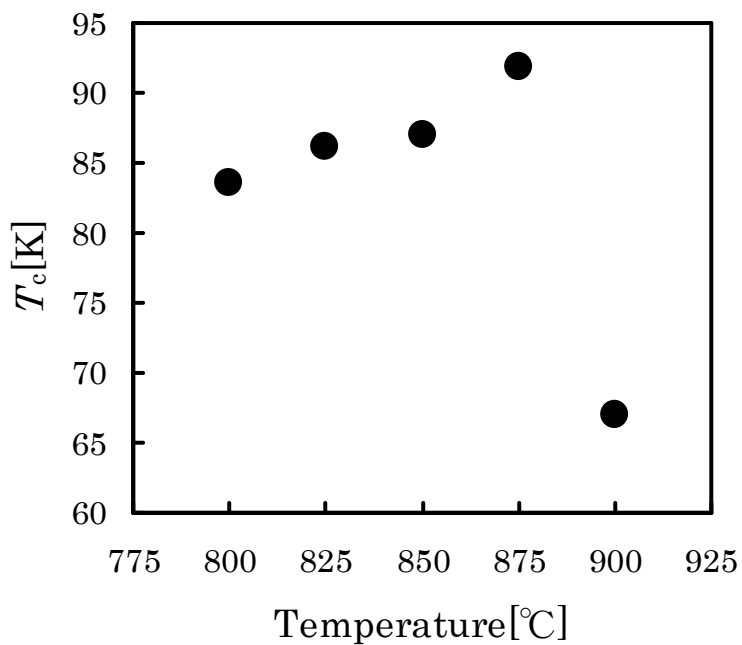


図 3.6.6  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した Gd123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  の変化

図 3.6.6 に STO 基板上に作製した Gd123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  の変化を示す。875°C において最高の  $T_c = 91.8\text{K}$  を示した。MgO 基板上では、いずれの本焼温度でも半導体的な  $R-T$  特性を示し、 $T_c$  は得られなかった。

### 3.7 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

Eu, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により MgO 及び  $\text{SrTiO}_3$ (STO) 単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、425°C で仮焼した前駆体膜を、純度 99.99% の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で 800°C ~ 950°C の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 3.7.1 に MgO 基板上に作製した Eu123 薄膜の XRD パターンを示す。825°C から 950°C において  $c$  軸配向が観察された。図 3.7.2 に STO 基板上に作製した Eu123 薄膜の XRD パターンを示す。825°C 及び 875°C で  $a$  軸配向ピークが観察されたが、いずれの温度においても強い  $c$  軸配向性が観察された。図 3.7.3 に MgO 基板を用いた場合の面内配向測定結果を示す。800°C で 2 回対称が観察され、825°C、850°C 及び 950°C において特に強い 4 回対称ピークが観察された。SEM による膜表面観察から(図 4.7.4)、825°C 及び 850°C では平坦な板状結晶が観察され、このために強い面内配向ピークを示したのではないかと考えられる。875°C 以上で正形状の板状結晶が見られることから、熔融成長している

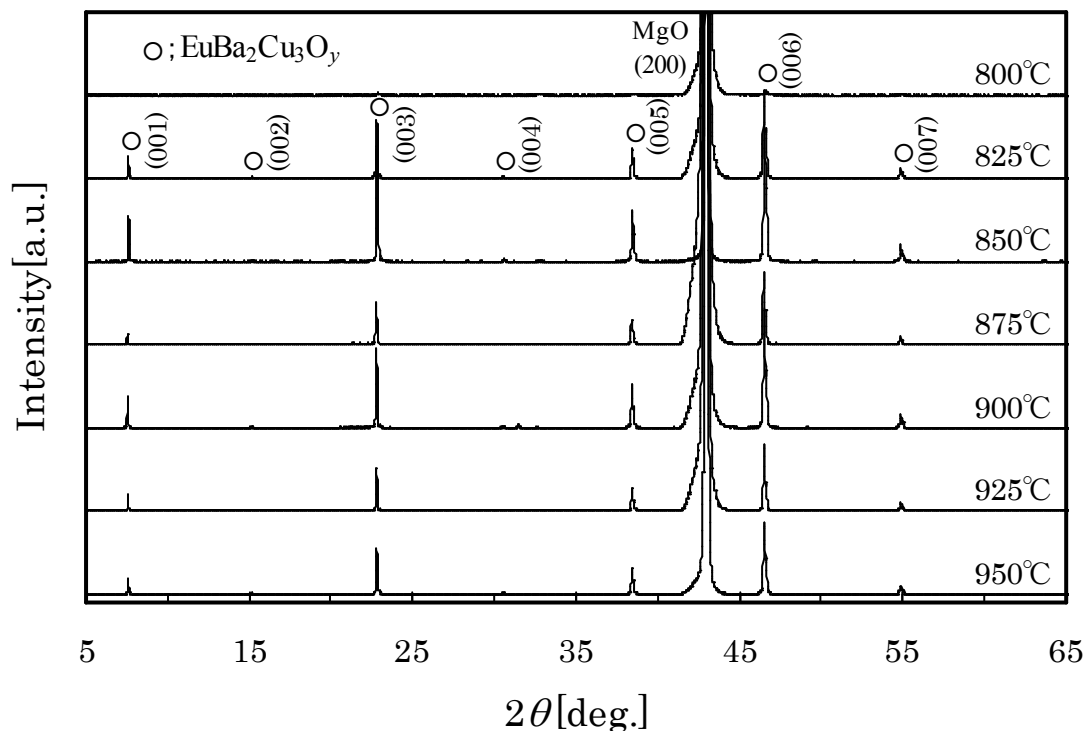


図3.7.1 MgO基板上に作製したEu123薄膜のXRDパターン

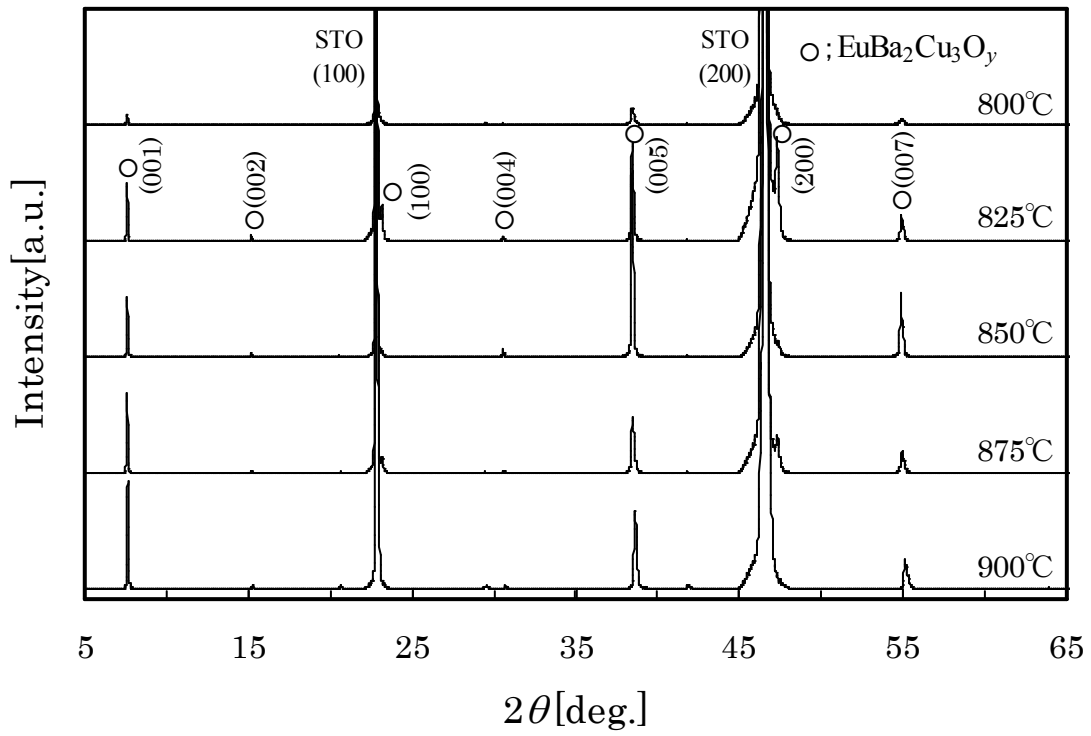


図3.7.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したEu123薄膜のXRDパターン

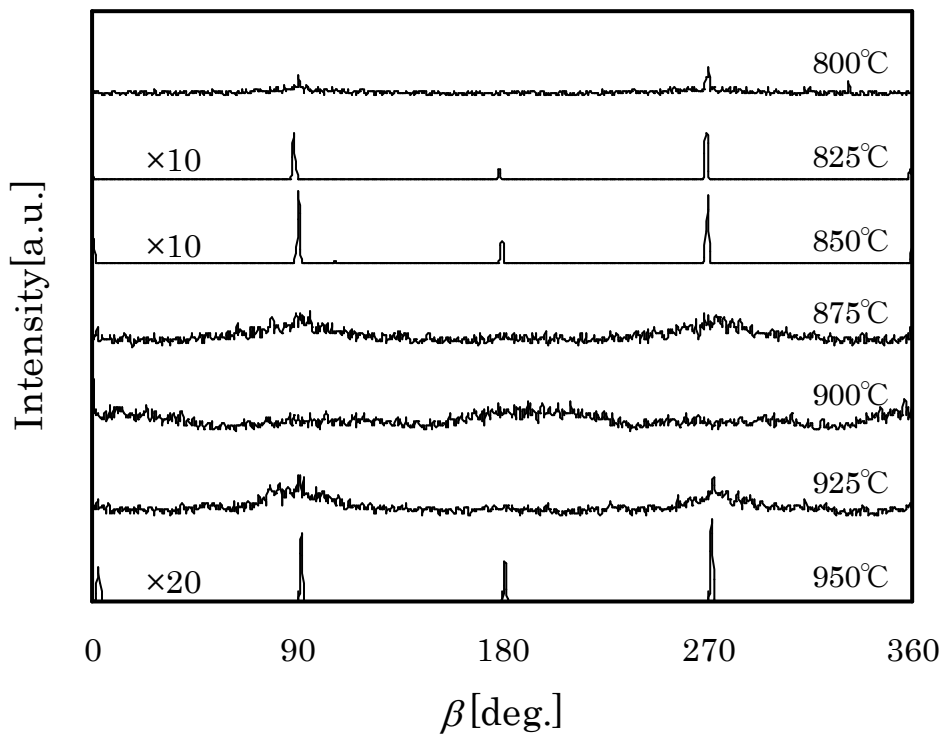


図3.7.3 MgO基板上に作製したEu123薄膜の面内配向測定結果

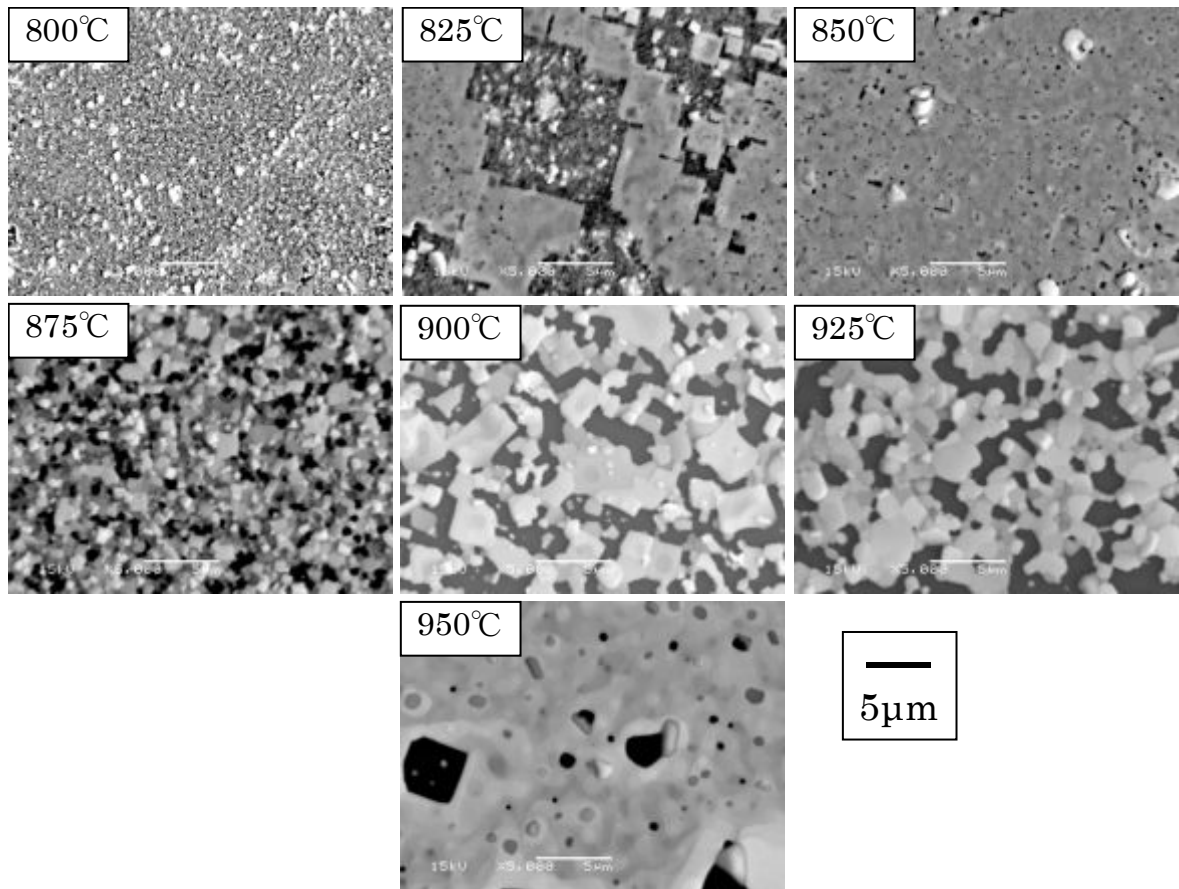


図3.7.4 MgO基板上に作製したEu123薄膜の表面SEMイメージ

と推測される。950°Cでは特に大きな熔融結晶粒が観察された。図 3.7.5 に STO 基板を用いた場合の面内配向測定結果を示す。800°Cから 900°Cにおいて 4 回対称が観察された。

図 3.7.6 に STO 基板上に作製した Eu123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  の変化を示す。825°Cから 875°Cにおいて 87K レベルの  $T_c$  が得られた。図 3.7.7 に STO 基板上的 Eu123 の膜表面 SEM 画像を示す。825°Cから 875°Cにおいて十分な結晶粒成長していることが観察された。900°Cでは粒が熔融した様子が観察され、粒間結合の悪化が  $T_c$  の低下に関係していると考えられる。

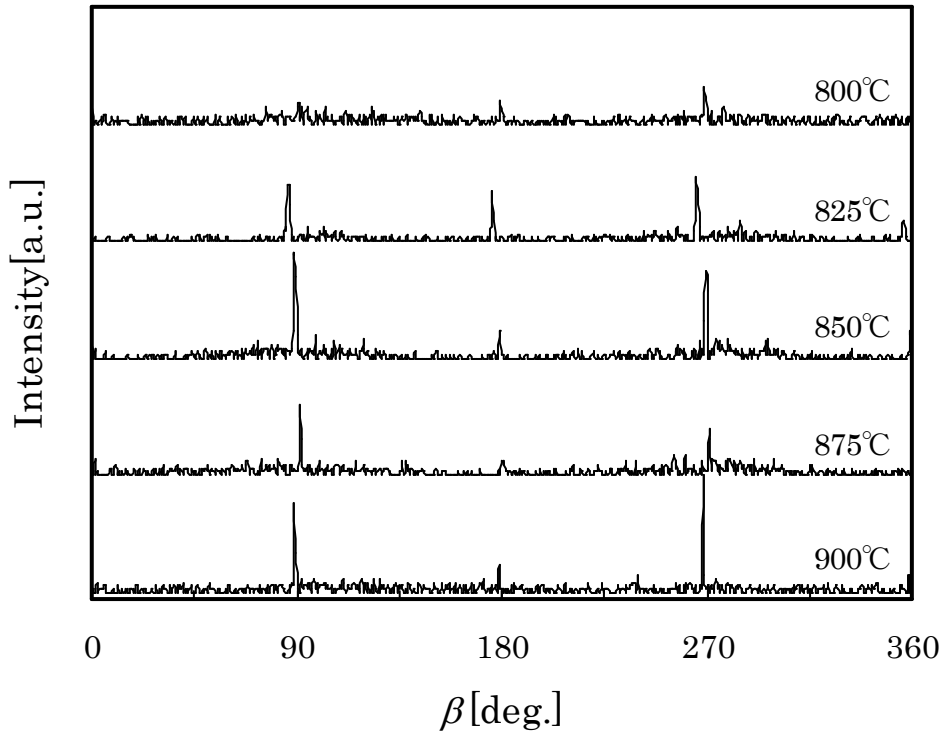


図3.7.5 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したEu123薄膜の面内配向測定結果

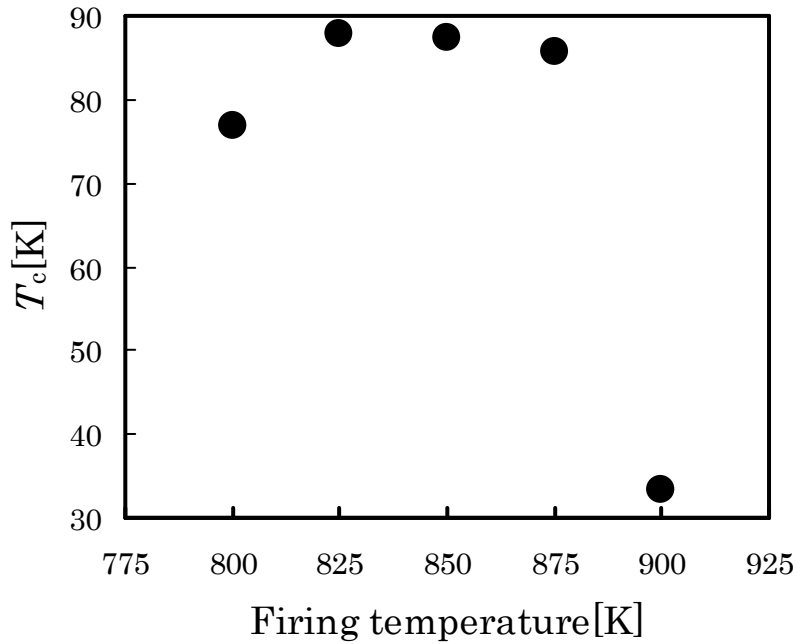


図 3.7.6 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製した Eu123 薄膜の本焼温度に対する  $T_c$  の変化

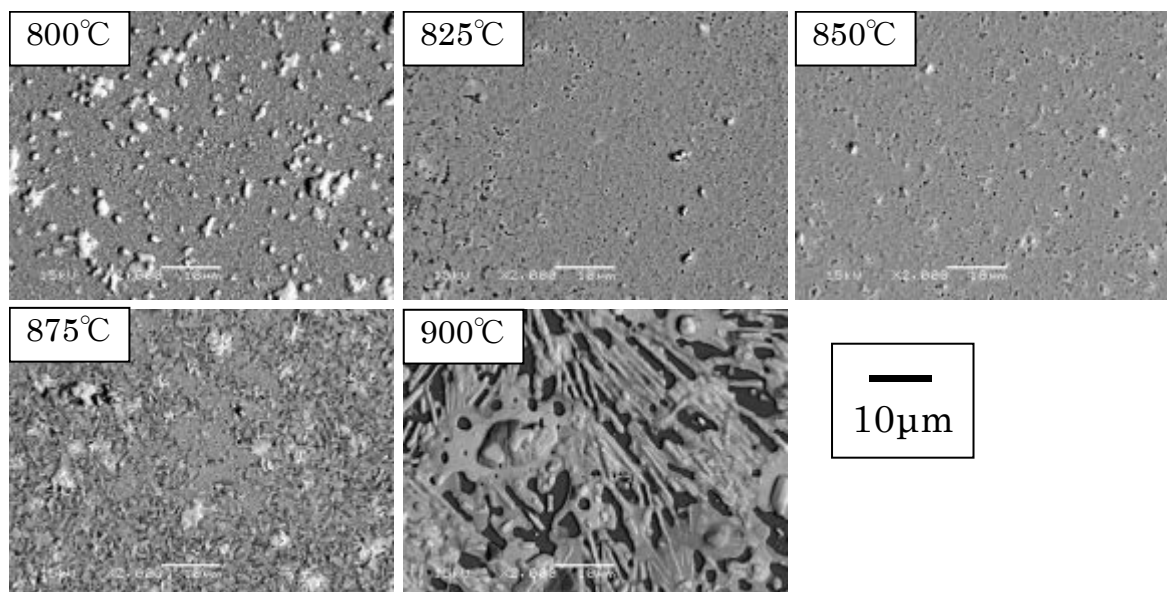


図3.7.7 STO基板上に作製したEu123薄膜の表面SEMイメージ

### 3.8 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

Sm, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により  $\text{MgO}$  及び  $\text{SrTiO}_3$ (STO)単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、 $425^\circ\text{C}$ で仮焼した前駆体膜を、純度 99.99%の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で  $800^\circ\text{C}$ ~ $950^\circ\text{C}$ の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し 30 分保持、 $-3^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却し、 $350^\circ\text{C}$ で 12 時間保持した後炉冷した。

図 3.8.1 に  $\text{MgO}$  基板を用いて  $800^\circ\text{C}$ から  $950^\circ\text{C}$ で本焼した  $\text{Sm123}$  薄膜の XRD パターン、図 3.8.2 に STO 基板を用いて  $800^\circ\text{C}$ から  $900^\circ\text{C}$ で本焼した  $\text{Sm123}$  薄膜の XRD パターンを示す。 $\text{MgO}$  基板上では  $850^\circ\text{C}$ から  $950^\circ\text{C}$ において、STO 基板上では  $800^\circ\text{C}$ から  $900^\circ\text{C}$ において  $c$  軸配向が観察された。図 3.8.3 に面内配向測定結果を示す。 $\text{MgO}$  上では  $900^\circ\text{C}$ において▼で示した 8 つのブロードなピークが観察された。これは基板マトリクスに対して  $26.6$  度回転した配列したものであり、この配位では一致格子点密度が低いためにエピタキシャル性が低く、回折線がブロードになったものと考えられる。この配列の詳細については 3.12 節で議論する。STO 基板上では  $850^\circ\text{C}$ 及び  $900^\circ\text{C}$ において 4 回対称が観察された。



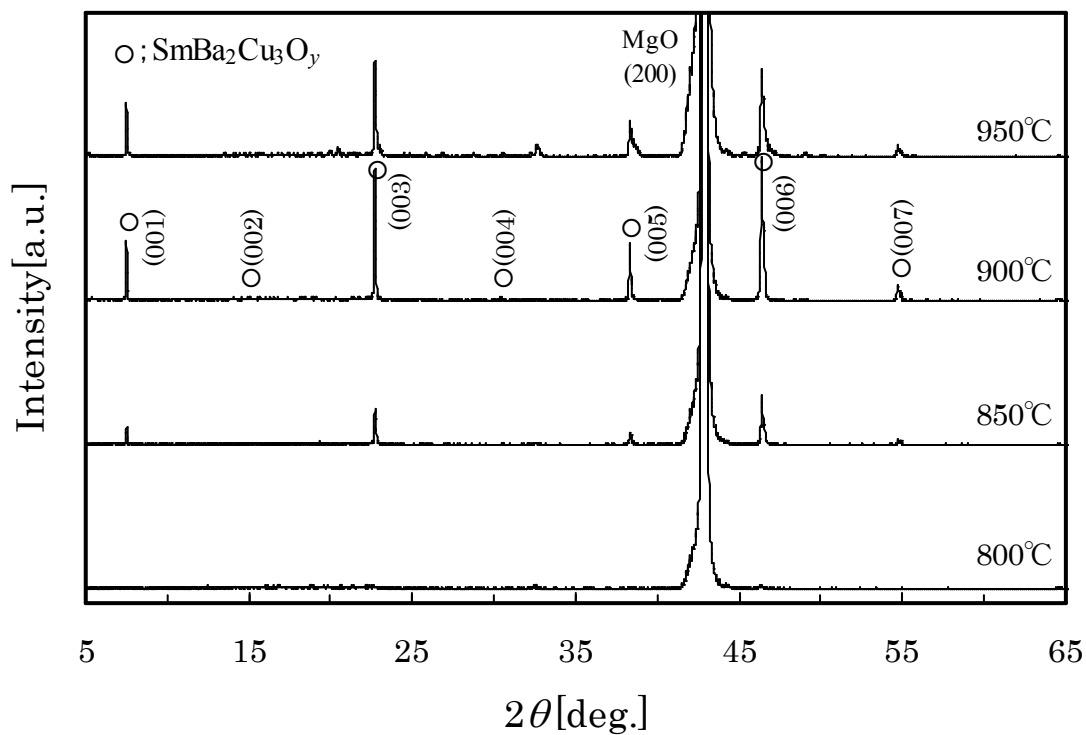


図3.8.1  $\text{MgO}$ 基板上に作製したSm123薄膜のXRDパターン

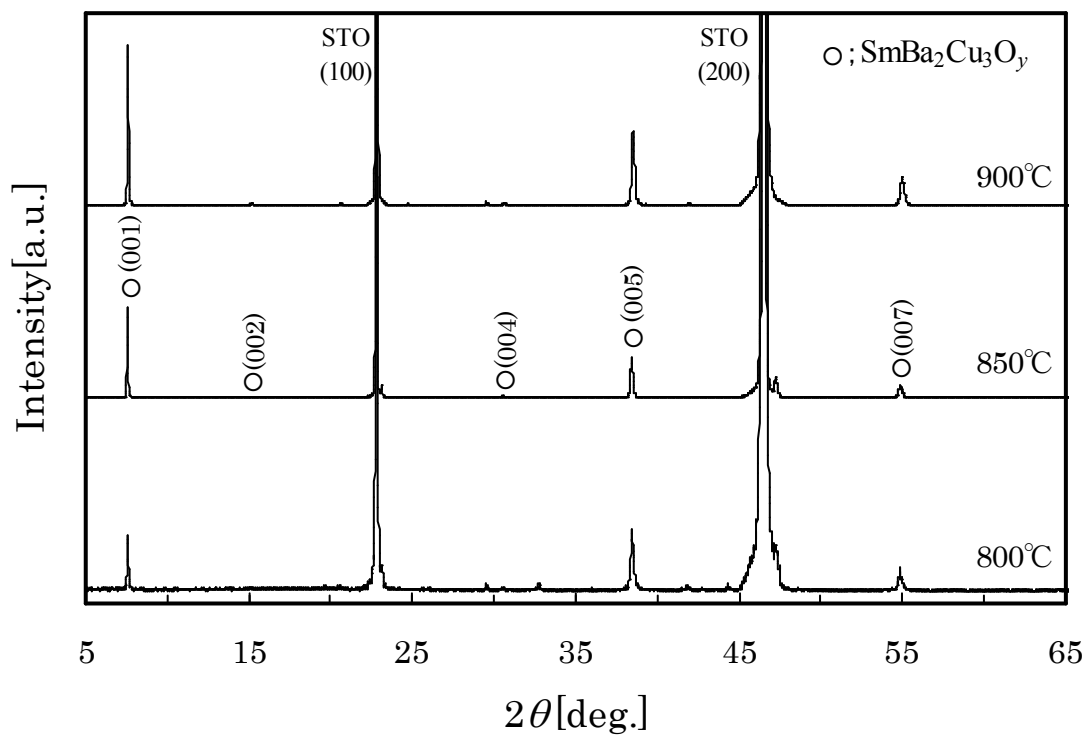


図3.8.2  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したSm123薄膜のXRDパターン

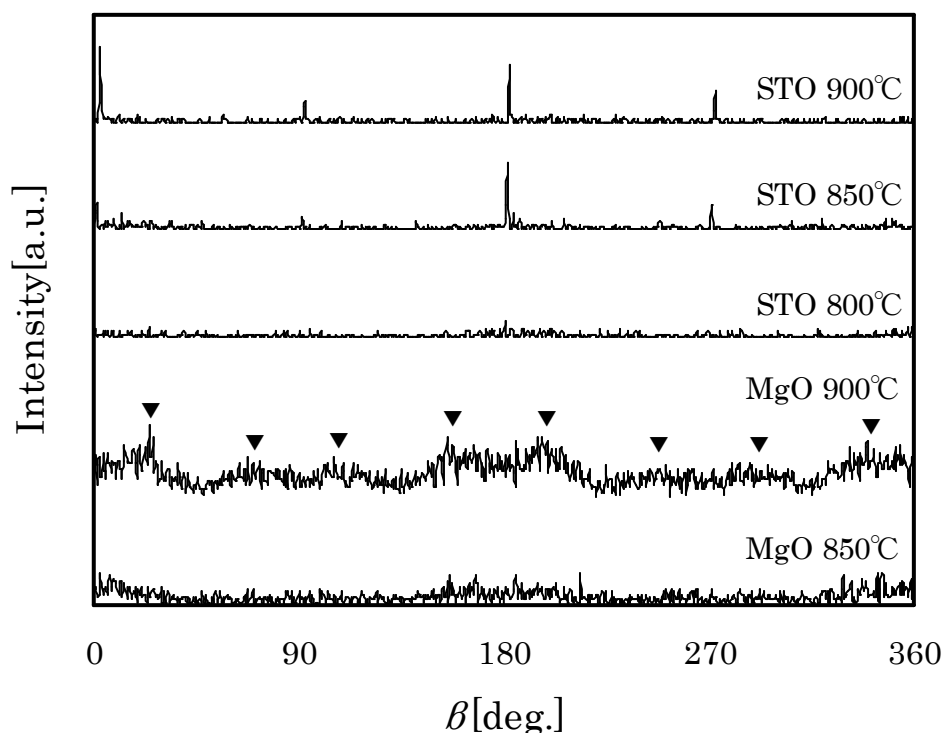


図3.8.3 Sm123薄膜の面内配向測定結果

Sm123 や Nd123 のように、イオン半径が大きい RE を含む RE123 薄膜は、低温 (<400°C) で長時間の酸素アニールが必要であることを Shimoyama らは報告している<sup>9)</sup>。図 3.8.4 は RE123 薄膜のアニール温度と  $T_c$  の関係を示した図である。図より、高い  $T_c$  の Sm123 薄膜を得るためには、350°C 以下の酸素アニールが必要であることが分かる。このことより、Sm123 薄膜の本焼後の冷却時に 350°C × 12 時間の酸素アニールを追加した。図 3.8.5 に STO 基板上に作製した Sm123 薄膜の  $R-T$  曲線を示す。 $T_c$  は本焼温度 850°C で最高の 80.5K であった。固相法により作製した Sm123 薄膜の  $c$  軸長が 11.73 Å であるのに対し、この試料の  $c$  軸長は 11.712 Å であった。 $c$  軸長が小さくなった理由としては、 $\text{Sm}^{3+}$  (1.079 Å) イオンが  $\text{Ba}^{2+}$  サイト (1.42 Å) に置換したことによると考えられる。また、 $T_c$  とホール量は、最適ホール量までは比例関係にあることが知られており、+3 価の Sm が +2 価の Ba サイトへ置換したことにより超伝導キャリア (ホール) が減少し、 $T_c$  が低下したと考えられる。MgO 基板上では、いずれの本焼温度でも半導体的な  $R-T$  曲線を示し、 $T_c$  は得られなかった。

図 3.8.6 に膜表面の SEM 画像を示す。MgO 基板上では、900°C において不均一なアイランド状の結晶粒が観察された。これは膜が熔融成長したためと考えられる。STO 基板上では、密に成長した結晶粒が見られるが、細い亀裂 (マイクロクラック) が観察された。マイクロクラックは薄膜に電流を流す時に電流パスを遮断するため、 $J_c$  の大きな低下の原因となると考えられている。

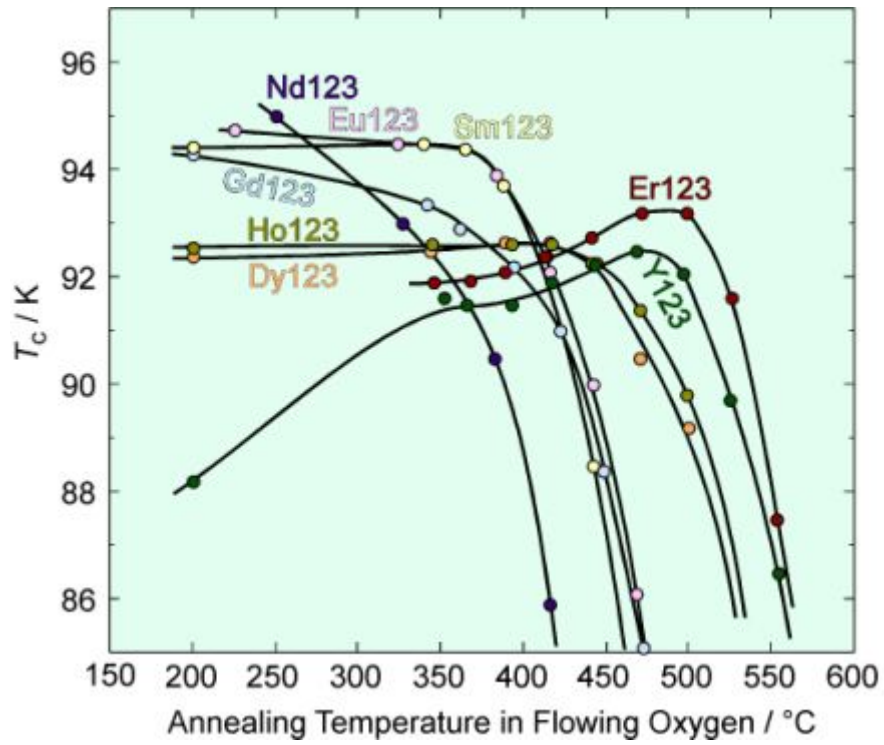


図3.8.4 RE123薄膜の酸素アニール温度と  $T_c$  の変化<sup>[9]</sup>

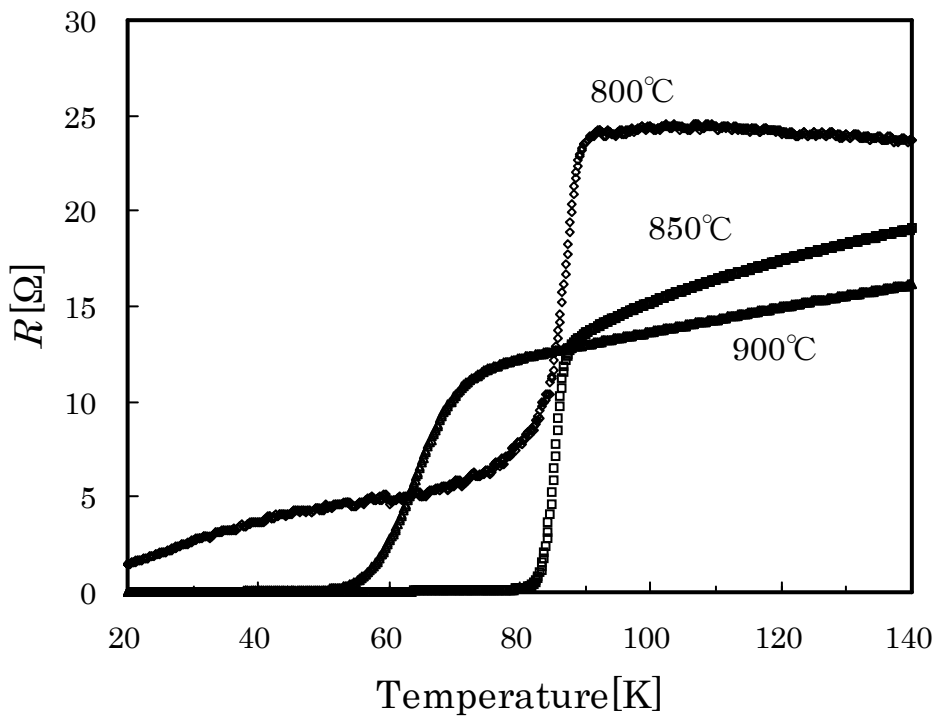


図3.8.5  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したSm123薄膜の電気抵抗-温度特性

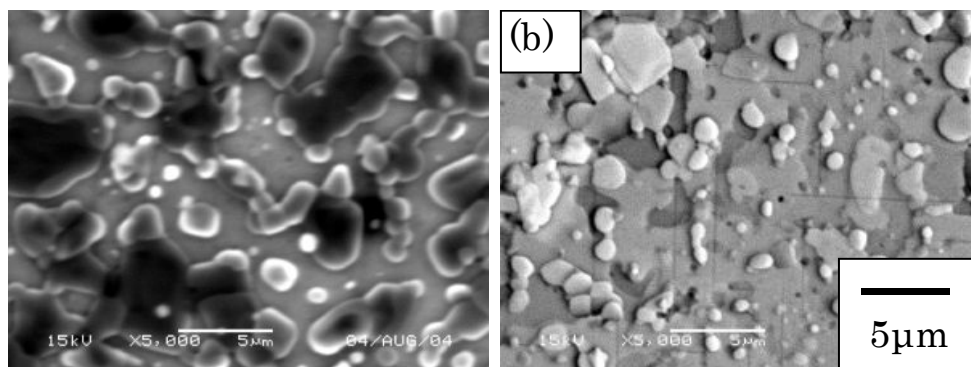


図3.8.6 Sm123薄膜の表面SEMイメージ  
(a)MgO基板上(本焼温度900°C)、(b)SrTiO<sub>3</sub>基板上(本焼温度850°C)

### 3.9 NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動<sup>7)</sup>

Nd, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により MgO 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO)単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、425°Cで仮焼した前駆体膜を、純度 99.99%の N<sub>2</sub> ガスフロー中で 800°C~950°Cの本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、O<sub>2</sub> ガスを導入、30 分保持し炉冷した。

図 3.9.1 に MgO 基板を用いて 750°Cから 900°Cで本焼した Nd123 薄膜の XRD パターンを示す。800°Cから 900°Cにおいて *c* 軸配向が観察された。図 3.8.2 に STO 基板を用いて 750°Cから 900°Cで本焼した Nd123 薄膜の XRD パターンを示す。図 3.8.2(b)は  $2\theta=45^\circ$  から  $48^\circ$  を拡大した XRD パターンである。STO 基板上では、750°Cから 900°Cにおいて *a* 軸配向を含む *c* 軸配向が観察された。図 3.9.3 に MgO 基板上の面内配向、図 3.9.4 に STO 基板上の面内配向測定結果を示す。MgO 基板上では、850°C及び 900°Cにおいて、 $26.6^\circ$  回転配列のピークが観察された。STO 基板上では、800°Cから 900°Cにおいて面内配向が確認された。

図 3.9.5 に酸素アニール条件を変えて STO 基板上に作製した Nd123 薄膜の *R-T*測定結果を示す。*R* の値は 150K における電気抵抗値で規格化した。850°Cで本焼後、300°C × 12 時間の酸素アニールを行った試料が最も高い  $T_c = 85.0\text{K}$  を示した。このことより Nd123 薄膜は低温での酸素アニールが有効であることが分かる。しかしながら、90K レベルの  $T_c$  が得られなかった理由としては、Nd のイオン半径が大きいために、Ba サイトへ置換したためと考えられ、また、酸素アニール条件についてより詳細な検討の必要があると考えられる。MgO 基板上では、いずれの本焼温度でも半導体的な *R-T* 曲線を示し、超伝導特性は示さなかった。図 3.9.6 に膜表面の SEM 画像を示す。MgO 基板上では、大きな結晶粒が観察されたが、粒同士の結合が悪く、これが超伝導特性を低下させる原因の一つではないかと推測される。STO 基板上では、850°Cにおいて均一な細かい結晶粒が観察され、900°Cでは特に密に成長した結晶粒が観察された。

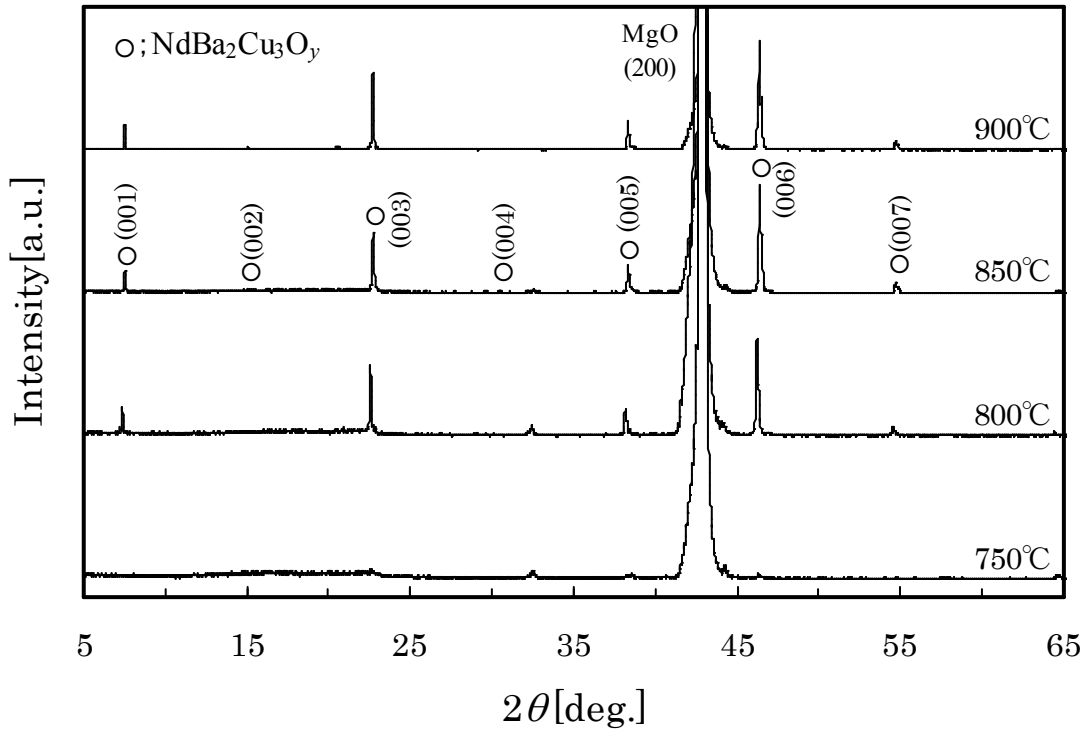


図3.9.1 MgO基板上に作製したNd123薄膜のXRDパターン

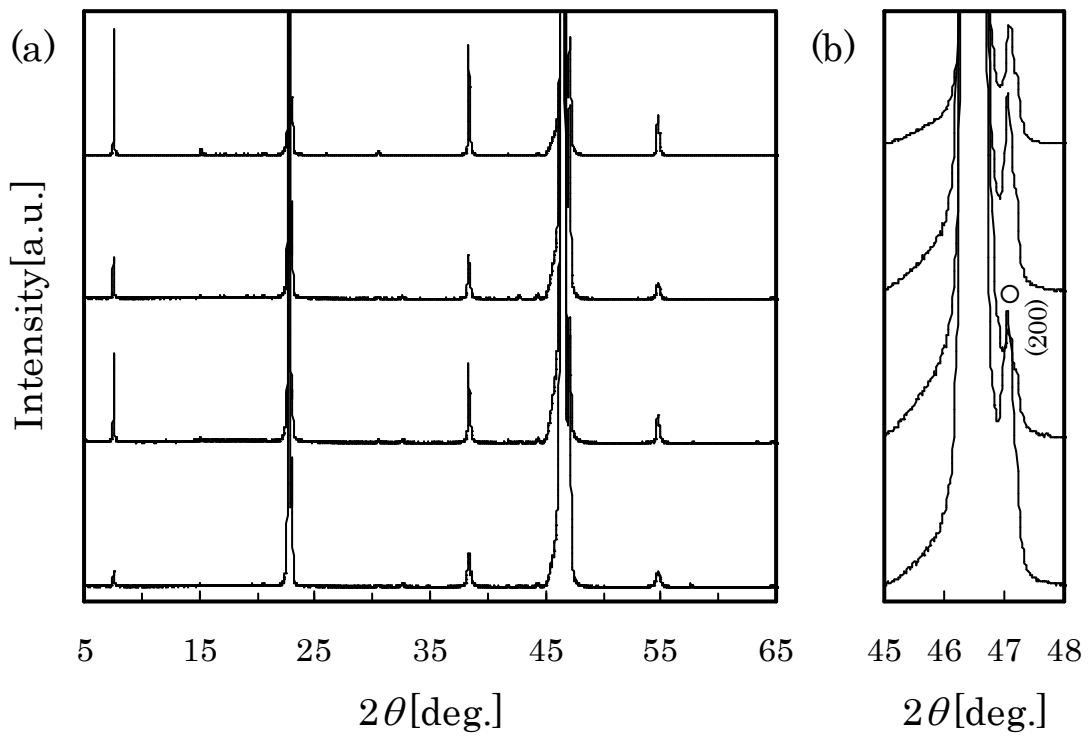


図3.9.2  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したNd123薄膜のXRDパターン

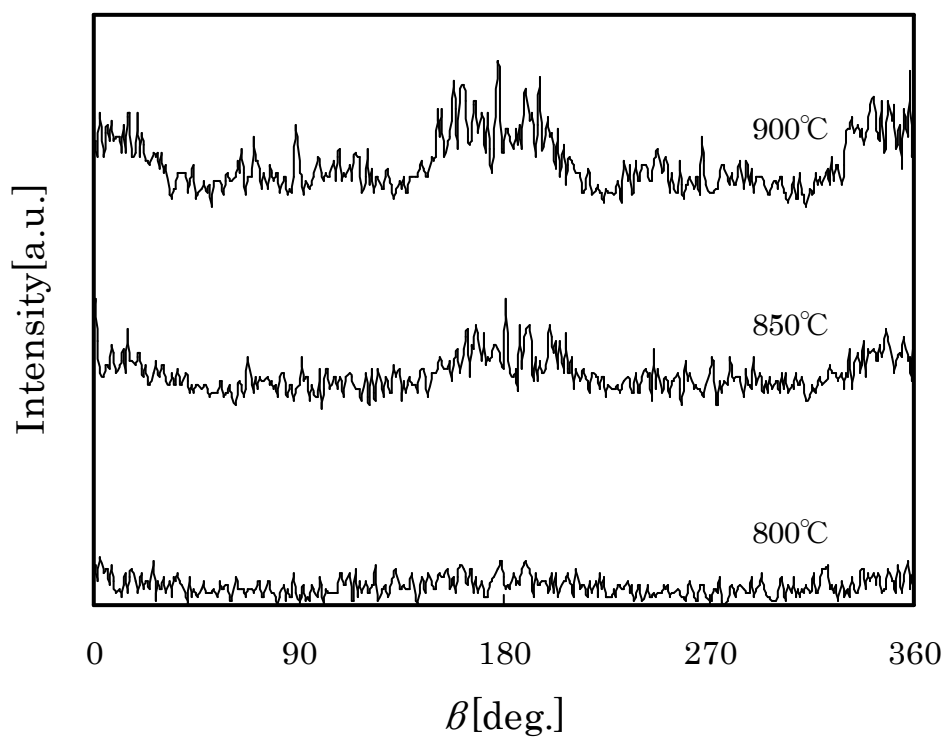


図3.9.3 MgO基板上に作製したNd123薄膜の面内配向測定結果

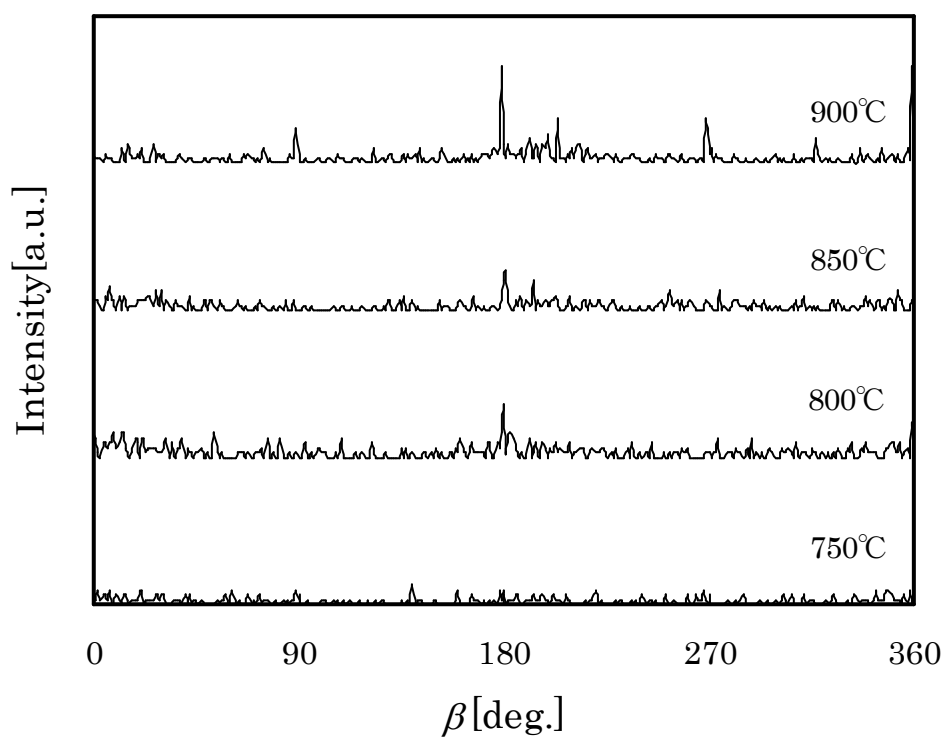


図3.9.4  $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製したNd123薄膜の面内配向測定結果

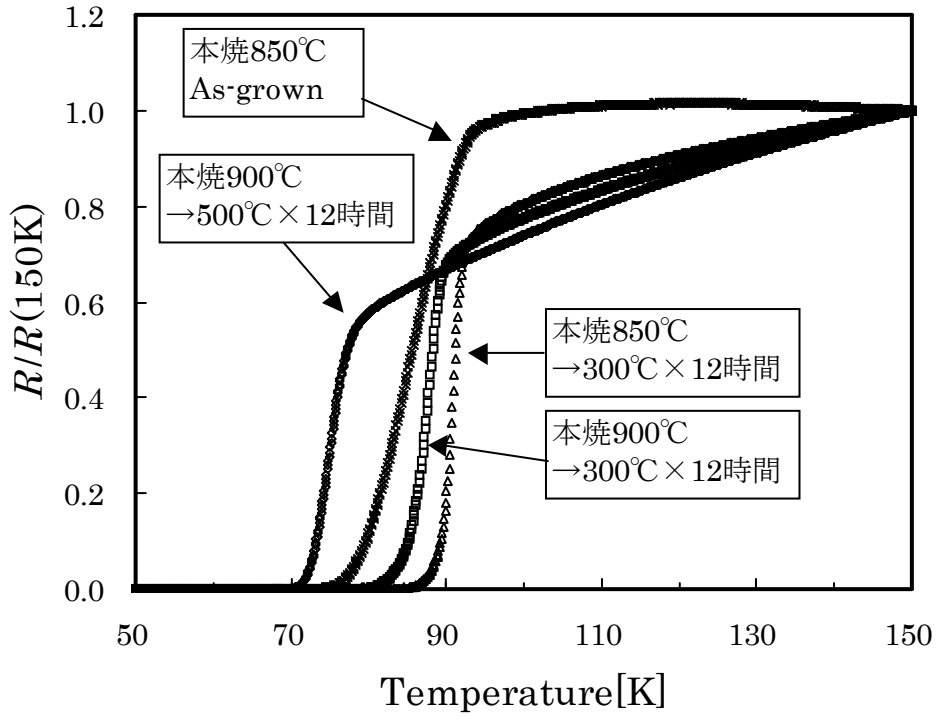


図3.9.5 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したNd123薄膜の電気抵抗-温度特性

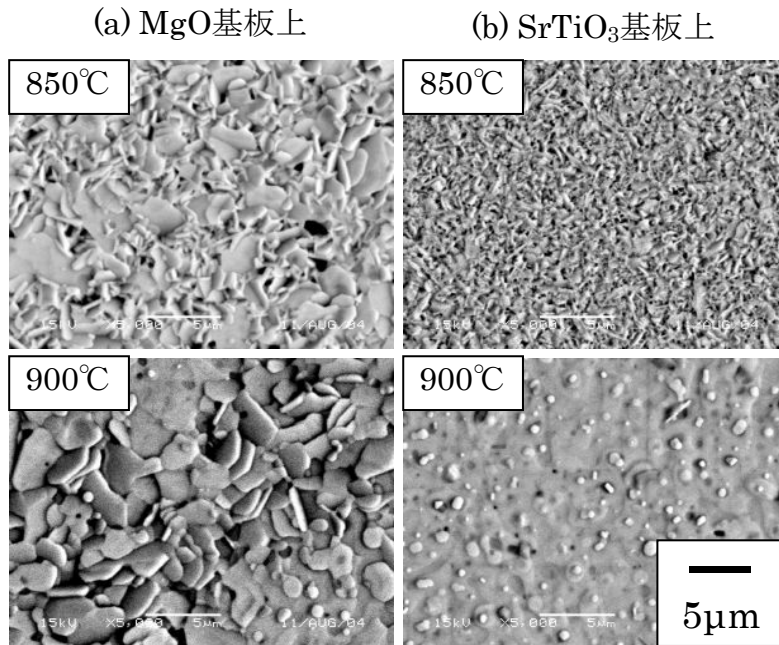


図3.9.6 Nd123薄膜の表面SEMイメージ  
(a)MgO基板上、(b)SrTiO<sub>3</sub>基板上

### 3.10 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

La, Ba, Cu を含む金属ナフテン酸塩を用いて、モル比が 1 : 2 : 3 となるように原料を秤量し、良く混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により  $\text{MgO}$  及び  $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$  単結晶基板の上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、 $425^\circ\text{C}$  で仮焼した前駆体膜を、純度 99.99% の  $\text{N}_2$  ガスフロー中で  $800^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$  の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、 $\text{O}_2$  ガスを導入し 30 分保持、 $-3^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却し、 $350^\circ\text{C}$  で 12 時間保持した後炉冷した。

図 3.10.1 に  $\text{MgO}$  基板を用いて  $800^\circ\text{C}$  から  $950^\circ\text{C}$  で本焼した  $\text{La123}$  薄膜、図 3.10.2 に  $\text{STO}$  基板を用いて  $800^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  で本焼した  $\text{La123}$  薄膜の XRD パターンを示す。 $\text{MgO}$  基板上では、 $850^\circ\text{C}$  及び  $900^\circ\text{C}$  において  $c$  軸配向が観察され、 $950^\circ\text{C}$  では  $\text{La123}$  相のピークが減少し、未知相のピークが観察されたことから  $\text{La123}$  相が分解していることが分かる。 $\text{STO}$  基板上では、 $850^\circ\text{C}$  において強い  $c$  軸配向が観察されたが、 $900^\circ\text{C}$  では未知相が観察された。図 3.10.3 に面内配向測定結果を示す。 $\text{MgO}$  基板上では  $850^\circ\text{C}$  及び  $900^\circ\text{C}$  において、 $\text{STO}$  基板上では、 $850^\circ\text{C}$  において面内配向性が確認された。 $\text{STO}$  基板を用いて  $850^\circ\text{C}$  で焼成した膜が  $T_c = 47.6\text{K}$  を示したが、それ以外の本焼温度及び  $\text{MgO}$  基板上では、半導体的な  $R-T$  曲線を示し、 $T_c$  は得られなかった。 $\text{La123}$  は、La イオンの Ba サイトへの置換が特に顕著であり<sup>9)</sup>、そのために良好な超伝導特性が得られなかったと考えられる。

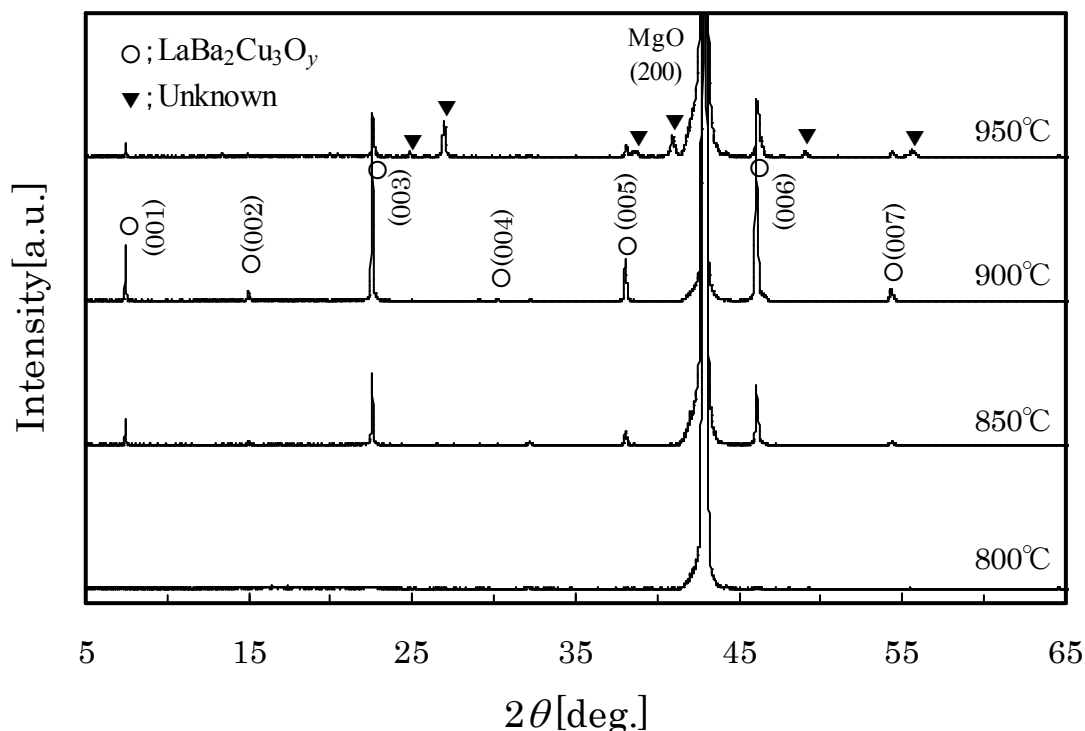


図3.10.1  $\text{MgO}$ 基板上に作製した $\text{La123}$ 薄膜のXRDパターン



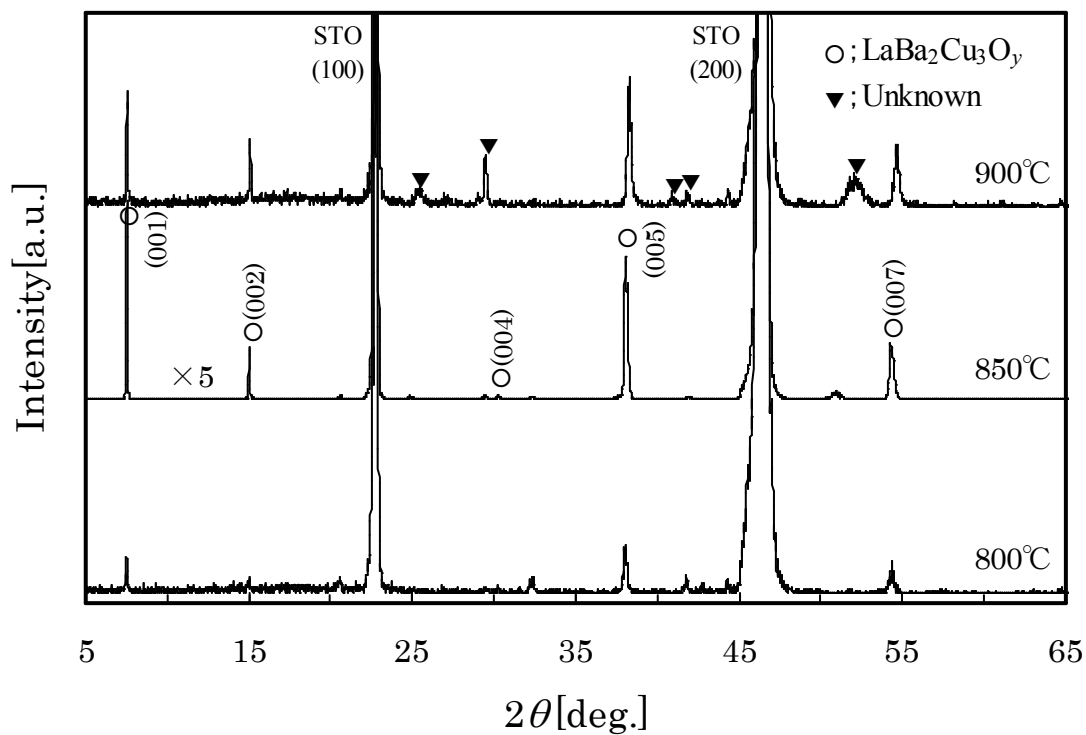


図3.10.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したLa123薄膜のXRDパターン

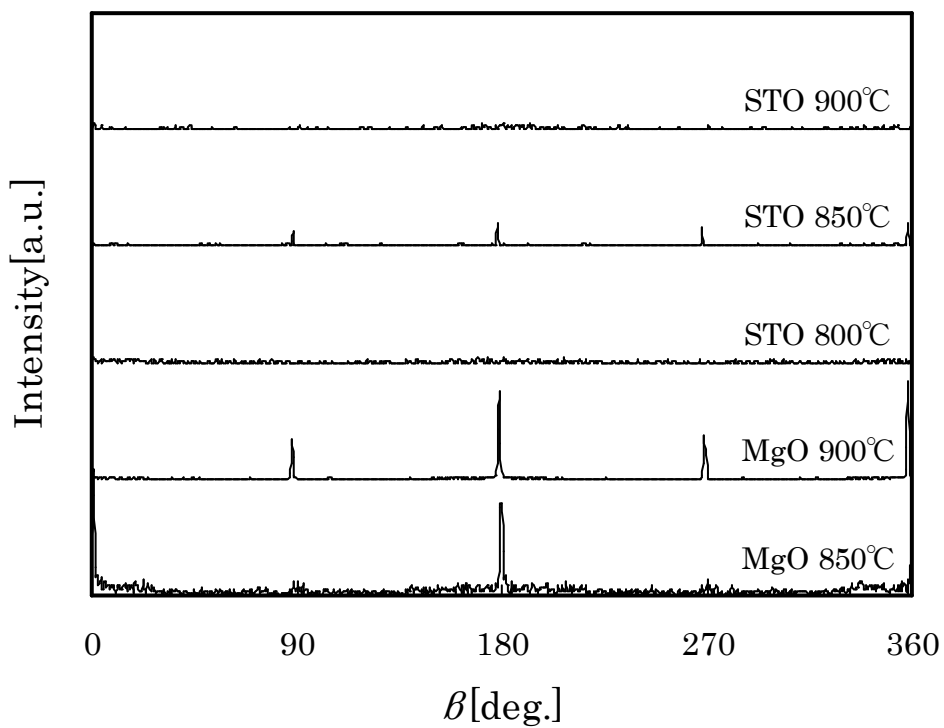


図3.10.3 La123薄膜の面内配向測定結果

図 3.10.4 に膜表面の SEM 画像を示す。 $\text{MgO}$  基板上において  $900^\circ\text{C}$  で焼成した膜は、基板上の表面被覆率が低く、液相からの 123 相の成長に特徴的な正方形の結晶粒が観察されたことから、膜が溶融成長していることが考えられる。 $\text{STO}$  基板上では、密に成長した結晶粒が見られるが、マイクロクラックが観察された。

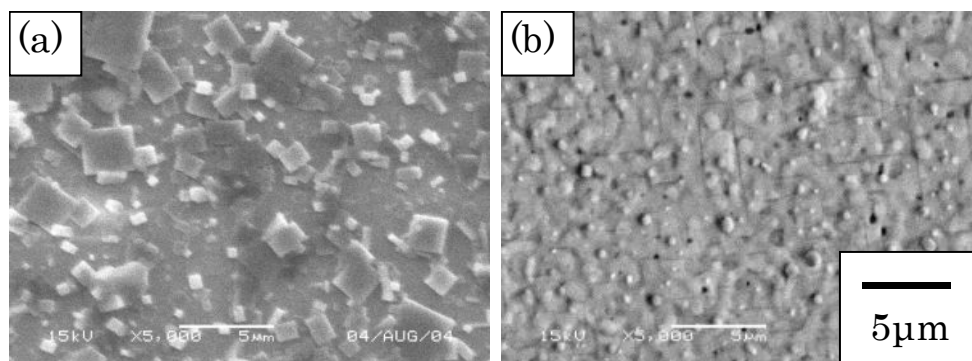


図3.10.4 La123薄膜の表面SEMイメージ  
(a) $\text{MgO}$ 基板上(本焼温度 $900^\circ\text{C}$ )、(b) $\text{SrTiO}_3$ 基板上(本焼温度 $850^\circ\text{C}$ )

### 3.11 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の結晶配向挙動に関する考察

$\text{MgO}$  及び  $\text{SrTiO}_3$ ( $\text{STO}$ )基板上に作製した  $\text{RE123}$  薄膜の結晶配向挙動をまとめたものを図 3.11.1、図 3.11.2 に示す。○は  $c$  軸配向膜、●は面内配向が確認された  $c$  軸配向膜、△は  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向膜、▲は  $a$  軸配向が混在し、面内配向が確認された  $c$  軸配向膜、×は  $\text{RE123}$  が成長していないこと、あるいは不純物相が含まれたことを意味している。 $\text{RE}$  のイオン半径の増加につれて、 $\text{MgO}$  及び  $\text{STO}$  の両基板上において、 $c$  軸配向した  $\text{RE123}$  薄膜が得られる本焼温度が上昇していることが分かる。また、 $\text{MgO}$  基板上では  $c$  軸配向のみ観察されたのに対し、 $\text{STO}$  基板上では低温側で  $a$  軸配向の混在が確認された。 $\text{MgO}$  基板と  $\text{STO}$  基板において結晶配向挙動が大きく異なった原因として、主に下記の 3 つが挙げられる。①結晶成長表面における原子・分子の運動エネルギー<sup>[11,12]</sup>、② $\text{RE123}$  と基板との間の格子整合性、③基板表面の原子配列の違いによるものである。本節ではマイグレーションモデルと NCSL 理論<sup>[13]</sup>を用いて、結晶配向挙動の違いの原因について考察を行った。

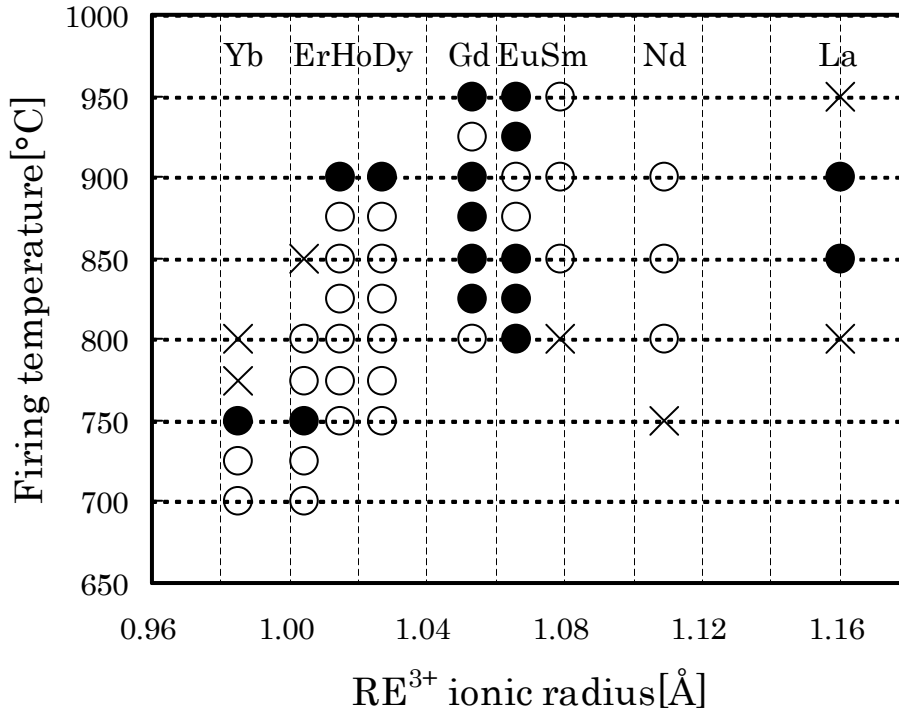


図3.11.1 MgO基板上に作製したRE123薄膜の結晶配向挙動  
 (○;  $c$ 軸配向膜、●; 面内配向が確認された $c$ 軸配向膜、  
 ×; RE123 が成長していないあるいは不純物相が含まれた膜を表す)

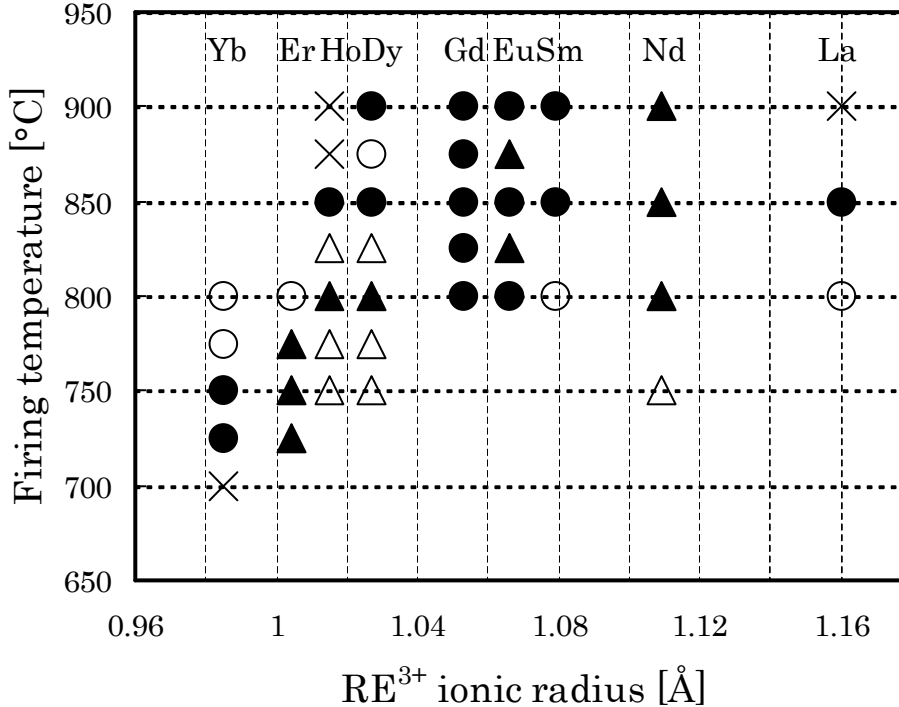


図3.11.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したRE123薄膜の結晶配向挙動  
 (○;  $c$ 軸配向膜、●; 面内配向が確認された $c$ 軸配向膜、△;  $a$ 軸配向が  
 混在した $c$ 軸配向膜、▲;  $a$ 軸配向が混在し面内配向が確認された $c$ 軸配向膜、  
 ×; RE123 が成長していないあるいは不純物相が含まれた膜を表す)

3.11.1 結晶、成長表面での原子・分子の運動エネルギー

この配向メカニズムに関するモデルは、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いうモデル<sup>[11,12]</sup>であり、RE123 超伝導体の結晶構造が層状構造をもつことと関係している。図 3.11.3 にマイグレーションモデル図を示す。 $c$  軸配向膜が形成されるためには、付着粒子は安定なキंकサイトまで結晶表面のテラス上を長距離移動しなければならない(図 3.11.3(a))。一方、 $a$  軸配向膜は結晶に取り込まれるサイトが無数に存在し、付着粒子は結晶の原子間距離程度しか移動する必要がない(図 3.11.3(b))。つまり、 $c$  軸配向には大きなマイグレーションエネルギーが必要であるため、低温では  $a$  軸配向が支配的になり、本研究で得られた実験結果と一致している。

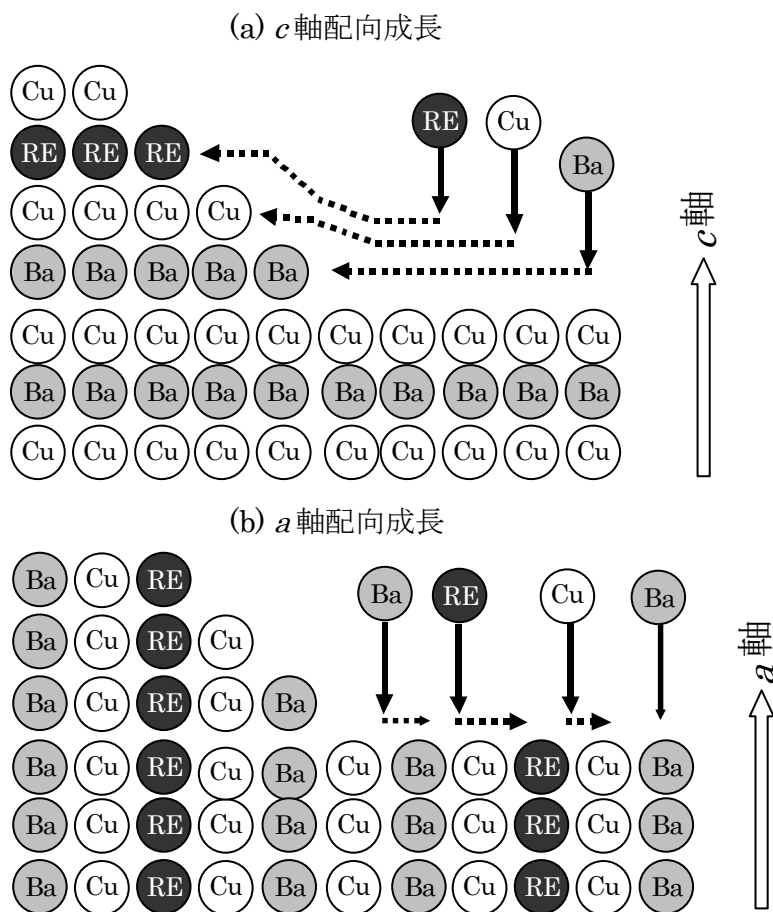


図3.11.3 マイグレーションによるRE123薄膜の配向モデル  
(a) $c$  軸配向成長、(b) $a$  軸配向成長

### 3.11.2 RE123 と基板との格子整合性

一般的に、酸化物系超伝導体薄膜の面内配向性は、NCSL(Near Coincidence Site Lattice)理論<sup>[13]</sup>を用いて議論される。以下に NCSL 理論を簡単に説明する。図 3.11.4 に二次元結晶格子のモデルを示す。図に示すような、任意の格子ベクトルを  $\vec{T}$ 、互いに直交する大きさ  $a$  の基本並進ベクトルを  $\vec{a}_1$ 、 $\vec{a}_2$  とする。  $T$  は

$$\vec{T} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2$$

$$T = a\sqrt{(h^2 + k^2)} = a\sqrt{\sigma}$$

と表せる。基板と薄膜のミスフィット( $\delta$ )は、それぞれの格子ベクトル  $T_{\text{sub}}$ 、 $T_{\text{film}}$  の始点を一致させて格子ベクトルの方向が揃うように角度  $\theta$  だけ回転させた場合の格子の一致の程度を表すため、

$$\delta = \frac{2(a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} - a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}})}{(a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} + a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}})}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{k_{\text{sub}}}{h_{\text{sub}}}\right) \pm \tan^{-1}\left(\frac{k_{\text{film}}}{h_{\text{film}}}\right)$$

で表される。

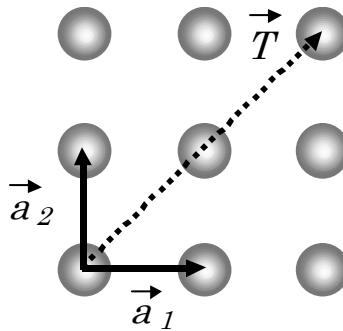


図3.11.4 二次元結晶格子モデル

このように NCSL 理論では、2つの格子面間において、これらの格子面同士がある回転角で面内に回転した場合における整合性を計算し、数値として表すことが可能である。

この NCSL 理論を用いて、例として  $\text{MgO}(1\ 0\ 0)$  及び  $\text{SrTiO}_3(1\ 0\ 0)$  基板と  $\text{Yb123-c}$  軸配向膜について  $\delta$  と  $\theta$  の値を計算し、その結果を表 3.11.1 に示す。格子定数は正方晶での  $a$  軸長を用い、基板は表 2.1 で示した値を用いて室温での格子整合性を算出した。なお、表には  $\sigma$  が 30 以下、 $\theta$  は  $45^\circ$  以下で、 $\delta$  が小さい組み合わせを示した。

表 3.11.1 MgO(100)及び SrTiO<sub>3</sub>(100)基板と Yb123-*c* 軸配向膜の格子不整合性と回転角

MgO(100)			Yb123- <i>c</i> 軸配向膜			Misfit	Misorientation
$h_{\text{sub}}$	$k_{\text{sub}}$	$\sigma_{\text{MgO}}$	$h_{\text{film}}$	$k_{\text{film}}$	$\sigma_{\text{Yb}}$	$\delta$ [%]	$\theta$ [deg.]
1	0	1	1	0	1	9.19	0
2	1	5	2	0	4	20.29	26.6
2	0	4	2	1	5	-1.96	26.6
3	0	9	2	2	8	15.06	45.0
2	2	8	3	0	9	3.31	45.0
3	1	10	3	0	9	14.44	18.4
3	0	9	3	1	10	3.93	18.4
3	1	10	3	1	10	9.19	36.9

SrTiO <sub>3</sub> (100)			Yb123- <i>c</i> 軸配向膜			Misfit	Misorientation
$h_{\text{sub}}$	$k_{\text{sub}}$	$\sigma_{\text{STO}}$	$h_{\text{film}}$	$k_{\text{film}}$	$\sigma_{\text{Yb}}$	$\delta$ [%]	$\theta$ [deg.]
1	0	1	1	0	1	1.81	0
2	1	5	2	0	4	12.95	26.6
2	0	4	2	1	5	-9.34	26.6
3	0	9	2	2	8	7.69	45.0
2	2	8	3	0	9	-4.08	45.0
3	1	10	3	0	9	7.07	18.4
3	0	9	3	1	10	-3.46	18.4

STO 基板上への成膜では、 $\theta=0^\circ$  すなわち cube on cube 配列を最も取りやすいことが確認できる。しかしながら、MgO 基板上への成膜では、cube on cube 配列よりも小さいミスフィットの配列として  $26.6^\circ$  回転した配位や  $45^\circ$  回転した配位の可能性が高いと考えられる。実際、前述(3.8 節)の実験結果はこの理論的な予想の結果と対応している。これらの配列を図 3.11.5 に示す。MgO の格子は点線で示し、RE123 を実線で示した。ミスフィット値  $\delta$  の小さい  $26.6^\circ$  回転配位や  $45^\circ$  回転配位では、一致格子点密度が低いためにエピタキシャル性が低下し、面内配向が得られにくいことが考えられる。

次に、STO 基板上で RE123 薄膜が *a* 軸配向成長することについて考察する。RE123 薄膜の *a* 軸長は、*c* 軸長の 1/3 の値に比較的近い値をとることから、一辺を *c* 軸長の 1/3 の長さとした正方格子が STO 基板上に成長すると仮定して、NCSL 理論による格子マッチングの計算を行った。例として Er123 薄膜について、*c* 軸配向膜と *a* 軸配向膜の結果を表 3.11.2 に示す。

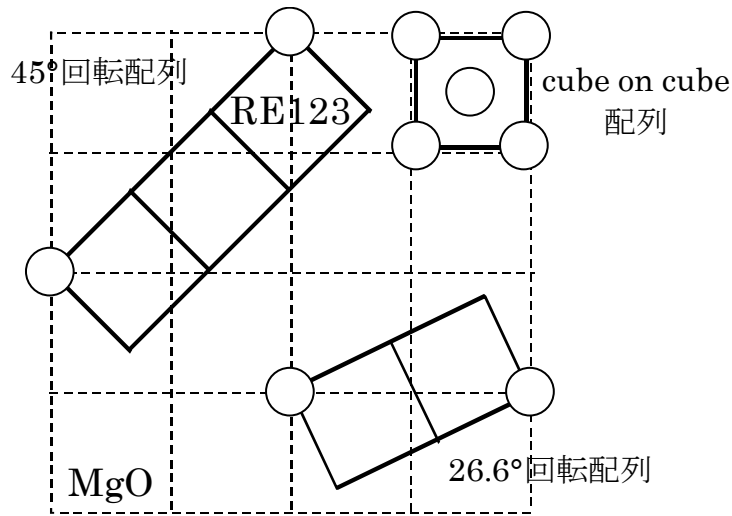


図3.11.5 RE123とMgOの結晶配列

表 3.11.2 SrTiO<sub>3</sub>(100)基板と Er123-*c* 軸配向膜及び Er123-*a* 軸配向膜の格子不整合性と回転角

SrTiO <sub>3</sub> (100)			Er123- <i>c</i> 軸配向膜			Misfit	Misorientation
$h_{\text{sub}}$	$k_{\text{sub}}$	$\sigma_{\text{MgO}}$	$h_{\text{film}}$	$k_{\text{film}}$	$\sigma_{\text{Yb}}$	$\delta$ [%]	$\theta$ [deg.]
1	0	1	1	0	1	1.42	0
2	1	5	2	0	4	12.56	26.6
2	0	4	2	1	5	-9.73	26.6
3	0	9	2	2	8	7.30	45.0
2	2	8	3	0	9	-4.47	45.0
3	1	10	3	0	9	6.68	18.4
3	0	9	3	1	10	-3.85	18.4

SrTiO <sub>3</sub> (100)			Er123- <i>a</i> 軸配向膜			Misfit	Misorientation
$h_{\text{sub}}$	$k_{\text{sub}}$	$\sigma_{\text{MgO}}$	$h_{\text{film}}$	$k_{\text{film}}$	$\sigma_{\text{Yb}}$	$\delta$ [%]	$\theta$ [deg.]
1	0	1	1	0	1	0.51	0
2	1	5	2	0	4	11.66	26.6
2	0	4	2	1	5	-10.63	26.6
3	0	9	2	2	8	6.40	45.0
2	2	8	3	0	9	-5.38	45.0
3	1	10	3	0	9	5.78	18.4
3	0	9	3	1	10	-4.75	18.4

$c$  軸配向膜と  $a$  軸配向膜の  $\theta=0^\circ$  におけるミスフィット値  $\delta$  を比較すると、STO 基板上では  $a$  軸配向したほうが有利である事がわかる。しかし、実際には  $c$  軸配向を示す XRD ピークは  $a$  軸配向を示すものより大きくなっていった。また、Gd より小さいイオン半径を持つ他の RE123 薄膜についても、Er123 薄膜と同様に  $a$  軸配向した方がミスフィット値は小さくなるが、いずれの膜にも  $c$  軸配向が観察されたことから、MOD 法では基板温度の影響が大きいことが分かった。

### 3.11.3 基板表面の原子配列

図 3.11.6 に MgO、SrTiO<sub>3</sub> 基板及び RE123 の成長面の原子配列を示す。MgO は岩塩型、SrTiO<sub>3</sub> はペロブスカイト型構造になっている。SrTiO<sub>3</sub> 基板の最表面は TiO<sub>2</sub> 面を形成することが知られており、さらに SrO 面と続くことから、RE123 に含まれるアルカリ土類金属の BaO 面が配位しやすいと考えられる。一方、MgO の表面層の中心は Mg あるいは O が存在し、RE123 との原子配列のマッチングが悪いため、SrTiO<sub>3</sub> 基板上と比べて MgO 基板上では RE123 がランダムな配列をしやすいと考えられる。さらに、MOD 法は仮焼の段階でアモルファス固体を形成し、熱拡散による原子の再配列を促す固相エピタキシャル成長であるため(図 3.11.7)、基板表面の原子配列やマーゲルングポテンシャルが膜成長に大きな影響を与えると考えられる。

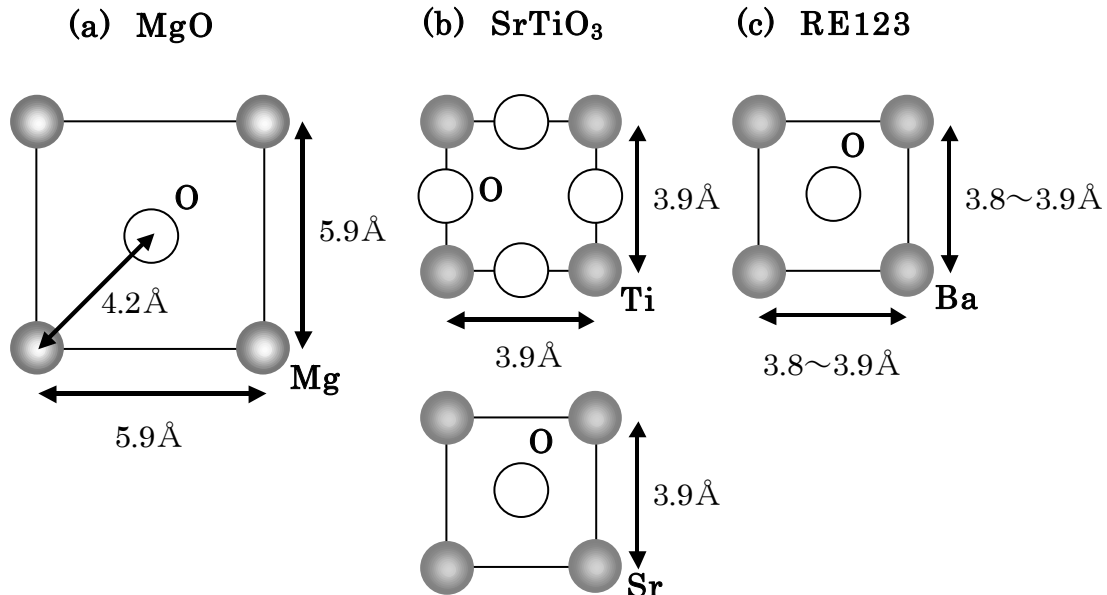


図3.11.6 (a)MgO基板、(b)SrTiO<sub>3</sub>基板、(c)RE123成長面の原子配列



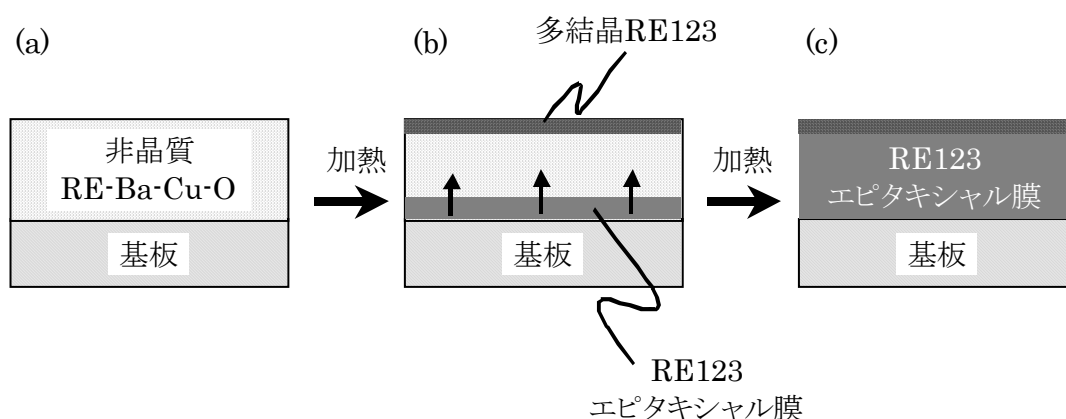


図3.11.7 固相エピタキシャル成長の模式図

(a) 仮焼により有機成分を除去した非晶質前駆体膜、(b) 加熱により基板界面から RE123 相のエピタキシャル成長が始まる。前駆体膜表面では多結晶 RE123 が成長、(c) 薄膜成長が完了した RE123 薄膜

### 3.12 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性に関する考察

図 3.12.1 に本研究で作製した RE123 薄膜の  $T_c$  を RE のイオン半径に対してプロットしたものを示す。STO 基板上では、Gd123 薄膜が最高の  $T_c = 91.8\text{K}$  を示し、Eu より小さいイオン半径までは 80K レベルの  $T_c$  が得られた。これらの RE123 薄膜において 90K 以上の  $T_c$  が得られなかった原因の一つとして、酸素アニール条件によることが考えられる。3.8 節でも述べたように、RE 元素ごとに最適なアニール条件は異なることが報告されている。より高い  $T_c$  を得るためには、さらに詳細な酸素アニール条件の検討が必要である。

Sm よりイオン半径が大きい RE123 薄膜の  $T_c$  が低下した原因としては、RE イオンの Ba サイトへの置換が考えられる。1.3.3 節で述べたように、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  で表される固溶体を形成によって、+2 価の Ba と +3 価の RE との置換により、 $\text{CuO}_2$  面のホール濃度が減少するために、 $T_c$  が低下すると考えられている<sup>[14]</sup>。Araki らは、TFA-MOD 法を用いて、酸素分圧が  $10^{-5}$  気圧以下の Ar ガス雰囲気において焼成した Sm123 薄膜と Nd123 薄膜が、93K レベルの  $T_c$  を示すことを報告している<sup>[15]</sup>。本研究における本焼で用いた  $\text{N}_2$  ガスの酸素分圧は  $10^{-4}$  気圧程度と見積もられ、RE/Ba 置換の抑制にはさらに低い酸素分圧における熱処理が必要であると考えられる。MgO 基板上では、Yb123 薄膜の  $T_c = 77.0\text{K}$  を最高に、イオン半径の増加とともに劇的に  $T_c$  が低下した。これは、格子不整合による結晶中のひずみや、高温での熱処理により、基板中の Mg が RE123 薄膜中に拡散したためではないかと考えられる。

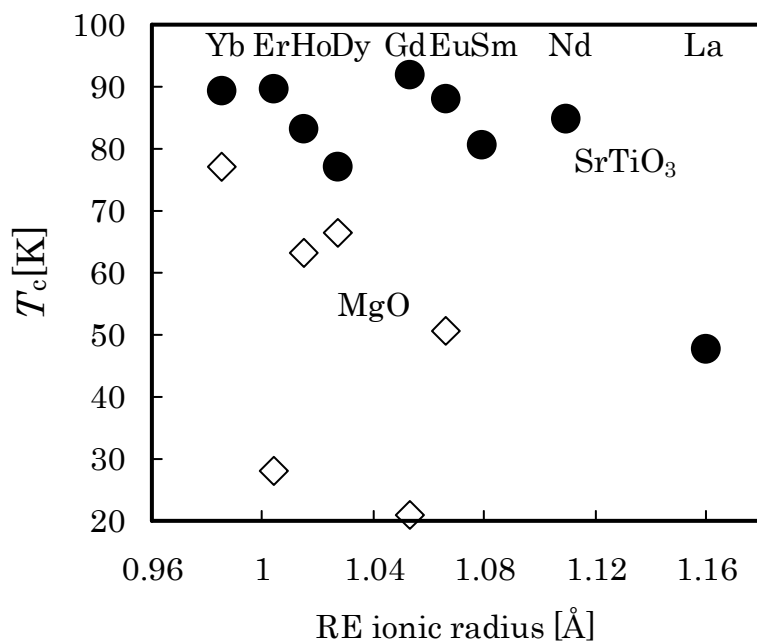


図3.12.1 本研究で作製したRE123薄膜の  $T_c$ .

### 3.13 まとめ

実用化材料として適した RE123 材料の選定を行うために、原料として金属ナフテン酸塩を用いて、MOD 法により MgO 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に RE123 (RE = Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La) 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。以下に本章で得られた結論を示す。

- ① Yb123 薄膜は、MgO 基板上において 700°C から 775°C で  $c$  軸配向膜が得られ、750°C で面内配向が確認された。  $T_c$  は最高で 77.0K を示した。 STO 基板上では 725°C から 800°C で  $c$  軸配向膜が得られ、725°C 及び 750°C で面内配向が確認された。  $T_c$  は最高で 89.5K を示した。
- ② Er123 薄膜は、MgO 基板上において 700°C から 800°C で  $c$  軸配向膜が得られ、750°C で面内配向が確認された。  $R-T$  特性は、いずれの本焼温度でも半導体的挙動を示し、  $T_c$  は最高で 28.0K であった。 STO 基板上では 725°C から 775°C において  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向膜が得られ、この温度範囲で面内配向が確認された。 800°C では、  $c$  軸のみ配向した Er123 薄膜が得られた。  $T_c$  は最高で 89.7K を示した。
- ③ Ho123 薄膜は、MgO 基板上では 750°C から 900°C で  $c$  軸配向膜が得られ、900°C において面内配向が確認された。  $T_c$  は最高で 63.2K を示した。 STO 基板上では 725°C から 825°C において  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向膜が得られ、850°C から 900°C では  $c$  軸のみ配向した Ho123 薄膜が得られた。 800°C 及び 850°C において、  $c$  軸配向膜の面内配向が確認された。  $T_c$  は最高で 83.2K を示した。

- ④ Dy123 薄膜は、MgO 基板上では 750°C から 900°C で *c* 軸配向膜が得られ、900°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 66.5K を示した。STO 基板上では 725°C から 825°C において *a* 軸配向が混在した *c* 軸配向膜が得られ、850°C から 900°C では、*c* 軸のみ配向した Dy123 薄膜が得られた。800°C、850°C 及び 900°C において、*c* 軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 77.1K を示した。
- ⑤ Gd123 薄膜は、MgO 基板上では 800°C から 950°C において *c* 軸配向膜が得られ、825°C から 900°C 及び 950°C で面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 21.1K を示した。STO 基板上では 800°C から 900°C において面内配向した *c* 軸配向膜が得られた。 $T_c$  は本研究で作製した RE123 薄膜中で最高の 91.8K を示した。
- ⑥ Eu123 薄膜は、MgO 基板上では 800°C から 950°C において *c* 軸配向膜が得られ、800°C から 850°C、900°C 及び 950°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 50.7K を示した。STO 基板上では 800°C から 900°C において面内配向した *c* 軸配向が観察され、825°C 及び 850°C において *a* 軸配向が混在していた。 $T_c$  は最高で 88.2K を示した。
- ⑦ Sm123 薄膜は、MgO 基板上では 850°C から 950°C において *c* 軸配向膜が得られたが、面内配向は観察されなかった。いずれの本焼温度でも半導体的な *R-T* 特性を示し、 $T_c$  は得られなかった。STO 基板上では 800°C から 900°C において *c* 軸配向膜が得られ、850°C 及び 900°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 80.5K を示した。
- ⑧ Nd123 薄膜は、MgO 基板上では 800°C から 900°C において *c* 軸配向膜が得られたが、面内配向は観察されなかった。いずれの本焼温度でも半導体的な *R-T* 特性を示し、 $T_c$  は得られなかった。STO 基板上では 750°C から 900°C において *a* 軸配向が混在した *c* 軸配向膜が得られ、800°C から 900°C において *c* 軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 85.0K を示した。
- ⑨ La123 薄膜は、MgO 基板上では 850°C 及び 900°C において面内配向した *c* 軸配向膜が得られた。*R-T* 特性はいずれの本焼温度でも半導体的挙動を示し、 $T_c$  は得られなかった。STO 基板上では 800°C 及び 850°C において *c* 軸配向膜が得られ、850°C において *c* 軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 47.6K を示した。

以上の結果から、MOD 法により作製した RE123 薄膜の中で、STO 基板を用いた場合、高い  $T_c$  を示した Yb123 薄膜(89.5K)、Er123 薄膜(89.7K)及び Gd123 薄膜(91.8K) が実用化に適した RE123 薄膜として候補に挙げられる。しかしながら、Er123 薄膜は低温で熱処理した場合、*a* 軸配向の混在が確認され、これは  $J_c$  低下の原因となるため、800°C から 900°C と広い温度域で面内配向した *c* 軸配向膜が得られた Gd123 薄膜が、実用化に適した RE123 薄膜として第一候補に挙げられる。また、プロセスの低温化を考えた場合、Yb123 薄膜も有力な候補であると言える。

参考文献

- [1] T. Kumagai, W. Kondo, H. Yokota, H. Minamiue, S. Mizuta, *Chem. Lett.* **3** (1988) 551.
- [2] T. Nakada, M. Kazusawa, A. Kunioka, T. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L873.
- [3] K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, *Physica C* **304** (1998) 12.
- [4] X. L. Ma, T. Hirayama, K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, Y. Ikuhara, *Physica C* **306** (1998) 245.
- [5] K. Yamagiwa, I. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) 452.
- [6] T. Manabe, W. Kondo, S. Mizuta, T. Kumagai, *Physica C* **201** (1992) 103.
- [7] 横山浩一, 清水達也, 水野広悟, 鈴木隆広, 喜多隆介, *静岡大学大学院電子科学研究科研究報告* **26** (2005) 43.
- [8] Y. Ueda, K. Kosuge, *Physica C* **156** (1988) 281.
- [9] J. Shimoyama *et al.*, MRS 2001 Fall Meeting.
- [10] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, S. I. Yoo, *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015.
- [11] R. Ramesh, A. Inam, D. M. Hawang, T. S. Ravi, T. Sands, X. X. Xi, X. D. Wu, Q. Li, T. Venkatesan, R. Kilaas, *J. Mater. Res.* **6** [11] (1991) 2264.
- [12] V. C. Matijasevic, B. Ilge, B. Stauble-Pumpin, G. Rietveld, F. Tuinstra, J. E. Mooij, *Phys. Rev. Lett.* **76** [25] (1996) 4765.
- [13] D. M. Hwang, T. S. Ravi, R. Ramesh, S. -W. Chan, C. Y. Chen, L. Nazar, X. D. Wu, A. Inam, T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1690.
- [14] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki, H. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L57.
- [15] T. Araki, I. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L1138.

## 第四章

# MOD 法により作製した Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜 の超伝導特性と結晶配向挙動

### 4.1 緒言

前章で記述したように、MOD 法により SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Yb123) 薄膜は、低温(~750°C)での熱処理により、89K レベルの高い  $T_c$  を示した。プロセス温度の低温化は、応用面で大きな利点となる。さらに、我々は固相法により作製した Yb123 の Yb を単元素ではなく、(Yb<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>) Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Yb/RE123, RE: Rare Earth) の組成式を持つ 2 元系混晶超伝導体において、 $T_c$  の向上とより広いプロセス温度で作製できることを報告している<sup>[1-3]</sup>。また、Honda らは、パルスレーザ蒸着法により、Yb/RE123 の RE を Nd とした Yb/Nd123 薄膜を作製し、Yb123 薄膜よりも  $T_c$  及び  $J_c$  が向上することを報告している<sup>[4]</sup>。近年では、複数の RE を含む、(RE<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>) Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 混晶系薄膜において、超伝導特性の向上が報告されている<sup>[5-7]</sup>。これらの系において、超伝導特性の向上の理由としては、格子定数の差や結晶配向性の違いに起因する膜中のストレス場がピンニング機構に寄与しているためと考えられている。一方で、MOD 法により作製された混晶系超伝導薄膜の報告例はない。

そこで、本章では、MOD 法により Yb/Nd123 薄膜を作製し、Nd 置換量による超伝導特性および結晶配向挙動への影響について検討を行った。

### 4.2 MgO 基板上に作製した Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の結晶配向挙動と超伝導特性

#### 4.2.1 MgO 基板上に作製した Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の結晶配向挙動

金属ナフテン酸塩を用いて、仕込み組成が Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Yb/Nd123) ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) となるように原料を秤量し、十分混合して均一溶液を調製した。スピンドコーティング法により MgO(100) 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO)(100) 単結晶基板上に塗布し(3500rpm, 30sec, 3times)、有機成分を除去するために 425°C 仮焼した前駆体膜を、純度 99.99% の N<sub>2</sub> ガスフロー中で 700°C~900°C の本焼を行った。同温度で 2 時間保持した後、O<sub>2</sub> ガスを導入し、30 分保持した後炉冷した。

図 4.2.1 に MgO 基板上に  $x=0.1$  として作製した Yb/Nd123 薄膜の XRD パターンを示す。700°C から 900°C において、強い  $c$  軸配向が観察された。図 4.2.2 に MgO 基板上に

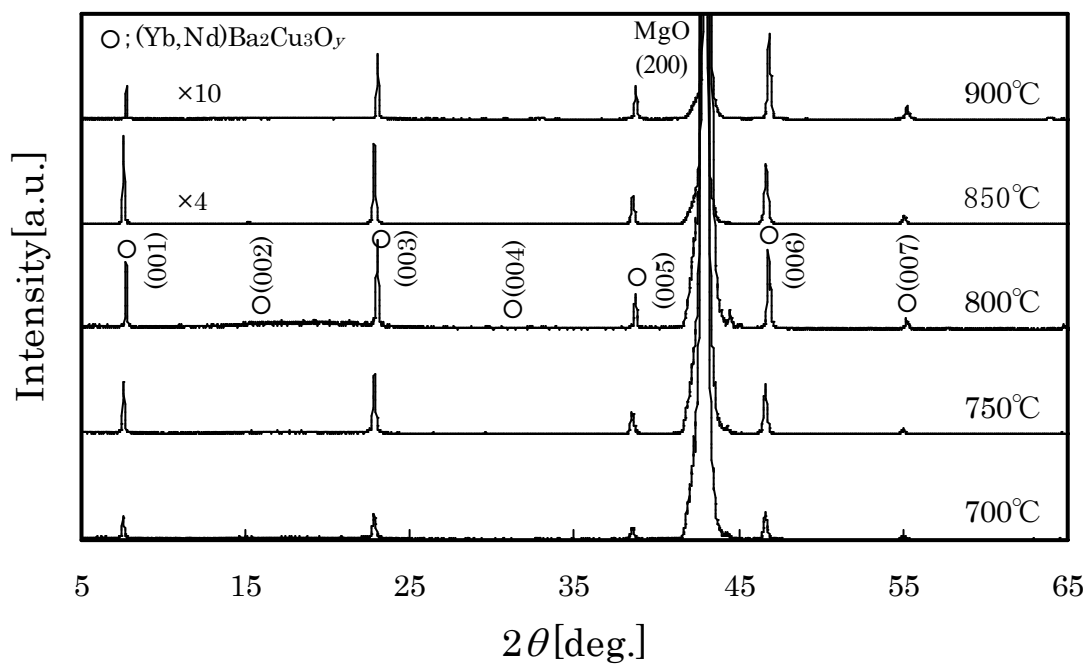


図4.2.1 MgO基板上に作製した $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.9}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜のXRDパターン

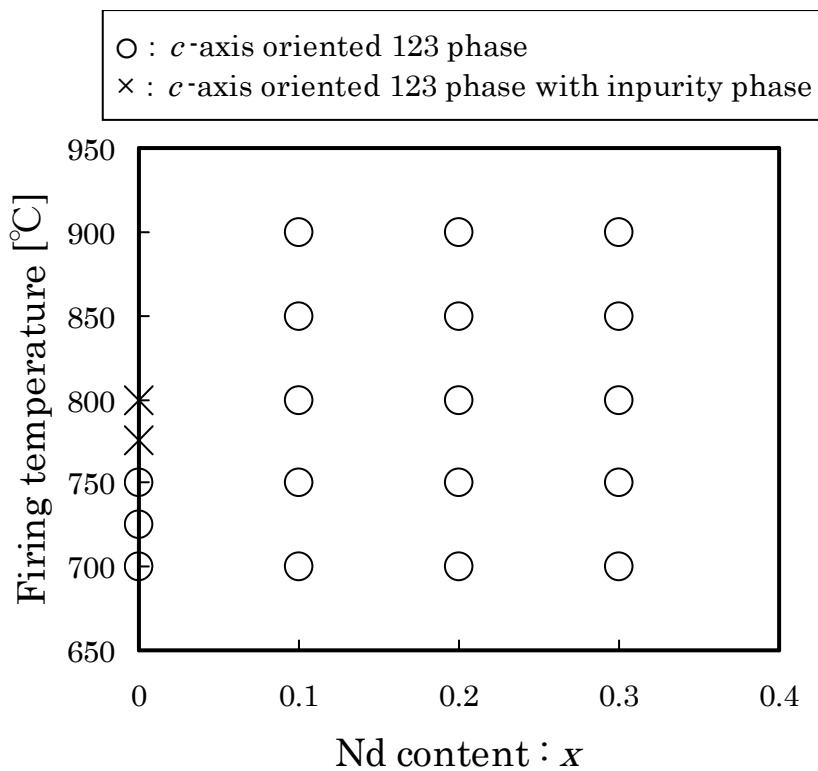


図4.2.2 MgO基板上に作製したYb/Nd123薄膜の結晶配向挙動

作製した Yb/Nd123 薄膜の結晶配向挙動をまとめたものを示す。○は *c* 軸配向が観察されたこと、×は *c* 軸配向が観察されたが、不純物相が混在していたことを示している。Nd を含まない試料では、775°C 以上で Yb123 相が分解し始めたが、Nd を置換することにより 123 相が安定化し、900°C まで Yb/Nd123 薄膜が分解せず、123 単相の *c* 軸配向膜が得られた。これは、Yb123 よりも Nd123 の分解温度が高いことに起因しているのではないかと考えられる。図 4.2.3 に、RE のイオン半径と固相法により作製した RE123 の融点の関係を示す<sup>[8]</sup>。イオン半径の増加とともに、RE123 の融点が増加していることが分かる。一般的に、RE123 薄膜の成膜手法を問わず、良好な結晶性及び超伝導特性を示す RE123 薄膜の成長温度は、RE123 の融点に比例する傾向にある。図 4.2.4 に、固相法により作製した Yb/Nd123 の示差熱分析の結果を示す<sup>[1]</sup>。矢印で示したピークが、Yb/Nd123 相の包晶温度(RE123 が RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> 及び液相に分解する温度)を示している。図から、Nd 置換量の増加とともに Yb/Nd123 相の包晶温度が増加していることが分かる。これらのことから、MOD 法による Yb/Nd123 薄膜の熱処理においても、膜の分解温度が増加し、高温でも *c* 軸配向膜が得られたのではないかと考えられる。

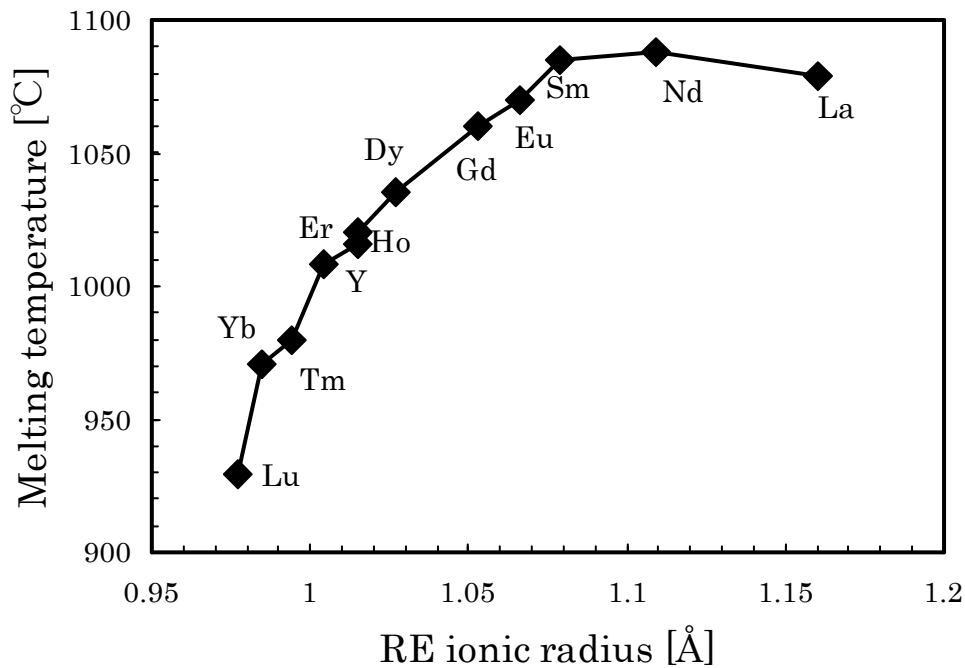


図4.2.3 REのイオン半径と固相法により作製したRE123の融点の関係<sup>[8]</sup>

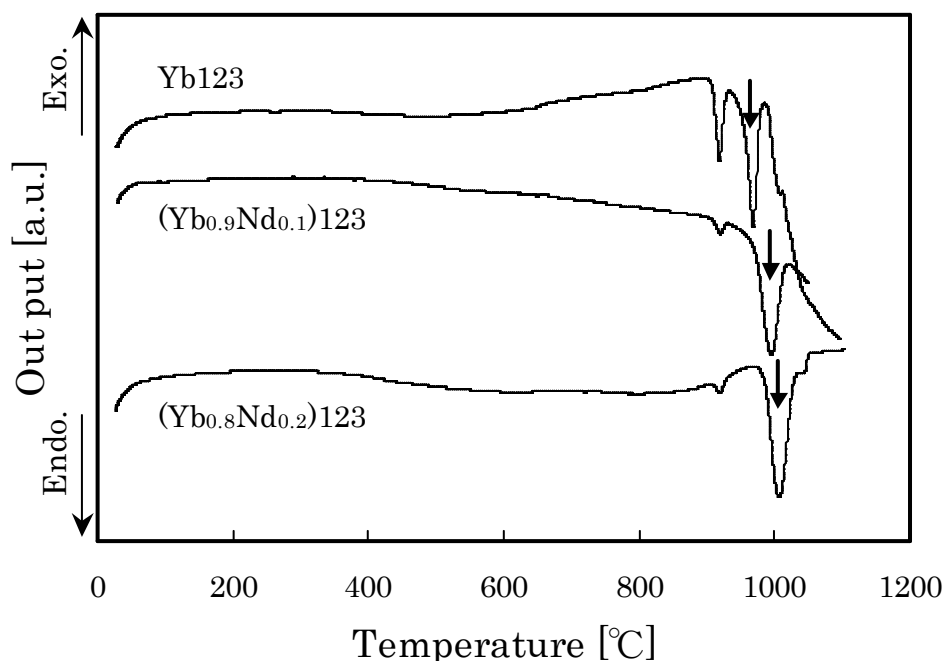


図4.2.4 固相法により作製したYb/Nd123の示差熱分析結果<sup>[1]</sup>

#### 4.2.2 MgO 基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性

図 4.2.5 に MgO 基板上に作製した Yb/Nd123 薄膜の Nd 置換量に対する  $T_c$  の変化を示す。超伝導転移開始温度( $T_c(\text{onset})$ )は、Nd の置換により 1~3K 低下し、電気抵抗がゼロになる温度( $T_c(\text{zero})$ )は得られなかった。MgO 基板上に作製した Nd123 薄膜が  $T_c$  を示さなかったように(第三章参照)、Nd/Ba 置換によるキャリアの減少や、基板中の Mg の薄膜中への拡散が原因ではないかと考えられる。図 4.2.6 に、Nd 置換量に対する  $c$  軸長の変化を示す。図中に MOD 法により作製した Yb123 及び Nd123 薄膜の  $c$  軸長も示してある。いずれの作製温度でも、Nd 置換により Yb123 薄膜よりも  $c$  軸長が大きくなっていったが、置換量に比例した単調な変化は見られなかった。このことは、 $\text{Nd}^{3+}(1.109\text{Å})$  が、 $\text{Nd}^{3+}$  よりイオン半径が大きい  $\text{Ba}^{2+}(1.42\text{Å})$  サイトへの置換が起きていることを裏付ける理由の一つに挙げられる。900°C で特に  $c$  軸長が大きくなっていったが、この原因として、高温での熱処理により、薄膜中の酸素が一部離脱したためではないかと考えられる。



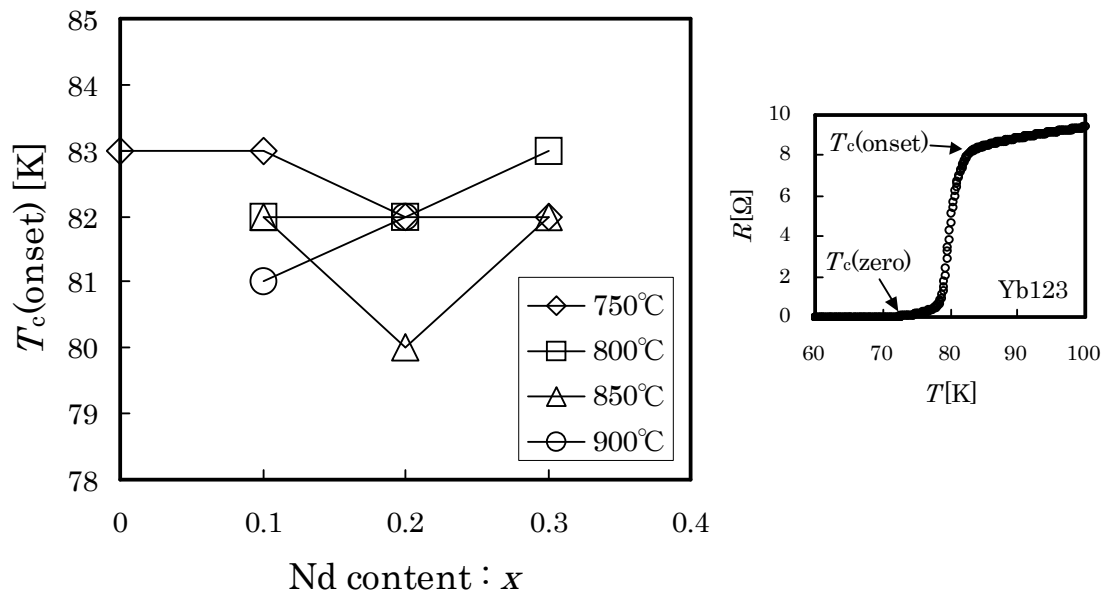


図4.2.5 MgO基板上に作製したYb/Nd123薄膜のNd置換量と  $T_c$  の関係

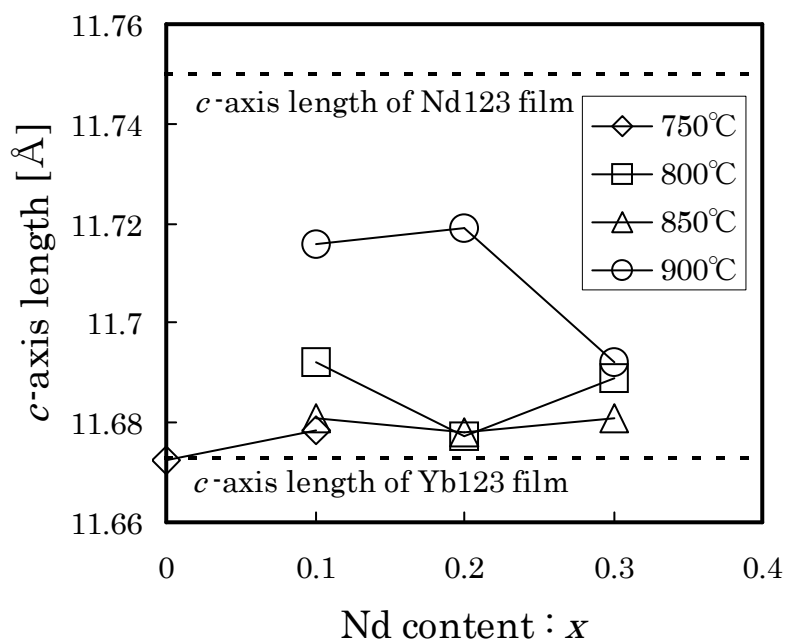


図4.2.6 MgO基板上に作製したYb/Nd123薄膜のNd置換量と  $c$  軸長の関係

4.3 SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の結晶配向挙動と超伝導特性

4.3.1 SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の結晶配向挙動

図 4.3.1 に、SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に、 $x=0.2$  として作製した Yb/Nd123 薄膜の XRD パターンを示す。750°Cから 850°Cにおいて、(h00)のピークが観察され、 $a$  軸配向の混在が確認された。MOD 法により、STO 基板上に作製した Nd123 薄膜は、本焼温度 750°C から 900°Cで  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向が観察された。このことから、Yb/Nd123 薄膜中の一部の Nd123 が  $a$  軸配向成長をしているのではないかと考えられる。図 4.3.2 に、STO 基板上に作製した Yb/Nd123 薄膜の結晶配向挙動をまとめたものを示す。○は  $c$  軸配向が観察されたこと、●は  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向が観察されたこと、×は 123 相の成長が見られなかったことを示している。 $x=0.1$  では、 $a$  軸配向の混在は観察されなかった。

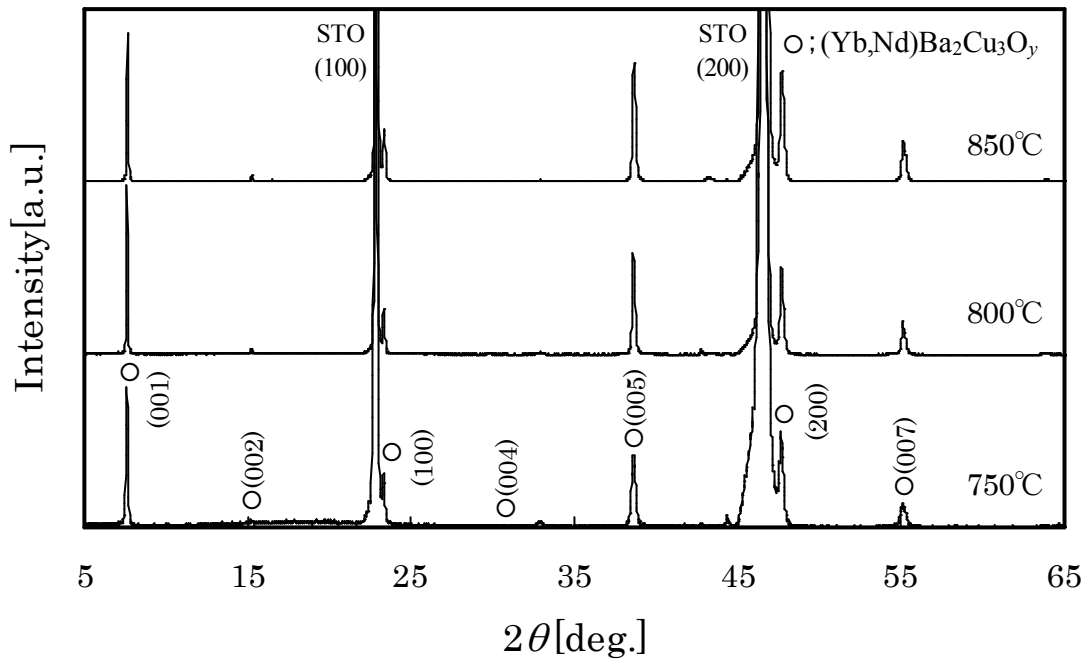


図4.3.1 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製した Yb<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.8</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜のXRDパターン

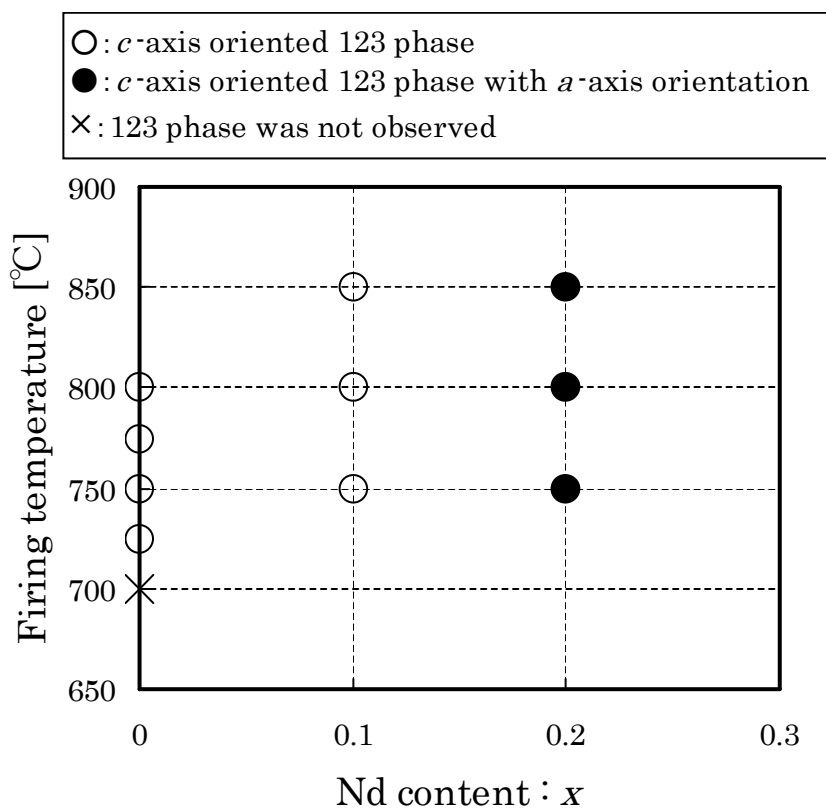


図4.3.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したYb/Nd123薄膜の結晶配向挙動

#### 4.3.2 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製した $\text{Yb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の超伝導特性

図 4.3.3 に、Nd 置換量に対する  $T_c$  の変化を示す。Nd 置換により、 $T_c$  は 7K 程度低下していた。これは、Nd/Ba 置換や膜中の酸素量の不足が原因ではないかと考えられる。これを解決するためには、熱処理雰囲気(酸素分圧)及び酸素アニール条件について更なる検討が必要であると考えられる。

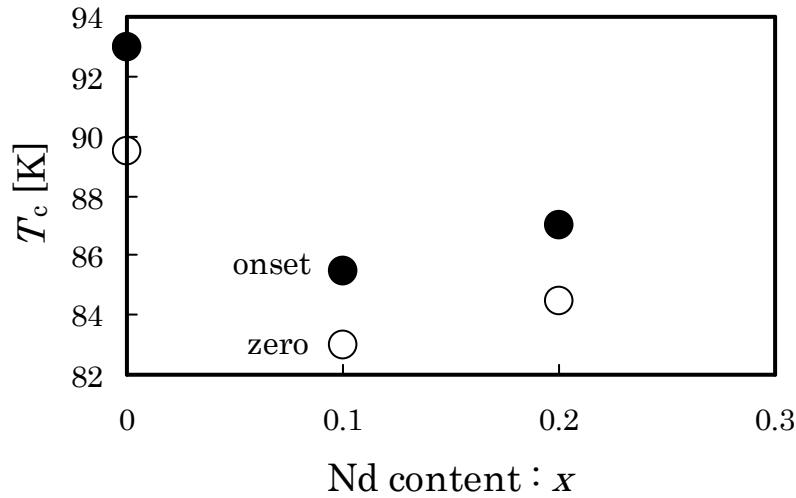


図4.3.3 SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製したYb/Nd123薄膜のNd置換量とT<sub>c</sub>の関係

#### 4.4 まとめ

金属ナフテン酸塩を用いた MOD 法により、MgO 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub> Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(Yb/Nd123)(x=0.1, 0.2, 0.3)混晶超伝導薄膜を作製し、Nd 置換量による超伝導特性および結晶配向挙動への影響について調べた。以下に本章で得られた結論を示す。

- ① MgO 基板上に作製した Yb/Nd123 薄膜は、Yb123 よりも広いプロセス温度、すなわち 700°Cから 900°Cで *c* 軸配向を示した。Nd を置換した試料では、T<sub>c</sub>が得られなかった。
- ② x=0.1 として、STO 基板上に作製した Yb/Nd123 薄膜は、750°Cから 850°Cで *c* 軸配向が観察された。x=0.2 では、750°Cから 850°Cで *a* 軸配向が混在した *c* 軸配向が観察された。T<sub>c</sub>は Yb123 薄膜よりも 7K 程度低下した。

以上の結果から、MOD 法による Yb123 薄膜の作製において、Yb を一部 Nd に置換することにより、現状の熱処理では T<sub>c</sub>の低下があるものの、プロセス温度の広域化に効果があることが明らかとなった。

参考文献

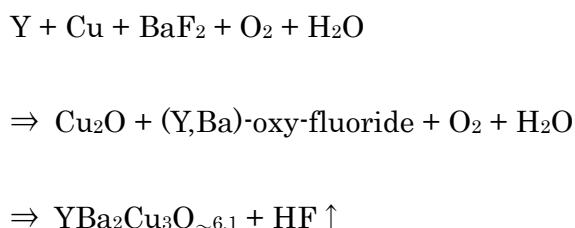
- [1] 横山浩一, 平成 14 年度静岡大学大学院修士論文.
- [2] R. Kita, K. Yokoyama, *Physica C* **392-396** (2003) 488.
- [3] K. Yokoyama, R. Kita, *Physica C* **412-414** (2004) 592.
- [4] R. Honda, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, R. Kita, M. Mukaida, S. Horii, *Physica C* **426-431** (2005) 1005.
- [5] A. R. Devi, V. S. Bai, P. V. Patanjali, R. Pinto, N. H. Kumar, S. K. Malik, *Supercond. Sci. Technol.* **33** (2000) 935.
- [6] Yang Li, Lijie Cui, Guohui Cao, Qingzhu Ma, Chunguang Tang, Yunbo Wang, Long Wei, Y. Z. Zhang, Z. X. Zhao and Elisa Baggio-Saitovitch, *Physica C* **314** (1999) 55.
- [7] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hänisch, L. Fernández, L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 377.
- [8] T. Iwata, M. Hikita, S. Tsurummi, *Advances in Superconductivity* **1** (1989) 197.

## 第五章

# BaF<sub>2</sub>プロセスにより作製した REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

### 5.1 緒言

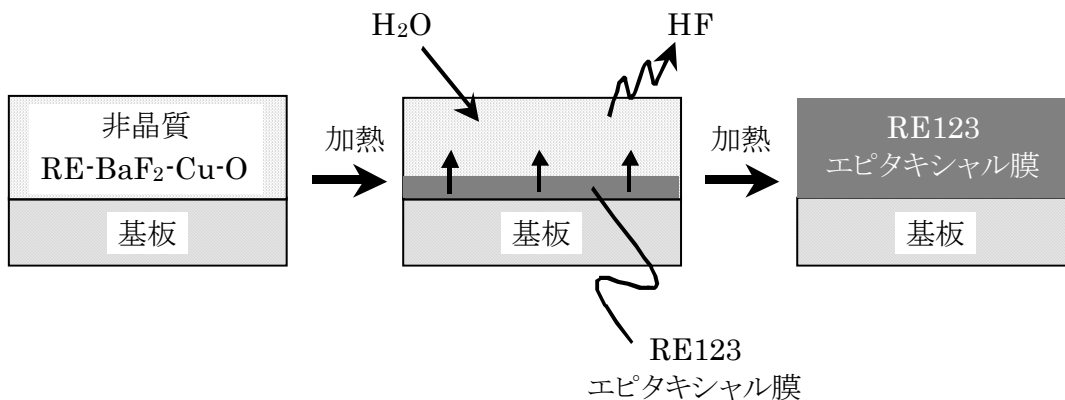
原料に trifluoroacetates(フッ化酢酸塩)を用いた MOD 法(TFA-MOD)や電子ビーム蒸着法により Y、BaF<sub>2</sub>や Cu 等の原料を基材上に堆積させて非晶質前駆体膜を形成し、熱処理により結晶化させる手法のように、原料に BaF<sub>2</sub>を含む手法は BaF<sub>2</sub>プロセスと呼ばれている。<sup>[1,2]</sup> 通常、Y123 の結晶化を例にとった場合、BaF<sub>2</sub>プロセスは次の化学反応式に従って反応が進むと予想されている<sup>[3]</sup>。



従来、BaF<sub>2</sub>プロセスにおいて、膜中の F 除去及び RE123 の結晶成長のために、水蒸気の導入が必要であることが報告されてきた<sup>[4-6]</sup>。そのため、膜全面で均一な高い  $J_c$  を得るためには、熱処理時の水蒸気分圧及び水蒸気の流量分布の制御が重要である。また、TFA-MOD 法では、原料に含まれる有機成分を除去のために長時間の仮焼が必要とされており<sup>[7,8]</sup>、この点は量産上のデメリットとなる。

一方で、BaF<sub>2</sub>プロセスの一つとして電子ビーム蒸着法により Y、BaF<sub>2</sub>及び Cu を室温で SrTiO<sub>3</sub> 基板上に共蒸着した前駆体膜を用いて、in-situ(その場：同一チャンバー内でのプロセス)で水蒸気を導入しない短時間の焼成でも、1MA/cm<sup>2</sup> 以上の  $J_c$  を有する Y123 薄膜を作製できることが、Ichinose らにより報告された<sup>[9]</sup>。水蒸気の導入が省略できれば、プロセスの簡略化、水蒸気フローのコントロールが不要となるため、膜全面で均一な  $J_c$  が得られやすくなることが期待できる。また、ex-situ(⇔in-situ：蒸着チャンバー外での熱処理プロセス)での作製が可能であれば、バッチプロセスにも対応することができる。図 5.1.1 に従来の BaF<sub>2</sub>プロセスと水蒸気を導入しない新しい BaF<sub>2</sub>プロセスの模式図を示す。

(a) 従来のBaF<sub>2</sub>プロセス(水蒸気導入有り)



(b) 新しいBaF<sub>2</sub>プロセス(水蒸気導入無し)

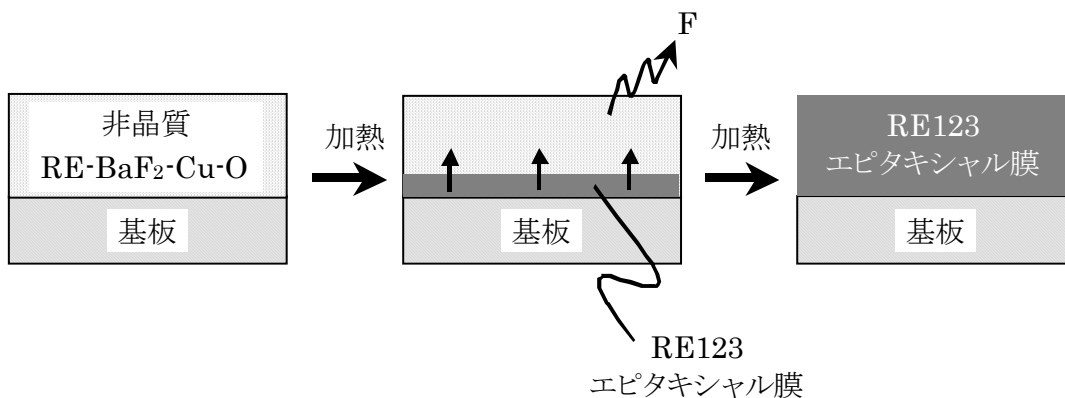


図5.1.1 (a)従来のBaF<sub>2</sub>プロセスと(b)本研究で用いた新しいBaF<sub>2</sub>プロセスの模式図

本研究では、電子ビーム蒸着法により室温で共蒸着させた Y-BaF<sub>2</sub>-Cu 及び Gd-BaF<sub>2</sub>-Cu 前駆体膜を用いて、水蒸気を導入しない ex-situ プロセスにより熱処理を行った。熱処理パラメータとして、焼成時間・焼成温度・酸素分圧( $pO_2$ )・昇温速度をそれぞれ変化させて Y123 及び Gd123 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。

## 5.2 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

### 5.2.1 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の焼成時間依存性

電子ビーム蒸着法を用いて、室温で SrTiO<sub>3</sub> 基板上に共蒸着させた膜厚 100nm の Gd·BaF<sub>2</sub>·Cu 前駆体膜を、昇温速度 50°C/min、焼成温度 800°C、酸素分圧  $pO_2=10^{-5}$ atm として、焼成時間を変えて Gd123 薄膜を作製した。図 5.2.1 に、作製した試料の XRD パターンを示す。10min 及び 20min の焼成では、BaF<sub>2</sub> や Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といった反応途中の生成物の XRD ピークが観察され、30min の焼成により Gd123 単相の *c* 軸配向膜が得られた。

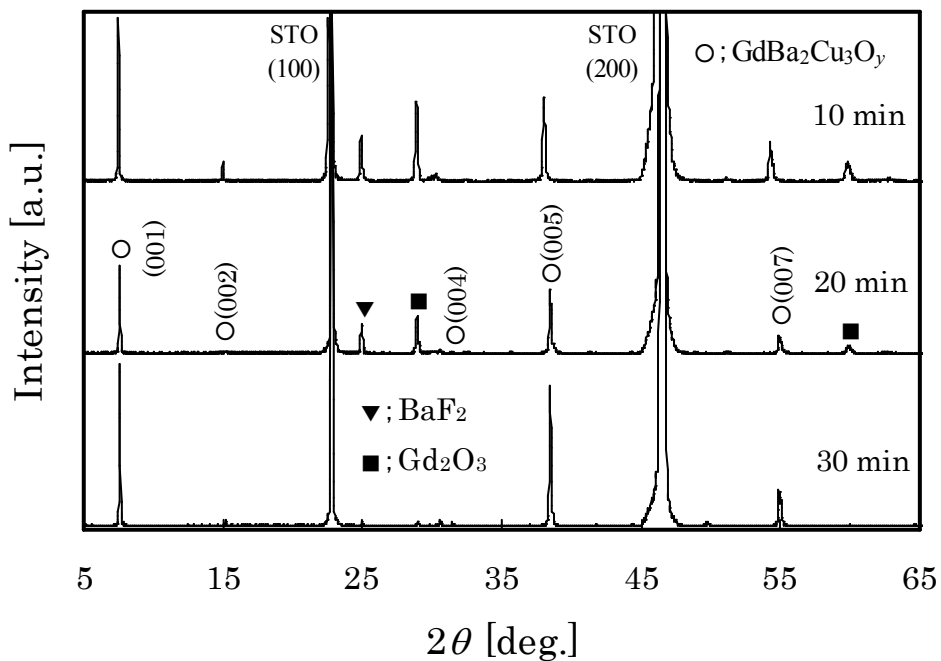


図 5.2.1 酸素分圧  $pO_2=10^{-5}$ atm として、焼成時間を変えて作製した膜厚 100nm の Gd123 薄膜の XRD パターン



### 5.2.2 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の酸素分圧依存性

次に、焼成時間を 30min として、酸素分圧( $pO_2$ )を  $10^{-3}$ atm から  $10^{-6}$ atm の間で変化させて焼成した Gd123 薄膜の XRD パターンを図 5.2.3 に示す。 $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した試料は、Gd123 相の弱いピークが観察されたが、 $pO_2=10^{-4}$ atm 以下では強い  $c$  軸配向が観察された。図 5.2.4 に膜表面の SEM 画像を示す。 $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した Gd123 薄膜の表面は、粒同士の結合が悪く、荒れた様子が観察され、このことは XRD の結果と一致している。酸素分圧が低くなるにつれて、平坦で結晶粒が密に成長した表面が観察された。 $T_c$ は、 $pO_2=10^{-4}$ atm 下で 91.3K、 $10^{-5}$ atm 下で 90.9K、 $10^{-6}$ atm 下で 91.1K であり、酸素分圧依存性は見られなかった。良好な結晶性を示した  $pO_2=10^{-5}$  及び  $10^{-6}$ atm 下で焼成した試料について、SQUID による  $J_c$  測定を行った。図 5.2.5 にその結果を示す。液体窒素温度 77K、自己磁場下において、 $pO_2=10^{-6}$ atm 下では  $0.66\text{MA/cm}^2$  の  $J_c$  が得られたのに対し、 $10^{-5}$ atm 下では  $10\text{A/cm}^2$  であった。 $pO_2=10^{-5}$ atm 下で作製した試料が非常に低い値を示した原因は後節 5.3 で述べる。

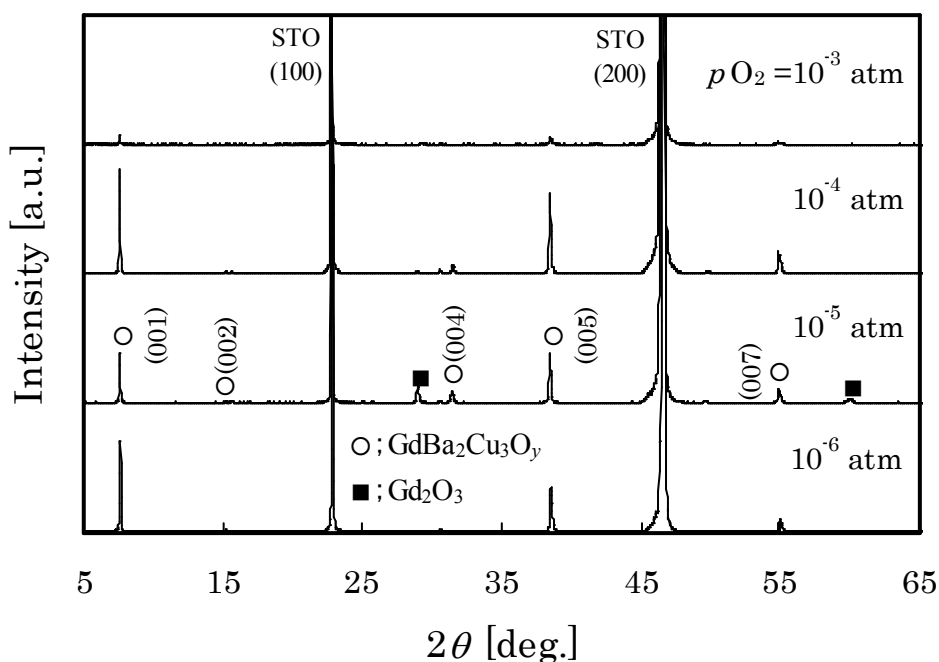


図 5.2.3 焼成時間を 30min として、酸素分圧を変えて焼成した膜厚 100nm の Gd123 薄膜の XRD パターン

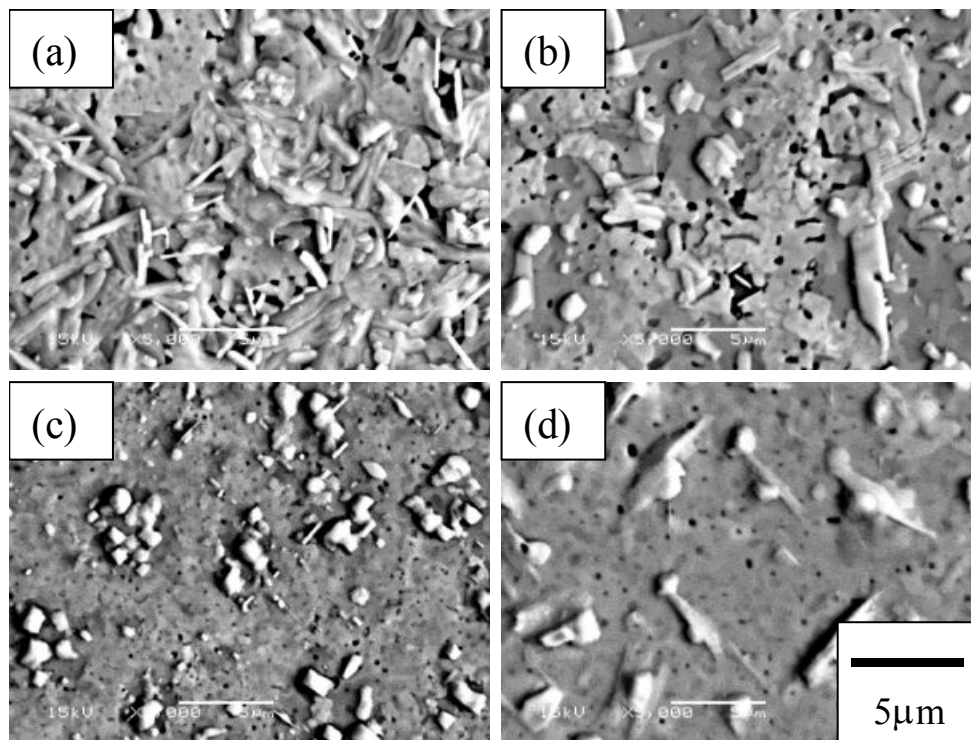


図 5.2.4 焼成時間を 30min とし、酸素分圧を変えて焼成した膜厚 100nm の Gd123 薄膜の表面 SEM 画像 (a)  $pO_2=10^{-3}$ atm, (b)  $pO_2=10^{-4}$ atm, (c)  $pO_2=10^{-5}$ atm, (d)  $pO_2=10^{-6}$ atm

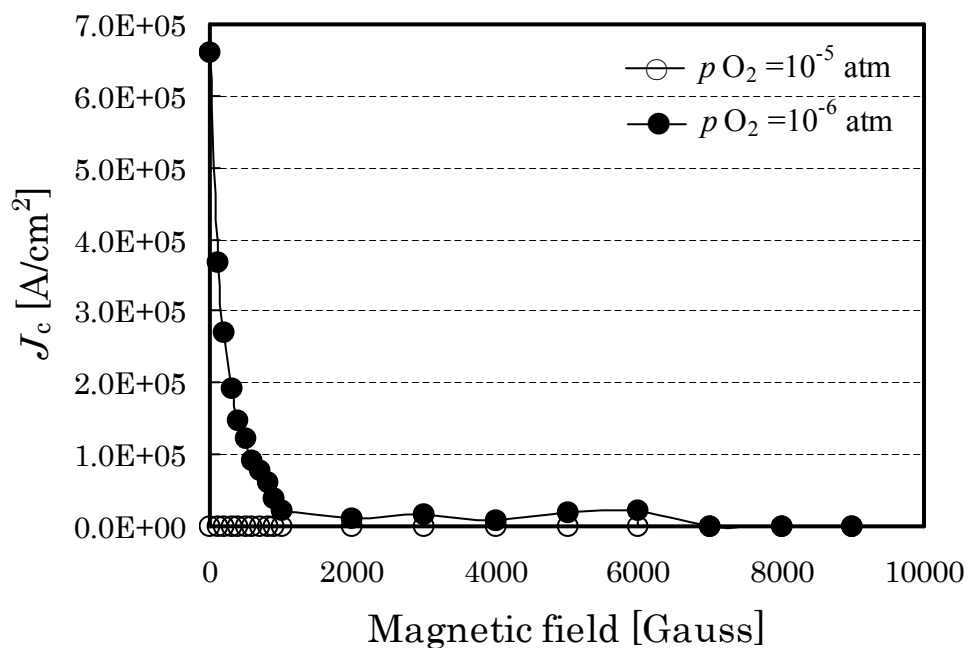


図 5.2.5 膜厚 100nm の Gd123 薄膜の  $J_c$  測定結果

### 5.2.3 膜厚 200nm の GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の作製

膜厚 200nm の Gd123 前駆体膜を  $pO_2=10^{-5}$  及び  $10^{-6}$ atm 下で焼成した試料の XRD パターンを図 5.2.6 に示す。膜厚に比例して、F が完全に離脱する焼成時間も 2 倍の 60min 必要であった。いずれの酸素分圧下においても強い  $c$  軸配向性を示し、XRD ピーク強度は膜厚 100nm の場合に比べて 1.5 倍程度大きくなった。図 5.2.7 に膜の表面の SEM 画像を示す。母相の Gd123 薄膜表面は、膜厚 100nm の場合よりも、さらに平坦で結晶粒が密に成長している様子が観察された。膜断面の TEM 観察の結果、膜表面の析出物は  $a$  軸配向成長した結晶粒であることがわかった。詳細は 5.3 節で述べる。 $T_c$  は、 $pO_2=10^{-5}$ atm 下で 93.4K、 $10^{-6}$ atm 下で 93.1K を示した。図 5.2.8 に  $J_c$  測定の結果を示す。77K、自己磁場下において、 $pO_2=10^{-5}$ atm 下では 1.49MA/cm<sup>2</sup>、 $10^{-6}$ atm 下では 1.17MA/cm<sup>2</sup> の高い  $J_c$  が得られた。

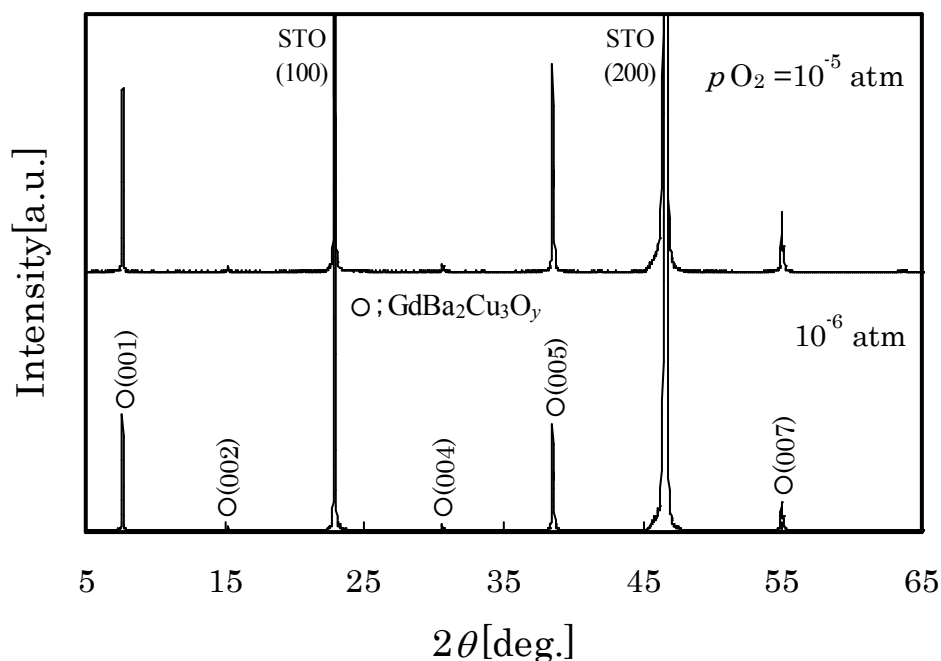


図 5.2.6 焼成時間を 60min として、 $pO_2=10^{-5}$  及び  $10^{-6}$ atm 下で焼成した膜厚 200nm の Gd123 薄膜の XRD パターン

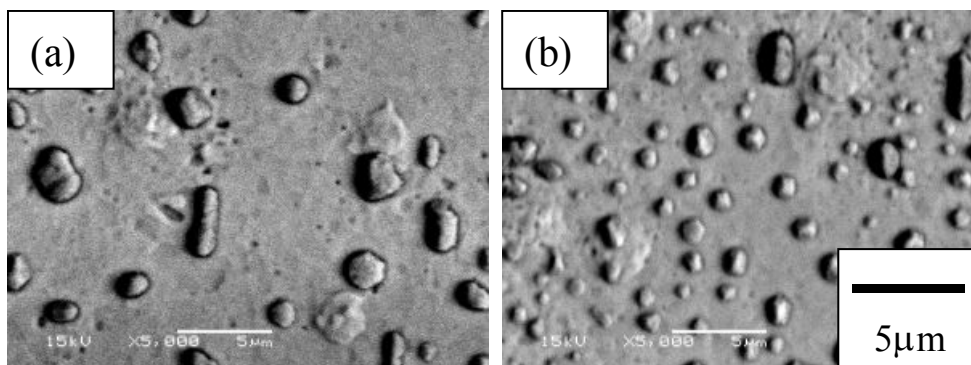


図 5.2.7 焼成時間を 60min とし、 $p_{O_2}=10^{-5}$  及び  $10^{-6}$ atm 下で焼成した膜厚 200nm の Gd123 薄膜の表面 SEM 画像 (a)  $p_{O_2}=10^{-5}$ atm, (b)  $p_{O_2}=10^{-6}$ atm

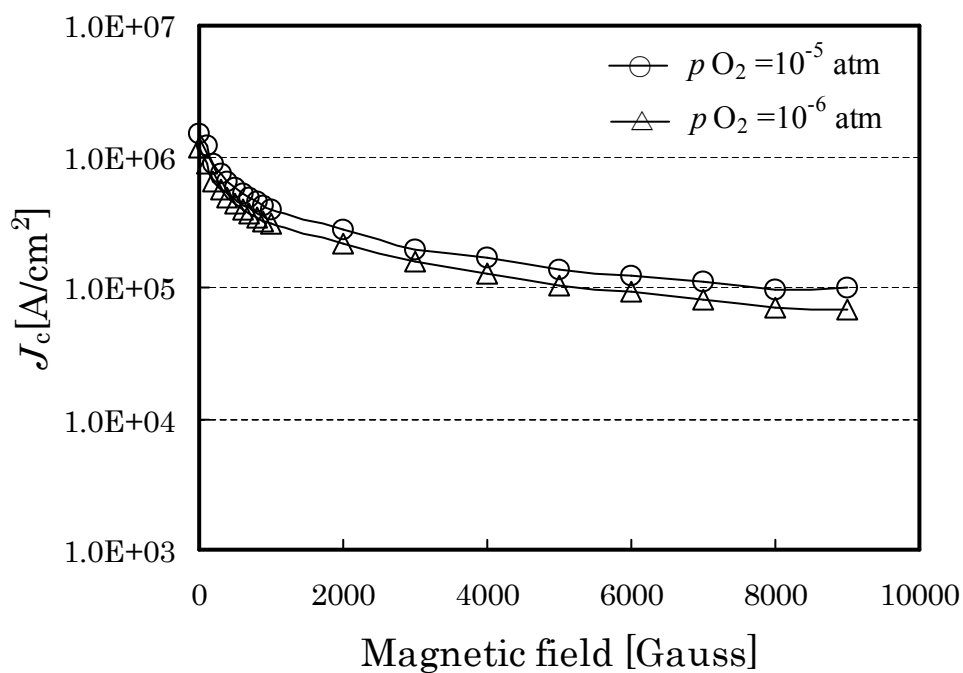


図 5.2.8 膜厚 200nm の Gd123 薄膜の  $J_c$  測定結果

5.2.4 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の昇温速度依存性

図 5.2.9 に、膜厚 100nm 及び 200nm の Gd123 前駆体膜を、 $pO_2=10^{-5}$ atm 下において、昇温速度を 40°C/min として 800°C で焼成した試料の  $J_c$  測定結果を示す。 $J_c$  の値は 77K、自己磁場下において、膜厚 100nm の試料は 2.12MA/cm<sup>2</sup> ( $T_c=92.3$ K)、200nm では 2.06MA/cm<sup>2</sup> ( $T_c=92.7$ K) を示し、昇温速度 50°C/min の場合よりも高い  $J_c$  が得られた。膜厚 100nm の試料の  $J_c$  が大幅に向上した理由としては、膜表面観察(図 5.2.10)に見られるように、結晶粒が緻密化したためと考えられる。膜厚 200nm の試料については、膜表面の析出物、すなわち  $a$  軸配向粒が減少したためではないかと考えられる。つまり、超伝導電流は RE123 の斜方晶構造における  $ab$  軸に平行な CuO<sub>2</sub> 面を流れるため、 $a$  軸配向粒の存在は  $J_c$  の低下の原因となることによるものである。

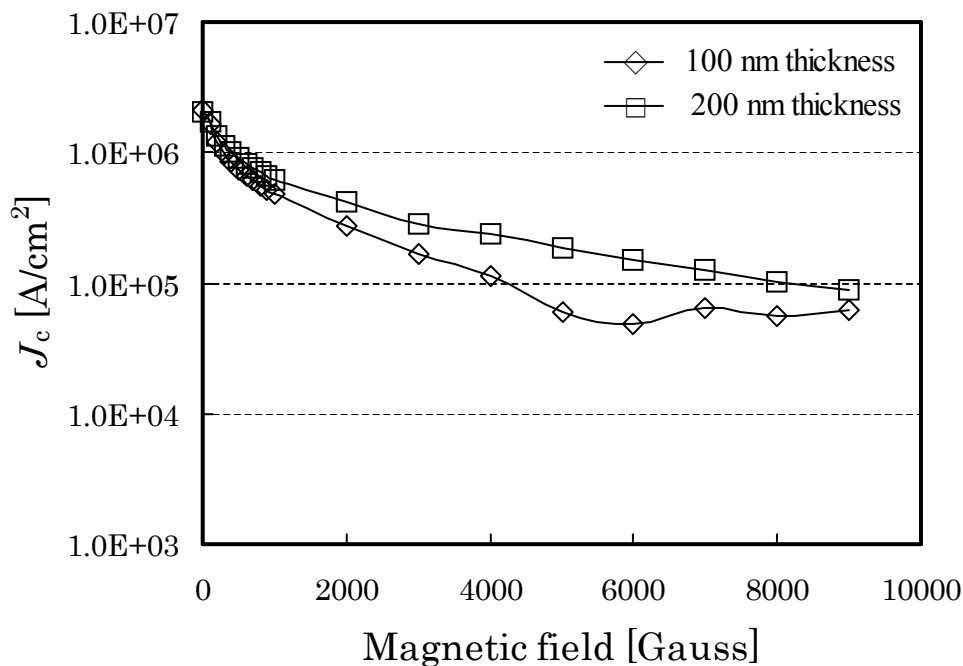


図 5.2.9 昇温速度 40°C/min、 $pO_2=10^{-5}$ atm 下で焼成した Gd123 薄膜の  $J_c$  測定結果

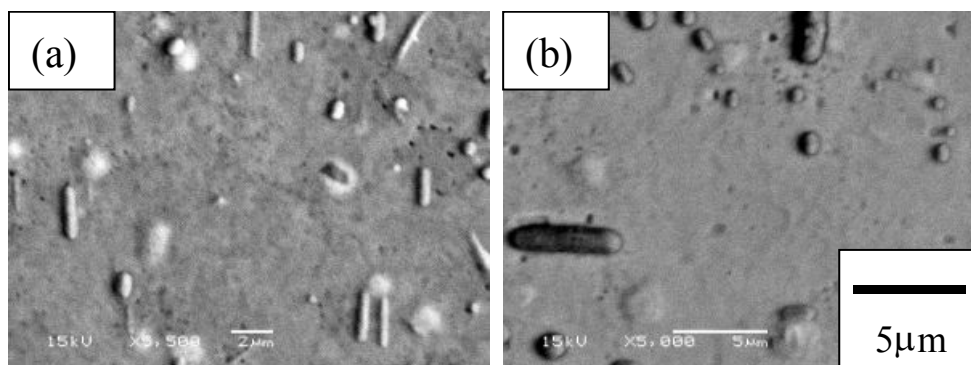


図 5.2.10 昇温速度 40°C/min、 $pO_2=10^{-5}$ atm 下で焼成した Gd123 薄膜の表面 SEM 画像 (a)膜厚 100nm, (b)膜厚 200nm

### 5.3 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の微細構造観察

図 5.3.1 に、 $pO_2=10^{-5}$ atm 下で 30min 焼成した膜厚 100nm の Gd123 薄膜の断面 TEM 像を示す。図(a)中の点線で囲った部分を拡大した像が図 5.3.1(b)である。図 5.3.1(b)中の明るく見られる横方向の縞は CuO 及び CuO<sub>2</sub>層を表している。この縞は、SrTiO<sub>3</sub>基板界面に平行に見られることから、基板との方位関係は次のように表される。



すなわち、良好な *c* 軸配向成長していることが分かる。膜の広範囲にわたって *c* 軸配向が観察されたが、図 5.3.1(c)のように、Gd123 相が一部未知相によって遮断されている様子が観察された。 $J_c$  が非常に低い値を示したのは、このためではないかと考えられる。

図 5.3.2 に、 $pO_2=10^{-6}$ atm 下で 30min 焼成した膜厚 100nm の Gd123 薄膜の断面 TEM 像を示す。膜表面には析出物が観察され、図 5.2.4 の SEM 観察で見られた表面析出物と一致するものと考えられる。この析出物の組成については現在のところ明らかになっていない。析出物下層の SrTiO<sub>3</sub> 基板と Gd123 相の界面には未知相が観察された。その界面を高倍率で観察した像を図 5.3.2(b)に示す。界面に未知相が存在し、さらに未知相の段差があるにも関わらず、Gd123 相が良好な *c* 軸配向のエピタキシャル成長していることから、この未知相は Gd123 の成長には大きな影響を与えていないことが言える。

図 5.3.3 に  $pO_2=10^{-5}$ atm、図 5.3.4 に  $10^{-6}$ atm 下で 60min 焼成した膜厚 200nm の Gd123 薄膜の断面 TEM 像を示す。膜厚 100nm の場合と同様に、SrTiO<sub>3</sub> 基板と Gd123 相の界面に未知相が見られたが、膜全面に渡って良好な *c* 軸配向が観察された。膜中に、実線で囲った異相(図 5.3.3)が確認されたが、この組成については現在のところ不明である。また、図 5.3.4 からは一部結晶方位が異なる相が観察されたが、点線で囲った部分

を拡大したところ(図 5.3.4(b))、*a* 軸配向成長していることが分かった。この *a* 軸配向粒は、*c* 軸配向層表面よりも突出しており、図 5.2.7 で見られた膜表面の析出物であると考えられる。しかしながら、XRD では *a* 軸配向を示す(*h*00)ピークが観察されなかったことから、この *a* 軸配向粒は微量のものであると推測される。

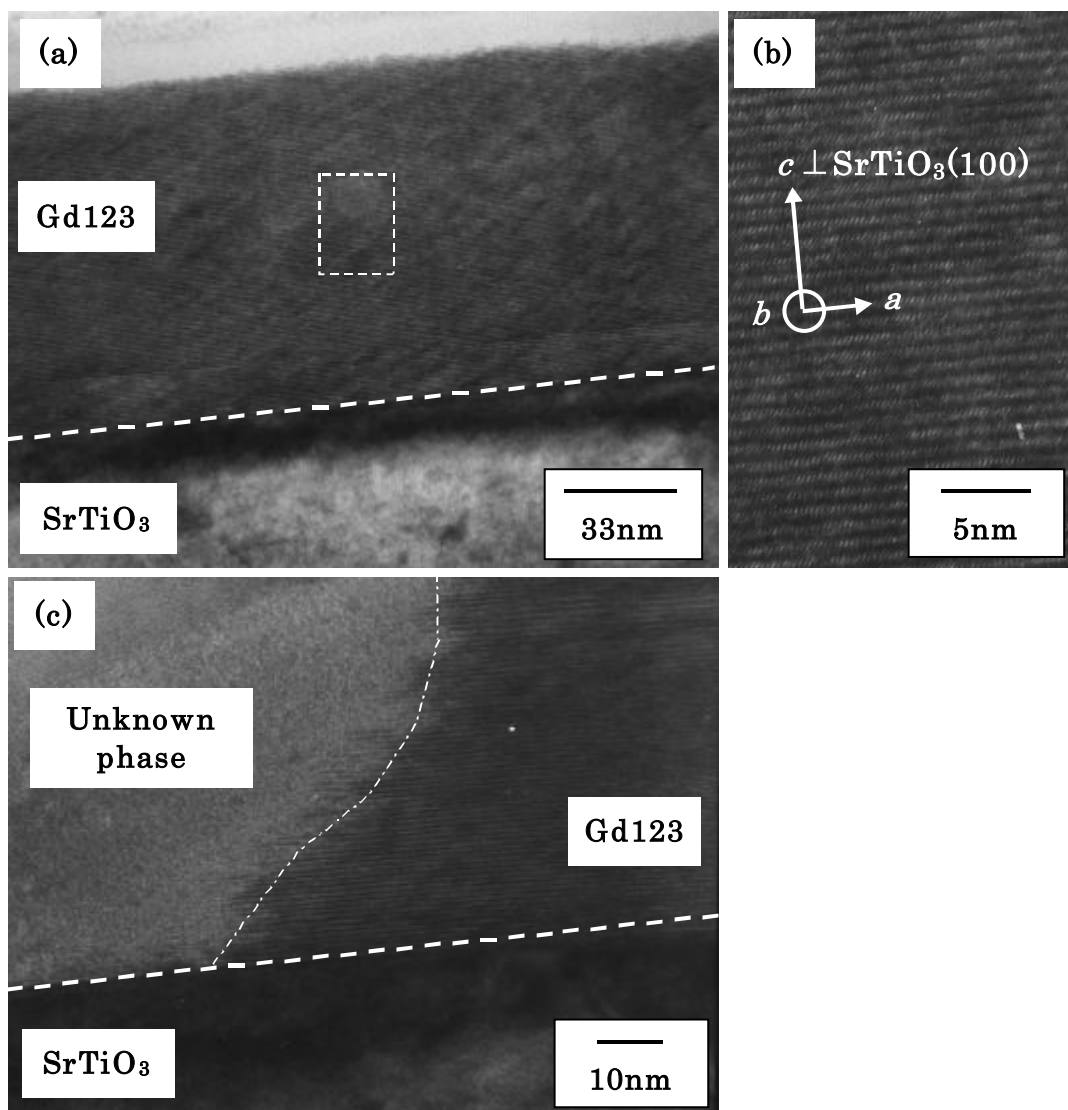


図5.3.1  $pO_2=10^{-5}$ atm下で焼成した膜厚100nmのGd123薄膜の断面TEM画像  
(a)低倍率像、(b)高倍率像、(c)未知相の界面高倍率像

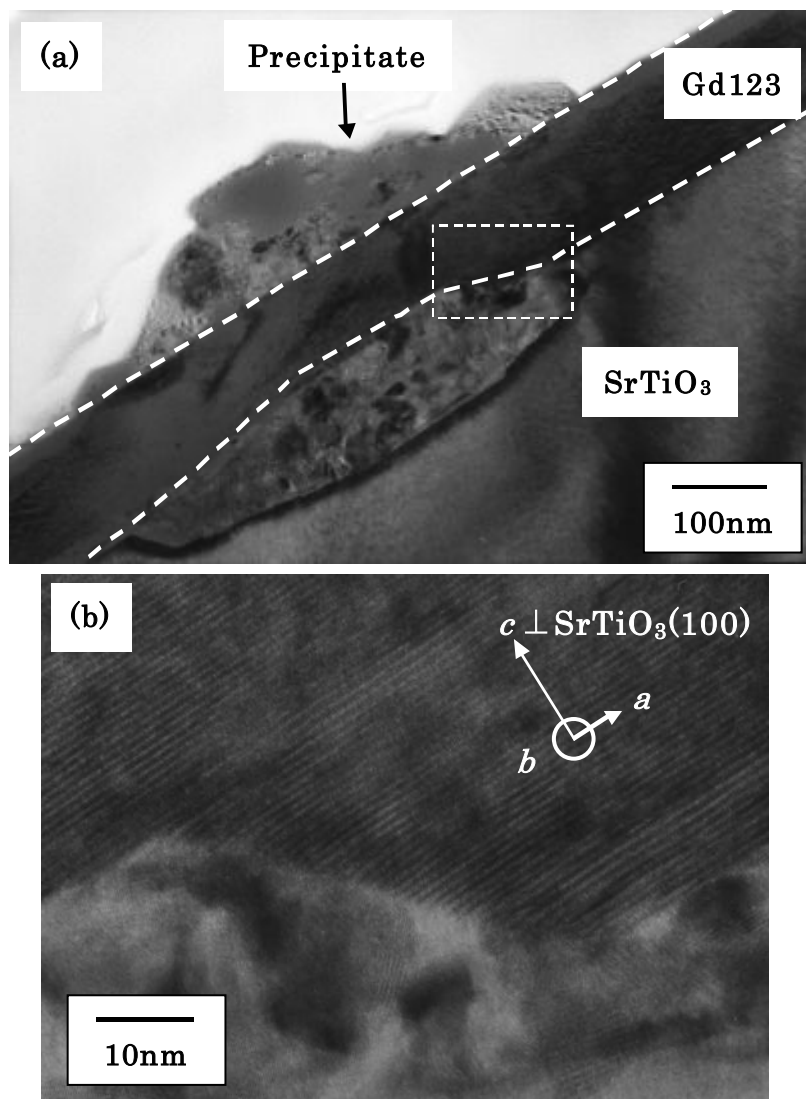


図5.3.2  $p\text{O}_2=10^{-6}\text{atm}$ 下で焼成した膜厚100nmのGd123薄膜の断面TEM画像  
(a)低倍率像、(b)高倍率像



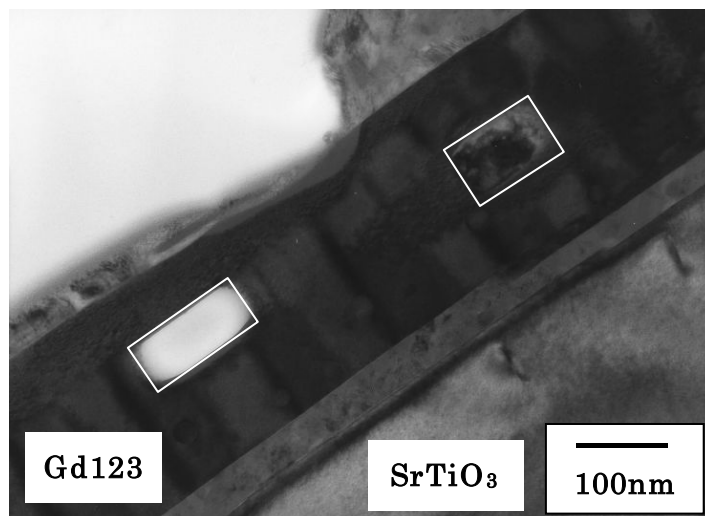


図 5.3.3  $pO_2=10^{-5}$ atm 下で焼成した膜厚 200nm の Gd123 薄膜の断面 TEM 画像

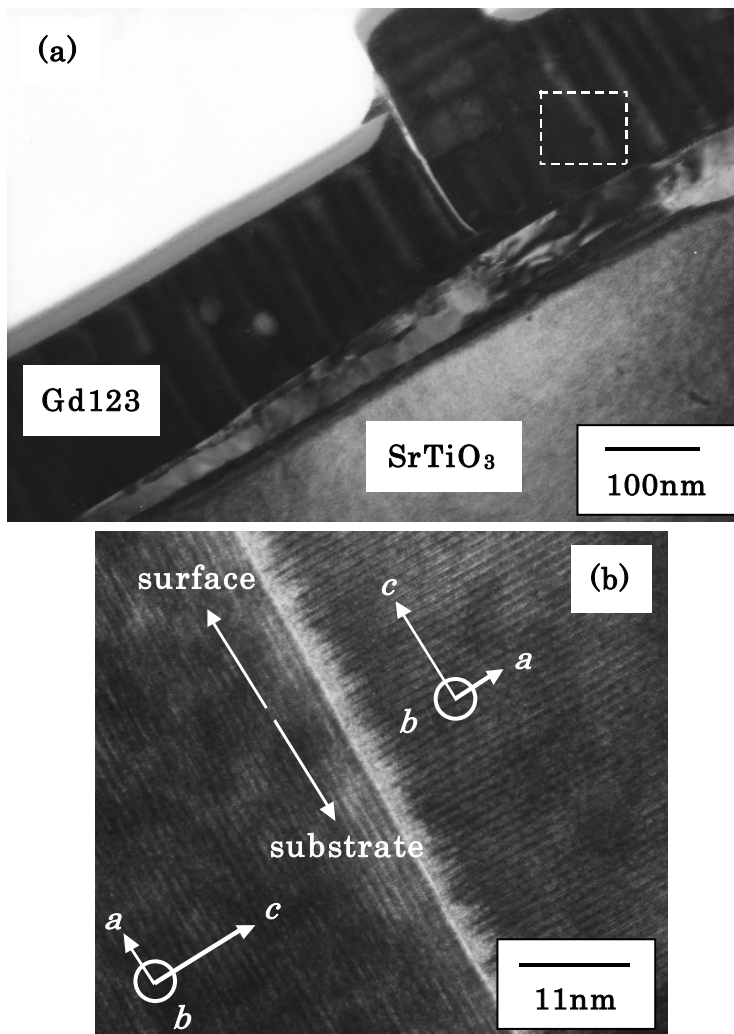


図5.3.4  $pO_2=10^{-6}$ atm 下で焼成した膜厚200nmのGd123薄膜の断面TEM画像  
(a)低倍率像、(b)高倍率像

5.4 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動5.4.1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜成長の酸素分圧依存性

電子ビーム蒸着法を用いて、室温で SrTiO<sub>3</sub> 基板上に共蒸着させた膜厚 100nm の Y-BaF<sub>2</sub>-Cu 前駆体膜を、昇温速度 50°C/min、本焼温度 800°C、焼成時間 30min として、酸素分圧( $pO_2$ )を 10<sup>-3</sup>atm から 10<sup>-6</sup>atm の間で変化させて Y123 薄膜を作製した。

図 5.4.1 に、作製した試料の XRD パターンを示す。 $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した Y123 薄膜は強い  $c$  軸配向を示したが、 $pO_2=10^{-4}$ atm 以下では Y123 相を示すピーク強度が低下した。図 5.4.2 に膜表面の SEM 画像を示す。 $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した Y123 薄膜の表面は、比較的平坦で結晶粒が密に成長した様子が観察されたが、 $pO_2=10^{-4}$ atm 以下では網目状で荒れた様子が観察された。これらの結果から、BaF<sub>2</sub> プロセスにより作製された Y123 薄膜と Gd123 薄膜において、結晶成長に最適な酸素分圧が大きく異なることが分かった。図 5.4.3 に  $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した Y123 薄膜の  $J_c$  測定の結果を示す。77K、自己磁場下における  $J_c$  は 0.95MA/cm<sup>2</sup> ( $T_c=91.6$ K)であった。

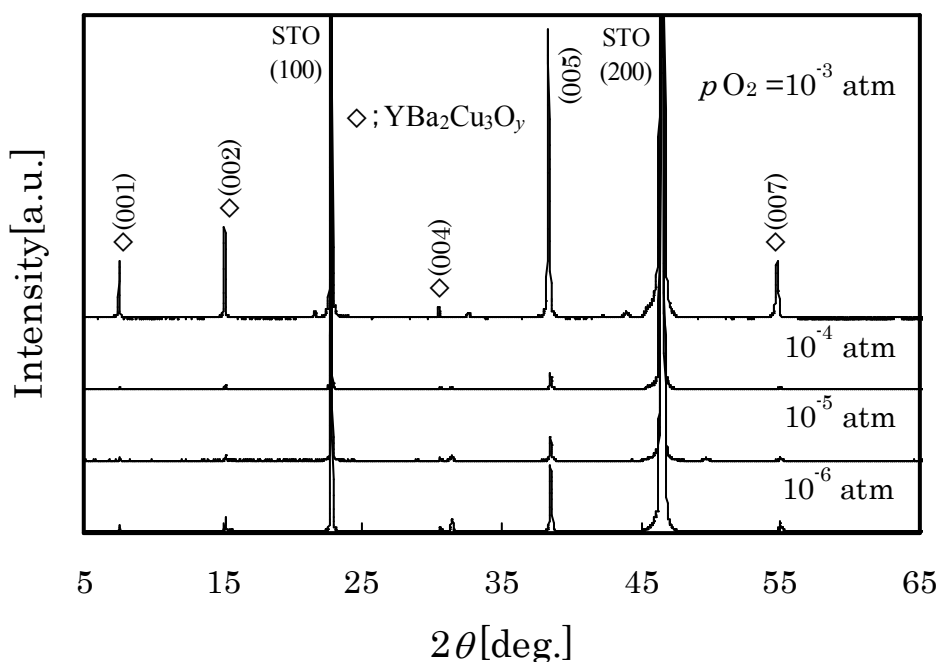


図 5.4.1 焼成時間を 30min として、酸素分圧を変えて焼成した膜厚 100nm の Y123 薄膜の XRD パターン

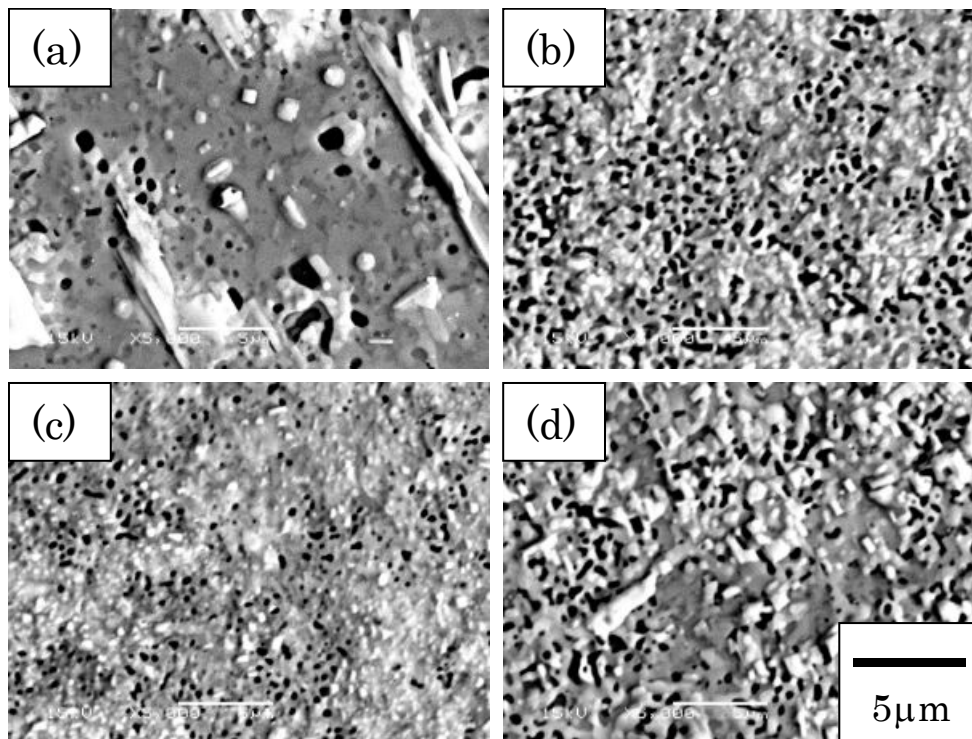


図 5.4.2 焼成時間を 30min とし、酸素分圧を変えて焼成した膜厚 100nm の Y123 薄膜の表面 SEM 画像 (a)  $pO_2=10^{-3}$ atm, (b)  $pO_2=10^{-4}$ atm, (c)  $pO_2=10^{-5}$ atm, (d)  $pO_2=10^{-6}$ atm

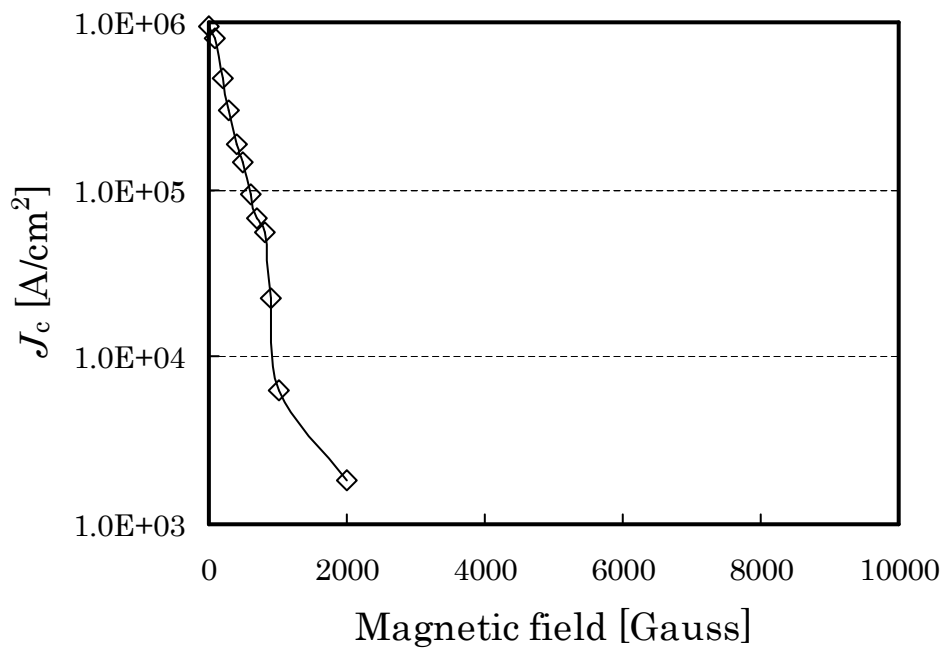


図 5.4.3 膜厚 100nm の Y123 薄膜の  $J_c$  測定結果

5.4.2 膜厚 200nm の YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の作製

図 5.4.4 に、膜厚 200nm の Y123 薄膜を焼成時間 60min として、 $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した試料の(a)XRD パターン及び(b)膜表面 SEM 画像を示す。(h00)のピークが観察され、SEM 観察から、*a* 軸配向特有の針状グレインが確認された。本研究における熱処理条件では、*c* 軸のみ配向した膜厚 200nm の Y123 薄膜は得ることは出来なかった。この膜の  $T_c$  は 74.5K であった。

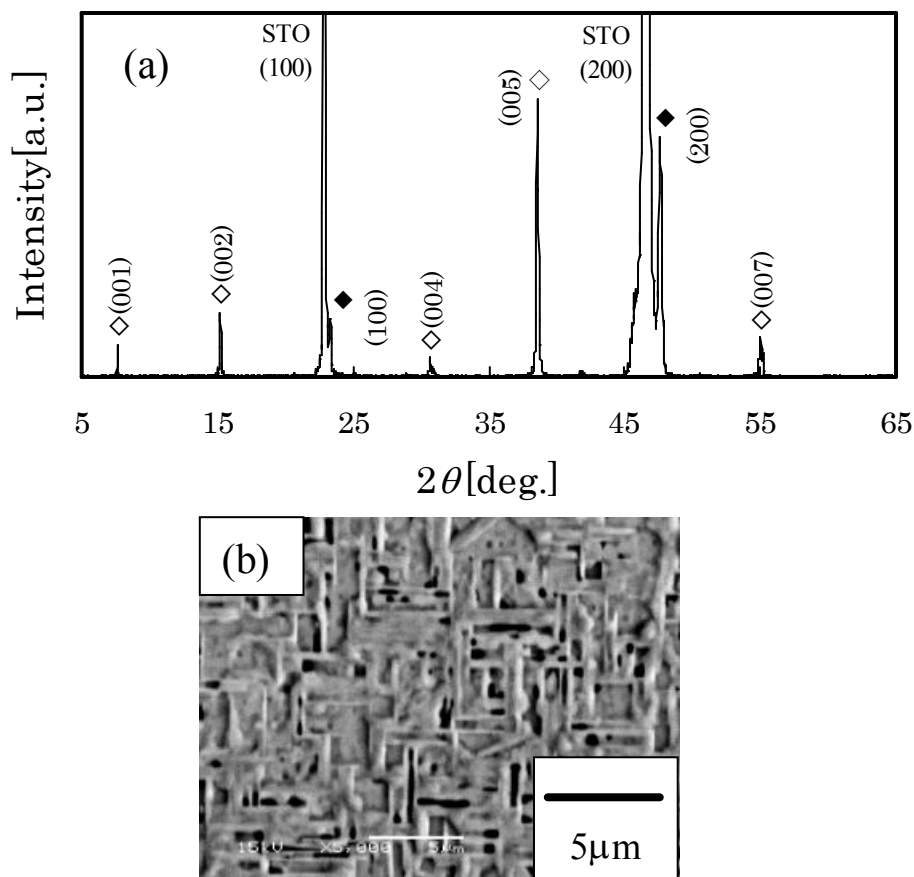


図 5.4.4 焼成時間を 60min として、 $pO_2=10^{-3}$ atm 下で焼成した膜厚 200nm の Y123 薄膜の(a)XRD パターン、(b)表面 SEM 画像

5.5 BaF<sub>2</sub>プロセスによる薄膜作製における酸素分圧依存性に関する考察

Y123 薄膜作製における結晶成長状態の酸素分圧依存性については、成膜手法に関わらず様々な議論がされている。その中でも、Hammond と Bormann は in-situ プロセスによる Y123 薄膜作製において、基板温度と酸素分圧の関係について報告をしており<sup>[10]</sup>、良好な超伝導特性を示す Y123 薄膜は、Y123 の分解線近傍で作製できることを示している(図 5.5.1)。この分解線は Hammond-Bormann line と呼ばれている。最も良好な特性が得られた Y123 薄膜の熱処理条件、焼成温度 800°C、 $pO_2=10^{-3}atm=100Pa$  は Hammond-Bormann line 上にあることが分かる。一方、800°Cにおいて、 $pO_2=10^{-4}atm=10Pa$  以下では Y123 の分解域にあり、同酸素分圧で Y123 薄膜を作製するためには、より低い温度での焼成が必要であることが推測されるが、800°C以下で 30min の焼成を行った場合には、膜中の F の残留を確認している。これらのことから、BaF<sub>2</sub>プロセスによる Y123 薄膜の作製ウィンドウは比較的狭いということが言える。

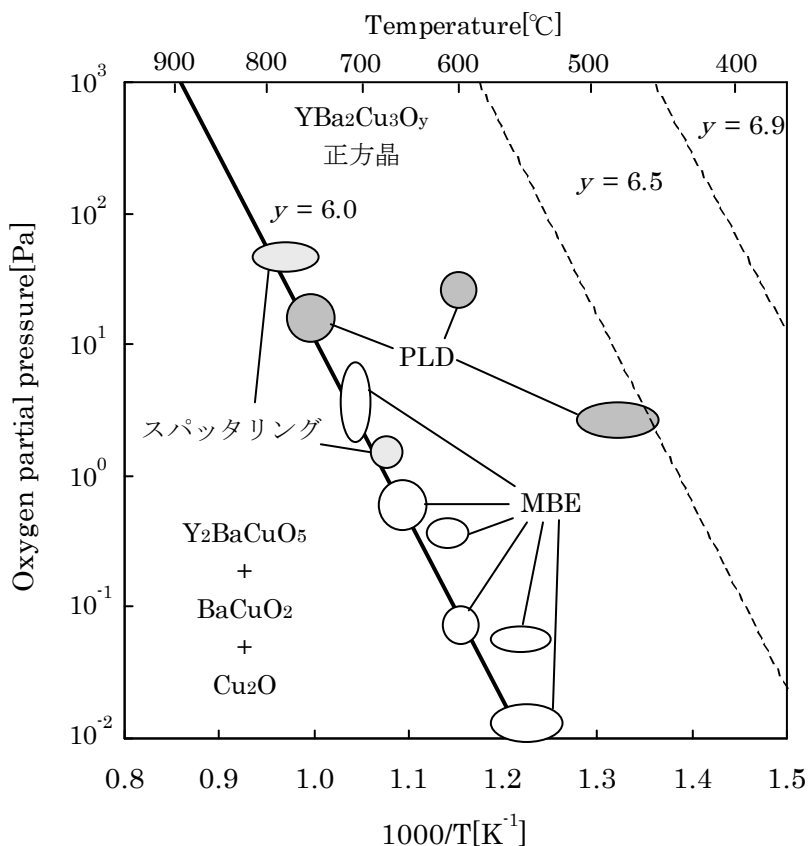


図 5.5.1 Y123 系の状態図と各成膜方法における成長条件<sup>[10]</sup>

Y123 薄膜に関する報告の豊富さとは対照的に、Gd123 薄膜の報告例は多くない。それゆえに、Hammond と Bormann の議論が、*ex-situ* プロセスにより作製した Gd123 薄膜についても適用されるかどうかは疑問である。Iguchi らは TFA-MOD 法により Gd123 薄膜を作製し、その結晶化挙動及び超伝導特性の酸素分圧依存性について議論している<sup>[11]</sup>。図 5.5.2 に、TFA-MOD 法により作製された Gd123 薄膜の  $pO_2-1/T$  の相関図を示す。○は良好な Gd123-*c* 軸配向膜が得られたこと、×は膜の表面被覆率が悪いことを示している。Hammond-Bormann line は通常、Y123 の分解線として言及されているが、Feenstra らは、Y123 薄膜がそれよりも一桁低い酸素分圧でも分解しないことを指摘している<sup>[12]</sup>。さらに、Hammond-Bormann line が実際には、CuO-Cu<sub>2</sub>O の安定線に相当することを示した。図 5.5.2 の細い実線は CuO-Cu<sub>2</sub>O の安定線である。この線と比較すると、Gd123 薄膜作製における最適条件が、Y123 薄膜よりも低酸素分圧、高温域に移っていることが明らかである。また、Iguchi らは Gd123 薄膜の安定線が図中の太い実線で与えられることを示している。

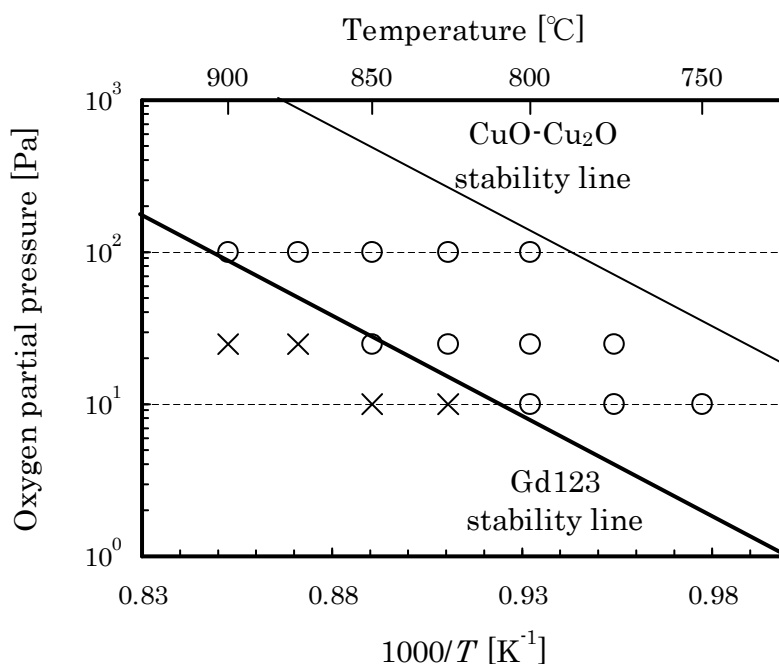


図 5.5.2 TFA-MOD 法により作製された Gd123 薄膜の  $pO_2-1/T$  の相関図<sup>[11]</sup>

通常、*ex-situ* プロセスにおける前駆体膜の熱処理は、 $10^{-3}$ atm から  $10^{-4}$ atm の範囲で行われている。一方で、これまでに BaF<sub>2</sub> プロセスによる Gd123 薄膜の作製に関する報告例は無い。本実験で得られた Gd123 薄膜の  $pO_2-1/T$  の相関図を図 5.5.3 に示す。○は *c* 軸配向を示し、良好な超伝導特性と表面性を得られたこと、△は *c* 軸配向を示したが、平坦な膜表面が得られなかったこと、▲は F が完全に脱離していないことを示す。高い超伝導特性を示した試料の酸素分圧は、Iguchi らが示した Gd123 薄膜の安定

線よりも低いところにあった。これは、電子ビーム蒸着法により作製した前駆体膜から Gd123 薄膜を成膜する場合、最適な本焼温度・酸素分圧が TFA-MOD 法とは異なることを示している。また、Y123 薄膜よりも広い作製パラメータを持つことが分かった。これまでの RE123 薄膜作製の報告では、高い  $J_c$  を示す RE123 薄膜が安定線近傍で作製できることを示しており、今後 BaF<sub>2</sub> プロセスにおける  $pO_2 \cdot 1/T$  の相関について更なる検討が必要である。

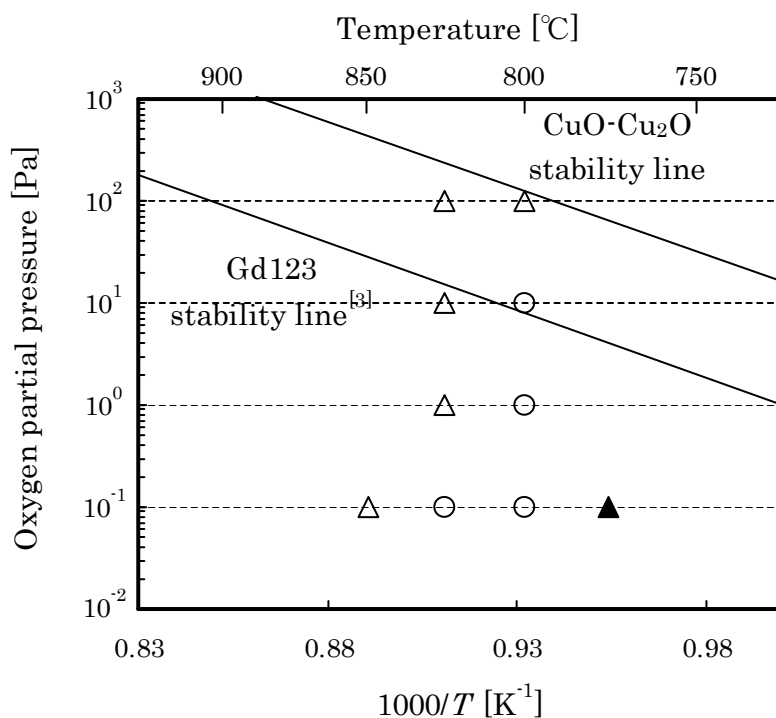


図 5.5.3 BaF<sub>2</sub> プロセスにより作製した Gd123 薄膜の  $pO_2 \cdot 1/T$  の相関図

## 5.6 まとめ

電子ビーム蒸着法により、室温で SrTiO<sub>3</sub> 基板上に共蒸着した Y-BaF<sub>2</sub>-Cu 及び Gd-BaF<sub>2</sub>-Cu 前駆体膜を用いて、水蒸気を導入しない ex-situ プロセスにより熱処理を行い、Y123 及び Gd123 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。以下に、本章で得られた結論を示す。

- ① Gd123 薄膜は、 $pO_2=10^{-5}$  及び  $10^{-6}$  atm 下で焼成した場合に、強い  $c$  軸配向を示し、平坦で結晶粒が密に成長した表面が観察された。
- ② 昇温速度 50°C/min、 $pO_2=10^{-6}$  atm 下で焼成した膜厚 100nm の Gd123 薄膜は、77K、自己磁場下において  $J_c=0.66\text{MA/cm}^2$  ( $T_c=91.1\text{K}$ ) を示し、40°C/min、 $pO_2=10^{-5}$  atm の条件下では  $J_c=2.12\text{MA/cm}^2$  ( $T_c=92.3\text{K}$ ) を示した。

- ③ 膜厚 200nm の Gd123 薄膜は、昇温速度 50°C/min  $pO_2=10^{-5}$ atm 下で焼成した試料が、77K、自己磁場下において  $J_c=1.49MA/cm^2$  ( $T_c=93.4K$ )を示し、 $pO_2=10^{-6}$ atm の条件下では  $J_c=1.17MA/cm^2$  ( $T_c=93.1K$ )を示した。昇温速度 40°C/min、 $pO_2=10^{-5}$ atm の条件下では  $J_c=2.06MA/cm^2$  ( $T_c=92.7K$ )を示した。
- ④ Y123 薄膜は、膜厚 100nm の場合のみ良好な超伝導特性を示し、 $pO_2=10^{-3}$ atm の条件下で焼成した試料が  $J_c=0.95MA/cm^2$  ( $T_c=91.6K$ )を示した。膜厚 200nm の試料は、*a* 軸配向の混在が確認され、 $T_c$ は 74.5K であった。
- ⑤ Y123 薄膜は、Hammond-Bormann line (CuO-Cu<sub>2</sub>O 安定線)上でのみ、良好な結晶性及び超伝導特性を示したのに対し、Gd123 薄膜は、Y123 薄膜の CuO-Cu<sub>2</sub>O 安定線よりも低酸素分圧、高温領域に最適な熱処理条件があり、Y123 薄膜よりも広い作製パラメータを持つことが分かった。

これまで、RE123 系超伝導体の中で最も早く発見された Y123 が、次世代線材材料の候補として、多くの研究・報告がなされてきた。しかしながら、近年では Y123 以外の RE123 薄膜が、Y123 薄膜よりも高い超伝導特性、広い作製ウィンドウを持つことが知られてきている。実際、本章で述べたように、BaF<sub>2</sub>プロセスにより作製した Gd123 薄膜は、 $T_c$ の最高値が 93.4K、 $J_c$ の最高値が 2.12MA/cm<sup>2</sup>という高い超伝導特性を示し、Y123 薄膜よりも広い酸素分圧下で良好な結晶性を示すといった、実用化に適した大きな利点を持つことが分かった。これらのことから、Gd123 薄膜は超伝導線材応用に向けた次世代材料として、高いポテンシャルを持っているということが明らかになった。今後、Gd123 薄膜に限らず、他の RE123 薄膜についても、様々な成膜手法により、異なる特性の向上及びプロセス条件等の検討が必要であると考えられる。



参考文献

- [1] P. M. Mankiewich, J. H. Schofield, W. J. Skocpol, R. E. Howard, A. H. Dayem, E. Good, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 1753.
- [2] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Geiss, J. I. Landman, B. E. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2077.
- [3] L. Wu, V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann, Y. Zhu, M. Suenaga, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 2869.
- [4] V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann, L. –J. Wu, Y. Zhu, M. Suenaga, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1911.
- [5] V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann, M. Suenaga, *Physica C* **353** (2001) 14.
- [6] L. Wu, Y. Zhu, V. F. Solovyov, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. L. Sabatini, M. Suenaga, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 2869.
- [7] R. Teranishi, H. Fuji, T. Honjo, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, J. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, M. Yoshimura, *Physica C* **378-381** (2002) 1033.
- [8] M. Yoshizumi, D. Wesolowski, M. J. Cima, *Physica C* **423** (2005) 75.
- [9] Ichinose, T. Kiss, A. Kikuchi, K. Tachikawa, S. Akita, K. Inoue, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 398.
- [10] R. H. Hammond, R. Bormann, *Physica C* **162-164** (1989) 703.
- [11] T. Iguchi, T. Araki, Y. Yamada, I. Hirabayashi, H. Ikuta, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1415.
- [12] R. Feenstra, T. B. Lindemer, J. D. Budai, M. D. Galloway, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 6569.

## 第六章

### 総括

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(RE123)超伝導体は、現在実用化が進められている Bi 系超伝導線材よりも、磁場中で高い臨界電流密度( $J_c$ )を示すことから、次世代超伝導線材材料として期待されている。しかしながら、RE123 超伝導体の高い特性を発現させるためには、薄膜の結晶方位がそろったエピタキシャル成長が必須である。

本研究では、RE123 超伝導薄膜の作製方法として、成膜条件の再現性が高く、大掛かりな装置を必要としないといった量産上の利点を持つバッチプロセスを検討するために、前駆体膜の作製と RE123 の膜成長のための熱処理が独立したプロセスを検討した。すなわち、金属有機塩堆積(MOD)法及び電子ビーム蒸着法を用いた BaF<sub>2</sub>プロセスにより非晶質前駆体膜を作製し、この前駆体膜を *ex-situ* で熱処理することにより RE123 薄膜を作製した。特に MOD 法では、実用化材料として適した RE123 材料を見出すことを目的として、金属ナフテン酸塩を原料に用いて、RE123 (RE = Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La)薄膜を作製し、作製条件による結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。また、水蒸気の導入を必要としない BaF<sub>2</sub>プロセスを開発することが出来れば、成膜プロセスの簡略化や薄膜全面における均一な超伝導特性が期待できる。そのため、電子ビーム蒸着法により室温で共蒸着させた Y-BaF<sub>2</sub>-Cu 及び Gd-BaF<sub>2</sub>-Cu 前駆体膜を用いて、水蒸気を導入しない *ex-situ* プロセスにより熱処理を行い、Y123 及び Gd123 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。本章では、各章の内容を総括し、今後の展望について述べる。

#### 6.1 研究成果のまとめ

##### 第一章 序論

はじめに超伝導体発見の歴史と超伝導体の基本的な性質について述べ、本研究で作製した RE123 系超伝導体の結晶構造及び諸物性について述べた。さらに、RE123 超伝導薄膜を用いた線材応用の現状について述べ、本研究の背景及び目的について述べた。

##### 第二章 実験方法

本研究で用いた MOD 法及び BaF<sub>2</sub>プロセスによる RE123 超伝導薄膜の作製方法及び作製条件について述べ、さらに、作製した薄膜の各種評価方法について述べた。

第三章 MOD 法により作製した REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

実用化材料として適した RE123 材料の選定を行うために、原料として金属ナフテン酸塩を用いて、MOD 法により MgO 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板上に RE123 (RE = Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La) 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。以下に本章で得られた結論を示す。

- ① Yb123 薄膜は、MgO 基板上において 700°C から 775°C で *c* 軸配向膜が得られ、750°C で面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 77.0K を示した。STO 基板上では 725°C から 800°C で *c* 軸配向膜が得られ、725°C 及び 750°C で面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 89.5K を示した。
- ② Er123 薄膜は、MgO 基板上において 700°C から 800°C で *c* 軸配向膜が得られ、750°C で面内配向が確認された。 $R-T$  特性は、いずれの本焼温度でも半導体的挙動を示し、 $T_c$  は最高で 28.0K であった。STO 基板上では 725°C から 775°C において *a* 軸配向が混在した *c* 軸配向膜が得られ、この温度範囲で面内配向が確認された。800°C では、*c* 軸のみ配向した Er123 薄膜が得られた。 $T_c$  は最高で 89.7K を示した。
- ③ Ho123 薄膜は、MgO 基板上では 750°C から 900°C で *c* 軸配向膜が得られ、900°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 63.2K を示した。STO 基板上では 725°C から 825°C において *a* 軸配向が混在した *c* 軸配向膜が得られ、850°C から 900°C では *c* 軸のみ配向した Ho123 薄膜が得られた。800°C 及び 850°C において、*c* 軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 83.2K を示した。
- ④ Dy123 薄膜は、MgO 基板上では 750°C から 900°C で *c* 軸配向膜が得られ、900°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 66.5K を示した。STO 基板上では 725°C から 825°C において *a* 軸配向が混在した *c* 軸配向膜が得られ、850°C から 900°C では、*c* 軸のみ配向した Dy123 薄膜が得られた。800°C、850°C 及び 900°C において、*c* 軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 77.1K を示した。
- ⑤ Gd123 薄膜は、MgO 基板上では 800°C から 950°C において *c* 軸配向膜が得られ、825°C から 900°C 及び 950°C で面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 21.1K を示した。STO 基板上では 800°C から 900°C において面内配向した *c* 軸配向膜が得られた。 $T_c$  は本研究で作製した RE123 薄膜中で最高の 91.8K を示した。
- ⑥ Eu123 薄膜は、MgO 基板上では 800°C から 950°C において *c* 軸配向膜が得られ、800°C から 850°C、900°C 及び 950°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 50.7K を示した。STO 基板上では 800°C から 900°C において面内配向した *c* 軸配向が観察され、825°C 及び 850°C において *a* 軸配向が混在していた。 $T_c$  は最高で 88.2K を示した。
- ⑦ Sm123 薄膜は、MgO 基板上では 850°C から 950°C において *c* 軸配向膜が得られた

が、面内配向は観察されなかった。いずれの本焼温度でも半導体的な  $R-T$  特性を示し、 $T_c$  は得られなかった。STO 基板上では 800°C から 900°C において  $c$  軸配向膜が得られ、850°C 及び 900°C において面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 80.5K を示した。

- ⑧ Nd123 薄膜は、MgO 基板上では 800°C から 900°C において  $c$  軸配向膜が得られたが、面内配向は観察されなかった。いずれの本焼温度でも半導体的な  $R-T$  特性を示し、 $T_c$  は得られなかった。STO 基板上では 750°C から 900°C において  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向膜が得られ、800°C から 900°C において  $c$  軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 85.0K を示した。
- ⑨ La123 薄膜は、MgO 基板上では 850°C 及び 900°C において面内配向した  $c$  軸配向膜が得られた。 $R-T$  特性はいずれの本焼温度でも半導体的挙動を示し、 $T_c$  は得られなかった。STO 基板上では 800°C 及び 850°C において  $c$  軸配向膜が得られ、850°C において  $c$  軸配向膜の面内配向が確認された。 $T_c$  は最高で 47.6K を示した。

以上の結果から、MOD 法により作製した RE123 薄膜の中で、STO 基板を用いた場合に高い  $T_c$  を示した Yb123 薄膜(89.5K)、Er123 薄膜(89.7K)及び Gd123 薄膜(91.8K) が実用化に適した RE123 薄膜として候補に挙げられる。しかしながら、Er123 薄膜は低温で熱処理した場合に  $a$  軸配向の混在が確認された。 $a$  軸配向の混在は  $J_c$  低下の原因となるため、800°C から 900°C と広い温度域で面内配向した  $c$  軸配向膜が得られた Gd123 薄膜が、実用化に適した RE123 薄膜として第一候補に挙げられる。また、プロセスの低温化を考えた場合、Yb123 薄膜も有力な候補であると言える。

#### 第四章 Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

これまでに報告例がなかった混晶系超伝導薄膜の作製を検討するために、金属ナフテン酸塩を用いた MOD 法により、MgO 及び SrTiO<sub>3</sub>(STO) 基板上に Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(Yb/Nd123)( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 混晶超伝導薄膜を作製し、Nd 置換量による超伝導特性および結晶配向挙動への影響について調べた。以下に、本章で得られた結論を示す。

- ① MgO 基板上に作製した Yb/Nd123 薄膜は、Yb123 よりも広いプロセス温度、すなわち 700°C から 900°C で  $c$  軸配向を示した。Nd を置換した試料では、 $T_c$  が得られなかった。
- ②  $x=0.1$  として、STO 基板上に作製した Yb/Nd123 薄膜は、750°C から 850°C で  $c$  軸配向が観察された。 $x=0.2$  では、750°C から 850°C で  $a$  軸配向が混在した  $c$  軸配向が観察された。 $T_c$  は Yb123 薄膜よりも 7K 程度低下した。

以上の結果から、MOD 法による Yb123 薄膜の作製において、Yb を一部 Nd に置換することにより、現状の熱処理条件では  $T_c$  の低下があるものの、プロセス温度の広域化に効果があることが明らかになった。

#### 第五章 BaF<sub>2</sub>プロセスにより作製した REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の超伝導特性と結晶配向挙動

電子ビーム蒸着法により、室温で SrTiO<sub>3</sub> 基板上に共蒸着させた Y-BaF<sub>2</sub>-Cu 及び Gd-BaF<sub>2</sub>-Cu 前駆体膜を用いて、水蒸気を導入しない ex-situ プロセスにより熱処理を行い、Y123 及び Gd123 薄膜を作製し、その結晶配向挙動及び超伝導特性について調べた。以下に、本章で得られた結論を示す。

- ① Gd123 薄膜は、 $pO_2=10^{-5}$  及び  $10^{-6}$ atm 下で焼成した場合に、強い  $c$  軸配向を示し、平坦で結晶粒が密に成長した表面が観察された。
- ② 昇温速度  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $pO_2=10^{-6}$ atm 下で焼成した膜厚 100nm の Gd123 薄膜は、77K、自己磁場下において  $J_c=0.66\text{MA}/\text{cm}^2$  ( $T_c=91.1\text{K}$ )を示し、 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $pO_2=10^{-5}$ atm の条件下では  $J_c=2.12\text{MA}/\text{cm}^2$  ( $T_c=92.3\text{K}$ )を示した。
- ③ 膜厚 200nm の Gd123 薄膜は、昇温速度  $50^\circ\text{C}/\text{min}$   $pO_2=10^{-5}$ atm 下で焼成した試料が、77K、自己磁場下において  $J_c=1.49\text{MA}/\text{cm}^2$  ( $T_c=93.4\text{K}$ )を示し、 $pO_2=10^{-6}$ atm の条件下では  $J_c=1.17\text{MA}/\text{cm}^2$  ( $T_c=93.1\text{K}$ )を示した。昇温速度  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $pO_2=10^{-5}$ atm の条件下では  $J_c=2.06\text{MA}/\text{cm}^2$  ( $T_c=92.7\text{K}$ )を示した。
- ④ Y123 薄膜は、膜厚 100nm の場合のみ良好な超伝導特性を示し、 $pO_2=10^{-3}$ atm の条件下で焼成した試料が  $J_c=0.95\text{MA}/\text{cm}^2$  ( $T_c=91.6\text{K}$ )を示した。膜厚 200nm の試料は、 $a$  軸配向の混在が確認され、 $T_c$  は 74.5K であった。

以上の結果から、BaF<sub>2</sub>プロセスにより作製した Gd123 薄膜は、 $T_c$  の最高値が 93.4K、 $J_c$  の最高値が  $2.12\text{MA}/\text{cm}^2$  という高い超伝導特性を示し、Y123 薄膜よりも広い酸素分圧下で良好な結晶性を示すといった、実用化に適した大きな利点を持つことが分かった。これらのことから、Gd123 薄膜が超伝導線材応用に向けた次世代材料として、高いポテンシャルを持っているということが明らかになった。

## 6.2 今後の展望

以上述べてきた MOD 法及び BaF<sub>2</sub> プロセスによる前駆体膜を用いた RE123 薄膜の作製において、熱処理条件や基板等の違いによる結晶配向挙動や超伝導特性への影響を明らかにした。本節では今後検討すべき課題について述べる。

- ① 第五章で述べたように、RE123 薄膜の最適な成膜条件は RE 元素によって大きく異なる。このことは MOD 法による成膜にも適用されると考えられ、熱処理時の酸素分圧、昇温速度、焼成時間等の更なる詳細な検討により、超伝導特性及び結晶配向性の改善が期待される。
- ② 第四章では、Yb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の組成式を持つ混晶系超伝導薄膜が、プロセス温度の広域化に効果があることを明らかにしたが、他の RE 元素の組み合わせによっては、超伝導特性や結晶配向挙動が大きく異なることが予想される。それらの混晶系超伝導薄膜について、より系統的な検討が必要である。
- ③ 通常 RE123 系超伝導薄膜の線材化には、金属合金基板が用いられている。金属基板への成膜では、基材との反応性や熱膨張係数の違いによる超伝導薄膜の結晶性や超伝導特性への影響が懸念される。したがって、より実用的な検討のためには、本研究で用いた MOD 法や電子ビーム蒸着法を用いた BaF<sub>2</sub> プロセスによる RE123 超伝導薄膜作製法を、金属基板上に適用し、本研究の作製法が大面積化、長尺化及び厚膜化に有効であるかといった検討が必要である。

謝辞

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、終始懇篤なるご指導、ご助言を賜りました静岡大学工学部電気電子工学科教授、喜多隆介博士に深く感謝の意を表します。本論文の第三章における研究の一部は、静岡大学大学院理工学研究科博士前期課程、清水達也氏(現、豊田合成(株))、鈴木隆広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。

本論文の第五章における、電子ビーム蒸着法により作製した前駆体膜を提供して頂き、TEM 観察及び研究の遂行にあたり多大なる助言を頂きました(財)電力中央研究所、電力技術研究所上席研究員、一瀬中博士に心から感謝申し上げます。

$J_c$ 特性の評価は、首都大学東京大学院工学研究科電気工学専攻において行われたものです。試料の評価及び数多くのご助言頂きました同専攻助手、三浦大介博士に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、有益な議論及び御助言頂きました京都大学大学院工学研究科助教授、松本要博士に心より感謝申し上げます。有益な議論及び御助言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。多大な御助言頂きました九州大学超伝導システム科学研究センター教授、向田昌志博士並びに東京大学大学院工学系研究科助手、堀井滋博士に深く感謝致します。

XRD 測定及びSEM 観察に当たり、装置の保守・管理に御尽力頂き、懇切なるご指導頂きました静岡大学工学部技術職員、深谷充氏に心から感謝申し上げます。

研究期間を共にし、私の研究生活を充実したものにして頂いた当研究室諸氏に感謝申し上げます。

最後に、私事に言及することをご容赦願ひ、父 横山京二、母 横山尚子、弟 横山竜也並びに親戚の皆様方に、今日までの諸々の事々に感謝申し上げます。

研究業績

I. 学術誌等

1. Effect of RE (RE=La, Pr, Sm, Gd) elements on formation of (Yb,RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, K. Yokoyama, R. Kita, *Physica C* **412-414** (2004) 592.
2. 金属有機塩塗布法による酸化物高温超伝導体薄膜の作製, 横山浩一, 清水達也, 水野広悟, 鈴木隆広, 喜多隆介, 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第 26 号 (2005 年 3 月)
3. Superconducting properties and orientation behavior of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE = Yb, Er, Sm, Nd and La) films by metal-organic deposition, K. Yokoyama, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, *Modern Physics Letters B* (accepted for publication)
4. Superconducting properties of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE=Y and Gd) films prepared by BaF<sub>2</sub> process without water vapor, K. Yokoyama, R. Kita, A. Ichinose, O. Miura, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, *Physica C* (submitted)

II. 国際学会

1. Effect of RE (RE=La, Pr, Sm, Gd) elements on formation of (Yb,RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, K. Yokoyama, R. Kita, The 16th International Symposium on Superconductivity, Oct. 27-29, 2003, Tsukuba.
2. Superconducting properties and orientation behavior of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE = Yb, Er and Nd) films by metal-organic deposition, K. Yokoyama, R. Kita, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, 17th International Symposium on Superconductivity, Oct. 23-25, 2004, Niigata.
3. Superconducting properties of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE=Y and Gd) films prepared by BaF<sub>2</sub> process without water vapor, K. Yokoyama, R. Kita, A. Ichinose, O. Miura, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, 18th International Symposium on Superconductivity, Oct. 24-26, 2005, Tsukuba.

III. 国内学会

1. Yb-Ba-Cu-O 超伝導体の单相化 (横山浩一, 喜多隆介) 第 63 回応用物理学会学術講演会 (2002 年 9 月) 新潟大学
2. Yb123 超伝導体における RE 元素の置換効果(横山浩一, 喜多隆介) 第 50 回応用物



理学関係連合講演会(2003年3月)神奈川大学

3. REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(RE=Yb, Lu)超伝導体の熱処理特性 (横山浩一, 宮崎恵介, 喜多隆介) 第64回応用物理学会学術講演会 (2003年9月) 福岡大学
4. MOD法によるYb<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の作製及び評価 (横山浩一, 水野広悟, 喜多隆介) 第51回応用物理学関係連合講演会 (2004年3月) 東京工科大学
5. MOD法により作製したNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の超伝導特性 (横山浩一, 清水達也, 水野広悟, 根津啓祐, 喜多隆介) 第65回応用物理学会学術講演会 (2004年9月) 東北学院大学
6. BaF<sub>2</sub>を含む前駆体膜を用いたGdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>膜の作製 (横山浩一, 喜多隆介, 一瀬中, 吉田隆, 松本要, 向田昌志, 堀井滋) 第52回応用物理学関係連合講演会 (2005年3月) 埼玉大学
7. BaF<sub>2</sub>プロセスにより作製したREBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の超伝導特性 (横山浩一, 喜多隆介, 一瀬中, 吉田隆, 松本要, 向田昌志, 堀井滋) 第66回応用物理学会学術講演会 (2005年9月) 徳島大学

#### IV. その他

##### IV-1. 学術誌等

1. Substitution effect of RE elements on formation of (Yb,RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, R. Kita, K. Yokoyama, *Physica C* **392-396** (2003) 488.
2. Stability of (Y,Ca)(Ba,Sr)<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductors, R. Kita, A. Sakuragi, K. Yokoyama, *Physica C* **392-396** (2003) 484.
3. Effect of AZrO<sub>3</sub> and AWO<sub>4</sub> (A = Ba, Sr and Ca) addition on the superconducting properties of ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, R. Kita, K. Nezu, K. Yokoyama, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, *Physica C* 426-431 (2005) 550.

##### IV-2. 国際学会

1. Effect of AZrO<sub>3</sub> and AWO<sub>4</sub> (A = Ba, Sr and Ca) addition on the superconducting properties of ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, R. Kita, K. Nezu, K. Yokoyama, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, A. Ichinose, 17th International Symposium on Superconductivity, Oct. 23-25, 2004, Niigata.

IV-3. 国内学会

1.  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  超伝導体の窒素アニール特性(宮崎恵介, 横山浩一, 喜多隆介) 第 50 回応用物理学関係連合講演会(2003 年 3 月)
2.  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  超伝導体への Ca 置換効果(清水達也, 横山浩一, 喜多隆介) 第 65 回応用物理学会学術講演会(2004 年 9 月) 東北学院大学
3. MOD 法を用いた液相-固相成長法による Y123 膜の作製(水野広悟, 横山浩一, 喜多隆介) 第 65 回応用物理学会学術講演会(2004 年 9 月) 東北学院大学
4. 神奈川大学 MOD 法による  $(\text{Nd}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{Gd}_{0.33})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超伝導薄膜の作製 (鈴木隆広, 横山浩一, 喜多隆介, 松本要, 吉田隆, 向田昌志, 堀井滋, 一瀬中) 第 66 回応用物理学会学術講演会(2005 年 9 月) 徳島大学
5.  $\text{Er123}$  超伝導体への  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  添加効果 (内藤健司, 白石明弘, 横山浩一, 喜多隆介, 松本要, 吉田隆, 向田昌志, 堀井滋, 一瀬中) 第 66 回応用物理学会学術講演会(2005 年 9 月) 徳島大学
6.  $\text{RE123}(\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu})$  への  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  添加効果 (白石明弘, 内藤健司, 老平圭吾, 横山浩一, 喜多隆介, 松本要, 吉田隆, 向田昌志, 堀井滋, 一瀬中) 第 66 回応用物理学会学術講演会(2005 年 9 月) 徳島大学