

高温超電導酸化物のケミカルプロセッシング (I)

— 固相プロセスと気相プロセス —

解 説

塩 原 融*

Chemical Processing of High Temperature Oxide Superconductors (I)

— Solid Phase Process and Vapor Phase Process —

Yuh SHIOHARA

1. はじめに

従来、超電導材料は金属あるいは Nb_3Sn で代表される金属間化合物が主体であったが、近年、高温超電導材料がにわかに脚光を浴びてきた。この材料は酸化物系セラミックスであり、材料物性、特性は、従来の金属系及び化合物系超電導材料とは異なる。そこで、これまで開発、蓄積されてきた金属材料及びセラミックス材料の加工技術を融合させた超電導材料加工プロセスの開発が必要と考えられる。

超電導材料の開発、実用化が進展すれば、高性能のエネルギー関連材料、あるいはエレクトロニクス関連機能材料の多くの部分が超電導材料による置換えによってさらに高性能化される可能性を秘めており、これまで実現できなかった新技術分野も超電導材料の応用により開拓されるであろう。

2. 超電導材料の応用

超電導材料とは、低温に冷却していくと直流に対して電気抵抗が零の状態（完全導電性）になるとともに、材料内部から磁束を追い出し外部磁界とは反対方向に磁化する（完全反磁性）状態になる物質のことである。この超電導材料では電気を流しても、抵抗に起因するエネルギー損失が起こらず、高い電流密度で永久に電流が流れ続ける。このことから銅等の常電導材料よりも格段に高性能の導電材料として、超電導送電、超電導電力貯蔵、種々の高磁場発生用超電導磁石等に利用される。完全反磁性の特性利用としては、磁気浮上、磁気シールド（遮蔽）等が挙げられる。また、超電導体で囲まれた磁束が最小量子単位の整数倍になるという磁束量子化現象も起こる。これを応用するものとして、超伝導量子干渉デ

バイス (Superconducting Quantum Interface Device, SQUID) やフラクソソデバイス等がある。一方、超電導体同士を常電導体あるいは絶縁体を介して弱接合させた場合に、両側の超電導電子の波動関数に位相差がある場合には電子対の透過確率が大きくなり、トンネルする超電導電流が大きくなる。この現象はジョセフソン効果と呼ばれている。このジョセフソン効果は磁場、電磁波、電流密度等に対して、磁束量子を最小単位として敏感に、精密かつ高速に応答する。従って、高速スイッチング素子、高感度磁場センサー、高精度電圧標準等に利用することができる。さらにエネルギーギャップを利用したスイッチング素子では消費電力がトランジスターよりも小さく、これらの高速かつ省消費電力の超電導素子は今後のデバイスの方向である三次元高集積回路等に向けて、半導体素子に比して有利となる可能性がある¹⁾。

超電導材料の応用を考える場合、その材料に要求される超電導特性は応用技術により異なる。液体窒素温度での応用を前提とすると、Y-Ba-Cu-O (以下 YBCO) 系、Bi-Sr-Ca-Cu-O (以下 BSCCO) 系、Tl-Ba-Ca-Cu-O (以下 TBCCO) 系においてその臨界温度 (T_C) はクリアされている。表 1 に代表的な応用技術に対して要求される臨界電流密度 (J_C) 及びその応用技術が使用する

表 1 種々応用技術に必要な臨界電流密度および使用磁場

応 用 技 術	臨界電流密度 (A/cm^2)	使用磁場 (Tesla)
磁気遮蔽 (強磁場)	2.4×10^5	5.9
磁気遮蔽 (弱磁場)	1.0×10^4	0.04
発電機	1.4×10^5	11
電力貯蔵	5.3×10^4	10
送電ケーブル	1.1×10^5	1.8
磁気分離	5.8×10^4	6.7
SQUID	1.0×10^5	0.06
超電導配線	1.0×10^5	0.1
ジョセフソン素子	1.6×10^5	0.04

平成 2 年 3 月 8 日受付 (Received Mar. 8, 1990) (依頼解説)

* 超電導工学研究所第四研究室長 工博 (Superconductivity Research Laboratory, 1-10-13 Shinonome Koto-ku, Tokyo 135)

Key words: oxide superconductor; powder processing; solidification; sol-gel process; chemical vapor deposition; heat treatment; crystal growth; critical current; grain boundary.

磁界を列記した。酸化物系超電導材料の臨界磁界 (H_C) はかなり高いと期待されるが、プロセス依存の高い J_C に対しては今後の研究の進展に期待する点が多い。

3. 臨界電流密度

酸化物超電導材料は、その臨界温度 (T_C) が液体窒素温度を超える特長を有しているが、薄膜における実験結果を除き、更に実用上重要な超電導特性である臨界電流密度 (J_C) が、酸化物高温超電導材料発見の初期から特にバルク材料において非常に低かったため、この酸化物超電導材料の実用化に対して、悲観的な見方がなされていた。しかし、その製造技術及びプロセスの改良開発にともない、バルク材料においても磁場中で高い臨界電流密度が達成されてきて、この酸化物超電導材料が J_C に関して本質的特性は十分高いものと認識されつつある。参考までに薄膜及びバルク材料における臨界電流密度の磁場依存性に対してチャンピオンデータをまとめて図 1 に示す。

実用化されている超電導体はすべて第 2 種超電導体であり、酸化物超電導材料も第 2 種超電導体である。超電導体は磁場を排除しようとする特性 (マイスナー効果) を有する。しかし、排除可能な磁場にも限界があり、臨界磁場 (H_C) で超電導が壊れる。これが第 1 種超電導体である。これに対し第 2 種超電導体では、下部臨界磁場 (H_{C1}) 以上で磁場の一部を超電導体内部に取り込み、超電導を壊さずに磁場と超電導が共存できる。この状態は、超電導体が磁束で埋め尽くされる上部臨界磁場 (H_{C2}) まで保たれる。一般に実用的材料では H_{C1} は H_{C2} に比して無視できるほど小さい。このことが実用上高磁場まで超電導が利用できる理由である。しかし、この状態で

電流を流すと、電流と磁束に起因しローレンツ力が作用し、このローレンツ力により磁束が動く超電導電流が流れているにもかかわらず、抵抗が生じ、熱が発生する。この熱発生で超電導状態が壊れてしまう。つまり、臨界電流密度はクーパー対を直接破壊する電流密度ではなく、侵入した磁束が動くかどうかにより制限されるものである。このことから、超電導材料に対して磁束が動かない (ピン止め) ようにする組織の工夫がプロセスの観点から研究されている²⁾。

従来の超電導材料では、常電導析出物のようなピン止め点を数多く導入することにより実用レベルの J_C が得られてきている。酸化物超電導材料においても、磁束の有効なピン止めを行う必要がある。酸化物超電導体の特徴として、キャリア濃度が低いことと、臨界温度 (T_C) が高いことが挙げられる。このことからコヒーレンス長 ξ が小さくなり、その結果、微小な欠陥が超電導に影響を与え、従来の超電導材料ではピン止め点として作用していた粒界あるいは比較的粗大な析出物が超電導電流を寸断させ Weak link となってしまうことがある。すなわち、酸化物超電導材料へのピン止め点の導入は従来の材料よりも困難な条件が課せられることになる。

臨界温度 (T_C) が高いことから酸化物超電導材料の液体窒素温度での応用に期待されているが、この高温での使用に対しての問題点も指摘されている。ピン止め点の導入により磁束線の動きは抑制されるが、有限の温度では、ある確率でピン止め点から動こうとする³⁾⁴⁾。これをフラックスクリープという。この現象は従来の超電導材料においても観察されているが、液体窒素温度では熱効果のため、より顕著になることが予想される。この磁束線の動く確率 ν は、熱活性化モデルに従うとすると、

$$\nu = \nu_0 \exp(-E/kT) \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ここで、 E はピン止めのエネルギー (U) からローレンツ力の仕事 ($J \times BV_x$) を引いた有効なポテンシャルの高さである。なお、 ν_0 はバリアが無い時の確率である。この時、永久電流の減衰は I_0 を初期値として、

$$dI(t)/I_0 = -(kT/U) d \ln t \dots\dots\dots (2)$$

となる⁵⁾。ここで、 k はボルツマン定数、 T は温度、 t は時間である。このように、フラックスクリープが起こると超電導電流が時間とともに減衰する。4.2 K で使用される従来の超電導材料では kT が小さいことからこのフラックスクリープの問題は無視することができたが、液体窒素温度では kT が 20 倍にもなり深刻な問題となる。さらに、コヒーレンス長 ξ が短いため、 U も小さくなるという指摘もある⁶⁾。このような問題点を解決し、実用化可能な臨界電流密度を得るためには、有効なピン止め点を導入することが酸化物超電導材料の重要な開発課題となる。なお、ピンニング機構の詳細に関しては文

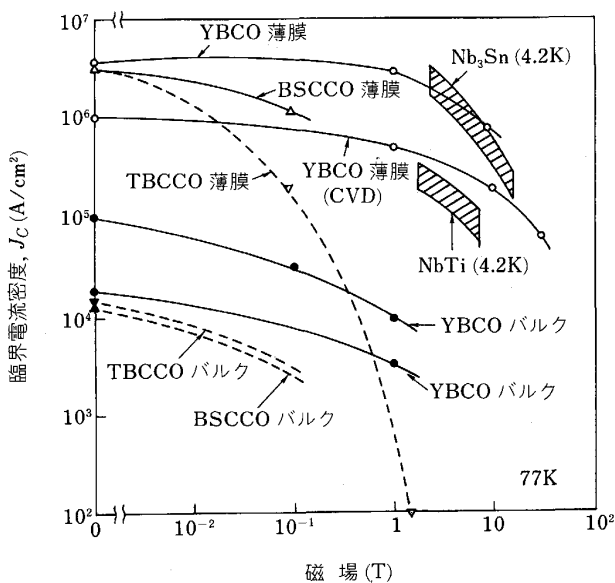


図 1 薄膜およびバルク酸化物超電導材料における臨界電流密度 (J_C) の磁場依存性

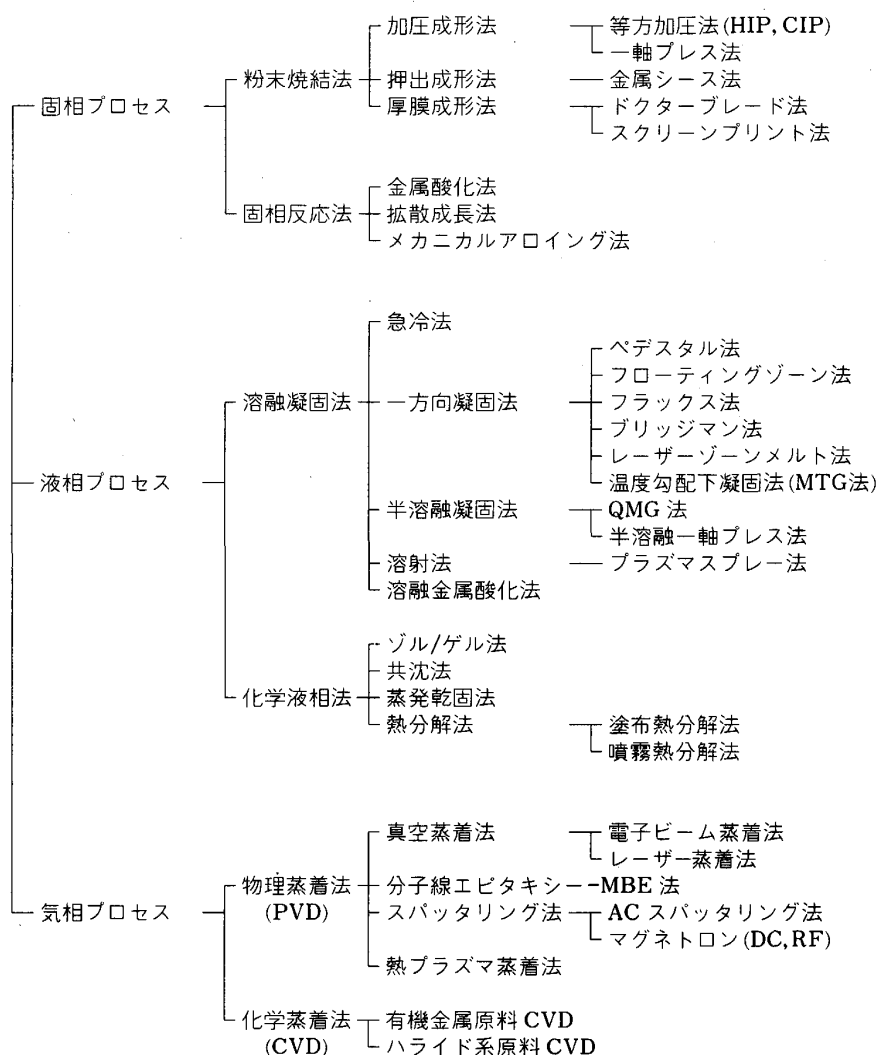


図 2 超電導材料の製造プロセス技術

献を参照されたい^{7)~9)}。

4. 酸化物系高温超電導材料の化学的製造プロセス技術

高温酸化物超電導材料の製造プロセス技術を現在までに報告されている代表的な技術に対して、超電導材料の出発原料の相状態で分類し、図2にまとめた。大別して、固相、液相、及び気相プロセスに分けられる。なお、気相プロセス中、斜字体で記した技術は一般的に高真空技術を利用した物理的プロセスと認識されているものである。

4.1 固相プロセス

固相法の利点は粉末を原料に使用するので成型性、加工性に優れており長尺化等に有利であること、および原料粉の酸合比を変えることで比較的容易に目標組成が得られることが挙げられる。その反面、良好な結晶配向性、高緻密性を得ることが困難であることが高 J_c 化の観点から現状の問題点として挙げられる。現在、一般的に試

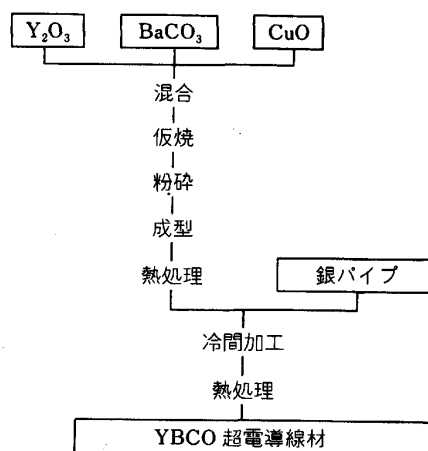


図 3 YBCO 系酸化物超電導体ワイヤーの作製プロセスの流れ図¹⁰⁾

みられている固相法のプロセス流れ図の一例を図3に示す¹⁰⁾。最近、種々のプロセスの改良から比較的高い J_c

が得られてきた。その代表的な手法として、(i)銀シース法、(ii)拡散法、(iii)ピンニングセンター導入の特殊プロセスが挙げられる。

(1) 銀シース法による線材製造プロセス

銀シース法は、銀のパイプに超電導粉末を封入し、銀パイプごと加工することにより高温超電導線材あるいはテープ材を作製する方法である。具体的には原料粉を、仮焼、本焼、粉砕等を繰り返した後、銀パイプに充填する。銀製パイプを使用する理由は酸素が比較的透過しやすく、超電導酸化物中の酸素のストイキオメトリ化の調整が可能であること、融点が 961°C で熱処理温度以上であり加工時の問題は少ないこと、後熱処理時の酸化が起きないこと、銀の超電導酸化物中への銀の混入は超電導特性の劣化を伴わないこと、展延性が良く、電気抵抗が低いことが挙げられる。充填後、銀パイプに縮径加工を施す。この縮径加工としては線引き、圧延、スウェーjing加工が主として試みられている。現状は結晶配合性の良好な圧延加工法が主流となっている。この縮径加工後の状態では超電導特性を示さないことから、再度焼結熱処理(約 900°C)を行う。この焼結熱処理時に、銀シースと充填酸化物コアが一体加熱を受けるため、図4に示されるような線膨張係数の差から、内部酸化物コアは銀シースの膨張にともない引張応力を受け、半径方向に写真1のような割れが発生する¹⁰⁾。この熱処理温度 900°C における線膨張係数の差は 1.3% であり、割れ発生を緩和するには薄い銀シースを使用し、内部酸化物コアにかかる引張応力を小さくすることが有効である。このような銀シース法による線材の J_c は、YBCO系で $4.1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ ($77 \text{ K}, 0\text{T}$)¹¹⁾、BSCCO系で $3.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ($77 \text{ K}, 0\text{T}$)¹²⁾、TBCCO系で $1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$

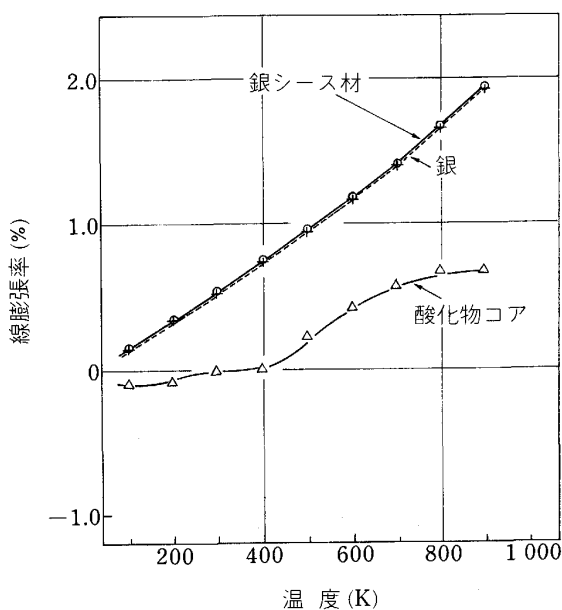
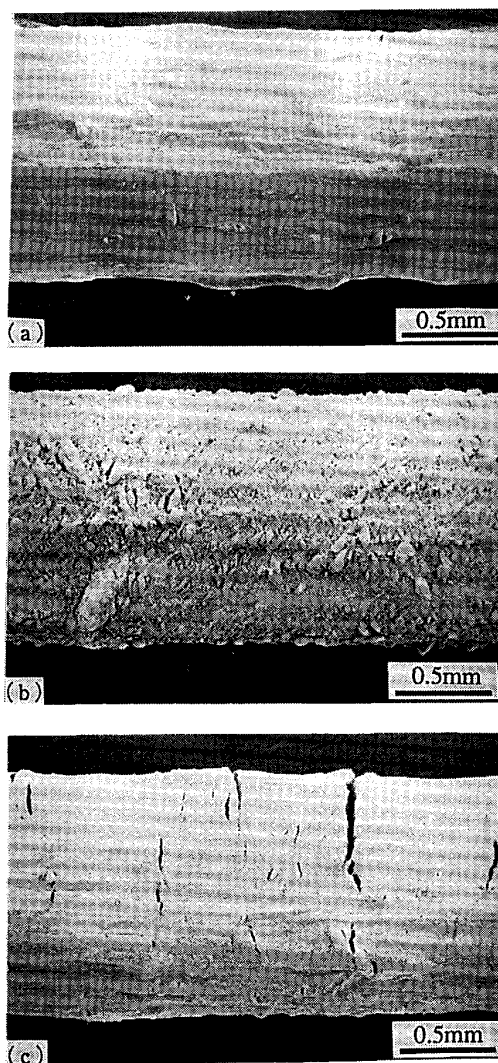


図4 銀シース材における銀と酸化物コアの熱膨張係数¹⁰⁾

($77 \text{ K}, 0\text{T}$)¹³⁾ であり、実用化に向けて着実に進歩している。

(2) 拡散法

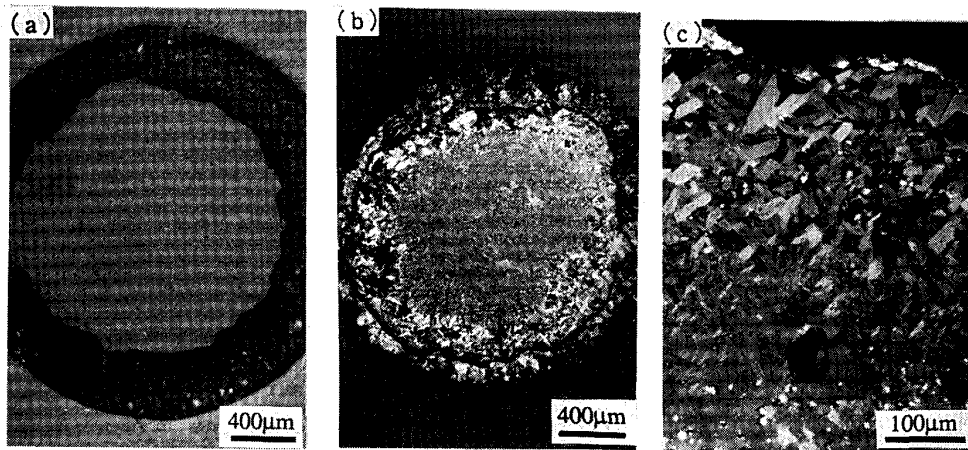
拡散法は¹⁴⁾、原料酸化物系粉末から得られる中間反応生成物を出発原料としている。Y系の場合、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 粉を $1/1/1$ のモル比で混合し、大気中で 900°C 、 24 h の仮焼後室温まで冷却し、粉砕後再度 950°C 、 24 h の熱処理を行い、 Y_2BaCuO_5 (Green phase) 粉末を準備する。同時に BaCO_3 、 CuO 粉末から同様に、 BaCuO_2 と CuO 混相粉末を大気中 880°C 、 24 h の熱処理により準備する。この両粉末をミクロ的な混合体あるいは 211 相粉末をコア部、 BaCuO_2 と CuO 混相粉末をその外周部にしたマクロ的な混合体(以下、複合体と称す)を銀シース中に充填しスウェーjing加工を施し、さらに、割れ発生を防止するためにシースを硝酸を使用して除去した後、酸素雰囲気下で熱処理を行っている。



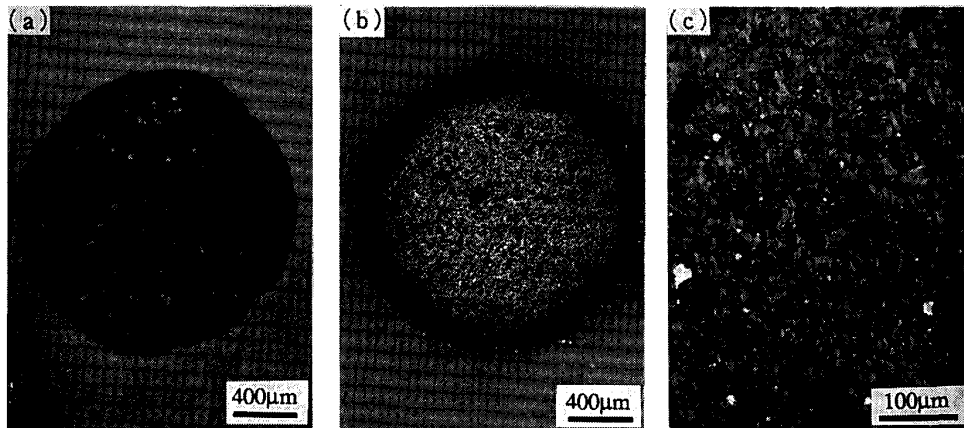
(a) 縮径加工後(熱処理前) (b) 銀シース除去後熱処理を実施

(c) 銀シースに充填した状態で熱処理を実施

写真1 走査型電子顕微鏡による酸化物コア表面の組織観察結果¹⁰⁾



(a) 熱処理前 (b) 熱処理後 (c) 反応層

写真 2 複合体粉末拡散法による線材の断面組織¹⁵⁾

(a) 熱処理前 (b) 熱処理後 (c) 反応層

写真 3 混合体粉末拡散法による線材の断面組織¹⁵⁾

この 1.1 mm 直径の線材の断面組織写真を写真 2 および写真 3 に紹介する. この試料の J_C は混合体で 340 A/cm^2 , 複合体で 730 A/cm^2 の最大値が報告されているが, 前述の銀シース法による固相焼結法に比してかなり低い値となっている. この改善には中間反応生成物から超電導相の拡散結晶成長における配向性及び酸素量論比の制御はまだ確立されておらず, おそらく固相拡散反応過程において数百時間の熱処理時間を要するものと考えられる. また, 複合体において混合体に比して多少高い J_C 値が得られているが, 線材中の J_C の局不均一性が複合体において大きいことも今後の課題として残る.

(3) 固相法におけるピン止め点の導入

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 相結晶の熱分解

これまで高圧あるいは低温安定型超電導材料として認識されていた $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 相 (124 相) 結晶を高温で熱処理して, 123 相と CuO 相に分解 (共析反応) し, CuO 相を 123 相結晶粒内に析出させることにより, J_C がバルク材で $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 0.9 T) の値を得て

いる¹⁶⁾. 試料中には 50 \AA の欠陥と 100 \AA の双晶も観察されているが, $1000 \sim 4000 \text{ \AA}$ の CuO 相析出によるピン止め点の導入がなされている. この固相熱処理プロセスは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 粉末を混合し, 大気圧酸素流中で 810°C , 12 日間焼成することにより $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 相結晶を得る. その後, 5 min で 920°C に昇温し, 1.5 min 保持し分解反応を進行させ, 次いで約 1 min で 750°C まで冷却する. さらに酸素雰囲気下で 16 h をかけて 380°C まで徐冷し分解生成物 123 相の酸素量を補う. 従来法の仮焼, 粉碎, 成型, 熱処理の繰返し法においては CuO 相は主として結晶粒界に存在し, Weak link となり超電導特性を阻害するものと考えられていたことから興味深い成果である. 現状では J_C 値は磁化率測定からの推定結果であり, 完全な 123 相結晶粒内でのみの析出は得られておらず, 今後 Weak link free で結晶配向性を制御する方向の開発が必要である.

中性子, 陽子照射

YBCO 系単結晶 ($1.5 \times 0.7 \times 0.03 \text{ mm}^3$) に中性子あ

るいは陽子を照射することにより、 J_C の大幅な向上が得られている。3 MeV¹⁷⁾ あるいは 3.5 MeV¹⁸⁾ の陽子の照射 (約 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ で飽和) で、 T_C は 91.7 K から約 1 K 低下したが、照射前 J_C が $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (5 K)、 $7 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ (77 K) の試料が $8 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (5 K)、 $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K) に改善されている。この試料の透過型電子顕微鏡観察結果から陽子照射による 30 \AA ¹⁷⁾ あるいは約 100 \AA ¹⁸⁾ の球状等方性の Damaged area がピン止め点として作用していると報告されている。なお、中性子の照射では $1.1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ (77 K) の J_C が得られている¹⁸⁾。このような中性子あるいは陽子の照射が実用的かどうかは問題点として残るが、バルク超電導材料で薄膜レベルの J_C が得られることの可能性が実証されたことは意義深い。

4.2 気相プロセス (CVD 法)

化学的気相成長 (CVD) 技術は、基板を設置した開管系の反応装置に輸送ガスを流通させ、各成膜原料化合物の蒸気を基板の上流側から輸送ガス中に加え、これらの原料の化学反応によって基板上に膜状材料を形成するものである。酸化物超電導体の CVD 法については既に解説、総説がある¹⁹⁾²⁰⁾。CVD 原料化合物の種類により、金属ハライドを用いるハライド CVD²¹⁾、金属錯体あるいは有機金属化合物を用いる MOCVD²²⁾²³⁾ がある。酸素源としては酸素ガスを使用するのが一般的であるが、ハライド CVD 及びふっ素を含む金属錯体原料を用いる MOCVD²⁴⁾²⁵⁾ では酸素ガスとともに H_2O を加えることがある。また、MOCVD において、活性な酸素源として N_2O を用いて薄膜成長の低温化を実現している²⁶⁾。金属錯体は本来の有機金属 (金属-炭素結合を有するもの、アルキル金属、フェニル金属、カルボニル金属等) とは分類されないが、これを用いた CVD は便宜的に MOCVD と総称されている。同様に金属アルコキッドを原料とする CVD も MOCVD と通称されている。このように MOCVD という総称は厳密には適当ではないが、金属ハライドに代表される揮発性金属無機化合物 (金属酸化物を含む) を用いるハライド CVD に対して、より低温で分解する有機金属化合物、アルコキッド等の広い意味での金属有機化合物、金属錯体を用いる時、総称で MOCVD と分類することは便利であり、ここでもこの通称に従うこととする。

(1) ハライド CVD 法

ハライド CVD においては、ヘリウムを輸送ガスとした常圧系で BSCCO 系酸化物超電導体が 700°C で形成されている²⁷⁾。基板温度 825°C 、成膜速度 2 nm/min 程度で制御された薄膜はその表面は比較的平滑である¹⁹⁾。 850°C で成長した約 100 nm の薄膜は 4.2 K 、 0 T で J_C が $1.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の値を得ている²¹⁾。YBCO 系酸化物超電導体の形成は、アルゴンガスを輸送ガスとする低圧系による報告がなされているが²⁸⁾、その成膜温度が

$870\sim 910^\circ\text{C}$ と高く真の CVD プロセスが実現しているかは不明である。ハライド CVD では反応装置全体を加熱するホットウォール型反応管を用いる。基板は MgO 、 SrTiO_3 、Ca 安定化 ZrO_2 が一般的に使用されている。 MgO 基板の結晶品質が成長膜に影響することも報告されている²⁹⁾。固体 (場合によっては液体) 原料を反応管の中で気化させる CVD では原料ガスの切替えが困難であるがソースガス管内の輸送ガス流通方向を反転することにより成長初期にガス濃度及び組成が非定常なることを抑制している³⁰⁾。また、金属ハライドのソース温度と輸送-酸化堆積量との関係²¹⁾、蒸発及び分解挙動の研究³¹⁾ も行われている。

(2) MOCVD 法

MOCVD は有機金属化合物等の原料を気化器において原料蒸気を得、このガス原料の反応管内への供給をアルゴンガスを輸送ガスとして低圧系で YBCO 系酸化物超電導体が 750°C で形成されている。成膜速度は約 10 nm/min に制御されており、成長表面には Cu-rich な析出物が認められるが、概して平坦な表面が得られている³²⁾⁻³⁴⁾。図 5 は MOCVD による YBCO 薄膜の 77 K における J_C と磁場強度の関係を示したものである³³⁾。c 軸配向していることが高 J_C 膜の条件であることと、観察された Cu-rich な析出物あるいはその析出に付随した欠陥等がピン止め点として作用し、高 J_C 化に寄与していることが示唆されている³⁵⁾。また、析出物として膜中に存在する分散相を nm サイズに制御して成膜と同時に形成することにより、ピン止め点の導入ばかりではなく熱応力緩和等の複合効果も期待されている。成膜の低温化は成膜速度を低下することにより達成されると考えられ、成膜温度 600°C において超電導相の存在が認められる温度である $T_{C \text{ onset}}$ が 85 K 、零抵抗を示す温度である $T_{C,0}$ が 10 K の超電導特性が得られてい

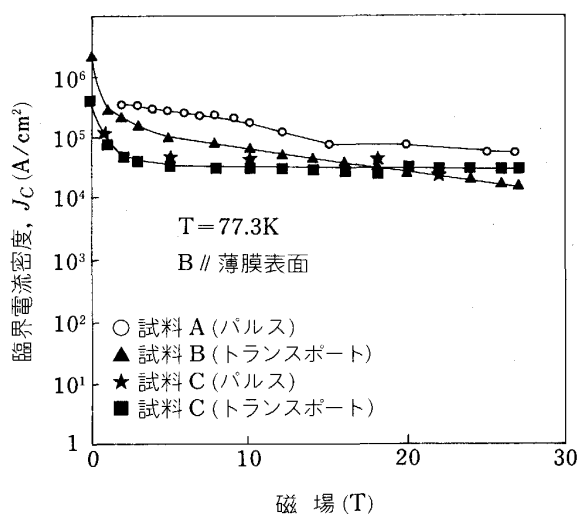


図 5 MOCVD 法により作製された YBCO 系薄膜の臨界電流密度の磁場依存性³³⁾

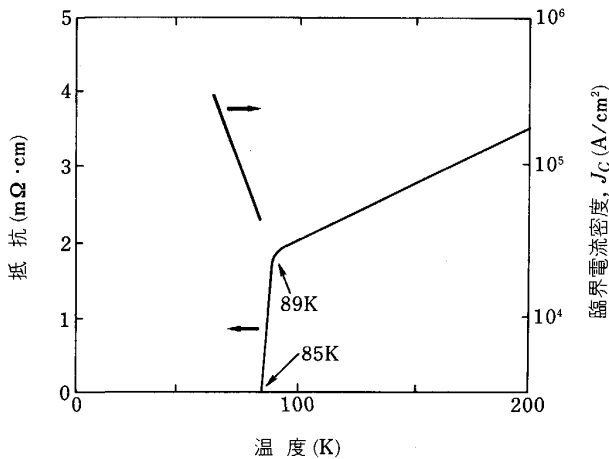
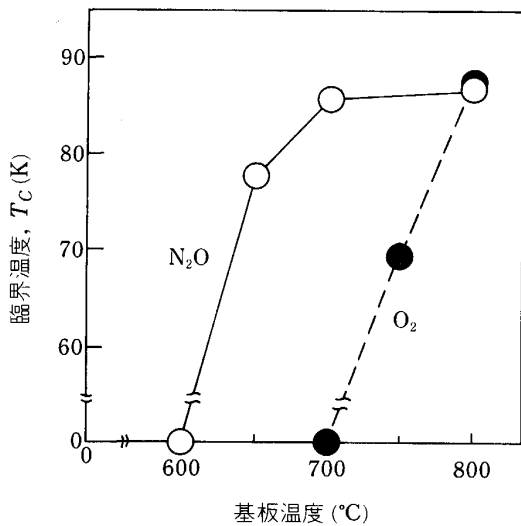


図 6 基板温度 580°C でプラズマ励起 MOCVD 法により作製された薄膜の抵抗率と臨界電流密度の温度変化³⁶⁾



(白丸) N₂O ガスを酸素導入源として使用
(黒丸) O₂ ガスを酸素導入源として使用

図 7 SrTiO₃ (100) 基板上的 YBCO 系薄膜の成膜温度と T_c との相関関係²⁶⁾

る³⁶⁾。酸素ガスを ECR プラズマで活性化して超低圧 (0.3 Torr) で成膜した場合、低温化とともに超電導特性の向上が認められた。図 6 に示すように成膜温度 580°C で通常の MOCVD による 750°C 成膜に匹敵する T_c, J_c 特性が得られている。また、さらに温度を下げ成膜温度 515°C で T_{c,0} = 60 K の超電導特性も得られている³⁶⁾。活性化酸素源を得る方法として N₂O を用いた成膜も報告されている²⁶⁾。図 7 に示すように 650°C で T_{c,0} = 79 K が得られている。これに対して、酸素ガスをを用いた場合は 750°C 以上でのみ超電導特性が得られている。N₂O を用いた場合の成膜速度は酸素ガスをを用いた場合の成膜速度の半分以下になっていることから N₂O を用いると気相混合反応により原料が消費され

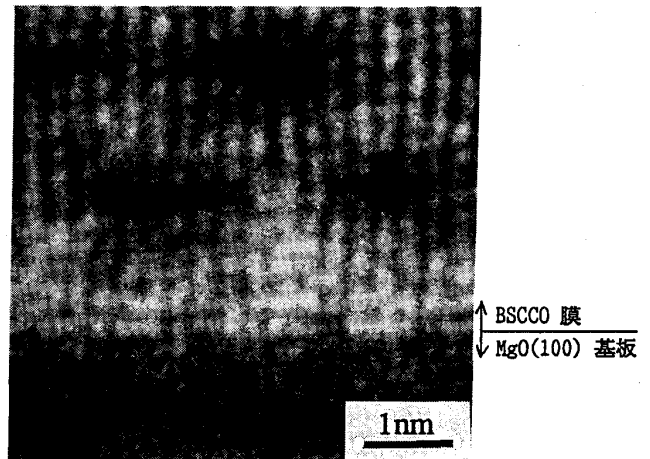


写真 4 MOCVD 法で成膜した BSCCO/MgO (100) の界面近傍の透過型電子顕微鏡写真³⁹⁾

ていることが懸念されるが、成膜温度が高くなるにつれて成膜速度が大きくなる結果が示されていることから、この気相混合反応は顕著でないと考えられる。また、活性酸素源としてオゾンを用いることも提案されている。しかし、気相混合反応やオゾンの輸送ガス中での分解等いまだ不明な点が多い。

BSCCO 系酸化物超電導体の形成の研究は YBCO 系に比して少ない。成膜温度 770°C で MgO (100) 基板上に T_{c,0} = 74 K の BSCCO 膜が得られている³⁷⁾。最近、気化器を備えたアルゴンガスを輸送とする低圧系 MOCVD 装置³⁸⁾ で原料温度を比較的低温で制御することにより約 0.1 nm/min の成膜速度を実現し、成膜温度が 600°C 台で酸化物超電導体を形成している。このような低速成膜による約 7 nm の薄膜の表面は、析出物が認められるものの概して平坦である。写真 4 はこの装置を用いて 850°C で成膜した BSCCO/MgO (100) の界面近傍の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である³⁹⁾。c 軸が基板面に垂直に立っている。また、組成が BSCCO (2212) に偏っているため、2212 相が得られている。さらに、b 軸方向の Bi-O 面の粗密変調構造が観察される。この BSCCO (2212) 相は MgO に対して 28% の格子不整合があるため、界面で MgO の 4~5 格子に一つの割合で (2212) 相の結晶面の欠落が認められる。このように、平坦な MgO 基板にはヘテロエピタキシーが実現している。このようなヘテロエピタキシーが起きる成長機構はまだ解明されていないが、基板に垂直な c/2 のユニットが a 軸方向あるいは b 軸方向に伸びて行くような機構が考えやすい。このことは c/2 ユニットの側面が 4 種の構成金属元素を同時に取り込むことができる機構であることから考えられている。また、c/2 の高さの二次元成長層の端部がステップ状となっているかどうかにも興味注がれる。今後、二次元成長核生成の制御、成膜過程の特徴的な結晶欠陥、析出物の形成機構の解明が待

たれる。

以上, CVD 法の現状を概観したが, ハライド CVD 法, MOCVD 法ともに低温成長と二次元薄膜成長により確認される本来の CVD プロセスが部分的にせよ実現されているものとみられる。しかし, YBCO 系酸化物超電導体のハライド CVD ではまだ本来の CVD プロセスの特徴を示すに至っていない。また, プラズマ MOCVD においては, 金属錯体原料をプラズマ中に導入する場合の酸化物超電導体 CVD の低温化は達成されていない⁴⁰⁾⁴¹⁾。

文 献

- 1) 伊原英雄, 戸叶一正:「超電導材料」材料テクノロジー 19 (堂山昌男, 山本良一編) (1987), p. 15 [東京大学出版会]
- 2) 太刀川恭治: 高温超伝導入門 (1989), p. 8 [オーム社]
- 3) P. W. ANDERSON: *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962), p. 309
- 4) Y. B. KIM, C. F. HEMPSTEAD and A. R. STRNAD: *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962), p. 306
- 5) A. M. CAMPBELL and J. E. EVETTS: *Adv. Phys.*, **21** (1972), p. 199
- 6) M. TINKAM: *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), p. 1658
- 7) A. L. FETTER and P. C. HOHENBERG: SUPERCONDUCTIVITY vol. 2 (1969) [Marcel Dekker, New York]
- 8) 村上雅人: 固体物理 3, **25** (1990), p. 279
- 9) 松下照男, 山藤 馨, 入江富士男: 低温工学, **20** (1985), p. 136, p. 311
- 10) O. KOHNO, Y. IKENO, N. SADAKATA and K. GOTO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), p. 77
- 11) M. NAGATA, K. OHMATSU, H. HIKATA, Y. HOSODA, N. SHIBUTA, K. SATO, H. HITOTSUYANAGI and M. KAWASHIMA: *Advances in Superconductivity, Proc. 1 st. Int. Symp. on Superconductivity* (1988), p. 377
- 12) N. ENOMOTO, H. KIKUCHI, N. UNO, T. HARA, K. OKANIWA and T. YAMAMOTO: *Advances in Superconductivity- II, Proc. 2nd. Int. Symp. on Superconductivity* (1989), p. 371
- 13) M. OKADA, R. NISHIWAKI, T. MATSUMOTO, T. KANO, K. AIHARA and S. MATSUDA: *Advances in Superconductivity- II, Proc. 2 nd. Int. Symp. on Superconductivity* (1989), p. 359
- 14) O. KOHNO, Y. IKENO, N. SADAKATA and A. KUME: *Advances in Superconductivity, Proc. 1 st. Int. Symp. on Superconductivity* (1988), p. 359
- 15) K. TACHIKAWA, N. SADAKATA, M. SUGIMOTO and O. KOHNO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), p. 1501
- 16) S. JIN, T. H. TIEFEL, S. NAKAHARA, J. E. GRAEBNER, H. M. O' BRYAN, R. A. FASTNACHT and G. W. KAMMLOTT: *Appl. Phys. Lett.*, 投稿中
- 17) E. M. GYORGY, R. B. VANDOVER, A. E. WHITE *et al.*: MRS Fall Meeting, Late News (1989)
- 18) L. CIVALE, A. B. MARWICK, M. W. McELFLESH *et al.*: MRS Fall Meeting, Late News (1989)
- 19) 井原 賢, 記村隆章, 山脇秀樹, 池田和人: 応用物理, **58** (1989), p. 751
- 20) 平井敏雄, 山根久典: 応用物理, **59** (1990), p. 134
- 21) M. IHARA and T. KIMURA: *Proc. 5 th. Int. Workshop on Future Electron Devices* (1988), p. 137
- 22) A. D. BERRY, D. K. GASKILL, R. T. HOLM, E. J. CUKAUSKAS, R. KAPLAN and R. L. HENRY: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988), p. 1743
- 23) H. YAMANE, H. KUROSAWA and T. HIRAI: *Chem. Lett.* (1988), p. 939
- 24) J. ZHAO, K.-H. DAHMEN, H. O. MARCY, L. M. TONGE, T. J. MARKS, B. W. WESSELS and C. R. KANNEWURF: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988), p. 1750
- 25) A. J. PANSON, R. G. CHARLES, D. N. SCHMIDT, J. R. SZEDON, G. J. MACHIKO and A. I. BRAGINSKI: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988), p. 1756
- 26) T. TSURUOKA, R. KAWASAKI and H. ABE: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), p. 1800
- 27) T. KIMURA, M. IHARA, H. YAMAWAKI, K. IKEDA and M. OZEKI: *Advances in Superconductivity, Proc. 1 st. Int. Symp. on Superconductivity* (1988), p. 495
- 28) M. OTTOSSON, T. ANDERSON, J.-O. CARLSSON, A. HARSTA and U. JANSSON: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989), p. 2476
- 29) 井原 賢: 第 4 回応用物理学会「高温超伝導研究会」OHP 集 (1989), p. 71
- 30) 例えば, C. SASAOKA, M. YOSHIDA and A. USUI: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), p. 490
- 31) 菊地 啓, 祐谷重徳, 吉田政次, 菅原和士, 塩原 融, 田中昭二: 日本金属学会概要, 秋期 (105 回) (1989), p. 645
- 32) H. YAMANE, H. KUROSAWA, T. HIRAI, K. WATANABE, H. IWASAKI, N. KOBAYASHI and Y. MUTO: *J. Crystal Growth* **98** (1989), p. 860
- 33) T. HIRAI, H. YAMANE, H. KUROSAWA, K. WATANABE, N. KOBAYASHI, H. IWASAKI and Y. MUTO: *Extended Abstracts of 1989 Int. Superconductivity Electronics Conf.* (1989), p. 425
- 34) H. HAYASHI, T. SUGIMOTO, K. KIKUCHI, S. YUHYA, Y. YAMADA, M. YOSHIDA, K. SUGAWARA and Y. SHIOHARA: *Advances in Superconductivity- II, Proc. 2nd. Int. Symp. Superconductivity* (1989), p. 431
- 35) Y. MUTO, K. WATANABE, N. KOBAYASHI, H. KAWABE, H. YAMANE, H. KUROSAWA and T. HIRAI: *Physica C*, **105** (1989), p. 162
- 36) K. KANEHORI, N. SUGI and K. MIYAUCHI: *Proc. MRS Fall Meeting, M7. 1272* (1989), 印刷中
- 37) H. YAMANE, H. KUROSAWA, H. IWASAKI, T. HIRAI, N. KOBAYASHI and Y. MUTO: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), p. 827
- 38) T. SUGIMOTO, S. YUHYA, Y. YAMADA, H. HAYASHI, K. KIKUCHI, M. YOSHIDA, K. SUGAWARA and Y. SHIOHARA: *Advances in Superconductivity- II, Proc. 2 nd. Int. Symp. on Superconductivity* (1989), p. 907
- 39) T. SUGIMOTO, M. YOSHIDA, K. YAMAGUCHI, K. SUGAWARA, Y. SHIOHARA and S. TANAKA: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990), p. 928
- 40) G. R. BAI, W. TAO, R. WANG, L. M. XIE, X. K. ZHANG, J. HUANG, C. T. QIAN, W. K. ZHOU, C. Q. YE, J. G. REN, Y. Q. LI, W. M. LUO and J. B. CHEN: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989), p. 194
- 41) T. KOBAYASHI, F. UCHIKAWA, K. NOMURA and T. MASUMI: *Jpn. Appl. Phys.*, **28** (1989), p. 2168

高温超電導酸化物のケミカルプロセッシング (II)
 ——液相プロセスと化学液相プロセス——は, 「鉄と鋼」
 第 77 年第 1 号 (1991 年 1 月号) に掲載予定です。目次
 は以下のとおりです。

- 4.3 液相プロセス
- 4.4 化学液相プロセス
5. おわりに