

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2020

課題番号：16H04545

研究課題名(和文) 基板方位と異なる面方位に単結晶薄膜が成長するメカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of growth mechanism of single-crystalline thin film on single-crystalline substrate with different crystal orientation

研究代表者

土井 俊哉 (Doi, Toshiya)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：30315395

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：基板に{110}<001>集合組織珪素鋼板、(110)Fe単結晶、{110}<110>集合組織Agテープを使用し、その上に様々な成膜条件でY2O3、CeO2、YSZ (Y置換率20～30at%)、CSZ (Ca置換率20～40at%)、YBa2Cu3O7を成膜した。得られた薄膜の結晶方位を測定し、基板結晶との方位関係を明らかにした。基板結晶と堆積薄膜結晶との格子不整合性が小さい場合には少ない方位の結晶粒のみが核生成・成長し、格子不整合性が多くなるにしたがって多種の方位結晶が核生成・成長する傾向が見られたものの、例外もあり、明確な相関性は見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不整合ヘテロエピタキシャルのメカニズム解明には至らなかったが、多数のデータを収集することができ、珪素鋼板、Agといった金属基板上にいくつかの酸化物の疑似単結晶薄膜を成長させることに成功した。今後、さらに多くのデータを集めて解析することで不整合ヘテロエピタキシャル成長メカニズムの解明が進むと期待される。また、各種単結晶基板より安価であり熱伝導率が高い金属単結晶が基板材料として使用できることを示すことができたと思うが、この成果を活用することで各種デバイスの放熱性を大きく向上させることが可能になるなど産業への活用も見込めると考える。

研究成果の概要(英文)：We fabricated Y2O3, CeO2, YSZ, CSZ, and YBa2Cu3O7 thin films on {110}<001> textured silicon steel plates, (110) Fe single crystals, and {110}<110> textured Ag tapes. The crystal orientations of the obtained thin films were measured, and the orientation relationships between the substrate crystals and the crystals in the thin films were determined. As the lattice mismatch between the substrate crystals and the deposited thin film crystals increased, a large number of crystal orientations tended to coexist. However, there were some exceptions, further investigation has to be conducted.

研究分野：薄膜結晶成長

キーワード：結晶成長 ヘテロエピタキシャル成長 不整合ヘテロエピタキシャル成長 金属基板 酸化物機能性薄膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

一般に、無機機能性材料の性能は結晶粒内と結晶粒界では異なることは良く知られている。特に半導体は結晶粒界部の存在がキャリアの移動を著しく阻害する為、半導体デバイスを作製する際には、高品質の単結晶薄膜が必須となっている。

現状では、単結晶薄膜を作製する為にはテンプレートとして単結晶基板を使用し、その上に使用する物質をエピタキシャル成長させることで目的物質の単結晶薄膜を得る。例えば立方晶のある物質 A の(100)面を表面に平行な状態にした単結晶薄膜を作製したい場合、基板には物質 A と同じ立方晶構造で格子定数が非常に近い物質 B の単結晶を表面に(100)面が出るような状態に切り出して使用している。この場合、基板を構成する原子の直上に物質 A を構成する原子が飛来して、そのまま結晶が成長すれば単結晶薄膜となるので、エピタキシャル成長は比較的容易である。しかし、基板物質 B は物質 A と結晶構造が同一で格子定数が近いことが必須であるが、目的物質によっては適切な単結晶基板が存在しなかったり、単結晶作製が困難であったり、非常に高価であったりすることが問題となっている。

### 2. 研究の目的

我々は集合組織を有する金属板上に酸化物薄膜のエピタキシャル成長を研究している[1-3]。最近、{110}<001>圧延再結晶集合組織を有する珪素鋼板上に、基板面// (100)面の状態であるカルシア安定化ジルコニア (CSZ) の結晶方位を 3 軸とも揃えた単結晶に近い薄膜の作製に成功した[2]。{110}<001>圧延再結晶集合組織を有する珪素鋼板上にパルスレーザー蒸着法を用いて CSZ 薄膜を 300 nm、CeO<sub>2</sub> 薄膜を 150 nm 成膜した試料断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施したところ、CSZ 層内には白色に見える三角形領域と黒灰色に見える逆台形領域が存在していることを確認した。また、電子線回折測定結果より、1 つの白色三角形領域は単一の結晶から成り、全ての白色三角形領域の結晶は同一方位を向いて揃っており、基板である Fe 結晶と CSZ 結晶の間の方位関係は(110)Fe// (111)CSZ かつ [010]Fe// [11 $\bar{2}$ ]CSZ であることが分かった。また、1 つの黒灰色に見える逆台形領域も単一の結晶から成り、全ての黒灰色逆台形領域の結晶は同一方位を向いて揃っており、方位関係は(110)Fe// (100)CSZ かつ [001]Fe// [011]CSZ であることが分かった。最上部に形成した CeO<sub>2</sub> 層中の結晶は全て(110)Fe// (100) CeO<sub>2</sub> かつ [001]Fe// [011]CeO<sub>2</sub> の方位関係を持って単結晶的に揃っていた。つまり、CSZ 層の最上部では全ての結晶の方位が単結晶的に揃っていて CeO<sub>2</sub> 層はその上にエピタキシャル成長していることが分かった。

この結果は、基板の面方位と異なる面方位を持つ単結晶的な薄膜が作製できたことを意味し、従来のエピタキシャル成長と異なる非常に興味深い現象 (以下、不整合ヘテロエピタキシャル、と略称する) である。

本研究は、この新規な不整合ヘテロエピタキシャル現象の結晶成長メカニズムを明らかにすることを目的とした。更に、様々な単結晶基板上に様々な物質の薄膜成長 (作製) を行い、この新規な不整合ヘテロエピタキシャル現象が起こる条件を探索的に調査し、不整合ヘテロエピタキシャル現象が起こる条件を調査することも目的とした。

### 3. 研究の方法

基板には{110}<001>集合組織を有する珪素鋼板 (Fe<sub>0.97</sub>Si<sub>0.03</sub>) を用いた。この集合組織においては、テープ表面に対して Fe の{110}面が平行になり、同時に圧延方向に対して平行に Fe の<001>軸が揃っている。この珪素鋼板を 2.5mm×10mm の短冊状に切り出して使用した。短冊状基

材は長手方向とテープの圧延方向が平行になるように切り出した。また、純度 99% の Fe 単結晶を {110} 面で切り出したものも基板として使用した。これらは成膜前に機械研磨を施し、表面の酸化膜を除去するとともに平滑にした(表面粗さ RMS $\sim$ 30 nm)。また基板を成膜室内にセットし、成膜温度まで昇温した後、真空中でアルゴンイオンエッチングし、表面の酸化膜を除去した後、成膜を開始した。また、珪素鋼板、純鉄より格子定数の大きな金属基板として {110} <110> 集合組織を有する銀テープを作製して、基板として使用した。

珪素鋼板上には  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、CSZ およびイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を成膜した。純 Fe 基板上には、YSZ を成膜した。また銀テープ上には正方晶の  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) を成膜した。

$Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、CSZ および YSZ 成膜には、パルスレーザー蒸着法 (PLD 法) を使用した。光源は KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) とした。成膜温度は 600 $\sim$ 800 $^{\circ}C$  の間で変化させた。成膜雰囲気は  $Ar+3\%H_2$ 、成膜中の圧力は 0.05 Pa、基板—ターゲット間距離は 85 mm、レーザー繰り返し周波数は 20 Hz、レーザーエネルギー密度は 1.3 J/cm $^2$  とした。YBCO の成膜には、PLD 法を使用した。光源は KrF エキシマレーザー (波長 248 nm) とした。成膜温度は 740 $\sim$ 785 $^{\circ}C$  の間で変化させた。成膜雰囲気は純酸素、成膜中の圧力は 35 Pa、基板—ターゲット間距離は 60 mm、レーザー繰り返し周波数は 4 $\sim$ 18 Hz、レーザーエネルギー密度は 1.0 J/cm $^2$  とした。

$CeO_2$  ターゲットは、純度 99.9% の  $CeO_2$  の粉末を直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状にプレスした後、電気炉内で大気中、1500 $^{\circ}C$  で 12 時間保持することにより焼結させて作製した。 $Y_2O_3$  ターゲットは、それぞれ純度 99.9% の  $Y_2O_3$  の粉末試薬を直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状にプレスした後、電気炉内で大気中 1600 $^{\circ}C$  で 12 時間保持することにより焼結させて作製した。

YSZ ターゲットは、純度 95.0% の  $ZrO_2$  と純度 99.9% の  $Y_2O_3$  を原料とし、Zr サイトを置換する Y 原子の割合が 20、26、30 at.% となる 3 種類のターゲットを作製した。YSZ は Y 置換率が 18 $\sim$ 26 の組成範囲の時、室温まで立方晶が安定であるので、膜組成がその範囲となるターゲット組成を使用した。この時、YSZ の格子定数は組成に応じて変化する。粉末を所定量秤量し、播潰機で 30 分以上混合した後、混合粉末を電気炉内で大気中、1200 $^{\circ}C$  で仮焼を行った。仮焼後の粉末を乳鉢を用いて粉碎し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状にプレスした後、電気炉内で大気中 1600 $^{\circ}C$  で 12 時間保持して焼結させた。

CSZ ターゲットは、純度 95.0% の  $ZrO_2$  と純度 99.9% の CaO を原料として作製した。 $ZrO_2$  粉末と CaO 粉末を、Zr サイトを置換する Y 原子の割合が 20、25、30、35、40 at.% となるように秤量し、それぞれ播潰機で 30 分混合した。その後、それぞれの混合粉末を直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状にプレスした後、電気炉内で大気中、1600 $^{\circ}C$  で 12 時間保持して焼結させた。

YBCO ターゲットは、純度 99.99% の  $Y_2O_3$  と純度 99.9% の  $BaCO_3$  と純度 99.9% の CuO を原料として、通常の固相反応法で作製した。原料粉末を、モル比で Y: Ba: Cu = 1: 2: 3.3 となるように秤量し、播潰機で 30 min 混合した。その後、混合粉末を電気炉内で大気中、865 $^{\circ}C$  で 12 h 保持して反応させた。炉冷後、播潰機で 30 分粉碎・混合し、未反応の粉末がなくなるように再度電気炉内で大気中、875 $^{\circ}C$  で 12 h 保持して反応させた。炉冷後、播潰機で 30 min 粉碎し、直径 30 mm、厚さ 5 mm の円盤状に圧粉成型した後、電気炉内で大気中、904 $^{\circ}C$  で 24 h 保持して焼結して作製した。

#### 4. 研究成果

珪素鋼板上に様々な条件で  $Y_2O_3$  薄膜の作製を試みたところ、基板温度 600 $\sim$ 800 $^{\circ}C$  で成膜した  $Y_2O_3$  薄膜は基板に対して 2 種類の特定の方向を向く結晶粒が存在することが分かった。その方位

関係は

$$[111]_{\text{Y2O3}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Y2O3}} // [001]_{\text{Fe}} \text{ の結晶粒と}$$
$$[111]_{\text{Y2O3}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Y2O3}} // [001]_{\text{Fe}} \text{ の結晶粒が}$$

ほぼ同じ割合で存在する状態であった。

珪素鋼板上に様々な条件で  $\text{CeO}_2$  薄膜の作製を試みたところ、基板温度  $700\sim 800^\circ\text{C}$  で成膜した  $\text{CeO}_2$  薄膜は基板に対して 1 軸配向することが分かった。その方位関係は

$$[111]_{\text{CeO}_2} // [110]_{\text{Fe}}$$

で  $[111]$  方向に垂直面内ではランダムであった。

珪素鋼板上に様々な条件で YSZ (20 at%) 薄膜の作製を試みたところ、基板温度  $600\sim 800^\circ\text{C}$  で成膜した YSZ (20 at%) 薄膜は基板に対して 3 種類の方向を向く結晶粒が存在することが分かった。その方位関係は

$$[111]_{\text{YSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{YSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 1}$$
$$[111]_{\text{YSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{YSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 2}$$
$$[001]_{\text{YSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [110]_{\text{YSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 3}$$

であった。試料膜厚が薄い時は、3 方位の存在割合はそれぞれ 30% 程度ずつであったが、膜厚の増加に従って、方位 3 が優勢になり、600 nm 以上の膜厚ではほぼ全ての結晶粒は方位 3 を向いていることが分かった。

次に、YSZ の置換率を変化させたターゲット (20、26、30 at%) を用いて、珪素鋼板上に YSZ 薄膜を作製した。YSZ の Y 置換率を変化させたことで YSZ の格子定数が変化し、基板と格子不整合率が異なる YSZ 薄膜を作製したにもかかわらずいずれの置換率の YSZ 薄膜においても、基板と YSZ 結晶粒の方位の関係は、上記の YSZ (20 at%) 薄膜の場合と同じであった。

続いて、次に、CSZ の Ca 置換率を変化させたターゲット (20、25、30、35、40 at%) を用いて、珪素鋼板上に CSZ 薄膜を作製した。30、35、40 at% 置換率のターゲットを用いて作製した CSZ 薄膜中には  $\text{CaZrO}_3$  結晶粒が混在していた。置換率 20 at% ターゲットを用いて作製した CSZ 薄膜中の CSZ 粒子は基板に対して 2 種類の方向を向いて存在することが分かった。その方位関係は

$$[111]_{\text{CSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 1}$$
$$[111]_{\text{CSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 2}$$

であった。

置換率 25 at% ターゲットを用いて作製した CSZ 薄膜中の CSZ 粒子は基板に対して 3 種類の方向を向いて存在することが分かった。その方位関係は

$$[111]_{\text{CSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 1}$$
$$[111]_{\text{CSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{CSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 2}$$
$$[001]_{\text{CSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [110]_{\text{CSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 3}$$

であった。CSZ の置換率を変化すると CSZ の格子定数が変化し、基板と格子不整合率が変化する。YSZ の場合は、配向方位に格子不整合率は影響を与えなかったが、CSZ の場合は格子不整合率がわずかに変化しただけで、方位 3 が出現しなくなることが分かった。

純鉄上に様々な条件で YSZ (20 at%) 薄膜の作製を試みたところ、を基板温度  $800^\circ\text{C}$  で成膜した YSZ (20 at%) 薄膜は基板に対して 3 種類の方向を向く結晶粒が存在することが分かった。その方位関係は

$$[111]_{\text{YSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{YSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 1}$$
$$[111]_{\text{YSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{YSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 2}$$
$$[001]_{\text{YSZ}} // [110]_{\text{Fe}} \text{ かつ } [110]_{\text{YSZ}} // [001]_{\text{Fe}} \cdots \cdots \text{ 結晶方位 3}$$

であった。試料膜厚が薄い時は、3方位の存在割合はそれぞれ30%程度ずつであったが、膜厚の増加に従って方位3が優勢になるものの、珪素鋼板上の結果と異なりAr+3%H<sub>2</sub>雰囲気中の成膜では1500 nmの膜厚としても、方位3の割合は35%程度であった。そこで酸素分圧を0.1×10<sup>-2</sup>、0.5×10<sup>-2</sup>、1.0×10<sup>-2</sup> Paとして成膜を行ったところ、0.5×10<sup>-2</sup> Paの場合に方位3がほぼ100%となることが分かった。

銀テープ上に様々な条件でYBCO薄膜の作製を試みたところ、基板温度750~770°Cで成膜したYBCO薄膜は基板に対して1種類の特定の方向を向く結晶粒が存在することが分かった。つまり、単結晶薄膜のように全ての結晶粒がほぼ同じ方向を向いていることが分かった。

その方位関係は

$$[001]_{\text{YBCO}} // [110]_{\text{Ag}} \text{ かつ } [100]_{\text{YBCO}} // [001]_{\text{Ag}}$$

であった。

ここで、Fe、Agの{110}面とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、YSZ、CSZ、YBCOの(001)面の格子ミスマッチを考察する。YBCOはa≠b≠cの斜方晶であるのでa=bの正方晶として考え、Fe、Agの(110)面とYBCOの(001)面の格子整合不整合性を考える。表1に、これらの格子定数とその1/2、1/√2、√2、1/2√2倍の値を示す。(110)面の長辺の長さは√2a、短辺の長さはaに等しいことを考慮して、数字を比較してみる。

表 エラー! 指定したスタイルは使われていません。各中間層の格子定数とYBCOとのミスマッチ及びFeの格子定数

	Fe	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	YSZ	CSZ	Ag	YBCO
a (Å)	2.87	10.60	5.41	5.14	5.13	4.09	<b>3.8</b>
a/2(Å)		<b>5.30</b>	<b>2.71</b>	<b>2.57</b>	<b>2.57</b>		1.9
a/√2(Å)		7.50	<b>3.83</b>	<b>3.64</b>	<b>3.63</b>		2.7
√2 · a(Å)	4.06	14.99	7.65	7.27	7.25	5.78	5.4
a/2√2(Å)		<b>3.75</b>					
a/4(Å)		<b>2.65</b>					

Feのaおよび√2aと、薄膜のa/2(a/4)およびa/√2(a/2√2)を比べると、CeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YSZ、CSZの順にその差が大きくなっていることから、格子不整合性が配向方向に影響を与えているものと考えられる。しかし、CSZでは元素置換量が異なる異なる配向状態となっていたが、元素置換量による格子定数差は001~0.02Å程度と非常にわずかであるので、格子不整合性以外の要因も大きく関与していると推察される。また、AgとFeのa軸長は大きく異なるにもかかわらず、YSZ、CSZのa軸長とほぼおなじ√2a長のYBCOがYSZ、CSZと同様にAg(110)面上に(001)面を基板に平行にして3軸配向していることから、格子不整合性以外の要因が、結晶の核生成・核成長の向きに大きな影響を与えているものと思われる。

今後、更にデータを収集し、解析、考察を進めることで不整合エピタキシャル成長のメカニズムが解明できるものと考えられる。

[引用文献]

- [1] 土井俊哉、堀井滋、“金属系および高温超電導線材の高性能化”，応用物理，第85巻，第5号，2015.5，pp.419-422.
- [2] Ataru Ichinose, Ken Watanabe, Junpei Naka, Takayuki Uchima, Shigeru Horii and Toshiya Doi, “Mechanism of crystal alignment of CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub> through a mismatched interface of {110}<001> textured iron tape”, Jpn. J. App. Phys. Vol. **54**, (2015) 080302, doi:10.7567/JJAP.54.080302.
- [3] 土井俊哉、東山和寿、“配向基板上へのタリウム系高温酸化物超伝導厚膜の形成”，応用物理，第65巻，第4号，1996.4，pp.372-376.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ichinose Ataru, Horii Shigeru, Doi Toshiya	4. 巻 56
2. 論文標題 Possibility of material cost reduction toward development of low-cost second-generation superconducting wires	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 103101 ~ 103101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.56.103101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 N. Terao, K. Higuchi, S. Horii, A. Ichinose, T. Doi
2. 発表標題 Development of YBa2Cu3O7 coated conductors using an electromagnetic steel tape
3. 学会等名 14th European Conference on Applied Superconductivity（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺尾 奈浦, 樋口 甲太郎, 堀井 滋, 一瀬 中, 土井 俊哉
2. 発表標題 Y2O3安定化ZrO2とY2O3を中間層に用いた電磁鋼板上へのYBCO 薄膜の作製(2)
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田所 朋, 樋口 甲太郎, 堀井 滋, 土井 俊哉, 一瀬 中
2. 発表標題 電磁鋼板を基材とした酸化物中間層成膜プロセスの改善及びYBCO薄膜の作製
3. 学会等名 第78回応用物理学会周期学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 樋口 甲太郎, 田所 朋, 堀井 滋, 土井 俊哉, 一瀬 中
2. 発表標題 Y2O3安定化ZrO2とY2O3を中間層に用いた電磁鋼板上へのYBCO 薄膜の作製
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	一瀬 中  (Ichinose Ataru)  (70371284)	一般財団法人電力中央研究所・電力技術研究所・上席研究員    (82641)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------