



Title	スパッタリング法によるBi系高温超伝導酸化物のエピタキシャル成長に関する研究
Author(s)	毛利, 存
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110046
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

スパッタリング法による
Bi系高温超伝導酸化物の
エピタキシャル成長に関する研究

1996年

毛利 存

目次

題目 スパッタリング法によるBi系超伝導酸化物の エピタキシャル成長に関する研究

第1章 序論

1-1. 本研究の背景	1
1-1-1. 超伝導研究の歴史～酸化物超伝導体の発見まで	1
1-1-2. 酸化物超伝導体～その構造と物性	1
1-1-3. ”薄膜化”の必要性	3
1-2. 本研究の目的	4
1-3. 本論文の構成	6
参考文献	7

第2章 酸化物超伝導体のエピタキシャル成長について

2-1. 酸化物超伝導薄膜の結晶成長機構	9
2-1-1. 薄膜の形成過程	9
2-1-2. 核形成、成長と合体過程	11
2-1-3. 酸化物超伝導薄膜の結晶成長機構	14
2-2. 薄膜作製時に重要となる種々のパラメータ	15
2-2-1. 基板の選択	15
2-2-2. 基板温度	16
2-2-3. 酸化ガス圧力	17
2-2-4. 酸化ガス種	18
2-2-5. 成膜速度	22
2-3. 薄膜の作製方法	22
2-3-1. 真空蒸着法	22
2-3-2. スパッタリング法	24

(1). スパッタリング現象	24
(2). 陰極スパッタ法	27
(3). イオンビームスパッタ法	29
2-3-3. その他の成膜方法	30
2-4. まとめ	31
参考文献	32

第3章 直流マグネトロンスパッタ法によるBi系酸化物超伝導薄膜の作製

3-1. 直流マグネトロンスパッタ装置の構成	34
3-1-1. 単一ターゲットによる成膜	34
3-1-2. ターゲットの作製方法	35
3-1-3. 直流マグネトロンスパッタ装置の構成	35
3-2. 生成膜の評価と分析	37
3-2-1. 薄膜の作製条件	37
3-2-2. 生成膜の結晶構造	37
3-2-3. ターゲット組成(Bi)の生成膜に及ぼす影響	40
3-2-4. ターゲット組成(Pb)の 膜生成に及ぼす効果に関する考察	41
3-2-5. 電気抵抗-温度特性	43
3-2-6. 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察	45
3-3. まとめ	47
参考文献	48

第4章 イオンビームスパッタによるBi系酸化物超伝導薄膜の作製

4-1. イオンビームスパッタ成膜装置の構成	50
4-1-1. マルチターゲットによる共蒸着と逐次蒸着過程	51
4-1-2. 装置の構成	51
4-1-3. 基板の加熱法	52
4-1-4. イオンビームガン及びターゲットの設置	53

4-2.	共蒸着によるBSCCO薄膜の作製	55
4-2-1.	作製条件	54
4-2-2.	生成膜の評価	55
4-2-3.	元素の付着係数に関する考察	57
4-3.	逐次蒸着によるBSCCO薄膜の作製	59
4-3-1.	作製条件	59
4-3-2.	生成膜の評価	60
4-3-3.	薄膜構成元素原子数の解析	62
4-4.	まとめ	66
4-4-1.	るつぼを用いた蒸発法	66
	参考文献	68

第5章 イオンビームスパッタ法で作製したBi系超伝導酸化物薄膜の相安定領域

5-1.	実験方法	70
5-2.	薄膜作製条件	71
5-3.	生成膜の評価～Bi ₂ 212組成による成膜	71
5-3-1.	Bi系超伝導相(Bi ₂ 212)の生成相図	71
5-3-2.	XRDによる結晶構造解析	73
5-3-3.	生成膜の電気抵抗温度特性	76
5-3-4.	SEMによる表面観察結果	77
5-3-5.	RHEEDによる解析結果	78
5-4.	生成膜の評価Ⅱ～Bi ₂ 223組成での成膜	80
5-4-1.	Bi系超伝導相(Bi ₂ 223)の生成相図	80
5-4-2.	XRDによる結晶構造解析	81
5-5.	基板温度、ガス圧一定条件下での Bi系超伝導相の生成相図	83
5-6.	BSCCO薄膜の相安定領域に関する考察	85
5-6-1.	熱力学的考察	85

5-6-2. ΔG_{O_2} 、 ΔS_{O_2} の計算	85
5-6-3. オゾンによる酸化過程に関する考察	87
5-6-4. Bi ₂ 212、Bi ₂ 223相の生成における生成エンタルピー 及びエントロピー変化	91
5-6-5. 運動力学的考察～付着係数の解析Ⅱ	93
5-6-6. イオンビームスパッタ法と マグネトロンスパッタ法の比較	95
5-7. まとめ	97
参考文献	98

第6章 結論

6-1. まとめ	101
6-2. 結論	103
6-2. 結言	104
謝辞	105
研究業績目録	106

第 1 章 序論

1-1. 本研究の背景

1-1-1. 超伝導研究の歴史～酸化物超伝導体の発見まで

ヘリウムの液化に成功したオランダのKamerlingh Onnesは、1911年に水銀(Hg)の電気抵抗が極低温(4K)で零になることを発見した。彼はこの現象をSuperconductivity(超伝導)と名づけた。これ以降、単体金属元素、合金、金属間化合物などで次々に新たな超伝導体が発見され、臨界温度(T_c)はゆっくりと上昇していったが、1973年に Nb_3Ge で23.2Kに達成してからは14年間も停滞していた。これらの超伝導体は高価で取扱がめんどろな液体ヘリウム(LHe)を寒剤として用いる必要があり、その応用範囲は限られていた。

1986年、IBMのBednorzとMüllerらにより臨界温度が32KのLa-Ba-Cu-O[1]系酸化物超伝導体が発見され、続いて1987年にヒューストン大のChuらにより液体窒素温度(77K)を越える90Kの臨界温度をもつY-Ba-Cu-O[2]系酸化物超伝導体が発見された。その後、より高い臨界温度をもつ新物質探索が世界各地で精力的に行なわれた。その結果、1988年初めに金属材料技術研究所によりBi-Sr-Ca-Cu-O[3]系(110K)、アーカンソー大HermannらによりTl-Ba-Ca-Cu-O[4](120K)、1993年にはAT&T Bell研のHg-Ba-Cu-O[5](132K)、電総研Cu-Ba-Ca-Cu-O[6](116K)などの新物質が相次いで発見され、数年の間に臨界温度は著しく上昇した。これらの超伝導材料は寒剤として安価で取扱が簡単な液体窒素(LN₂)が使える為、さまざまな分野への応用の期待が大きく膨らんだ。

1-1-2. 酸化物超伝導体～その構造と物性

酸化物超伝導体に共通した構造的特徴をまとめると次のようになる。

(1) 層状ペロブスカイト構造

酸化物超伝導体はいずれも層状ペロブスカイト層と、これをはさむブロッ

ク層によって構成されている。これらの層はその役割により分類すると、超伝導電流が流れる $[\text{CuO}_2]$ 面の他に、キャリアドープ層、構造安定化層等に分けることが出来る。これらの層が2次元的に広がった層状構造として積み重なっている。

(2) 大きな異方性

層状の積層方向 (c 軸) が面内方向 ($a-b$ 面) に対して長い。面内の格子定数 (a 、 b 軸) にも若干の違いがあり、概して結晶の対称性は低い。また、層間の結合が層内に比べて弱いので、へき開性を有している。

(3) 酸素原子の不定比性 (non-stoichiometry)

酸素原子は拡散脱離し易い。そのため不定比性を持つものがあり、これにより結晶構造や、キャリアドープ等物理特性に大きく影響を与える。

図1-1にBi系酸化物超伝導体の結晶構造の概念図を示す。

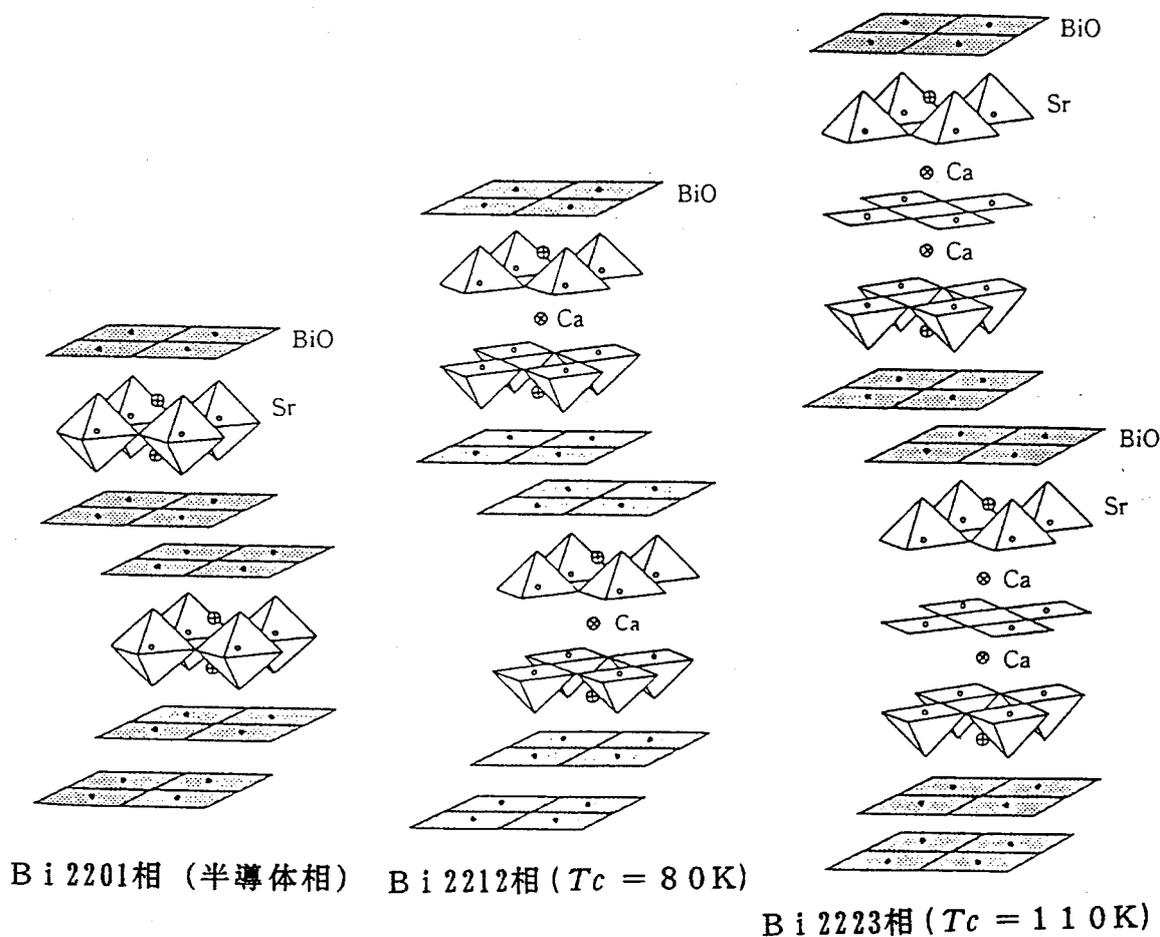


図1-1. Bi系酸化物超伝導体の結晶構造

一方酸化物超伝導体における超伝導現象の発現機構については、これを探る様々な研究がなされているものの、未だこれらを統一するような理論は確立されていない。酸化物超伝導に共通の特性をまとめると次のようになる。

(1) $[\text{CuO}_2]$ 面の存在

$[\text{CuO}_2]$ 面 2次元層が超伝導発現の原因と考えられる。すなわち、これをはさむ上下のブロック層 (Bi-O と Sr-O 層)における酸素欠損により生ずるキャリアがここに供給されることにより (定義通りの組成比では、化合物の電荷中性の条件が満たされているので、キャリアのドーピングはなされない)、導電性が現れる。超伝導特性はこのキャリアドーピング量に大きく支配される。

(2) 短いコヒーレンス長

電子対波動関数のコヒーレンス長は数 nm以下と極めて短い。典型的な第 II 種超伝導体であり、2次元性の強い結晶構造を反映して、 c 軸方向と $a-b$ 面内方向における物理特性に大きな異方性が生じる。

1-1-3. "薄膜化"の必要性

酸化物超伝導材料の応用には大きく分けてエネルギー用途とエレクトロニクス用途とが考えられる。エネルギー用途には線材化技術が必須である。エレクトロニクス分野への応用にはジョセフソン素子、SQUIDなどがあり、これらの応用研究には薄膜作製技術が基本技術となる。またバルク焼結体において観測される超伝導特性は、多結晶構造における結晶部分と粒界部分により決定されると考えられ、基本物性の単結晶材料を用いた信頼性の高い実験が必要である。そのために膜面が平滑で、高い臨界電流密度を持つ薄膜作製技術が必要となる。

ここで言う薄膜とは、その厚さが物性を決める特性長と同程度、あるいはそれ以下の膜であり、その薄さゆえにバルク (塊) 物質にはない様々な物性が現れる。特に近年の薄膜の作製、評価技術の発展はめざましく、膜厚の精度は一原子層のオーダーにまで達している。また、薄膜を成長させる基板表面に対する理解も進み、清浄でフラットな表面を準備できるようになった。こうして、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた結晶表面

の原子配列の観察等により、薄膜成長過程の原子オーダーでの議論も可能となってきた。

ここでBi系酸化物超伝導薄膜作製のこれまでの流れを簡単に振り返ってみる。1988年1月にBi系超伝導材料がMaedaら [3] によって発見されて、すぐにゼロ抵抗温度80Kのc軸配向した薄膜が得られたと報告があった [7]。5月にはBi系薄膜を電子ビーム蒸着法 [8] やRFマグネトロンスパッタ法 [9] で成膜し、それを酸素中で熱処理 (890℃～900℃×数時間) することでゼロ抵抗温度が107Kの超伝導薄膜が得られたと報告があった。BiSrCaCuO系では、異なった特性を持つ3つの結晶構造 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$; $n=0, 1, 2$) があり、これらの相が混相しやすいため、単一相の薄膜を作製する場合、薄膜組成を各々のストイキオメトリに等しくなるように制御し、膜生成の為の最適条件を見つけ出すことが必要であった。従って作製条件はかなり厳しく、しかもこれらの薄膜には110K相 (2223相) は20%～50%程度しか含まれていなかった。

1988年5～6月にBiの一部 (10～20%) をPbで置換することで110K相を単相化することができるという報告がなされた [10] [11]。そこで東レ・大阪大学のグループ (スプレーパイロシス法) をはじめとするいくつかの研究グループが、Pbを含む薄膜の研究を行った [12]。しかし、ゼロ抵抗温度が100Kを越える110K相 (2223相) の薄膜を作製するには、成膜後に融点近くの温度 (約850℃) で数時間の熱処理が必要であった [13] [14] [15]。したがって、膜の表面モフォロジーの劣化をはじめ、組成制御や低い臨界電流密度 (J_c) 等膜質的な問題点も多かった。

その後、高品質なAs-grown超伝導薄膜作製を目的とした研究が精力的に行われている [16-24]。また、高温超伝導薄膜を低温で形成することは、半導体との複合デバイスを開発して行くためにも必要なことである。最近ようやく臨界温度が100Kを越える高 T_c 相の薄膜の報告例が見られるようになってきた [23]。現在もなお、As-grownによるBi系超伝導薄膜作製の研究が進められている。

1-2. 本研究の目的

このように、酸化物超伝導体の薄膜化技術は半導体のそれと比べるとまだまだ

だ稚拙であると言わざるを得ない。この原因は主に、多元系酸化物の結晶構造の複雑さより生じる、結晶成長機構に関する基礎的情報の欠如に負うところが大きい。現在の酸化物超伝導薄膜の品質は、超伝導臨界温度 (T_c) や、臨界電流密度 (J_c) 等で主に議論されているにすぎず、結晶グレインや転移、表面等の問題の解決にはまだ至っていない。

本研究では高品質な酸化物超伝導薄膜の作製を目的とした、基礎的研究を行う。薄膜作製の為の元素供給法には、酸化物薄膜作製に適した簡便な成膜方法としてマグネトロンスパッタ法を、精密な方法としてイオンビームスパッタ法を採用した。

マグネトロンスパッタ法の特徴として、

- (1) 成膜速度が速く、量産向きである。
- (2) 単一ターゲットを用いることにより特性の揃った膜が得られやすい。
- (3) 装置の構成が比較的単純である。

等が挙げられる。

一方イオンビームスパッタ法の特徴としては、

- (1) 成膜室とイオンビーム発生室とを独立に設置する事により、成膜中のプラズマの影響を排除する事が出来る。
- (2) 差動排気により、ターゲットと基板の間を 10^{-6} Torr 台のクリーンな環境下に保ったまま成膜することが出来る。
- (3) コンパクトなイオンガンを複数個成膜室内に設置することで、容易に精密に組成を制御した多元スパッタが実現できる。

等が挙げられる。

これらの成膜法の特徴を生かし、次のような方針で研究を進めた。

- (1) 二つの成膜法により異なる速度で成膜することで、成膜速度と薄膜の結晶性との関連について調べた。
- (2) 複数元素の同時スパッタ成膜と逐次スパッタ成膜をそれぞれ比較し、BSCCO薄膜の結晶化プロセスについて調べた。
- (3) イオンビームスパッタにより、低速成膜による高品質化の可能性を探求した。
- (4) 目的組成の薄膜を作製した時の、基板温度や酸化ガス圧等に対する生成

条件を明らかにすると共に、薄膜化プロセスにおける熱力学的及び運動力学的な考察を行った。

1-3. 本論文の構成

各章は次のような構成で成り立っている。

第1章では序論として本研究の背景を、酸化物超伝導体の構造や、これまでの酸化物超伝導材料研究の成果を交えて述べる。

第2章では、スパッタリングの機構と本研究で用いた成膜法について述べる。また、薄膜結晶成長様式等についてふれたあと、エピタキシャル薄膜を作製するための各種条件について考察し、酸化物超伝導薄膜作製における種々の問題点に対して、どのように取り組むかを述べる。

第3章では、マグネトロンスパッタ法を用い、比較的速い成膜速度でBi系酸化物 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$; $n=0,1,2$) 超伝導薄膜を作製、評価した結果について述べる。ここではターゲット組成と生成膜の組成の間に明らかな相関があることが見いだされた。この結果を基に、Pb元素のBi2223相形成に及ぼす影響について考察する。

第4章では、イオンビームスパッタ法による極めて遅い成膜速度によりBi系酸化物超伝導薄膜を作製した結果について述べる。本章ではイオンビームスパッタの特徴を生かし、同時蒸着と逐次蒸着の異なる成膜方法で薄膜を作製、評価した。その結果、逐次蒸着で成膜した場合と、共蒸着で成膜した場合とではかなり異なる結果が得られた。これら二つの生成膜の特性を比較検討することで、Bi系超伝導薄膜生成における超伝導相並びに不純物相の形成について考察した。

第5章では、イオンビームスパッタによる共蒸着法で超伝導薄膜を成膜する際の基板温度、酸化(オゾン)ガス圧、並びに組成等のパラメータが薄膜形成に及ぼす効果について調べ、Bi2212及びBi2223相のそれらの条件に対する

生成領域を明らかにする。続いてそこで得られた結果を基に、BSCCO薄膜生成に関する熱力学、運動力学の両側面からの考察を行う。

第6章は本研究を総括し、結論並びに今後の課題等についてまとめ、結びとする。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B64, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and c. w. Chu : Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27, 209 (1988).
- [4] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angle, C. t. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidocs, P. J. Heaney, D. R. Voblen, Z. Z. heng, A. Elan A. M. Hermann : Phys. Rev. Lett. 60, 1657 (1988).
- [5] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio : Nature 362, 18 (1993)
- [6] H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, A. Negishi, H. Matsuhata and Y. S. Song : Jpn. J. Appl. Phys. 33, 503 (1993)
- [7] M. Nakao, H. Kuwahara, R. Yuasa, H. Mukaida and A. Mizukami : Jpn. J. Appl. Phys. 27, 378 (1988).
- [8] T. Yoshitake, T. Satoh, Y. Kubo and H. Igarashi : Jpn. J. Appl. Phys Lett 27, 1089 (1988).
- [9] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 1044 (1988).

- [10] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1476 (1988).
- [11] H. Nobumasa and K. Simizu : Jpn. J. Phys. **27**, 1669 (1988)
- [12] Y. Hakuraku, Y. Aridome and T. Ogushi : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 2091 (1988).
- [13] A. Tanaka, T. Machi, N. Kamehara and K. Niwa : Appl. Phys. Lett. **54** 1362 (1989).
- [14] S. K. Dew, N. R. Osborn, P. I. Mulhern and R. R. Parsons : Appl. Phys. Lett. **54**, 1929 (1989).
- [15] M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai : Appl. Phys. Lett. **54**, 1802 (1989).
- [16] H. Adachi, S. Kohoki, K. Setsume, T. Mitsuya and K. Wasa : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 1883 (1988).
- [17] K. Nakamura, J. Satoh, M. Kaise and K. Ogawa : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 437 (1989).
- [18] Y. Kasai and S. Sakai : J. Crystal Growth **115**, 758 (1991)
- [19] J. W. M. Frenken, P. M. J. Maree, and J. F. van der Veen : Phys. Rev. **B34**, 7506 (1986)
- [20] Y. Nakamura, I. Tukada and K. Uchinokura : J. Appl. Phys. **70**, 15 (1991)
- [21] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaures, S. Megtert and H. Raffy : Phys. Rev. Lett. **72**, 4033 (1994)
- [22] K. Endoh, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida and K. Kajimura : Nature **355**, 327 (1992)
- [23] K. Ohbayashi, T. Ohtsuki, H. Matsushita, H. Nishiwaki, Y. Takai and H. Hayakawa : Appl. Phys. Lett. **64**, 369 (1994)
- [24] S. Karimoto, K. Tanabe, S. Kubo, K. Tsuru and M. Suzuki : Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5579 (1995)

第2章 酸化物超伝導体のエピタキシャル成長について

2-1. 酸化物超伝導薄膜の結晶成長機構

エピタキシャル成長とは通常、単結晶基板上に単結晶膜を形成することを意味する。したがって、基板は成長する膜の配向特性に極めて大きな影響を与える。しかしながら、エピタキシーは異なる結晶構造や化学結合状態の材料の間でも起こり、また、基板と膜との格子定数のわずかな違い（ミスフィット）が存在する場合にも、起こることが分かっている。このようにエピタキシーの原因やそのメカニズムは極めて複雑なものであり、現在においてもその理解は完全になされているとはいえない。本章では始めに、これまでに判っているエピタキシャル成長機構、並びにそれを制御する種々のパラメータについて検討する。

2-1-1. 薄膜の形成過程

薄膜の基板上への凝縮過程は、成長する薄膜中の原子間での相互作用、あるいは薄膜構成原子と基板原子間の相互作用の大きさにより、大きく分けて次の三種類の機構（成長モード）に分類可能である [1] [2]。

- (1) 単層成長 (van der Merwe モード)
- (2) 三次元島状成長 (Volmer-Weber モード)
- (3) 単層成長とそれに続く三次元島状成長 (Stranski-Krastanov モード)

これらについて簡単に概説する。

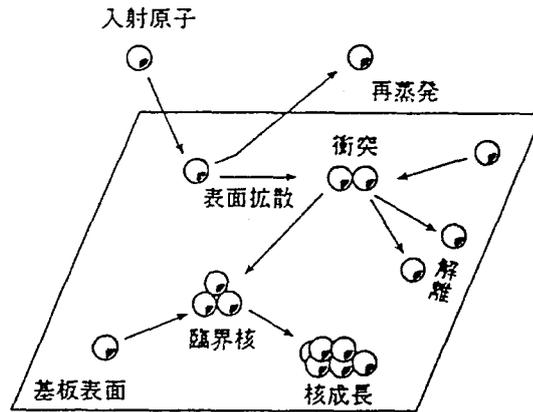
(1) の van der Merwe モードは、基板結晶の表面エネルギー（表面張力） S_s に対して成長膜の表面エネルギー S が小さく ($S < S_s$)、また互いの格子定数が極めて近い場合に発生する。このモードではまず平坦な基板上に、二次元の島が形成される。これは生長膜の表面張力が基板に比べて小さいために、薄膜と基板との接触面積がなるべく大きくなった方が、エネルギー的に安定と

なるからである。次に、島の周辺に存在する原子は表面拡散（マイグレーション）により、島の縁に到達する。このため基板表面上の二次元核の密度は、ほぼ吸着原子の平均拡散距離ごとに点在するような値で飽和する。これらの島はかなり成長した段階でも平均拡散距離よりも小さいので、島上に飛来した吸着原子もまた（島上を）マイグレーションして、安定サイトである島の縁に集まりやすく、このため島上での核生成は起こらない。したがって、これらの島が十分に成長、合体をくりかえし、基板表面の被覆が完全に行われるまでは島の上に核生成は起こらないので、二次元の層状成長が期待できる。

(2)のVolmer-Weber モードは基板表面の表面エネルギー S_s に比べ、成長膜の表面エネルギー S_f が大きい場合 ($S_f > S_s$) に発生する。この場合、先ほどのvan der Merwe モードとは逆に、核は基板との接触面積をできるだけ小さくすることにより、界面エネルギーを下げる方向に成長する。したがって、基板表面には多数の三次元的島が形成される。基板表面に原子の供給を続けると、これらの核は成長を続け、島同士が合体する。この合体が基板（薄膜）表面全体で起こり、網目構造を形成する。網目の間はさらに小さな二次元的な核成長が起こり、最終的に連続膜が形成される。

(3)Stranski-Krastanov モードは基板表面の表面エネルギー S_s に比べ、成長膜の表面エネルギー S_f は小さいが ($S_f > S_s$)、格子定数の整合性がとれていないときに発生する。この場合、成長の初期段階においてはやはり表面エネルギーの違いを反映して、van der Merwe モードと同じく二次元的な吸着構造を作るが、格子の整合性がとれていないために、そのまま層状成長することは歪エネルギーが増加するために起こらない。このため、二次元吸着構造上に三次元の核が形成される。図2-1にこれら成長モードの模式図を示す。

しかしながら、これらの成長モードは実際には、基板表面と生成膜との表面エネルギーの相対的な大きさや格子の整合性のみならず、基板温度、雰囲気ガス圧、基板の表面状態、製膜速度、飛来粒子の持つエネルギー等にも影響される。



基板上的入射原子の振舞い

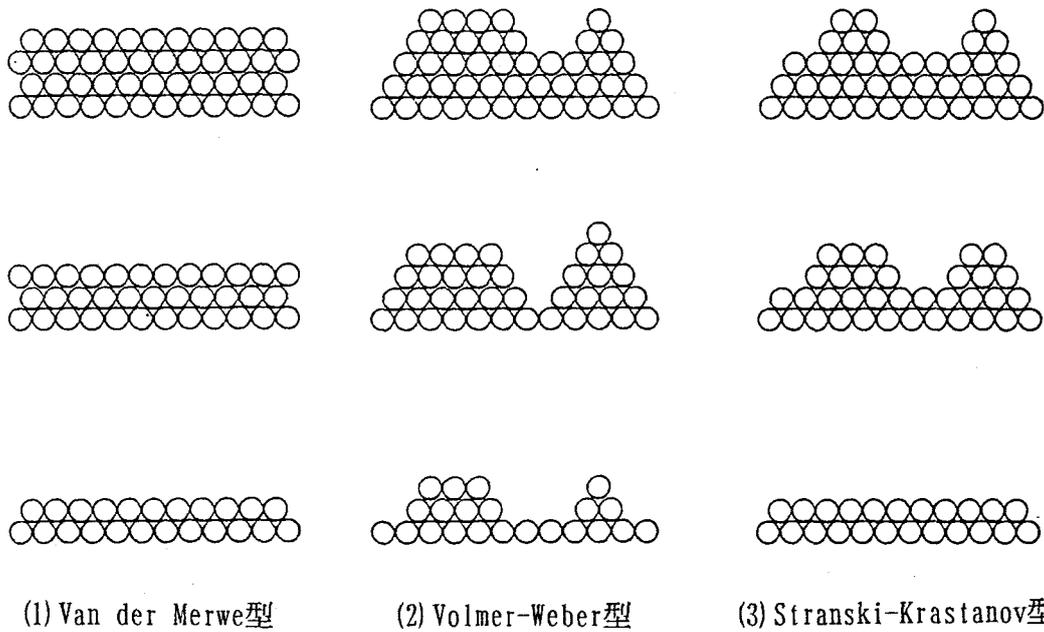


図2-1. 薄膜成長様式（モード）のモデル

2-1-2. 核生成、成長と合体過程

蒸発源から蒸発した粒子が、薄膜が析出基板の上に到達すると、基板の上に析出する際にそのエネルギーの一部を失う。これらの粒子は、電気的な双極子または四重極の性格を帯びた力により、基板の表面に引き寄せられ、その結果、少なくともある時間は表面に吸着されていると考えられる。この原子の滞留時間 τ_s は

$$\tau_s = 1 / \nu \cdot \exp(Q_{des} / k_B T)$$

ν = 吸着粒子の表面振動周波数

Q_{des} = 粒子の脱離エネルギー

で表される。完全に定められた位置（安定サイト）に落ちていない粒子は、ある過剰なエネルギーを持って基板の表面を、この時間内に入射位置からある平均距離だけ移動（マイグレーション）する。一方、基板表面との結合エネルギーは全表面で一定ではなく、吸着原子は常に最小のエネルギー準位の位置（これには化学的に安定な位置と、物理的に安定な位置の二種類がある）を占める。このため、吸着位置は局在しており、粒子が隣の位置に移動するためには、そのポテンシャル障壁（拡散のバリア）を乗り越えるだけのエネルギー（活性化エネルギー）を持つ必要がある。

核の成長が進み、互いの核中の粒子が拡散してもう一つの核に到達できるほど近い距離にあるならば、新しく入射する粒子は既存の核と合体して島を形成するので、新しい核の形成は起こらなくなる。このように、連続膜の形成において重要な次なる段階は核同士の合体 (coalescence) である。この合体過程はその機構により次の三つに分類される [1] [2]。

(1) Ostward成長

(2) 島の移動による合体

(3) 島の成長による合体

(1) のOstward成長は、大きな核は微小な核を犠牲にして成長し、事実上小さな核が完全に無くなるまで成長を続ける。この過程はどちらかと言えば速くはないので、膜を析出しているときよりも析出後の薄膜のアニーリング中に重要なウエイトを占める。

(2) の島の移動による合体は、島の大きさによりその移動度が異なることにより起こる。小さな島は大きな島より大きな移動度を持つ。この過程も薄膜の析出中に大きな影響を持つほどではない。

(3) の島の成長による合体は、二つの成長する粒子が互いに接触した場合、凝縮してほぼ完全にそれらの形状を維持するか、あるいは液相を通じて単一の粒への合体が起こるかのいずれかの過程である。これらの島は、合体を起こしている間にはあたかも二つの液滴のように振る舞う。それまでの孤立していた

島同士の系全体が持っていた、大きな界面エネルギーは、この過程を経て減少する。

実際の基板結晶表面は、完全な二次元性を有しているとは言えず、多数のステップやキンクが存在する。キンクは半結晶位置ともいわれ、この位置に原子が組み込まれると表面エネルギーの利得が大きい。さらにこのキンクは原子を取り込んでもその位置が変わるだけで、次々と更新されていく。したがって、キンクは原子の吸着位置として重要な役割を果たす。また、基板自体の転位構造、特にらせん転位が基板に存在した場合、あるいは島同士の合体過程において導入されたらせん転位が存在すると、これらは薄膜結晶のスパイラル成長の原因となる。このようなスパイラルのステップは絶好の原子吸着位置となり、しかもその中心にあるらせん転位は消えることがないので、一度この成長が始まるとどこまでも続く。図2-2にこの様子を示す[2]。

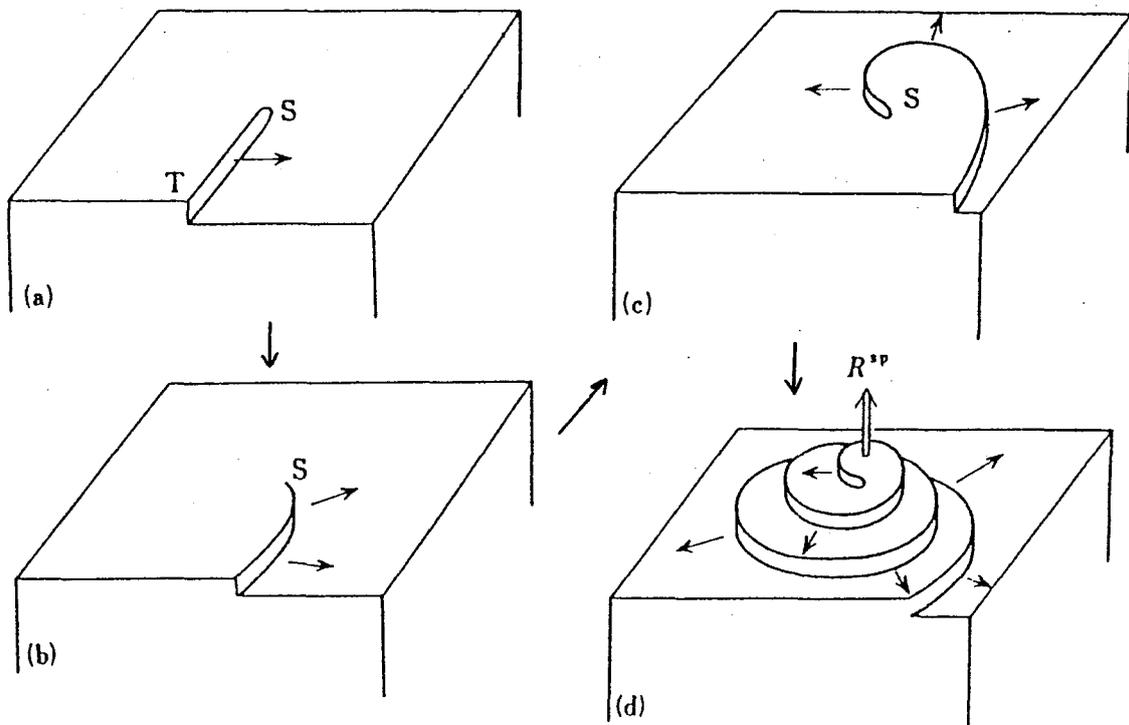


図2-2. スパイラル成長のモデル (文献[2]より)

2-1-3. 酸化物超伝導薄膜の結晶生成機構

超伝導酸化物については、その構造上の複雑さや、結晶生成に気体である酸素の取り込みという極めて煩雑な問題を取り扱わなければならないために、未だ解明されていない。ここでは、酸化物超伝導体の結晶生成機構に関する報告を交えて考察を行う。

最近の表面観察技術の進歩は、結晶表面の原子レベルでの解析を可能にした。トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、結晶成長様式について様々な知見が得られている。

IBMのBednorzらのグループ [3] は、hollow-cathodeマグネトロンスパッタにより SrTiO_3 (STO) 基板上に成膜された c 軸配向 YBCO 薄膜を STM で観察した結果、YBCO が基板上にスパイラル成長していることを世界で初めて示した。この転位密度は成膜速度により変化し、速度が遅いほど転位密度は小さくなることが示されている。また、Hawleyらのグループ [4] は off-axis マグネトロンスパッタリングで様々な基板上に作製した c 軸配向 YBCO 薄膜を STM、AFM で観察した結果について報告し、薄膜は island-growth 機構で成長していると結論している。このような報告は Zhengらのグループ [5] によっても報告されており、ここではレーザーアブレーションで STO、MgO 上に作製した c 軸配向 YBCO 薄膜において、STO 基板上では Stranski-Krastanov タイプの成長をしていることが示されおり、一方、MgO 基板上に成膜した場合、やはり island-growth 機構で成長していると結論している。また、Lowndesらのグループ [6] は (001) 方位から $2\sim 3^\circ$ だけミスカットした STO、 LaAlO_3 基板上に YBCO 薄膜を作製することでらせん転位の発生を抑えることが出来ると報告しており、ステップフロー的な成長をの可能性を示している。これに関連して BSCCO 系においても、オフアングルの基板を使い、ステップフロー的な成長をしたエピタキシャル膜が得られたとの報告がなされている [7]。

このように YBCO 系では多くの研究結果が報告されているが、Bi 系での報告例はごくわずかである。これには、表面の安定性が低いためにモフォロジーの観察に適さないといったことや、表面での不純物の析出物が多く、成長過程に関する考察は不可能であるといった理由が考えられる。こうしたことから、高品質なサンプルの生成が望まれる。

2-2. 薄膜作成時に重要となる種々のパラメータ

2-2-1. 基板の選択

単結晶基板上に単結晶薄膜を形成することを、エピタキシーと呼ぶ。生成膜の配向性や、結晶方位は基板の結晶方位や構造により制御され、結果として、基板は成長する膜の配向に関して非常に大きな影響を与える。酸化物超伝導体のエピタキシャル成長のために、基板に要求される条件としては次のようなものが挙げられる。

- (1) 格子定数の一致：酸化物超伝導体は、異方性の大きさを反映して c 軸配向しやすい。したがって、単結晶基板表面の対称性や格子定数は、酸化物超伝導体の a - b 面と類似していることが重要である。
- (2) 結晶構造の一致：酸化物超伝導体の結晶構造は主に、岩塩構造とペロブスカイト構造の積層から成っている。これらのうち、いずれかと同じ結晶構造を持つ基板を使用することで、生成膜原子の基板表面での安定化が促される。
- (3) 熱膨張係数の一致：成膜時に必要な基板温度 ($600\sim 800^{\circ}\text{C}$) から極低温に至るまで、基板と薄膜との間で熱膨張係数が一致していることが望ましい。

エピタキシーの原因は単純なものではなく、種々のパラメーターが複雑に絡み合ったものであるため、いまだ完全に理解されたわけではない。実際の酸化物超伝導薄膜の作製において、最も広く用いられている基板には、(100) MgO ($a=0.42\text{ nm}$; 岩塩構造)、(100) SrTiO_3 ($a=0.39\text{ nm}$; ペロブスカイト構造)がある。Bi系酸化物超伝導体の a - b 面格子定数 ($a \approx b = 0.54\text{ nm}$) との格子不整合 (ミスマッチ) は、 MgO で約 8.5%、 SrTiO_3 で約 1.9% 程度である。このことから、これらの基板が必ずしも Bi系酸化物薄膜のエピタキシャル成長に適した材料であるとは言えないが、組成分析の容易さと安定供給という点で、基板として (100) MgO を採用した。

基板との格子不整合を緩和する手段として、酸化物薄膜作成に有利な、適当なバッファ層の成膜が行われている。例えば BSCCO のバッファ層、或いは基板そのものとして、生成の容易な Bi2201 (半導体相) 薄膜や単結晶は理想

的な材料（ c 軸配向させるときの格子不整合は0）である。基板についてはこの他にも、表面における不純物の析出やステップ、ピンホール、転位などの問題が指摘されている。これらは単結晶製造技術、および研磨技術に負うところが多い。これを解決する手段として、基板表面の清浄化のための高温でのアニール、基板と同じ材料によるホモエピタキシー等が行われている。

2-2-2. 基板温度

基板温度は、エピタキシャル成長における最も基本的なパラメータである。どのような材料の組み合わせにおいても、他の全ての条件が同じならば、ある臨界エピタキシャル温度が存在する。それより低い温度では、エピタキシーは完全でないか存在しない。

薄膜作製における基板温度の効果は、大きく分けて動的（運動力学的）要因 (dynamic factor) と静的（熱力学的）要因 (static factor) に分類することができる。このうち、成膜中のエピタキシャル成長は主に非平衡過程による反応であることから、動的要因の方が支配的になっているものと考えられる。しかしながら結晶成長の理論的見地から、静的要因もまったく無視できるという訳ではない。

蒸発により基板上に飛来した原子はその場にとどまるのではなく、基板上を動き回る (migration)。そのうち、一部の原子は再蒸発により基板表面から飛び去り、また一部の原子は平衡位置に達して安定化される。このとき吸着原子は、それが他の原子と衝突する前に、平衡の位置に移動するための十分な時間を持たなければならない。こうして、ある安定なサイトに集まった原子は、互いに結合して島 (island) を形成する。これらの島が次第に広がり、別の島と合体することによって連続膜が形成される。

高い基板温度では、必要以上の活性化エネルギーが吸着原子に供給される。その結果、表面における拡散距離が増大し、島の合体による結晶化が助長されると考えられている。基板温度 T_s における析出速度、すなわち吸着原子が基板表面で安定化されるのに要する時間 R は、

$$R = A \exp(-Q/k T_s)$$

A : 定数

Q : 表面拡散の活性化エネルギー

であることが経験的に分かっている。一方、高い基板温度では吸着原子の基板からの蒸発（再蒸発）量も多くなる。したがって、吸着元素の融点、或いは昇華点等に依存する、ある温度以上では粒子が化合物となり基板上に析出するよりも早く、基板より脱離してしまうという状況が起こりうる。また、いったん生成した化合物が再解離する可能性も高くなる。最適のエピタキシャル温度は、これらの効果が極めて微妙なバランスで釣り合うところに存在すると考えられる。このように、薄膜の作製において基板温度は極めて厳密に制御されるべきパラメータであるといえる。

もう一つ基板温度について議論する際に重要となるのは、結晶生成に及ぼす静的な要因である。固相反応によるバルク作成の研究結果は、超伝導構造を形成するためには、十分な拡散エネルギーと反応を起こすに足る励起状態が必要であることを示している [9]。

2-2-3. 酸化ガス圧力

酸化（雰囲気）ガス圧もまた、スパッタ成膜時に薄膜生成に及ぼす効果として、動的要因と静的要因に分類される。すなわち、雰囲気ガスを高くすることによって粒子の平均自由行程は短くなる。また、反応性スパッタにおいてはイオン化効率は逆に上昇する。従って、粒子の持つエネルギーや蒸着速度に変化をもたらす。

図2-3にBi 2212相の状態図 [8] を示す。図は横軸を絶対温度の逆数 ($1000/T$)、縦軸を酸素ガス圧の対数でプロット（アレニウスプロット）したものである。図中の点線はBi 2212相、破線は酸化銅 (CuO_2) の安定限界線である。この線の右側ではBi 2212相や CuO_2 は安定に存在できることを示している。二つの直線は800℃より低い温度領域でほぼ一致してことから、Bi 2212相の安定性を調べるに当たり、 CuO_2 のデータが指標となることを示唆している。800℃以上の高い温度での安定限界線の折れ曲がり、Bi 2212相の部分溶融 (incongruent melting) が起こっているためである。この図からも分かるように、ガス圧と基板温度は互いに密接な、熱力学的関連性を持っている。

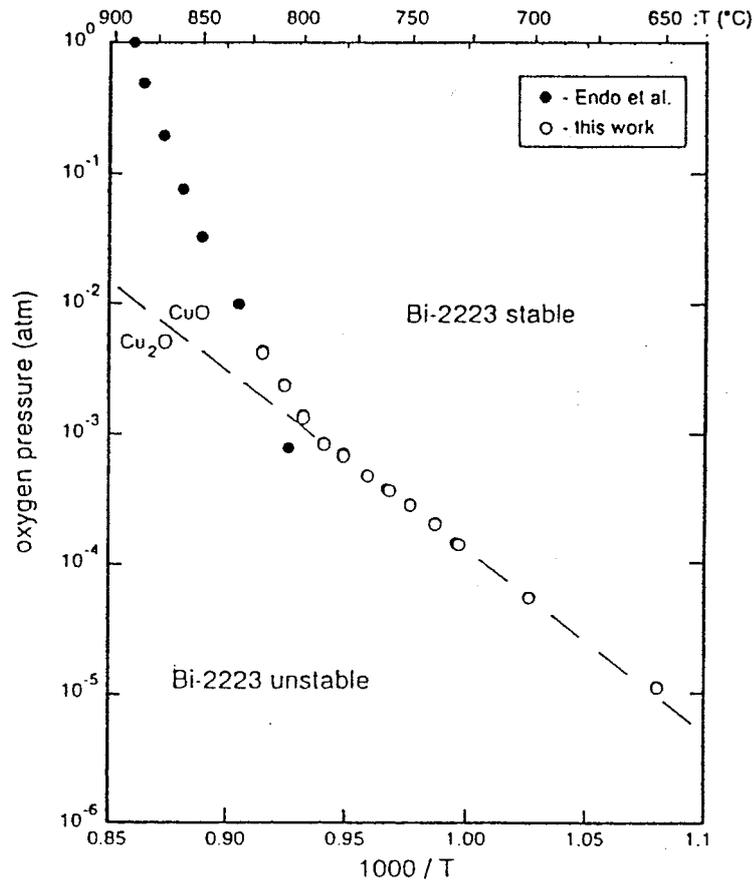


図2-3. Bi 2212相の状態図 (文献[8]より)

2-2-4. 酸化ガス種

酸化物超伝導体の物性は酸素含有量に大きく左右される。これは結晶内部における酸素量の過不足 (non-stoichiometry) が、ユニットセル当たりの電荷中性にアンバランスを生じさせ、結果として CuO_2 面に供給されるキャリア (ホール) 数が変化するためである [9]。したがって、酸化という化学反応は結晶の生成だけでなく、超伝導性にも大きく影響してくる。このため、酸化ガスの種類についても十分に吟味されなければならない。

酸化物超伝導体の物性は結晶構造のみならず、価数の異なるイオンによる置換や、酸素量のストイキオメトリからのずれに大きく依存することは、第1章で述べた通りである。この酸素イオンは、構成元素の内最もイオン半径が大きく、ユニットセル当たりに含まれる数も多い。したがって、酸化ガスの種類

も含めた酸化条件が構造に大きく影響を及ぼす。

我々の行った反応性スパッタでは、酸化ガスがスパッタガスの役割も果たすために、ガスの種類や圧力について、その効果を議論するにはやや難がある。一方、イオンビームスパッタでは、 Ar^+ イオン発生のために少量の Ar ガスを導入するのみであり、酸化ガスが Bi 系超伝導相の形成に及ぼす効果を詳しく調べることが可能である。

強力な酸化力を持ったガス種として、例えばオゾン [10] や NO_2 [11]、 N_2O [12] や酸素イオン [13]、ラジカル [14] 等を用いた成膜が研究されている。本研究では大がかりな装置を必要とせず、比較的安全なオゾンを経酸化ガスとして採用した。図2-4に Cu 元素の酸素とオゾン、及び原子状酸素による酸化物生成反応線の違い [15] を示す。この図からも分かるように、オゾンによる反応線は大きく高温低圧側に移動しており、オゾンの酸化力の強さを示している。

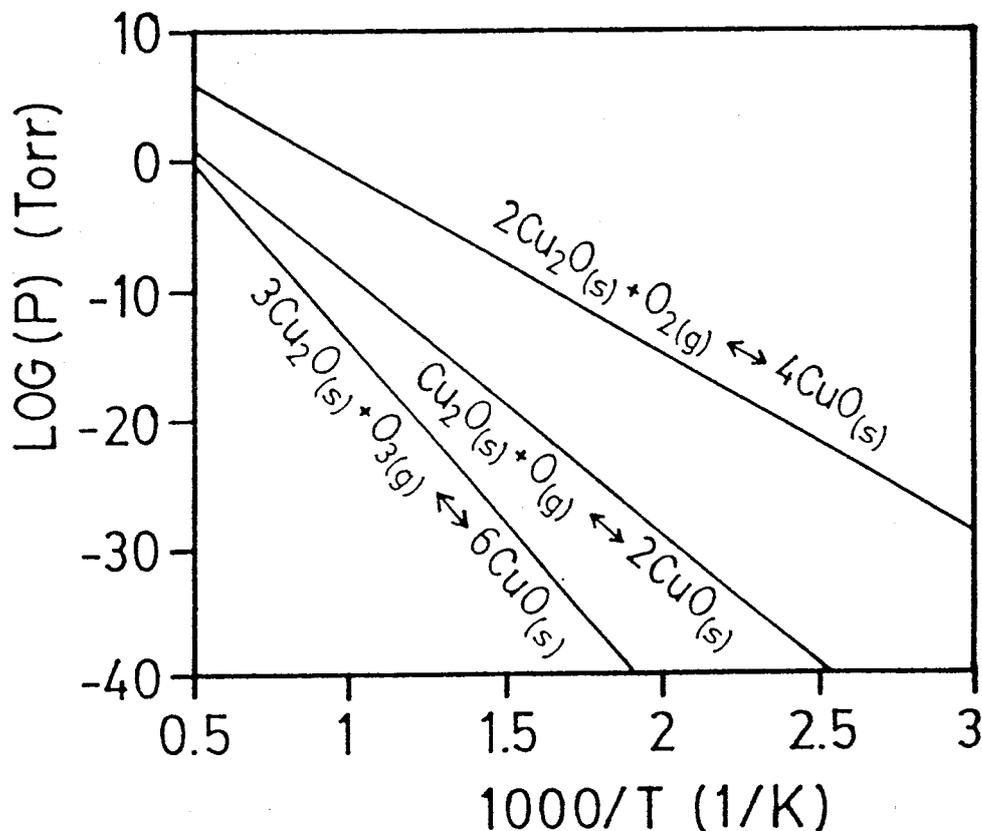


図2-4. 酸素とオゾンによる銅酸化物の生成反応線の違い
(文献 [15] より)

オゾンの発生には無声放電を利用したオゾナイザー（住友精密製）を用いた。この装置は原料となる酸素ガスを1~2.5 l/minの割合で流すことにより、約14mol%のオゾンを含んだ酸素ガスとして取り出すことが可能である。これだけでも純酸素に比べれば十分強力な酸化力を期待できるが、さらに我々の研究室で開発したオゾン濃縮装置を用いることにより、90mol%以上の高濃度オゾンの生成が可能となっている[16]。

オゾンの濃縮法として、冷却されたシリカゲルにオゾンを選択的に吸着させる方法を採用した。これは濃縮過程においてオゾンを経験したままに保つことが可能であり、一般的に行われているオゾンを経験したままに液化（液化オゾンは極めて不安定であり、機械的な衝撃、触媒となる金属との接触等で急激に分解反応が発生し、爆発が起きることが知られている[17]。）する方法と比較して安全性が高いというのが最大の利点である。しかしながら、高濃度に濃縮されたオゾンはガス状態でも大気圧まで圧縮すると、液化オゾンと同じく爆発的な分解反応が起こることが分かっている[18]。したがって、オゾン濃縮セルの温度を逐一モニターし、温度が上昇すると警報を発するような安全対策を取った。また、オゾンはその殺菌作用等からも分かるように人体にとっても極めて有害である[19]。このためオゾンを経験したままに大気中に排出する際に、排気系に取り付けたヒーターであらかじめ酸素に分解してから廃棄するなどの対策を取った。このようにオゾンの取扱いには細心の注意を払わなければならない。

図2-5に我々が用いた高濃度オゾン生成装置の概略を示す。装置は原料酸素、オゾナイザー、オゾン濃縮セルと冷媒のドライアイス/エタノール、セル内を排気するための真空ポンプから構成されている。オゾン濃縮セル内はシリカゲルで満たされており、これを-70℃に冷却することで、オゾンガスのみを選択的に吸着する。このシリカゲルに吸着されたオゾンは、セル全体を10 Torrの圧力に減圧することで脱離が活発となり、90mol%以上の高濃度オゾンとして取り出すことが可能である。

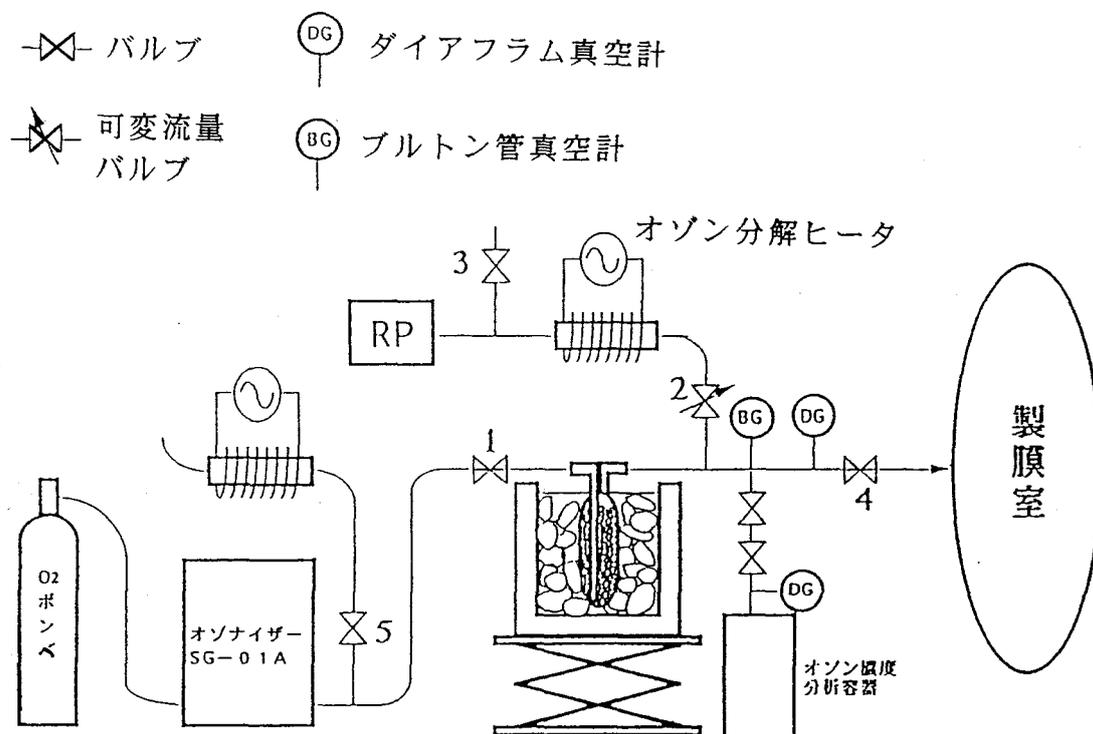


図2-5. 高濃度オゾン発生装置

高濃度オゾンの成膜室への導入にあたっては、オゾンの酸化力を効率よく利用するために、配管等には全て電解研磨されたステンレス管を用い、オゾンの失活を極力防ぐようにした。このオゾンをなるべく基板近くに吹き付けるために、水冷されたノズルを作製した。このノズルから放出されるオゾンガスの基板全体への広がり、基板ホルダーへの付着物が黒く酸化されていることから、十分に確保されていることが分かる。なお、オゾンの酸化力に関しては第5章にて詳しく述べる。

2-2-5. 成膜速度

吸着粒子が基板表面に付着し、島が形成され結晶が析出する過程（核生成）は、液滴モデルにより説明される。表面に液滴が形成されることによる自由エネルギーの変化 ΔG は、凝縮核が表面積 S 、体積 V の球形であると仮定すると、

$$\Delta G = S\sigma - V(kT/V_m) \ln(P_r/P_\infty)$$

σ : 表面張力

(P_r/P_∞) : 過飽和度（過飽和蒸気圧／平衡蒸気圧）

と表される。この式は凝縮核の半径が、ある一定の半径（臨界核半径）以上でなければエネルギー的に不安定な状態となり、連続膜が形成されないことを示している。したがって、薄膜の形成にとって過飽和度が重要な要素であることが分かる。この過飽和度は、基板への入射フラックス数と再蒸発量との比と読み変えることもでき、蒸着速度に大きく依存する。非常に低い蒸発速度では、凝縮核形成の確率は無視できるくらいに小さくなり、連続した膜の生成が困難となる。したがって、凝縮核の形成とその後の連続膜の形成に関する最適条件は、ある程度高い速度の場合に存在すると考えられる。本研究の目的の一つは、様々な速度の異なる成膜方法によりBi系酸化物超伝導薄膜を作製比較し、この効果を明らかにすることでもある。

2-3. 薄膜の作製方法

現在、各方面で行われている酸化物超伝導薄膜作製法は、主に半導体技術の発展と共に確立されてきた技術の応用である。それらを分類すると本質的に二つのグループに分けることが出来る。すなわち、化学的方法と、物理的方法である。これらのうち、実際に全ての物質に適用でき、かつ広範囲にわたって応用可能なのは物理的方法である。ここでは実際に酸化物超伝導体の薄膜作製に用いられている方法について述べる。

2-3-1. 真空蒸着法

真空蒸着は薄膜の作製法として、特に半導体膜作製等に最も広く用いられてきた。この方法は比較的簡単であるが、適当な条件下で非常に純粋な、ある程

度予想される構造の膜を作ることが出来る。

真空蒸着による膜形成プロセスは次のような物理的段階から成り立っている。

- (1) 蒸着材料の蒸発または昇華によるガス状態への移行。
- (2) 蒸発源から基板への原子（分子）の移動。
- (3) 基板上へのこれらの粒子の付着。
- (4) 基板表面でのこれらの粒子のマイグレーションや核生成。

固相または液相のあらゆる材料から、加熱により原子や分子が解き放たれ、密閉系において、飽和蒸気圧と呼ばれる平衡蒸気圧が特定の温度で決定できる。図2-6には本研究で用いたBi元素の蒸気圧曲線を示す[20]。Bi系酸化物超伝導体を構成する元素のうち、Biは他の元素に比べ、この蒸気圧が高く、そのため他の元素と同等の供給量では薄膜の分子量論比を満足できない。そこで第5章で述べるイオンビームスパッタにおいては、補助的手段としてBiを自由蒸発セル(Effusion cell)を用いて蒸着している。

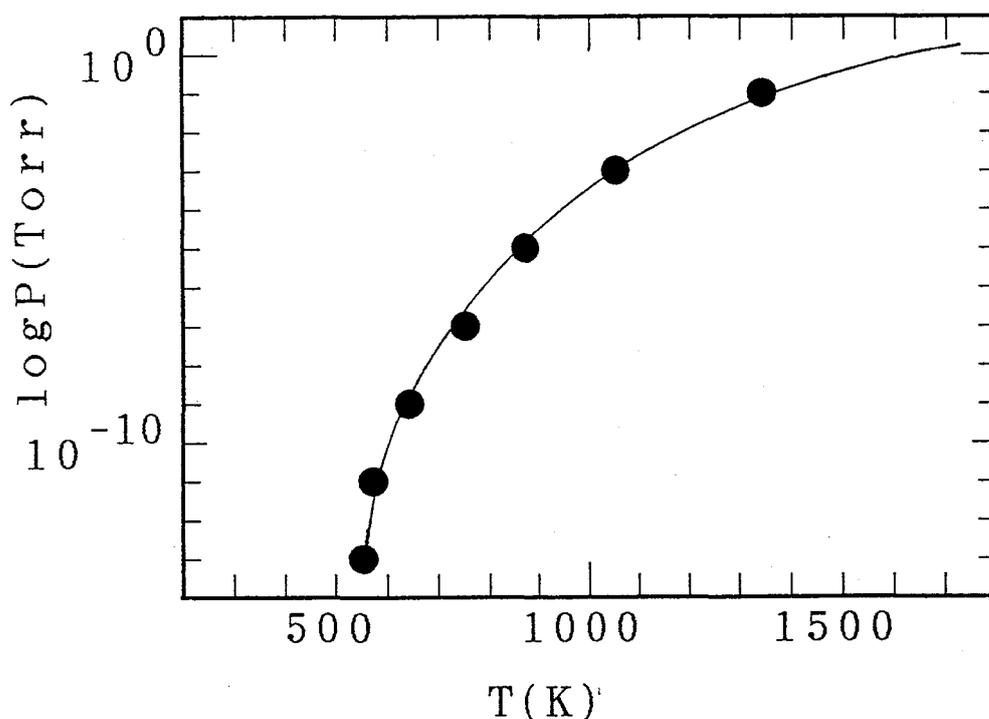


図2-6 Bi元素の平衡蒸気圧曲線（文献[20]より）

表面に対して垂直方向の速度成分に相当する運動エネルギーが、分子間力に打ち勝つために必要なエネルギーより大きくなければ、分子はその物質の表面を離れることはできない。運動エネルギーは分子の温度により決定され、温度の上昇と共にこのエネルギー条件を満たす粒子の数は増加する。したがって、セルの温度により蒸発粒子数 (flux rate) の精密な制御が可能である。

この真空蒸着の最も洗練された姿が分子線エピタキシー (MBE) 法である。蒸発元素の量を極めて精密にコントロールし、超高真空中の分子線を用いることで、原子層オーダーでの制御が可能である。

気化粒子は、他の粒子と衝突するまでの間、その温度 (T) によって決められたエネルギー ($1/KT$) で空間を直線的に飛行する。この時雰囲気ガス粒子により散乱される粒子の割合は、

$$N=1-\exp(-d/\lambda)$$

d : 基板までの距離

λ : 平均自由行程

で与えられる。本研究では酸化物薄膜を作製するために、酸化ガス雰囲気中で成膜しており、イオンビームスパッタにおける通常の成膜条件 ($\sim 10^{-5}$ Torr) における λ の値は \sim 数 m のオーダーである。すなわち、今回使用した IBS 成膜装置での基板と Bi 用自由蒸発セルの距離 (40 cm) において、蒸気はほぼ分子線とみなせる領域にあると考えられる。

2-3-2. スパッタリング法

(1). スパッタリング現象

固体表面 (ターゲット) に加速されたイオン粒子を照射すると、イオン粒子は固体表面近傍の原子との間の弾性、または非弾性衝突によってそのエネルギーを失う。このとき固体表面の原子が、周囲の原子との間の結合エネルギー以上のエネルギーレベルに励起された場合、固体表面から飛び出して来る。これをスパッタリングと呼ぶ。このうち、非弾性衝突ではイオン粒子の持つエネルギーは、固体表面での原子の内核電子の励起に主に使われる。

一方、弾性的な相互作用は入射イオンのエネルギーの低い順に、次の三つの

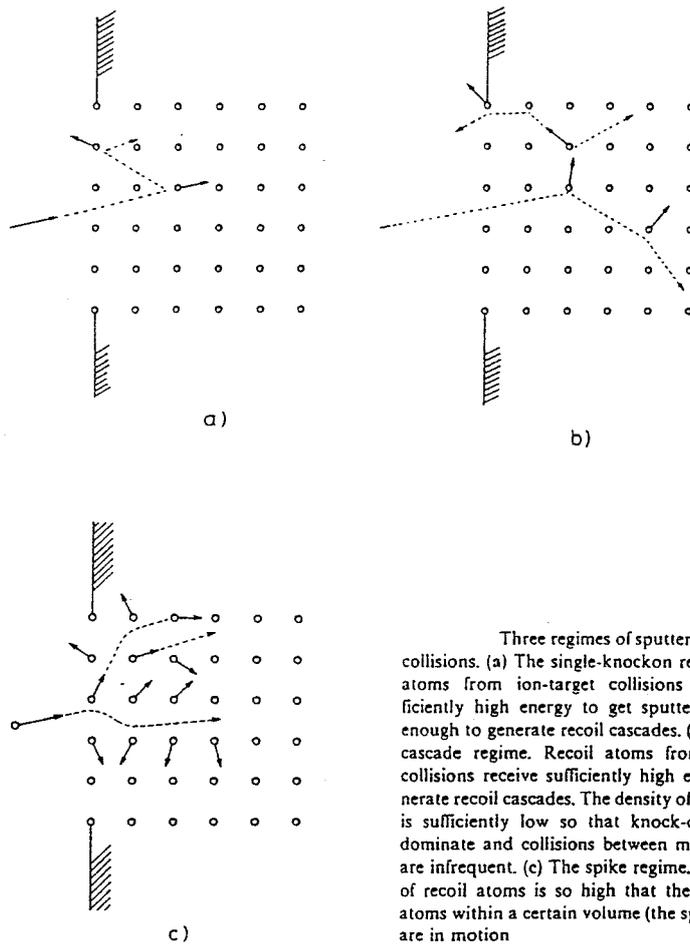
衝突機構に分類される。

- (1) 単純衝突 (数十 eV~KeV)
- (2) カスケード (keV~MeV)
- (3) スパイク (重イオン、分子イオン)

一番目の単純衝突では、入射イオンのエネルギーが低く、一つの原子を励起できる程度のエネルギーを持つのみである。したがって、スパッタ効率はイオンの散乱断面積にほぼ比例する。図2-7-(a)にこの様子を示す[21]。

二番目のカスケード(連鎖的)過程は、入射イオンがターゲット原子の結合エネルギーより、はるかに大きなエネルギーを有している場合である。この場合、入射イオンは数多くの原子を励起出来る。すなわち、入射イオンより運動量を受け取り格子位置よりはじき出された原子は、依然としてかなりの量のエネルギーを有している。したがって、この原子は周囲の格子を組む原子と次々に衝突を繰り返すことにより、大量の原子を励起することが出来る。これを衝突カスケードと呼ぶ。この衝突カスケードがターゲット内部から表面に達し、表面原子を周囲との結合エネルギー以上に励起出来たとき、その原子はスパッタ粒子として真空中に放出される。図2-7-(b)はこの過程の模式図[21]である。

カスケード状態の密度は低いため、その中の原子が互いに相互作用を持つことはない。一方、入射イオンが分子や重イオンの場合のようにその質量が大きい(エネルギーが高い)場合には、カスケード内の原子密度は高く、励起状態の領域(スパイク)が形成される。この状態は、励起された原子間の相互作用により温度と対応させることが出来、熱蒸発の効果を考慮にいれて解析しなければならない。しかしながら、重いイオンによるスパッタはあまり一般的ではない。



Three regimes of sputtering by elastic collisions. (a) The single-knockon regime. Recoil atoms from ion-target collisions receive sufficiently high energy to get sputtered, but not enough to generate recoil cascades. (b) The linear cascade regime. Recoil atoms from ion-target collisions receive sufficiently high energy to generate recoil cascades. The density of recoil atoms is sufficiently low so that knock-on collisions dominate and collisions between moving atoms are infrequent. (c) The spike regime. The density of recoil atoms is so high that the majority of atoms within a certain volume (the spike volume) are in motion

図2-7 イオンと固体の相互作用に対する三つの機構 [21]
 (a) 単純衝突 (b) カスケード (c) スパイク

入射イオン一つが放出できるターゲット原子の平均的な数をスパッタリング係数 (Sputtering Yield) と呼ぶ。通常、値は $10^{-1} \sim 10$ atoms/ion の程度である。スパッタリング係数についての理論では、多くの場合経験的なパラメータを含み、単純な仮定のもとに複雑な数式が与えられている。Kistemakerら [3] は、表面近傍で起こるイオンとターゲット原子との一回目の衝突のみがスパッタリング係数に関与すると仮定した。このモデルにおいて衝突の確率は、ターゲット中でのイオンの平均自由行程 λ に反比例する。したがって、スパッタリング係数もまた λ に反比例し、初めの衝突で原子に与えられる平均エネルギーに比例することになる。その結果、次のような数式を得た。

$$\Delta E = M_1 v^2 / (M_1 + M_2)^2$$

M_1 : 入射イオンの質量

M_2 : 蒸発原子の質量

ここで $M_1 < M_2$

Sigmund [22]はこの考えをさらに進め、垂直入射の場合のスパッタリング係数 Y を次式のように求めた。

$$Y = 0.042 \cdot \Delta E \cdot S_n(E) / U_s$$

U_s : 表面結合エネルギー

$S_n(E)$: 表面近傍における核阻止断面積

スパッタリング係数はまたイオンの入射角や、ターゲットの元素種（原子番号）、結合状態にも依存する。ターゲットが多結晶の場合、スパッタされる粒子の角度 α は次式で表される [2]。

$$\cos \alpha = I_s / I_o$$

I_s : 角度 α で放出される粒子の速度ベクトル

I_o : 面の法線方向に放出される粒子の速度ベクトル。

図2-8にスパッタリングにより発生した粒子の持つエネルギー分布の、入射イオンのエネルギーによる変化 [21]を示す。これから、スパッタリングにより発生する粒子の持つエネルギーは、入射イオンのエネルギーによらずほぼ $2 \sim 3 \text{ eV}$ 付近に集中していることが分かる。

(2). 陰極スパッタ法

陰極スパッタ法ではターゲットが陰極となり、 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ Torr}$ の圧力下において、数 kV の電圧で雰囲気ガスのグロー放電を起こさせる。図2-9にグロー放電における陰極-陽極間の電位降下の様子 [2]を示す。放電によって生成した気体の正イオンは、ターゲットに向かって加速され、陰極電位降下領域 (cf)で得たエネルギーにほぼ等しいエネルギーでターゲットに衝突し、スパッタを引き起こす。放出粒子は、周囲及び陽極上の基板の上に付着する。雰囲気ガスには通常、薄膜原料元素と反応しない不活性ガス (Ar , Xe)が利用される。また、気相雰囲気中に反応性成分を導入し、薄膜組成の一部として利用するものを反応性スパッタ法と呼ぶ。

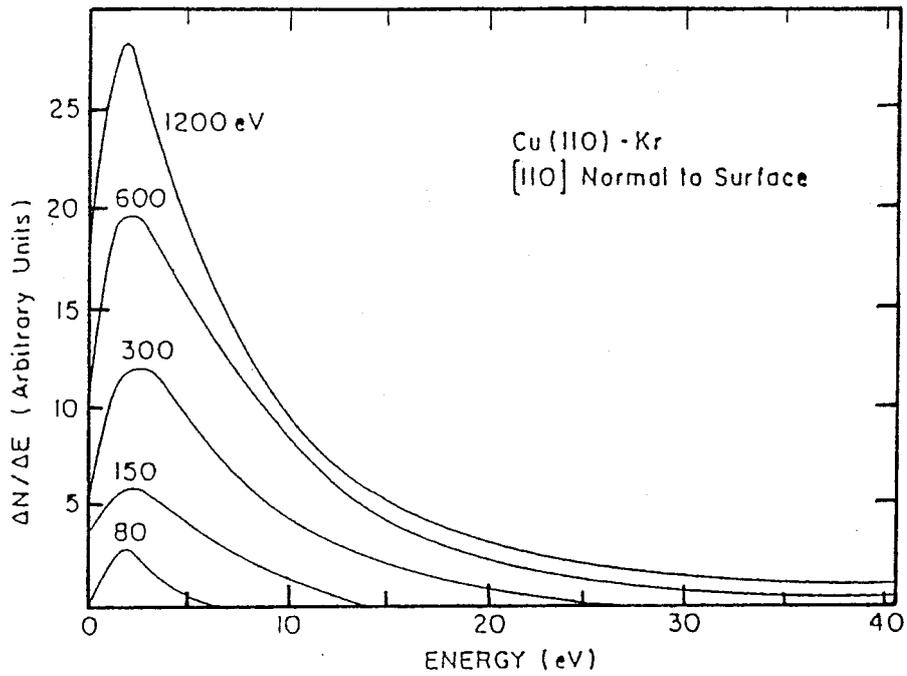


図2-8. スパッタリング粒子のエネルギー分布 (文献[21]より)

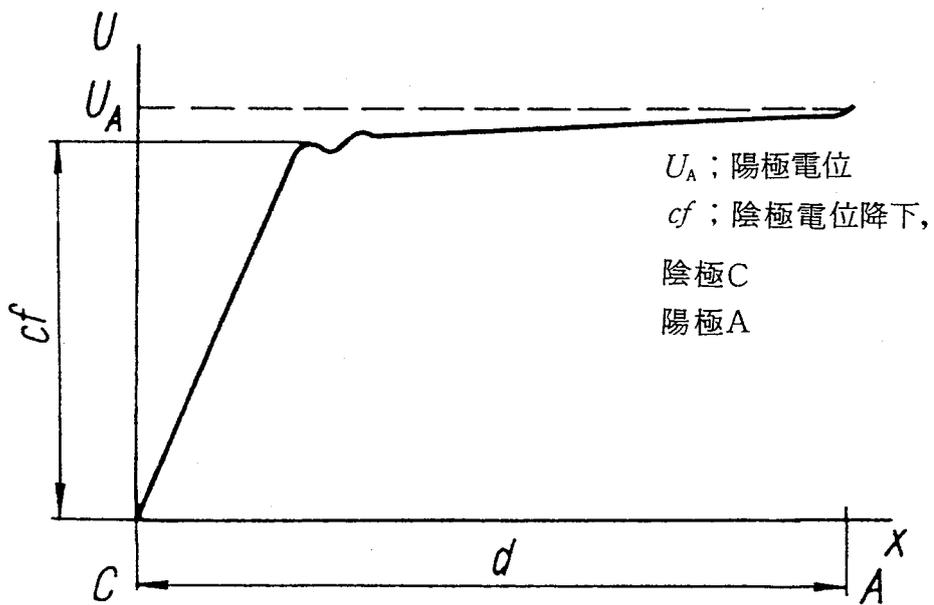


図2-9 グロー放電における陰極-陽極間の電位降下 (文献[2]より)

通常のスパッタ法では、陰極から飛び出した電子は直接陽極に到達するため、この間に雰囲気ガスをイオン化する確率（イオン化効率）は比較的低い。マグネトロンスパッタでは、放電プラズマ中に磁束を重畳させることにより、放出電子にサイクロトロン運動を起こさせる。その結果、電子はマグネットと電極との幾何学的配置によって決まる領域内に閉じ込められ、イオン化効率を向上させることが出来る。

陰極スパッタ法はこのように、その蒸発過程は複雑ながらも

- (1) 非常な高真空を必要としない。
- (2) 装置の製作が容易である。
- (3) 蒸着速度が速い。
- (4) 高融点材料の蒸気種を容易に発生できる。

等の利点により、酸化物超伝導薄膜の作成においても、広く用いられてきた。本研究では直流マグネトロンスパッタ法により、比較的速い速度で酸化物超伝導薄膜を作成した。

(3)．イオンビームスパッタ法

陰極スパッタ法では、成長中の薄膜は常に高エネルギープラズマにさらされている。そのため、膜質の劣化や逆スパッタの影響が少なからずあった。また、ターゲットはエネルギーの大きさや、入射角度が異なる種々のイオンで衝撃される。スパッタリング係数はこれらすべての因子に強く依存する。加えて、プラズマ発生のため通常 10^{-3} Torr以上のガス圧が必要である。この圧力での原子の平均自由行程が数cmのオーダーであることを考えると、蒸発原子の拡散過程が支配的となる。したがって、スパッタリングの条件、特に薄膜組成の精密な制御は比較的困難である。

イオンビームスパッタ法は、上記陰極スパッタにおいて、成膜室とイオン発生源を独立に設けたものと見ることが出来る。この方法の特徴をまとめると、

- (1) プラズマ中に薄膜がさらされることがない。
- (2) 差動排気により、 10^{-5} Torr以下の高真空中で成膜が可能となる。
- (3) 決まった加速電圧でイオンを加速することにより、イオンのエネルギーを正確に規定することができ、更にイオンの入射角も規定することがで

きる。

(4) 成膜室内にイオンガンを複数個設置することで、容易に多元同時、または逐次スパッタによる精密な組成制御が可能である。

このように、イオンビームスパッタ法は精密な組成制御が必要な、多原系薄膜の作成に適している。にもかかわらず、イオンビームスパッタによる酸化物超伝導薄膜作成の報告例は、数例しかない[23]。これらの報告では、ある程度の蒸着速度を得るために、高出力(数百mA)のKaufman型[24]と呼ばれる熱陰極型のイオン源を使用してスパッタリングを行っている。このために、酸化ガス雰囲気では使用しにくく、イオン電流をin-situにモニターできない等の問題があった。これに対して本研究では、冷陰極サドルフィールド型イオン源[25]を用い、非常に遅い蒸着レートにおいて、スパッタリングを行っているイオン電流をその場でモニターする事で、基板に供給する原子数を精密に制御することにより高品質な薄膜の作成を目標とした。

2-3-3. その他の成膜方法

酸化物超伝導薄膜の成膜方法には他にも、laser-ablation、CVD、等様々な方法が試みられている。laser-ablationはターゲットにレーザー光(よく用いられるものはArFパルスレーザー光)を照射し、瞬間的に物質構成元素を蒸発させる。ablationとはターゲットから蒸発粒子を”はぎ取る”と言う意味で用いる。この時蒸気種は原子、分子あるいはクラスターおよびそれらの励起種等様々な形を取ると考えられている。laser-ablationはその手軽さゆえに酸化物超伝導薄膜の成膜法として、近年特に注目を浴びるようになってきた。ただし新しい技術である為、その蒸発過程や蒸気種のエネルギー等については未だ画一的な議論がなされるまでには至っていない。しかしながら、今後こうした点についての理解が進むにつれ、スパッタやMBEにとって変わる技術となる可能性も秘めている。

化学気相成長法(CVD)は、作製しようとする薄膜の構成元素を含む化合物や単体のガスを基板上に供給し、気相中または気板表面での化学反応により薄膜を堆積させる方法である。CVDは極めて速い蒸着速度で、しかも大面積の薄膜を得るのに適している。したがって、物性研究のみならず、工業的用途に

も適した方法であるといえる。

これらの成膜方法には、いずれも一長一短があるが、その違いは蒸発粒子の持つエネルギーの違いと成膜速度の違いに集約される。図2-10にいろいろな成膜法における、蒸気種のエネルギー分布の違いを示す。

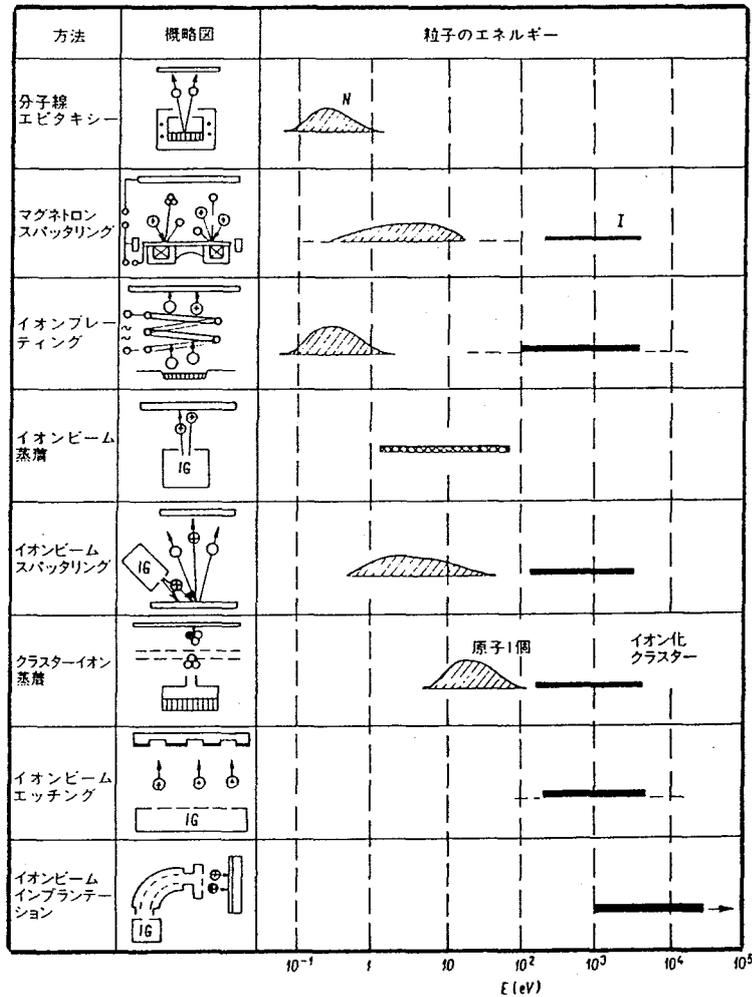


図2-10 各種成膜法における蒸気種のエネルギー分布：文献[2]より

2-4. まとめ

本研究では二つの異なる成膜法で、Bi系超伝導薄膜の作成を行っている。本章ではこれらの成膜法について、その原理を解説した。また、エピタキシャル薄膜を得るために考慮しなければならない、種々のパラメータについて述べ

た。これらのパラメータはそれぞれが独立なものではなく、互いに密接な関連を持っている。したがって、これらの効果について考察するためには、薄膜作製時の各パラメータに対する、極めて精密なコントロールが要求される。

参考文献

- [1] 吉田 貞史, "薄膜" (応用物理工学選書3, 倍風館, 1991)
- [2] 井上 泰宣, 鎌田 喜一郎, 濱崎 勝義, "薄膜物性入門" (内田老鶴圃, 1994)
- [3] C. Gerber, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, J. Mannhart and D. G. Schlom : Nature **350**, 280 (1991)
- [4] M. Hawley, I. D. Raistrick, J. G. Beery and R. J. Houlton : Science **251**, 1587 (1991)
- [5] X. Y. Zheng, D. H. Loundeg and S. Zhu : Phys. Rev. **B45**, 7584 (1992)
- [6] D. H. Lowndes, X. Y. Zheng and S. Zhu : Appl. Phys. Lett. **61**, 852 (1992)
- [7] J. Fujita, T. Yoshitake, T. Satoh, T. Ichihashi and H. Igarashi : IEEE Trans. on Mag. **27**, 1205 (1991)
- [8] L. M. Rubin, T. P. Orlanado, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope and R. Beyers : Appl. Phys. Lett **61**, 1977 (1992).
- [9] パリティ編集委員会編, "高温超伝導" (丸善 1988)
- [10] T. Siegrist, D. A. Mison, E. Coleman and T. H. Tiefel : Appl. Phys. Lett **60**, 2489 (1992)
- [11] S. Watanabe, M. Kawai and H. Hanada : Jpn. J. Appl Phys **29**, 1111 (1990)
- [12] M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai and H. Tabata : Appl. Phys. Lett. **54**, 1802 (1989)

- [13] D. D. Barkley, B. R. Jhonson, N. Anand, J. Maps, J. Morton, M. Tuominen, K. Mauersberger, A. M. Goldman, K. M. Beauchamp, Y. J. Zhang, M. L. Mecartney and L. E. Conroy : Appl Phys Lett. **53**, 1973 (1988)
- [14] D. J. Kubinski, D. W. Hofman, R. E. Soltis and E. M. Logothetis : J. Appl. Phys. **71**, 1860 (1992)
- [15] D. G. Schlom, A. F. Marchall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, J. S. Harris Jr. and J. C. Bravman : J. Crystal Growth **102**, 361 (1990)
- [16] S. Migita, K. Sakai, H. Ota, Z. Mori, H. Otera, R. Aoki and T. Suenaga : Advances in superconductivity **VI**, 897-900 (1994)
- [17] M. Horvath, L. Bilitzky and J. Huttner : "Ozone" (Elsevier, Amsterdam, 1985)
- [18] Bibliography of ozone technology : vol. 2 "Physical and Pharmacological Properties" by C. E. Thorp, Amour Reseach Foundation of Illinois Institute of Technology, Technology Center, Chicago 16, Illinois U. S. A (1955)
- [19] in Ref [17]
- [20] R. E. Honig : RCA Review, 567 (1962).
- [21] R. Behrisch : "Sputtering by Particle Bomberdment", Springer, Berlin, 1981.
- [22] P. Sigmnd : Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
- [23] J. Fujita, T. Yoshitake, H. Igarashi and T. Satoh : Appl. Phys. Lett. **56**, 295 (1990).
- [24] H. R. Kaufman : J. Vac. Sci. Technol. **15**, 272 (1978).
- [25] J. Franks : J. Vac. Sci. Technol. **16**, 181 (1979).

第 3 章 直流マグネトロンスパッタ法による Bi 系酸化物超伝導薄膜の作製

3-1. 直流マグネトロンスパッタ装置の構成

3-1-1. 単一ターゲットによる成膜

単一ターゲットによるマグネトロンスパッタ法は、酸化物超伝導薄膜の作製法の中でもとりわけシンプルなものである。単一ターゲットを用いることのメリットは

- (1) 装置の構成が簡単である。
- (2) 成膜時に調整すべきパラメータが少なく、操作が単純化される。
- (3) 薄膜組成は、他の成膜条件が同じであれば、ターゲット組成により一義的に決まる。したがって特性の揃った膜が得られやすく、量産向きである。
- (4) 多元スパッタに比べ、生成膜の組成の面内不均一が発生しにくい。

等である。

このように、ターゲットの組成が生成膜の性質をある程度決めてしまう。しかしながら、ターゲット組成がそのまま薄膜の組成と一致するものではない。この理由は、

- (1) スパッタリング係数は、ターゲットの各構成元素の原子量に依存する。このため、薄膜を構成する元素のスパッタリング収量に違いが生じる（選択スパッタリング） [1]。
- (2) 薄膜構成元素の基板への付着率は、元素によって異なる。例えば蒸気圧の高い Bi は、Bi 系超伝導相が得られる温度領域において、付着率は極めて小さい。反対に、融点の高い Cu の付着率はほぼ 1 である。

この二つの効果を分離することはできない。したがって、最適なターゲット組

成は、実験を通じて経験的に求める必要がある。本研究では3種類の組成の異なるターゲットを用いて成膜を行った。

3-1-2. ターゲットの作製方法

我々の行った実験では、ターゲットにPbを含んだものを用いることで、BSCCOの生成を容易にしている（このことについては後述）。ターゲットには原料粉末として Bi_2O_3 、 Pb_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO を用いる。これらの粉末をを所定の組成になるよう調合する。その後メノウ乳鉢で混合し、原料粉末に含まれる炭素(C)元素を減らすために硝酸(HNO_3)処理を行う。次にこうして得られた粉末（硝酸塩）を空气中で750℃で30分仮焼きを行う。それを粉砕し金型を用いて直径18mmのペレットに加圧成形する。この時ターゲットの密度が全て等しくなるように、ペレットの重さ、かける圧力は常に一定となるようにした。ターゲットの組成は $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$
=2:1:2:2.2:3（これをターゲット①とする）あるいは=2.4:1.5:2:2.2:3（ターゲット②）、=2.4:0:2:2.2:3（ターゲット③）とし、760℃で焼結した。原料粉末に低融点のPbを多く含むため、バルクの最適温度より低い温度で仮焼き・焼結を行う。このため、作製したターゲットの結晶性は悪く、抵抗率は高く（約 $5\Omega\cdot\text{cm}$ at room temp）、もろい。作製したペレットは、銅板（直径100mm）上に円形状（直径70mm）に並べる。スパッタ領域（エロージョン領域）は60mmである。

ターゲットの結晶性もスパッタリング収量に影響を与える。しかしながら、XRDの結果、ターゲットは全てアモルファス的な構造であることが分かった。したがって、ターゲットの結晶性による収量のばらつきは少ないものと思われ、スパッタリング収量による組成ずれ等の効果はないものと思われる。

3-1-3. 直流マグネトロンスパッタ装置の構成

図3-1に我々の使用した装置を示す。直流電源には交流100Vをスライダックを通し整流したものを用いている。+側は接地しており、このアース電圧、電流をそれぞれスパッタ電圧、電流としてモニターしている。ターゲットは一侧の電極(Cu)上に置く。その下側にリング状の平板永久磁石があり、この永久

磁石によりターゲットの表面に直交磁界を発生させている。電界と磁界が直交しているターゲット中央部に円環状に放電が集中し、この部分がもっとも顕著にスパッタされる。

基板はターゲットの上2.5 cmに設置したホルダーに固定し、その上側からヒーター（Ta線）により加熱する構成となっている。基板温度は基板表面に密着した熱電対により測定し、ヒーターに流す電流により基板温度をコントロールしている。基板平面と電子線とは直交しない(off axis)位置関係となっており、マグネトロンスパッタでしばしば問題となる、プラズマによる薄膜表面へのダメージ（逆スパッタ）を防いでいる。

酸化ガスとしては O_2 を用いた。この O_2 ガスはまた、スパッタガスとしての役割も果たす（反応性スパッタ）ため、薄膜への不純物の混入を避けることが出来る。 O_2 ガスはなるべくターゲットの近くに導入されるように設計されている。

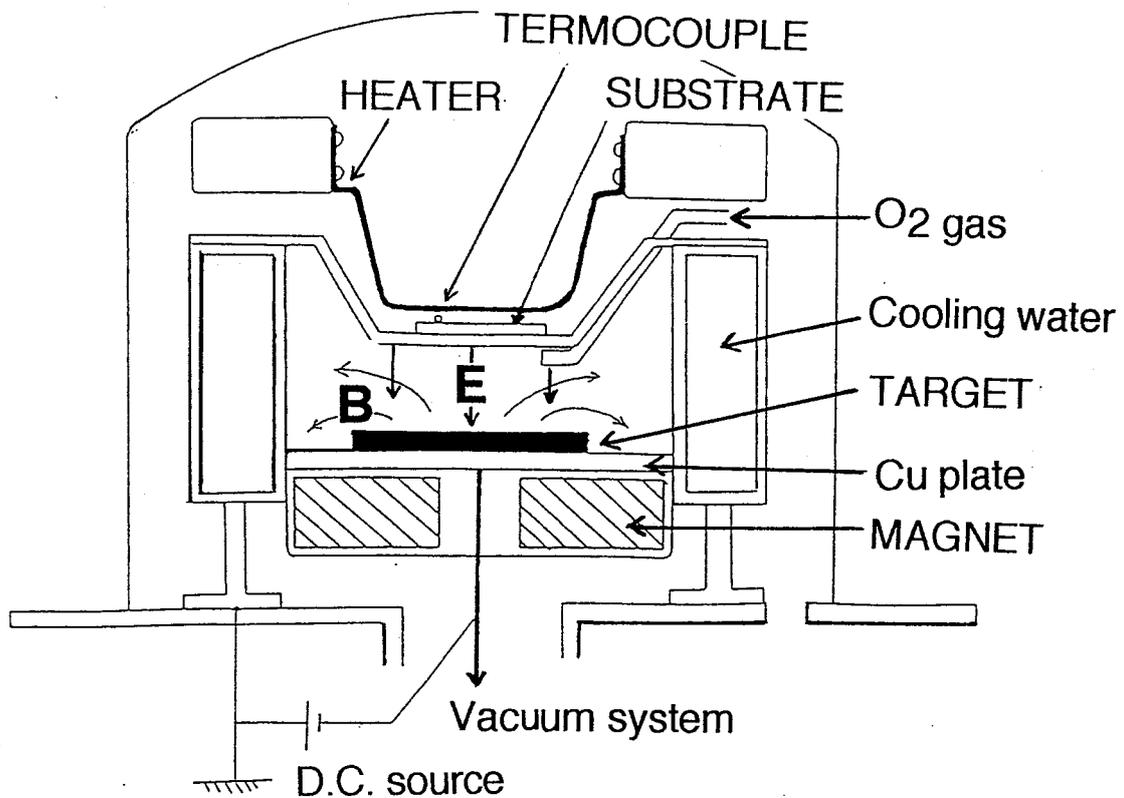


図3-1 直流マグネトロンスパッタ装置

3-2. 生成膜の評価と分析

3-2-1. 薄膜の作製条件

マグネトロンスパッタにおける成膜条件を表3-1にまとめて示す。

表3-1 マグネトロンスパッタによる成膜条件

基板	MgO single crystal (100)
基板温度	640~720℃
雰囲気ガス	O ₂ : 0.33 Torr
スパッタ電力	75W (150V x 500mA)
成膜速度	0.14 nm/sec
膜厚	330 nm (40 min depo)
ターゲット組成	Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 2:1:2:2.2:3 (①) = 2.4:1.5:2:2.2:3 (②) = 2.4:0:2:2.2:3 (③)

3-2-2. 生成膜の結晶構造

生成膜の結晶構造の解析は、X線回折(XRD)装置(2θ-θ scan)を用いて行った。X線源としてはCu(kα)線λ=0.154nmを用いた。図3-2(a)、(b)にターゲット①、②を用い基板温度を変えて作製した薄膜のX線回折パターンを示す。ピークはいずれもBi系超伝導相の面指数(00L)であり、c軸方向にエピタキシャル成長した膜であることを示している。また、不純物として、若干のCuOのピーク(2θ=38°)も見られる。

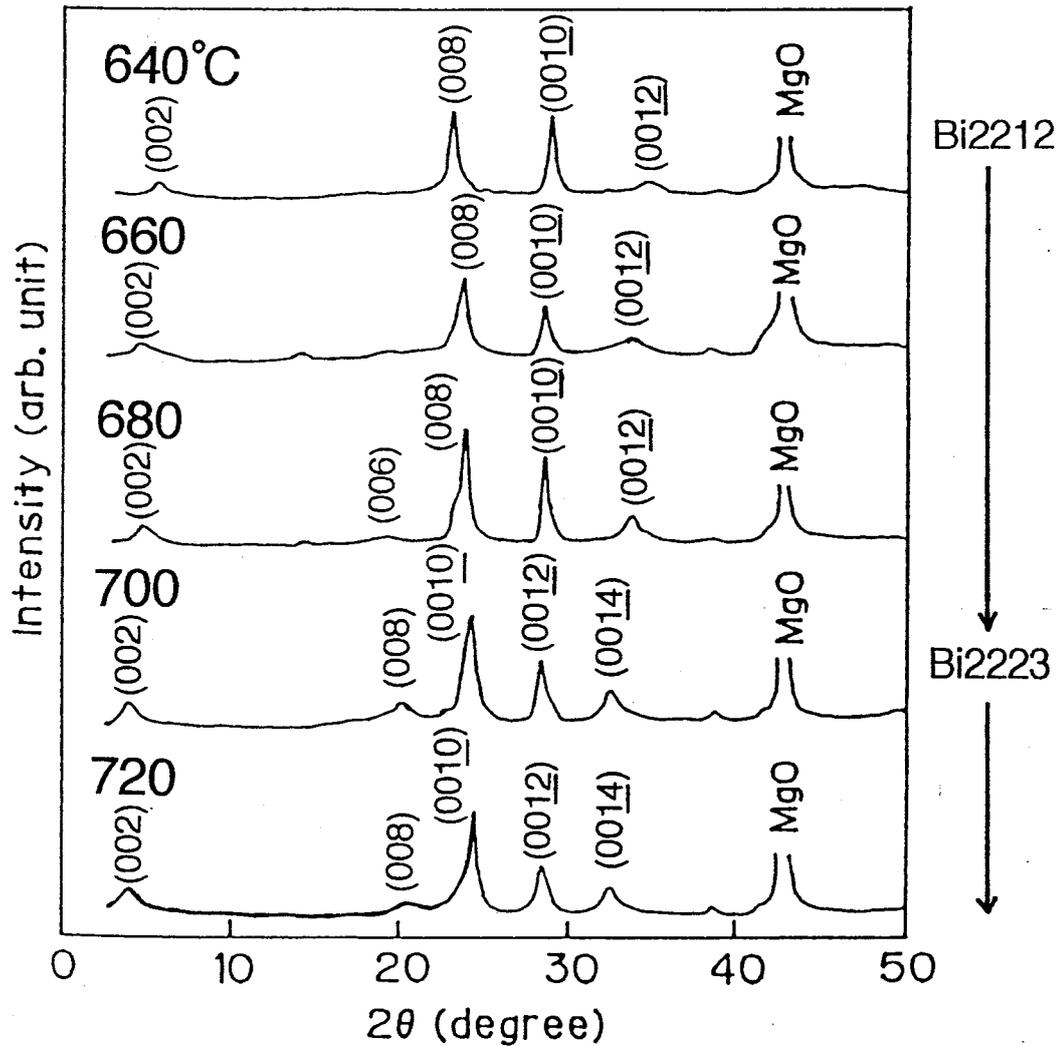


図 3-2 (a) ターゲット組成①による生成膜のXRDパターン

ターゲット①を用いて成膜した薄膜のXRDパターン（図3-2(a)）では、基板温度640～680℃でBi2212相、それ以上の温度でBi2223相が生成している。このように、基板温度を高くすることによって、薄膜の結晶構造はBi2212相からc軸長の長いBi2223へと変化している。図3-2には広い温度範囲にわたる変化を示すために、基板温度を20℃刻みで示したが、実際には細かい変化を見るために、基板温度を5℃ずつ変えて成膜している。

このXRDピークの位置(2θ)からBragg反射条件の式によりc軸長(格子定数)を計算し、基板温度に対してプロットしたものを図3-3に示す。この図から、基板温度により、各Bi系超伝導相の生成領域が厳密に規定されることが

分かる。

ターゲット②での成膜したときのXRDパターン（図3-2(b)）においても、同様の結果が得られた。しかしながら、640℃でBi2201相、660℃～700℃でBi2212相、720℃ではBi2223相が生成しており、各Bi系超伝導相の生成領域は30℃ほど高温側に移動していることが分かった。図3-3における基板温度に対するc軸長の変化では、ターゲット④の曲線をそのまま高温側へ移動した形となっていることが分かる。

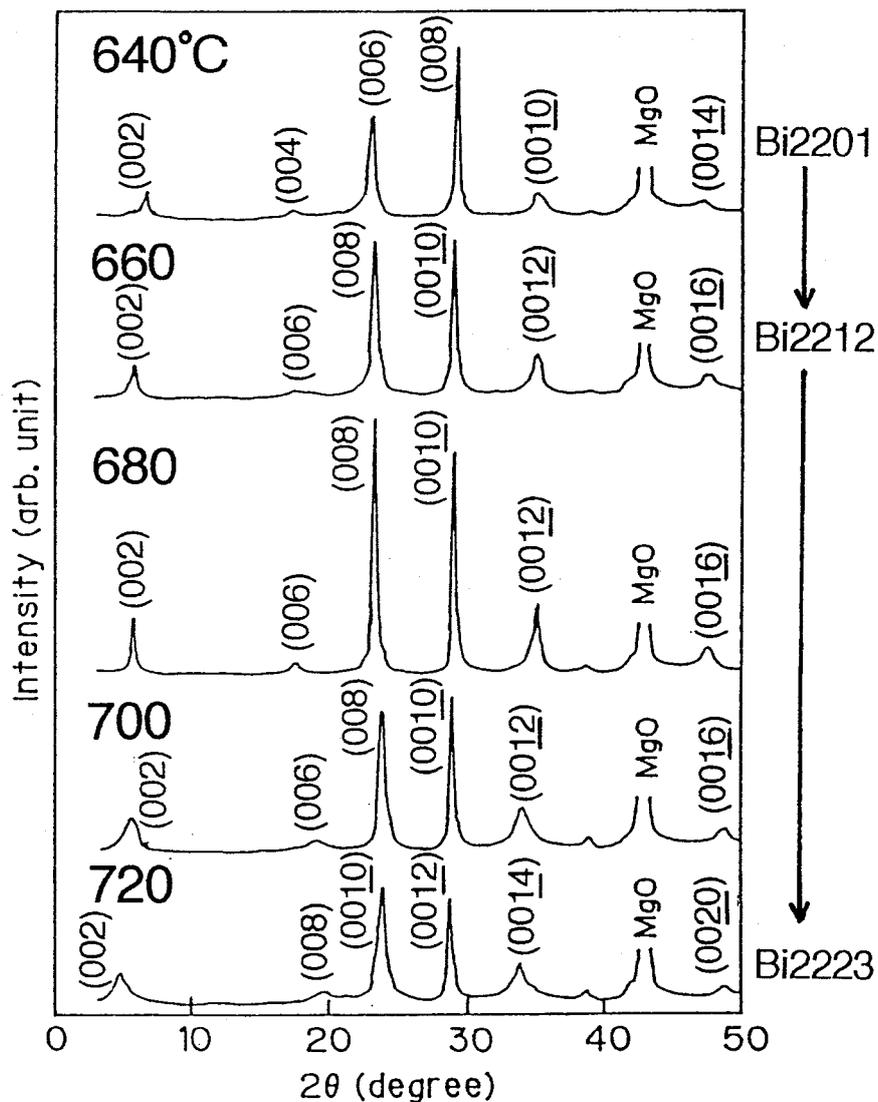


図 3-2 (b) ターゲット組成②による生成膜のXRDパターン

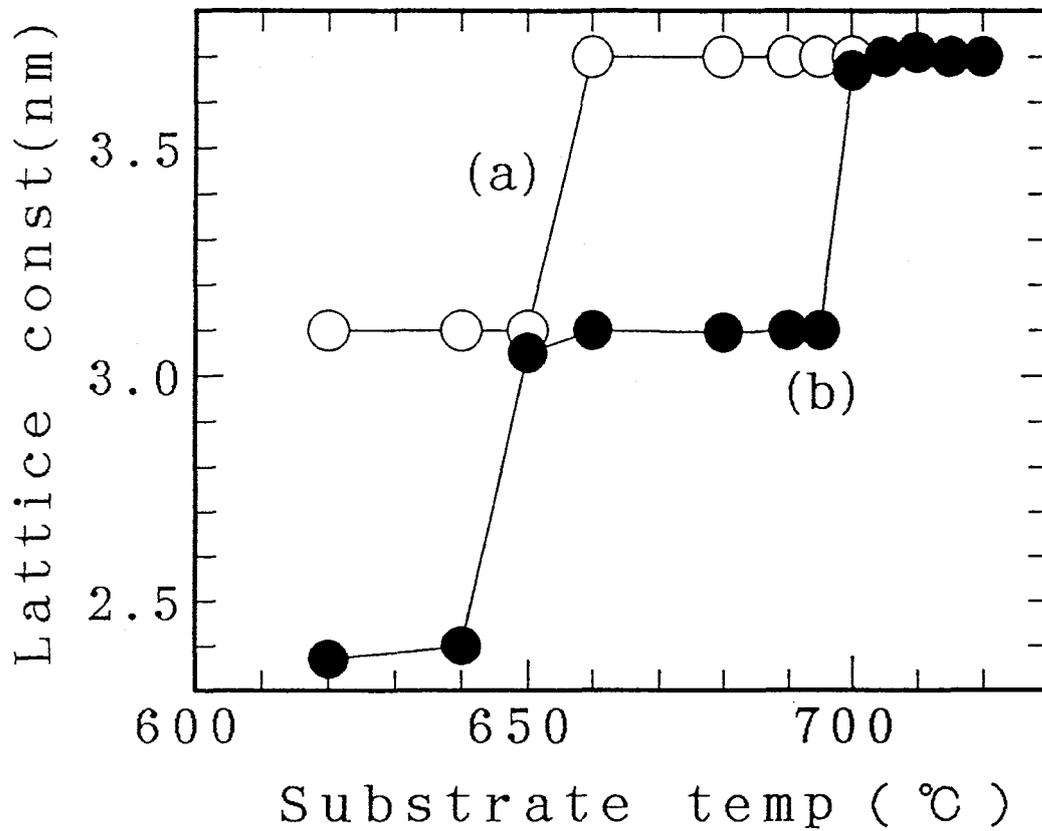


図 3-3 基板温度に対する c 軸長の変化
 (a) ターゲット①、(b) ターゲット②による成膜

3-2-3. ターゲット組成 (Bi) の生成膜に及ぼす影響

EPMA (Electron Probe Micro Analysis) による組成分析の結果、薄膜の組成は Bi、Pb 元素をのぞいて、ほぼターゲット組成に等しいものとなっていることが分かった。この、Bi 元素の薄膜中に含まれる量 (組成比) は、成膜時の基板温度を高くするにつれて、Bi 過剰な組成から Bi 不足な組成へと連続的に変化していく。Bi に対する他の元素の比率 R_{Bi} は Bi2201 で (Bi : Sr+Ca+Cu=2:3)、Bi2212 で (Bi : Sr+Ca+Cu=2:5)、

Bi₂223で(Bi : Sr+Ca+Cu=2:7)となっている。このことから、基板温度を高くするにつれ、薄膜組成は、Bi₂201に近い組成から、Bi₂212、Bi₂223に近い組成に変化し、そのために図3-3のような基板温度依存性が得られたものと推測される。

Bi元素は他の構成元素に比べて蒸気圧が非常に高い。したがって、Bi₂223相が得られるような高い温度領域では、Bi元素の再蒸発により、基板上への付着率は低くなっているものと考えられる。ターゲット②を用いた場合のBi₂223相の生成領域が、ターゲット①の場合と比較して高温側にシフトしているのは、ターゲットに、より多くのBiを含むためにBi₂223組成となる温度領域が高くなったためであると思われる。

これらの結果から、薄膜の組成をBi系超伝導相のストイキオメトリに合わせることが、Bi系超伝導相の生成に重要であることが分かる。また、この実験では他で報告されているような、Bi₂201、Bi₂212、Bi₂223混晶系[2]は見られなかった。

3-2-4. ターゲット組成(Pb)の膜生成に及ぼす効果に関する考察

Bi系酸化物においてはBiの一部をPbで置換する事により、超伝導特性を向上する事が可能である[3]。そこで本研究においても、薄膜にPbをドーブする目的でターゲットにPbを含んだものを使用している。しかしながら、Pb元素については、ターゲット中に多量に含まれるにも関わらず、基板温度620℃以上で成膜した薄膜中には全く含まれていないことが、EPMA分析の結果分かった。

図3-4にPbを含まないターゲットBi : Sr : Ca : Cu=2.4:2:2.2:3 (ターゲット③)により成膜した薄膜のXRDパターンを示す。これと、Pb有りのターゲットによる成膜の場合(図3-2(b))とを比較する。Pb有りの場合、基板温度が700℃以上でBi₂223相が生成している。一方、Pb無しのターゲットによる成膜では720℃以上の高い温度でもBi₂212相のみで、Bi₂223相は生成していない。このことはターゲットに含まれるPbが、Bi₂223相の生成に何らかの形で関与していることを示している。

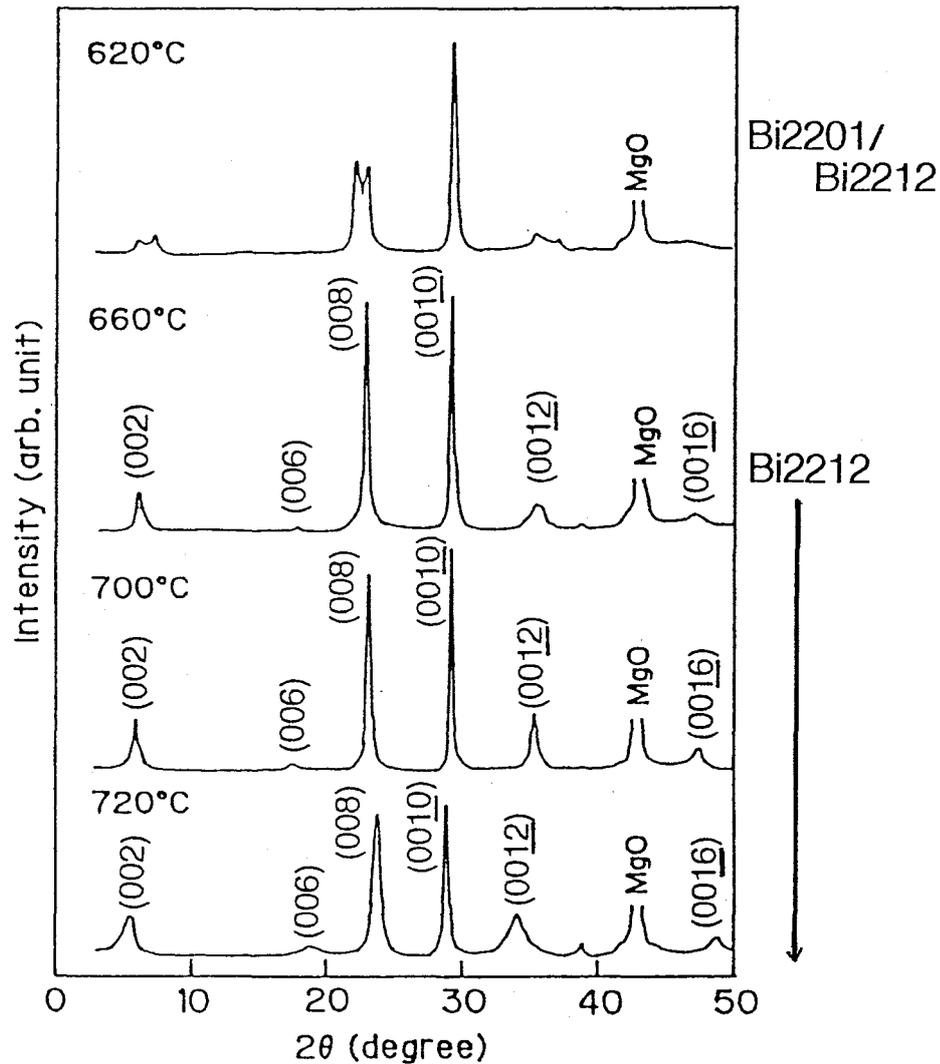


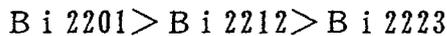
図3-4. Pbを含まないターゲット (③) により成膜した薄膜のXRDパターン

PbのBSCCO超伝導相の形成に及ぼす効果については、これまでも様々な報告がなされてきている。Hatanoら [4] は結晶構造がBi2212からBi2223相へ移る時に、PbがBi2223相の生成に際してその結晶成長を促す効果があることを指摘している。またこれと同じく、Shiら [5] はPbがCaとCuの拡散を助長し、核生成に際して重要な役割を果たすと報告している。一方、Pierreら [6] 及びChenら [7] のグループは電子顕微鏡観察の結果、Pbは結晶中のBiと置換 [8] することでBi2223相の生成を容易にすることを指摘しており、Rameshら [9] 及びPierreら [10] は、PbがBiと置換することで、相がより化学的に安定な状態に落ち着くことを示している。

熱力学的に、結晶成長過程におけるPbの効果をとらえようとした研究が

Kimら [11]、Smithら [12] によりなされている。彼らは熱力学的観点から、バルクのBSCCO系においてPbの蒸発により生じるエントロピーの変化がBi₂₂₂₃相の生成に必要な不可欠であることを指摘している。

Bi₂₂₁₂やBi₂₂₂₃相はBi₂₂₀₁相と違って、極めて限られた条件の下でしか生成しない。BSCCOの化学的安定性は



であることがIdemotoら [13] により報告されている。したがって、準安定相であるBi₂₂₁₂相やBi₂₂₂₃相が生成するためには、大きなエネルギーの壁 (Activation Energy) を乗り越え、最終的によりエネルギー的に高い状態へと移る必要がある。この時にPbの蒸発が関与しているという可能性は否定できない。

我々の行った実験において、ターゲットに含まれるPb元素がBSCCOの生成に、何らかの形で関与しているということは明らかである。しかしながら、実際にPbがどのような働きをしているのかについての詳細な議論は、薄膜成長中の組成分析、或いは表面モフォロジーや結晶構造の解析といった直接的手段がないために、今の所出来ないのが現状である。

この節ではPbのBSCCOに及ぼす影響について考察した。しかしながら、PbのBi系超伝導体に及ぼす影響については、まだ完全に理解されたわけではない。ここで述べたことの他にもPbの添加によるBi₂₂₂₃相の化学的安定性、結晶中のBi (3⁺) イオンがPb (2⁺) に置換することによる結合状態の変化、なども考慮にいたれたより統括的な研究が必要である。

3-2-5. 電気抵抗-温度特性

図3-5にBi₂₂₂₃相が得られた膜について、電気抵抗-温度特性 ($\rho-T$ 特性) を示す。測定は4端子法により行い、電極は銀ペーストで接触を取った。 $\rho-T$ 特性は、サンプルの超伝導性を評価する最も基本的な手段である。

ターゲット①により690℃で成膜した膜をサンプル(a)、ターゲット②により720℃で成膜した膜をサンプル(b)とする。(a)、(b)の超伝導転移開始温度 (T_{con}) はいずれも100Kであり、それより高い温度領域では金属的な特性 (温度と共に直線的に増加する) を示している。一方ゼロ抵抗温度 (T_{czero}) は、

サンプル (a) が 60K、サンプル (b) が 85K である。室温における抵抗率の値はサンプル (a) が $0.15\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 、サンプル (b) が $0.1\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。抵抗率の値もサンプルの超伝導性、キャリア濃度等を反映したものとなる。このようにサンプル (a) の転移温度幅 (ΔT_c) がサンプル (a) に比べて狭く抵抗率も低いのは、成膜中の基板温度が高い為に、ドメインサイズの増大、ドメイン間の電気的結合の改善、あるいは酸素のノンストイキオメトリの変化に伴う、キャリアドーパ量の最適化等の効果を反映した為と推測される。

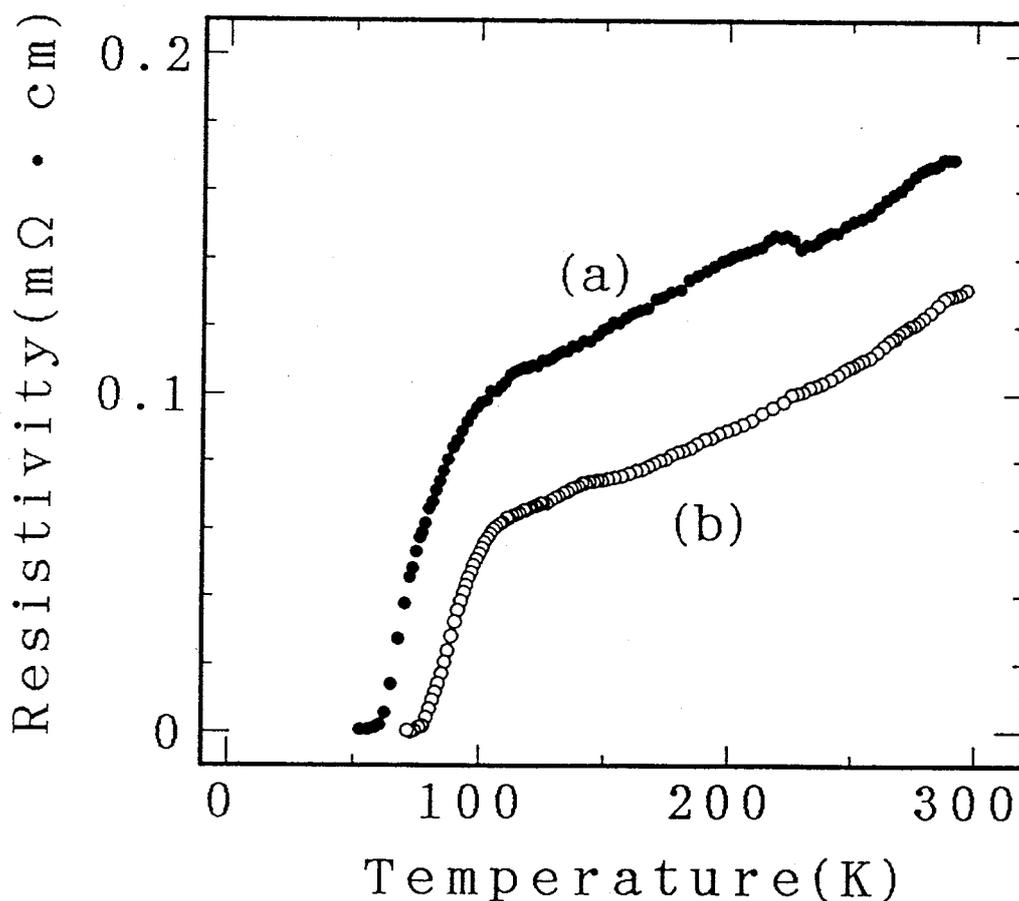


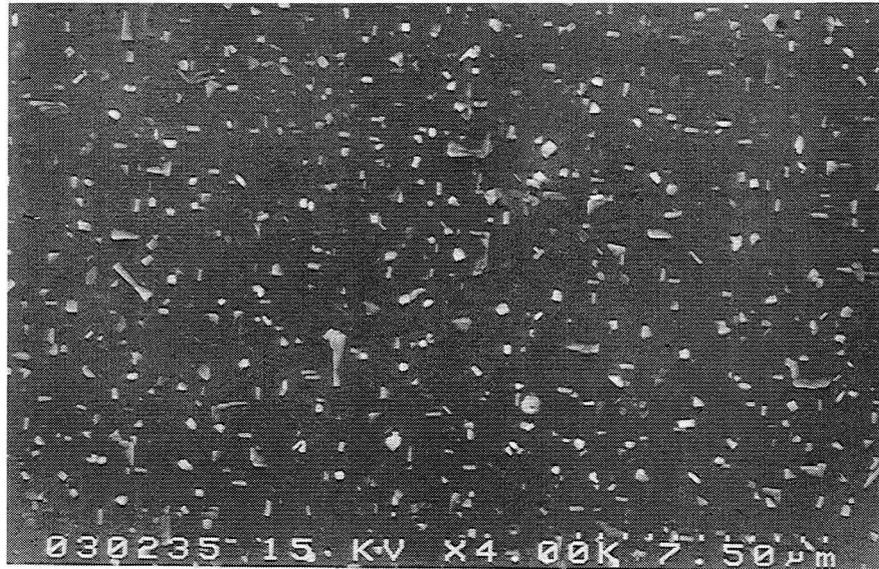
図3-5 生成膜の電気抵抗-温度特性
 (a) 基板温度690℃ (ターゲット組成①)
 (b) 基板温度720℃ (ターゲット組成②)

Bi 2223相のバルクや単結晶等では、容易に T_{czero} が100Kを越すものが得られている [14] [15]。しかしながら、As-depositionの薄膜でバルクと同レベルの T_c を実現した例は未だ無い。ここでもその理由として、結晶サイズの問題や、キャリア数の問題等が指摘されている。

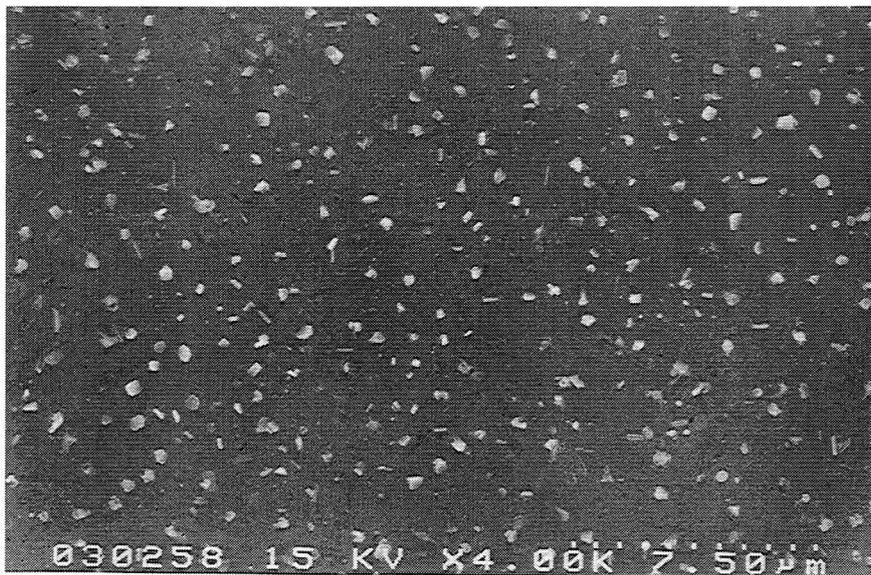
3-2-6. 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察

生成膜の表面をSEMで観察した結果を、図3-6に示す。倍率は4000倍である。サンプル (a)、サンプル (b) いずれの場合も、平坦な表面に大きさが $1\mu\text{m}$ 以下の粒状の析出物が多数存在している。これらの析出物はいずれも四角形に近い形状となっており、成長様式が二次元島成長であることをうかがわせる。これらの薄膜の組成はBi 2223のストイキオメトリとなっているにも関わらず、このような析出物が見られるのは、Bi形超伝導相の形成過程における部分溶融 (incongruent melting) [16] [17]を反映しているものと思われる。

低い温度で成膜したサンプル (a) では、この四角形の析出物がマトリクス中に半分埋め込まれたような形になっているのに対して、高い温度で成膜した薄膜ではこれらの粒子の径はやや小さくなっており、写真からは、ほぼ表面のみに分布していることが分かる。この結果は、(b)の薄膜では成膜中の基板温度が高いために、薄膜内部からの不純物の析出がより活発になったことを示している。このように、高い基板温度における成膜が薄膜表面のモフォロジーの改善に有効であることが分かる。



(a) 690°C



(b) 720°C

図 3-6 薄膜表面の電子顕微鏡写真
(a) 基板温度690°C (ターゲット組成①)
(b) 基板温度720°C (ターゲット組成②)

3-3. まとめ

単一ターゲットによる直流マグネトロンスパッタ法を用いて、共蒸着過程により比較的速い成膜速度でBi系酸化物超伝導薄膜の作製を行った。この実験では、薄膜の結晶構造は基板温度を上げるにしたがいBi₂201→Bi₂212→Bi₂223相と段階的に変化した。また、薄膜中に含まれるBi、Pb元素は基板温度の上昇と共に減少するが、その他の構成元素はターゲットの組成とほぼ一致する事が分かった。特にPb元素は薄膜中にほとんど含まれていないにもかかわらず、Pbを含まないターゲットによる成膜では良好な結果を得ることは出来なかった。

薄膜の形成過程においては、蒸発粒子の基板への付着→再蒸発という運動力学的効果と、その後のBi形超伝導相の形成という熱力学的効果の、二つの要素を考慮しなければならない。今回のマグネトロンスパッタによる薄膜作製実験は、その蒸着速度の速い点、ならびに基板温度による薄膜組成の変化等を考え合わせると、前者の効果がより大きなウェイトを占めていると考えられる。

しかしながら、この成膜方法では組成比と基板温度、酸化ガス圧を独立に変えることは出来ない。特に我々の用いた装置においては、酸化ガス(O₂)をそのままスパッタガスとして用いるために、酸化ガス圧を変えると蒸着速度等の他のパラメータが大きく異なってくる。したがって、酸化ガス圧に関する画一的な議論は出来ないのが現状である。そのため、後者の効果についても同様に議論するためには、より制御性の良い、精密な成膜法で作製した薄膜に対しての議論が不可欠である。続く章では、ここで得られた知見をもとに、イオンビームスパッタ法により薄膜を作製し、これらの効果についてより詳しく見ていくことにする。

参考文献

- [1] R. Behrisch, "Sputtering by Particle Bombardment", Springer, Berlin, 1981.
- [2] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaures and H. Raffy : Phys. Rev. Lett. **72**, 4033 (1994).
- [3] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 1476 (1988)
- [4] T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa : Jpn. J. Appl. Phys **27**, 2055 (1988)
- [5] D. Shi, M. S. Biley, J. G. Chen, M. Xu, K. Vandervoort, Y. X. Liao, A. Zangvil, J. Akujize and C. Segre : Appl. Phys. Lett. **54**, 699 (1989)
- [6] L. Pierre, J. Schneck, J. C. Tolenado and C. Daguet : Phys. Rev. **B41**, 766 (1991)
- [7] C. H. Chen, D. J. Werder, S. H. Liou, H. S. Chen and M. Hong : Phys. Rev. **B37**, 9834 (1988)
- [8] H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otuka, Y. Murata and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 57 (1989)
- [9] R. Ramesh, G. van Tendeloo, G. Thomas, S. M. Green and H. L. Lou : Appl. Phys. Lett. **53**, 2220 (1988)
- [10] L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J. C. Tolenado, J. Primot C. Daguet and H. Savary : J. Appl. Phys. **68**, 2296 (1990)
- [11] S. H. Kim, Y. Y. Kim, S. H. Lee and K. H. Kim : Physica C **196**, 27 (1992)
- [12] M. G. Smith, D. S. Phillips, D. E. Peterson and J. O. Willis : Physica C **224**, 168 (1994)
- [13] Y. Idemoto, S. Kobayashi and K. Fueki : Physica C **229**, 47 (1994).
- [14] W. Zhu and P. S. Nicholson : J. Appl. Phys. **73**, 8423 (1993)

- [15] K. Aota, H. Hattori, T. Hatano, K. Nakamura and K. Ogawa : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2196 (1989)
- [16] G. Spinolo, U. A. Tamburini, P. Ghigna, G. Chiodelli and G. Flor: J. Phys. Chem. Solids **53**, 591 (1992)
- [17] Y. E. High, Y. Feng, Y. S. Sung, E. E. Hellstrom and D. C. Larbalestier : Physica C **220**, 81 (1994)

第4章 イオンビームスパッタによる Bi系酸化物超伝導薄膜の作製

前章でのマグネトロンスパッタでは、Bi₂201～Bi₂223相までの各単一相の薄膜を作製することが出来た。しかしながら、単一ターゲットによる成膜であるため、各元素の蒸発量を別々に設定することは出来ず、基板温度の変化により薄膜組成、特にBi元素は高い基板温度で薄膜中から大きく不足することが分かった。したがって、様々な基板温度で組成のそろった薄膜を作製するためには、より制御性の良い方法で薄膜を作製することが必要であると考えられる。我々はこの問題を解決する手段として、イオンビームスパッタ成膜装置を新たに設計、試作した。本章ではこの装置を用いてBSCCO薄膜を作成した結果、並びにその結果新たに浮かび上がって来た問題点について述べる。

4-1. イオンビームスパッタ成膜装置の構成

4-1-1. マルチターゲットによる共蒸着と逐次蒸着過程

酸化物超伝導体は、複数の金属元素から構成される層状結晶構造を持った化合物である。このような結晶構造の薄膜を作製する際の原料元素の供給法としては、逐次蒸着と共蒸着の二通りの方法が考えられる。共蒸着法は、反応させる原料元素を同時に基板に供給し、成長中の薄膜表面で反応および結晶化を進ませる。したがって、組成が目的の化合物と一致し、適切な温度、ガス圧条件を満足すれば、比較的目的の化合物が得られやすい。しかし、構成元素数が多くなると基板表面での拡散、再構成過程は複雑なものとなり、組成の均一性に欠けたり構造の欠陥が生じ易い等の欠点もある [1] [2]。

これに対し逐次蒸着法は、結晶構造の二次元層の順序にしたがって元素を供給する方法である。エピタキシーの条件を満足すれば、BSCCOのような層状化合物の生成には理想的な状況を作り出すことが出来る。しかしながら複雑な構造の化合物では、成長段階での部分反応による異相の生成を生じ易い等の

問題もある [1] [2]。

この二つの成膜法の中間的なものがBlock-by-Block法 [3-6] である。これは多元系生成相図上において、異相の生成を避けるような反応経路をたどるように、2あるいは3種類の元素を同時に蒸着（これを1ブロックと呼ぶ）し、最終的には基板上で目的の相の生成反応を起こすように工夫したものである。したがって、この方法は反応経路を規定した共蒸着法と見ることが出来る。

YBCO系では極めて遅い成膜速度における共蒸着過程により、上質な薄膜が得られたとの報告があった [7]。そこで本章では、イオンビームスパッタにより極めて遅い成膜速度で、Bi系酸化物超伝導体を共蒸着と逐次蒸着の二種類の方法で成膜し、これらを比較検討する事によりBSCCO結晶成長に関する知見を得ることを目的とした。

我々の行った逐次蒸着での成膜速度は、用いたイオンビームガンの出力の関係から、これまでに報告されている逐次蒸着でのBi2212薄膜の成膜速度 [7] [8] [9] に比べても極めて遅く、このような遅い成膜速度でBSCCO薄膜を作成した例は、我々の知る限りにおいて存在しない。

4-1-2. 装置の構成

イオンビームスパッタリング装置の概略を図4-1 (a)、(b) に示す。(a) は共蒸着で、(b) は逐次蒸着で成膜する場合の構成図である。装置は成膜室と成膜準備室とに分かれている。装置の真空排気にはターボ分子ポンプ (TMP) を用い、成膜室と予備室とを個別に排気出来るようになっている。到達圧力は 1×10^{-8} Torr である。この二室は、ゲートバルブを通して連結されており、基板の出し入れの際にも成膜装置内を清浄な環境に保つことが出来る。

成膜室には高速電子線回折 (RHEED) 観察のための電子銃並びに蛍光スクリーン、基板の回転機構 (4 軸)、蒸発原子の量 (フラックスレート) 測定のための水晶振動子式膜厚計、シャッター、酸化ガス導入パイプ (水冷)、真空ゲージ、及び各種リークバルブ等が取り付けられている。

4-1-3. 基板の加熱法

イオンビームスパッタでは酸化ガスとして、オゾン (O_3) を用いている。基

板はこの強力な酸化ガス雰囲気中で、700℃以上に加熱されなければならない。そのため、酸化に強いヒーター線材として、白金(Pt)を採用した。また、基板ホルダーも同様に酸化に強い材質でなければならない。本研究ではインコネル(NiCrFeMn合金)を用いた。基板温度のモニターにはPt-Pd熱電対を用いた。基板の温度を直接に測定することが理想的だが、真空中での基板ホルダーの輸送、RHEED観察のための基板の回転機構等を考慮するとこれは不可能なので、基板加熱用ヒーターブロックに直接熱電対を埋め込み、この温度をモニターするようにした。実際の基板表面温度とは、別に基板に直接取り付けられた熱電対による温度の測定結果との校正曲線を作成することで、モニター温度を基板温度に変換した。

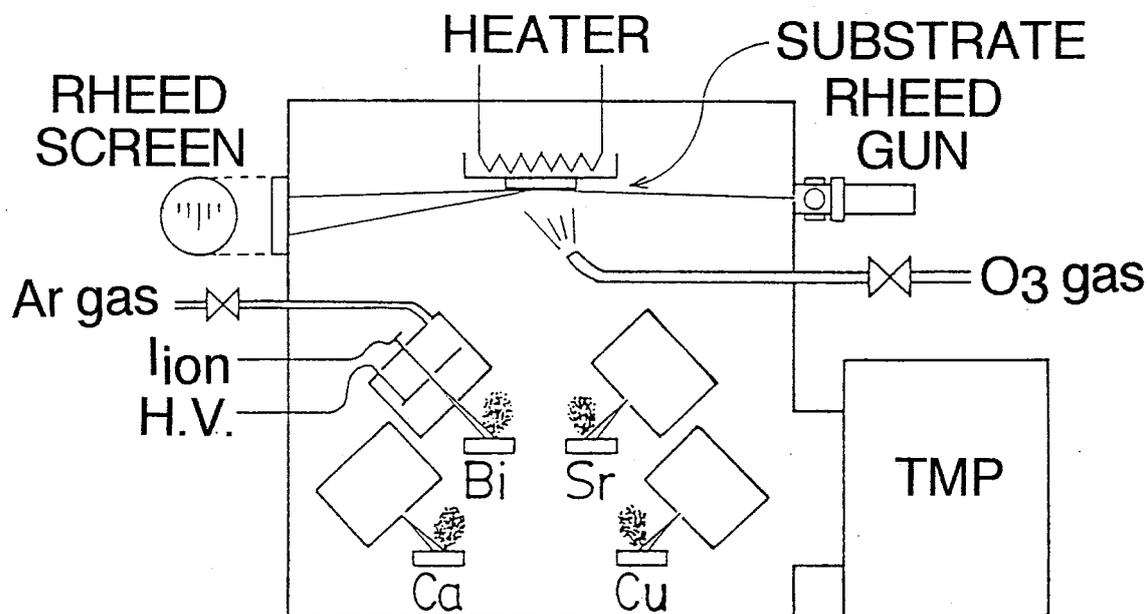


図 4-1(a). イオンビームスパッタ成膜装置 (共蒸着)

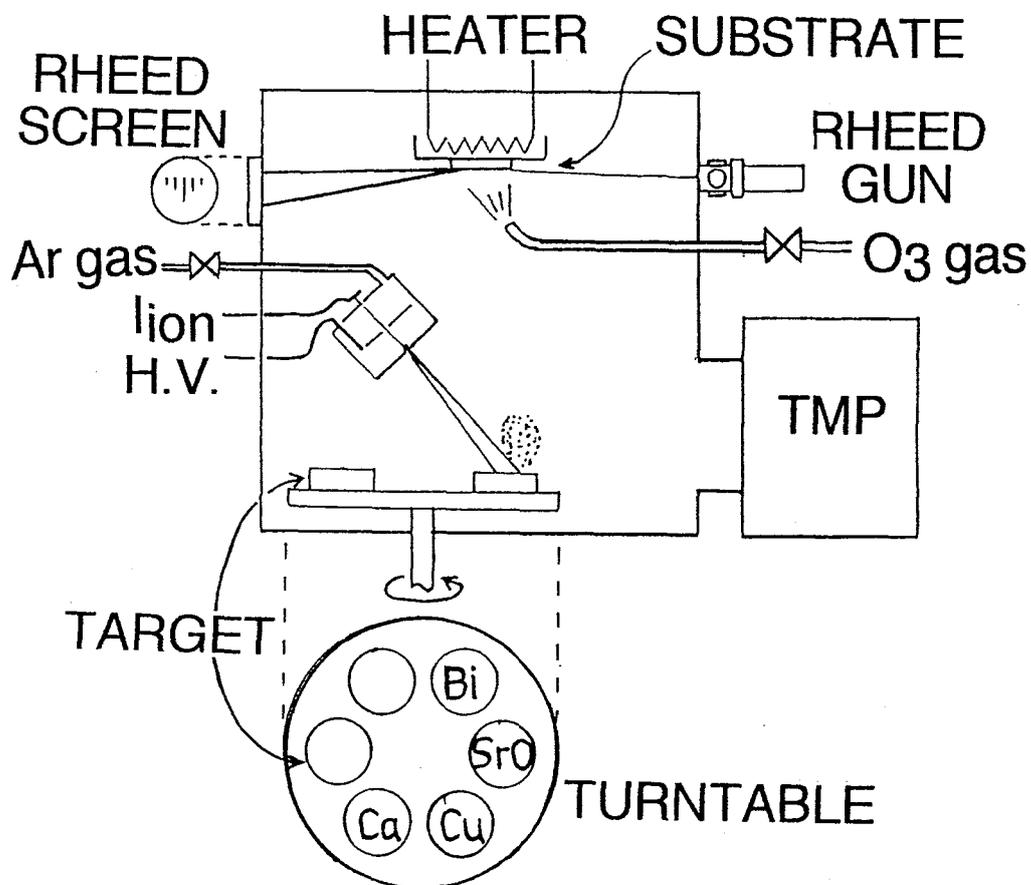


図 4-1 (b). イオンビームスパッタ成膜装置 (逐次蒸着)

4-1-4. イオンビームガン及びターゲットの設置

成膜室内には共蒸着のために、4台の冷陰極サドルフィールド型イオンビーム発生装置 [10] [11] を設置した。それぞれのイオンガンで Bi、Sr、Ca、Cu の各ターゲットを個別かつ同時にスパッタすることで基板上に膜を堆積させる。イオンビーム取り出し口とターゲットの距離はいずれも 30mm、イオンビームのターゲットへの照射角度は、ターゲットの垂線に対して 60° とした。

各ターゲットのサイズは直径20mmである。

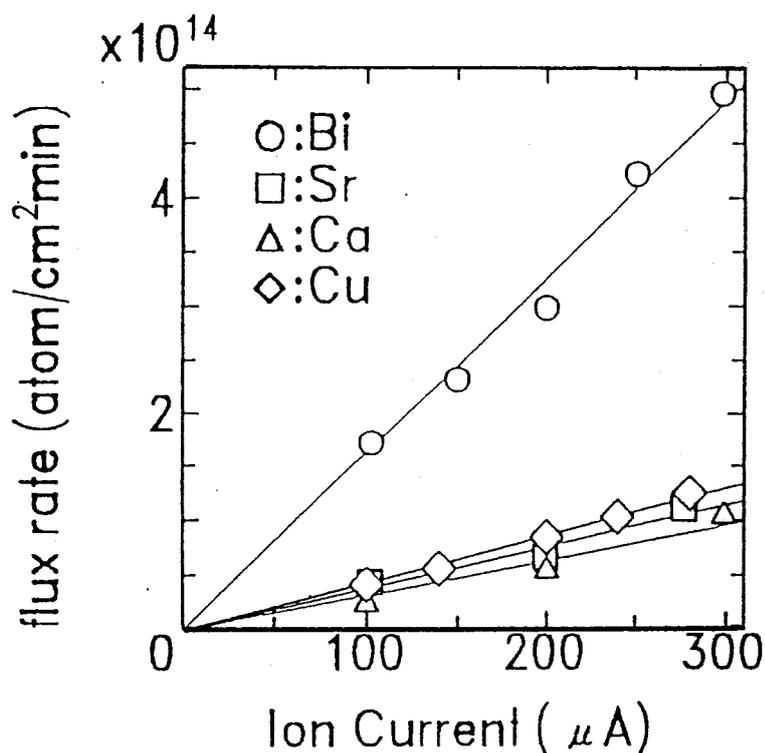


図4-2. イオン電流に対する各元素の蒸発量の変化

異なるターゲットで同時蒸着を行うためには、各構成元素の蒸発量（スパッタリング収量）を正確にコントロールしなければならない。このため、水晶振動子膜厚計を用い、Ar⁺イオン電流に対する各元素の蒸発量を調べた。この結果を図4-2に示す。この図より、それぞれの元素供給量はAr⁺イオン電流によって線形制御できることが分かる。したがって、ここではそれぞれのイオンガンのAr⁺イオン電流値を逐一モニターすることで、蒸発量の精密な制御を実現している。第3章の結果より、Bi元素は再蒸発により薄膜中に不足することを考慮して、その他の構成元素(Sr、Cu、Ca)よりも大きなフラックス数が得られるようにイオンビームガンとターゲットの位置を調節した。

一方逐次蒸着の場合にはイオンビームガン一台のみを用い、ターゲットは図4-1(b)に示すように回転式のテーブルの上に並べて設置した。このテーブルを回転することで、各ターゲットを順次スパッタすることが出来る。このテーブルの回転、停止の動作はコンピュータにより制御され、自動運転が可能となっ

ている。イオン源の出力は固定 (300 μ A) とし、薄膜の組成はそれぞれのターゲットをスパッタする時間を伸縮することにより、細かく調整出来るようにした。この、スパッタ時間に対する薄膜への元素の取り込み量については 4-4 節で詳しく述べる。

4-2. 共蒸着による BSCCO 薄膜の作製

4-2-1. 作製条件

イオンビームスパッタ (共蒸着) による成膜条件を表 4-1 に示す。

表 4-1 イオンビームスパッタ (共蒸着) での成膜条件

基板	MgO single crystal (100)
基板温度	600~720 $^{\circ}$ C
雰囲気ガス	O ₂ (90 mol%) : 1~50 \times 10 ⁻⁶ Torr
イオン電流	200~300 μ A
Ar ガス圧	5 \times 10 ⁻⁶ Torr \times 4
成膜速度	0.002 nm/sec
膜厚	30 nm (4 hours depo)
ターゲット	Bi, Sr, Ca, Cu metal

4-2-2. 生成膜の評価

図 4-3 (a) ~ (c) に共蒸着により作製した薄膜の XRD パターンを示す。(a) は組成を Bi 2201 に合わせて成膜した試料であり、(c) は組成が Bi 2212 となるようにイオンビームの出力を調節して成膜したものである。いずれの膜も c 軸配向している。特に Bi 2201 相が得られた試料では、図 4-3 (b) に示すように回折強度を log スケールにてプロットした時に (002) の長周期ピークの周りにラウエ振動を示す無数のピークが観測されており、結晶性の良さを物語ってい

る。

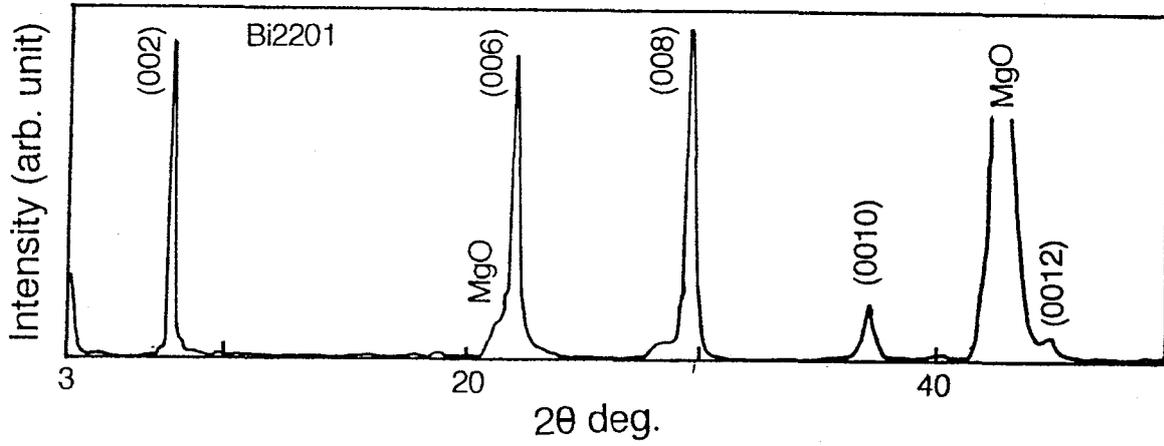


図4-3 (a). 共蒸着によるBi2201相生成膜のXRDパターン

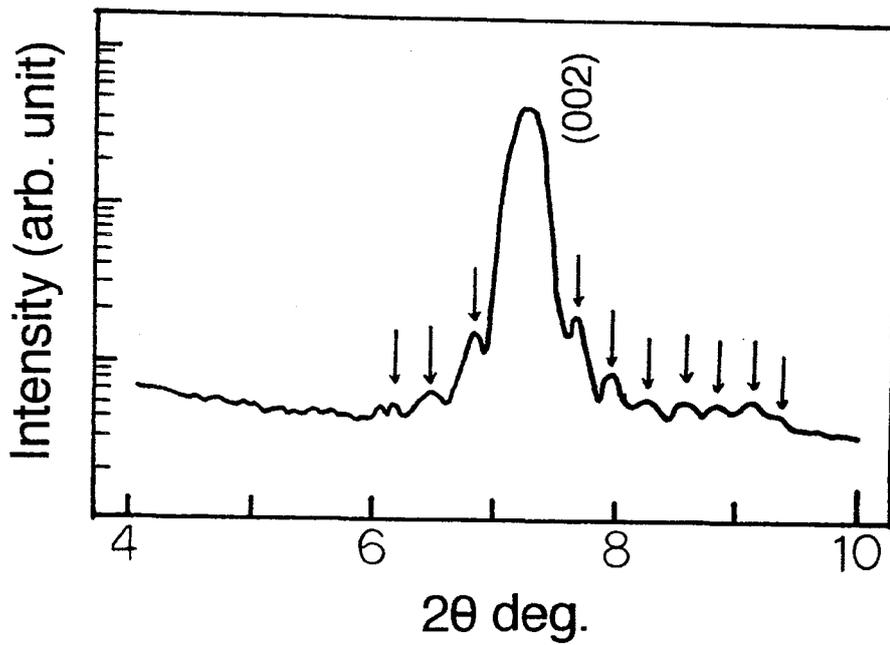


図4-3 (b). 共蒸着によるBi2201相生成膜のXRDパターン
(図4-3 (a)のlogプロット)

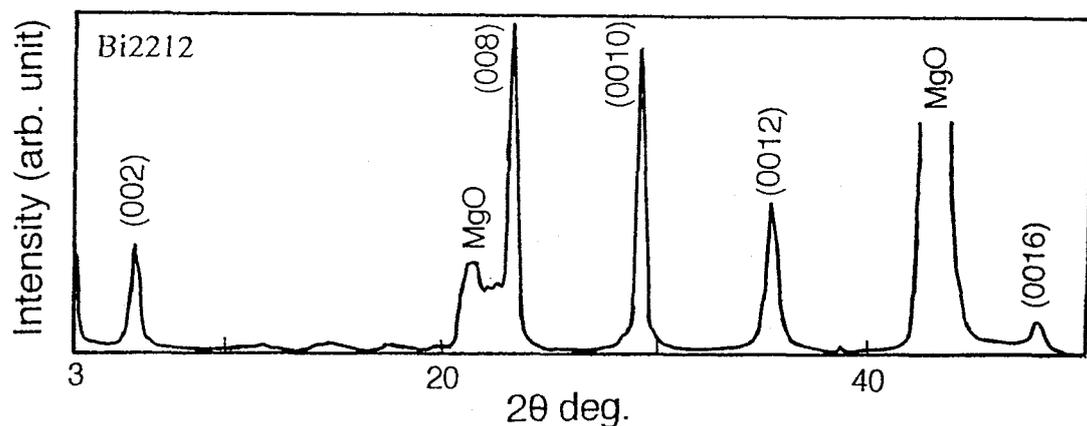


図4-3 (c). 共蒸着によるBi2212相生成膜のXRDパターン

4-2-3. 元素の付着係数に関する考察

次に、動力学的な効果を反映したパラメータとして、付着係数を見積もった。図4-4はIBS共蒸着により作製した薄膜のうちBi系超伝導相が生成した膜における、Bi元素の付着係数の基板温度 ($1000/T_{sub}K^{-1}$) 依存性である。オゾンガス圧については $1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で成膜したものを、特に区別すること無くプロットしている。

図における○印はBi2212相が生成した膜を、●印はBi2201相が生成した膜をそれぞれ表す。ただし、本研究において付着係数 R の定義は、

$$R = \frac{\text{生成膜に含まれる原子数}}{\text{供給原子数}}$$

である。したがって、本来の意味での付着率（吸着確率）とは若干意味の異なることに注意する必要がある。

生成膜の原子数は、ICP (Inductively Coupled Plasma) より求めた。また、供給原子数は水晶振動子式膜厚モニターにより求めた。

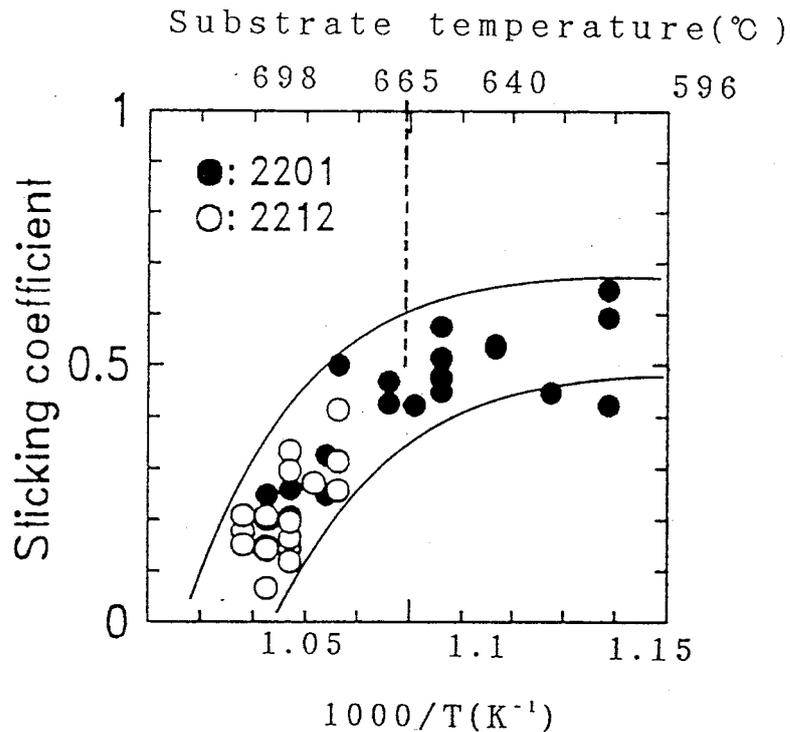
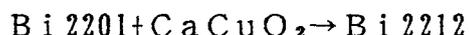


図4-4. Bi元素の付着係数の温度依存性
 ○Bi 2212相生成膜
 ●Bi 2201相生成膜

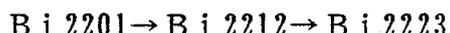
Sr、Caについては付着係数と温度との関連性は見いだせなかった。しかしながら図4-4に示すように、Biの付着係数に関しては極めて特異な温度依存性を示した。図4-4を見ると、付着係数の変化は基板温度約665℃を境に二つの領域に分けられることが分かる。これより高い温度領域では、Biの付着係数は基板温度の上昇に伴いほぼ直線的に減少している。この温度領域はほぼBi 2212相生成領域と一致する。また、この温度領域における付着係数の値はかなり低く、10%以下である。一方650℃より低い温度領域では、付着係数は温度とは無関係に一定の値を示しており、Bi 2201相の生成が見られるがBi 2212やBi 2223相は生成していない。このようにBiの付着係数がある温度以上で急激に減少するのは、この温度以上で表面に液相状態が形成されることにより、Biの再蒸発が活発になるためであると考えられる。

薄膜作製プロセスにおいて、表面に液相が形成されていることを示す報告が多数なされている[8][12][13]。このことと、上で示したような基板温度と生成相、並びにBi元素の付着係数との関係を考え合わせると、Bi 2212相の生

成に関しては何らかの形で液相状態が関係するモデルが考えられる。今のところこの液相がどのようなものであるかは不明であるが、この時の反応過程として、



が考えられる。我々の実験のみならず、一般的にBi 2201相は広い温度範囲で生成するがBi 2212やBi 2223相に関してはその生成条件はかなりしぼられる。固相反応におけるBSCCOの生成プロセスは



であると考えられる[9]。この反応が右側へと進行するためには、Bi 2201相の結晶の結合を断ち切って、その間にCaとCuを挿入してやる必要がある。このためには系が液相状態を通る必要がある。一方、薄膜の結晶化過程については、その反応が非平衡過程を通るものであるとこれまでは考えられてきた。したがって、その反応過程については不明な点が多かった。しかしながら、我々の得たこれら一連の結果は、薄膜の生成過程においても、このような固相反応的な過程を通っている可能性を示唆するものと考えることが出来る。

4-3. 逐次蒸着によるBSCCO薄膜の作製

4-3-1. 作製条件

逐次蒸着では、Bi 2201或いはBi 2212相の結晶構造に合わせて、Bi→Sr→Cu→(Ca→Cu)→Sr→Biの順でスパッタし、これを単位格子の半分として通常40サイクル繰り返した。したがって、生成膜の膜厚は原理的にはBSCCOのc軸長x20層分となるはずである。イオンビームスパッタ(逐次蒸着)による成膜条件を表4-2に示す。

表 4-2 イオンビームスパッタ（逐次蒸着）での成膜条件

基板	SrTiO ₃ single crystal (100)
基板温度	650~730 °C
雰囲気ガス	O ₂ (90mol%) : 1~50x10 ⁻⁶ Torr
イオン電流	300 μA
Arガス圧	5x10 ⁻⁶ Torr
成膜速度	0.0008-0.0027 nm/sec
膜厚	40 half unit cell
ターゲット	Bi, Sr, Ca, Cu metal
蒸着ルーチン	Bi (15~560sec) → Sr (80sec) → Cu (80sec) → (Ca (300sec) → Cu) → Sr → Bi / 1 half unit cell

4-3-2. 生成膜の評価

まず始めに逐次蒸着でBi₂201相を作製した結果について図4-5-(a)に示す。この時の一回の蒸着ルーチンはBi→Sr→Cu→Sr→Biである。このXRDパターンからc軸配向したBi₂201単相膜が得られているのが分かる。ピークの半値幅は約0.2°であり、結晶性は良い。ただし共蒸着で作製したBi₂201薄膜に見られたラウエ振動ピークは、ここでは観測されなかった。このように、基板温度、酸化ガス圧を最適化することにより、逐次蒸着法でBi₂201単相膜を比較的容易に生成することが出来た。

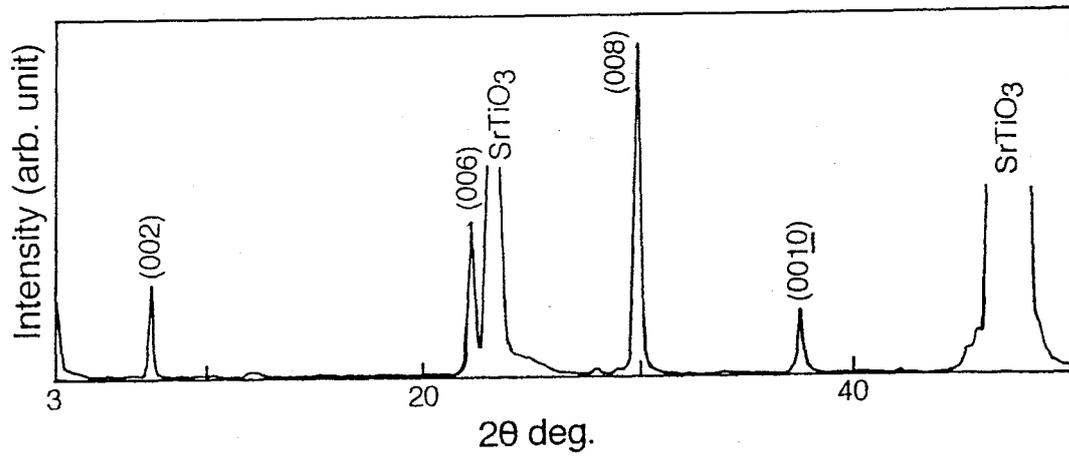


図4-5-(a). 逐次蒸着による生成膜のXRDパターン
(Bi 2201相の生成を目的とした成膜結果)

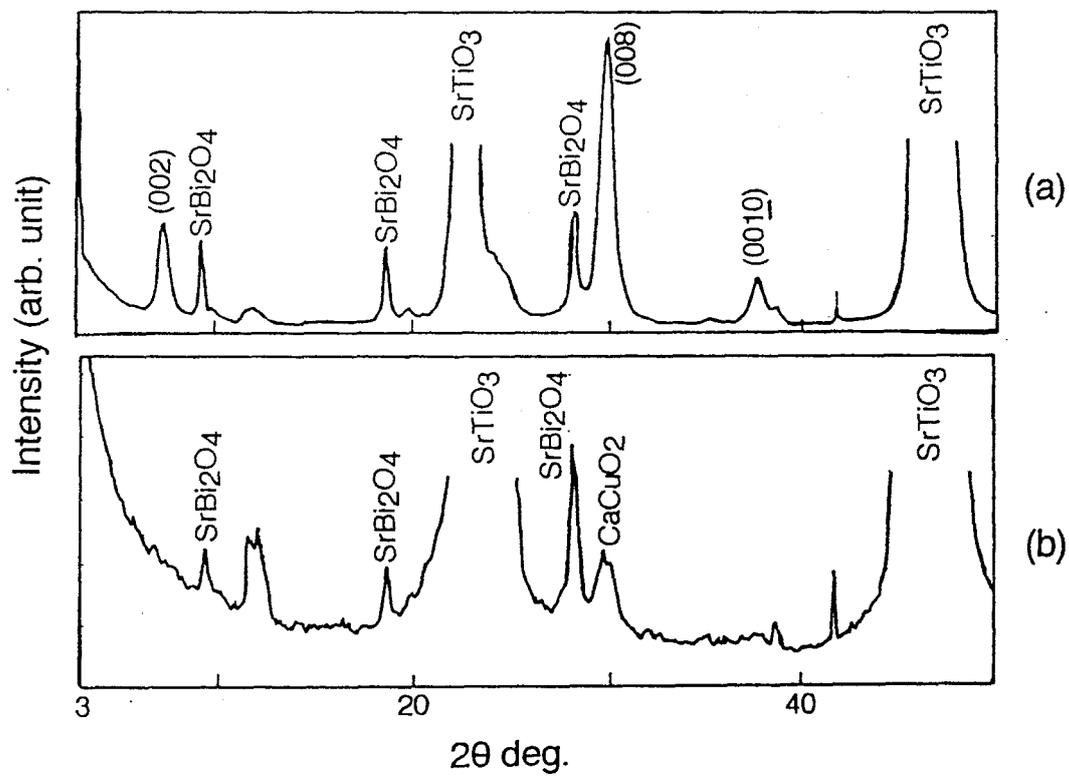


図4-5-(b). 逐次蒸着による生成膜のXRDパターン
(Bi 2212相の生成を目的とした成膜結果)

次に逐次蒸着でBi₂212単相膜の作製を試みた。この場合の蒸着ルーチンはBi→Sr→Cu→Ca→Cu→Sr→Biである。図4-5-(b)にこうして作製した膜の代表的なXRDパターンを示す。XRD(a)ではBi₂212相の代わりにBi₂201相と擬スピネル構造を持つa軸配向したSrBi₂O₄が生成している。また(b)のサンプルはBiのスパッタ時間を長くした場合の、BSCCOが生成しなかった薄膜の例であるが、ここではCaCuO₂等[14][15]の不純物相のピークしか見られない。このように、Bi₂212相の生成を目的として成膜したにも関わらず、いかなる基板温度、オゾンガス圧条件においても、XRDのピークからはBi₂212層の生成は確認できなかった。また、薄膜の組成は常にBi元素のストイキオメトリからの不足が顕著であった。そこで、ターゲットのスパッタ時間に対する、薄膜中に含まれる原子の数、及び組成を詳しく調べてみることにした。

4-3-3. 薄膜構成元素原子数の解析

表4-2に示した各ターゲットのスパッタ時間は、BSCCO薄膜作製のための条件を最適化する段階で、それぞれの原子による基板上での”被覆率”が1となるように求めたものである。ここでいう被覆率とは次のようにして定めたものである。

逐次成膜においては各原子層の成膜時に、適切な数の原子が供給される必要がある。適切な原子数とは、エピタキシャル成膜を行っている基板上に理想的な結晶が形成された時の、1層当たりの原子数である。用いた基板(1cm×1cm)の上にc軸配向したBSCCO(単位格子のa-b面の面積は相によらず一定)が完全に堆積し基板表面が覆われたとすると、基板の面積をBSCCO単位格子のa-b面の面積で割ることで、1原子層に存在する金属原子の総数が得られる。この場合

$$n = \text{基板の面積} / \text{単位格子の } a-b \text{ 面内の面積} \\ = 10 \times 10 \text{ mm}^2 / 0.38 \times 0.38 \text{ nm}^2 = 6.86 \times 10^{14} \text{ 個}$$

である。逐次蒸着においては、1回のスパッタでこれだけの数の原子が基板に付着されなければならない。これと、ICPにより求めたサンプル中に含まれる各原子の数を、積層回数で割った値との比を取ったものが被覆率Rである。

図4-6にBi₂212相の生成を目的として作製した膜における、Sr及びCu、Ca元素の一回あたりのスパッタ時間に対する被覆率の変化を示す。

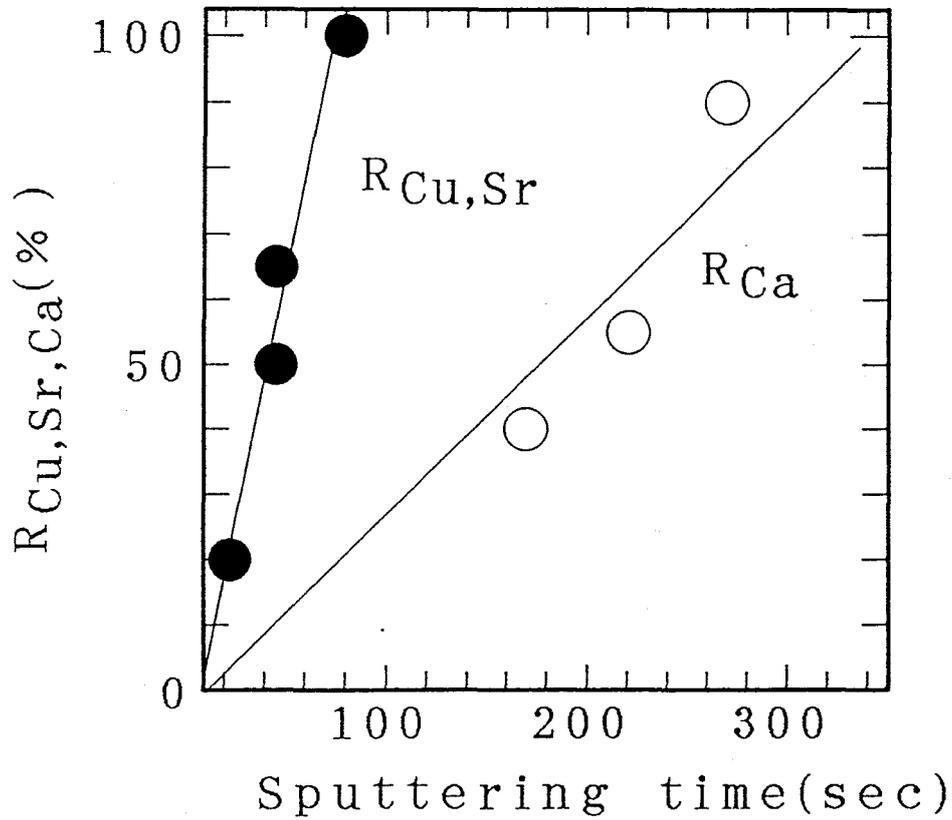


図4-6. 逐次蒸着におけるSr、Cu元素のスパッタ時間に対する被覆率Rの変化

この図より、それぞれの被覆率、言い替えると試料に含まれる原子数は、それぞれのターゲットをスパッタする時間に比例して、上昇しているということが分かる。

次に、Bi元素のスパッタ時間に対する被覆率の変化を図4-7に示す。

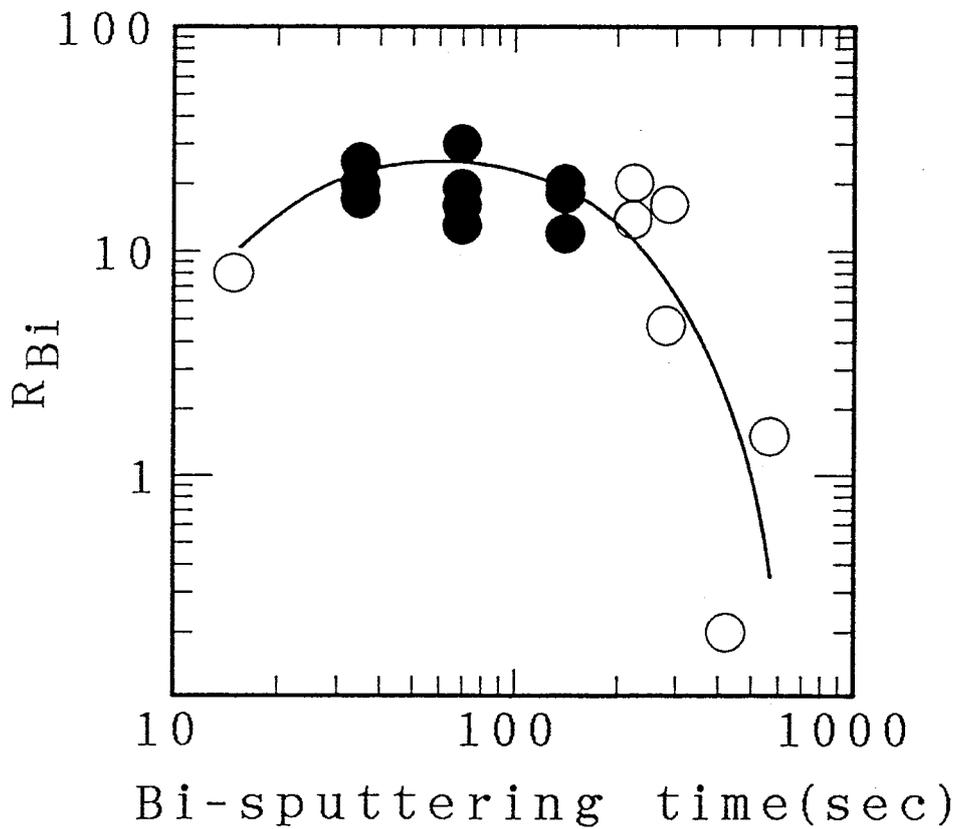


図4-7 逐次蒸着におけるBi元素のスputタ時間に対する被覆率Rの変化

図中の●はBi 2201相が得られた膜、○はBi 2201相の生成が見られなかった膜を示す。図より、初めの内は薄膜中のBi元素の量はスputタ時間と共に上昇しているが、約70秒を境にそこから急激に減少していることがわかる。この時Bi元素の被覆率は最大でも30%である。

図4-8はこの時のBiのスputタ時間に対するXRDパターンの変化である。ここで、その他のターゲットのスputタ時間や、基板温度、酸化ガス圧等の条件は全て一定に保った。

このXRDから、200secより長いスputタ時間ではBi 2201相の生成も見られなくなることが分かる。このようにBi元素の被覆率、言い換えると原子数と生成相の間には密接な関係があることが分かる。

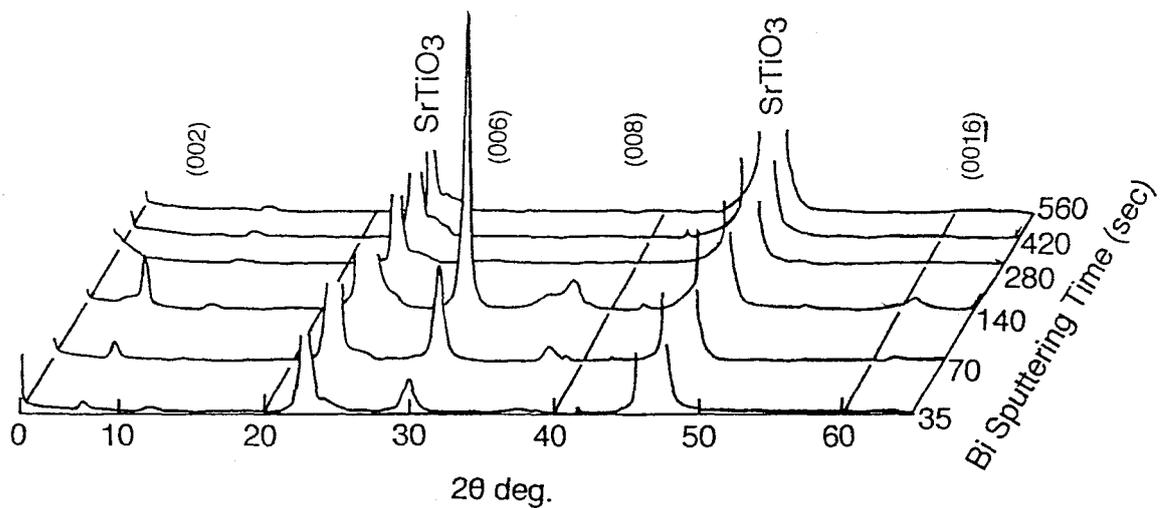


図4-8. Biのスputタ時間に対するXRDパターンの変化

逐次蒸着過程において基板に付着したBi原子は一部は酸化され、 Bi_2O_3 の形で基板にとどまるが、酸化されなかった原子は融点が高いためだけに再蒸発する。この Bi_2O_3 の融点は824℃であるが、さらにそれより低い温度においても昇華性を有するため、安定に存在できるわけではなく、ある滞在時間を経て再蒸発すると考えられる。このため、Sr、Cu、Ca元素を蒸着せずBi元素のみを加熱した基板にいくら供給しても、Bi元素は付着しない。このことは我々が行った予備実験で確かめられている。したがって、Bi元素は基板に何らかの形で化合物を形成し、安定化されなければ基板に付着しない。今回の実験における、Bi元素の付着率の低下が開始すると共にBi2201相が生成しなくなるという結果は、このことを裏づけている。しかしながら、図4-8のようなBi元素被覆率の特異な温度依存性については、今の所はっきりとした説明はつかない。

図4-5で示したように、これらの膜では SrBi_2O_4 や CaCuO_2 といった不純物が生成している。これらの相は、BSCCO生成において組成がストイキオメトリからずれた場合の副生成物として、しばしば観測されるものである。逐次蒸着での膜形成の途中段階は、目的とする相の結晶構造が完全に形成されていない中途半端な形となっているため、長いスputタ時間では別の相を形成し易い状況にあると考えられる[16]。特に CaCuO_2 の形成は、結果として構

造中にCa元素が取り込まれるのを阻害することとなり、Ca元素を必要量だけ供給しても、Bi₂212相の生成が起こらない一つの要因ともなっているとも考えられる。

4-4. まとめ

非常に遅い蒸着速度でのBSCCO薄膜作製における、逐次と共蒸着過程の違いを考察した。逐次蒸着では各原料元素を必要な数だけスパッタするのに多くの時間がかかりすぎるため、Bi元素の再蒸発や、成膜の途中段階で異相の生成を抑えることは困難であった。一方共蒸着では、このような遅い成膜速度でもそれぞれの元素が、常に基板上に存在する状況を作り出すことが出来るために、容易にBi₂212相の单相膜を得ることが可能であることが分かった。

このように、非常に低速での逐次蒸着では、BSCCO超伝導相を形成することは極めて困難な課題であると思われる。そこで続く章では共蒸着法により、より広範囲な基板温度並びに酸化ガス圧下においてBSCCO薄膜を作製し、その効果について詳しく調べることにした。しかしながら、今回の実験においてBi元素の付着率は共蒸着においても、我々の予想以上に低いことが分かったため、次のように装置を一部改良した。

4-4-1. るつぼを用いた蒸発法

次の段階における我々の目的は、様々な基板温度や、酸化ガス圧条件下で薄膜を成膜し、Bi系酸化物超伝導相の生成についての知見を得ることである。そこでBi元素は、るつぼを用いた自由蒸発セルを新たに製作し、これを蒸発源として用いることにより、十分なBiのフラックス数を確保することにした。

るつぼの材料には金属との反応性を考慮して、アルミナ(Al₂O₃)を用いた。加熱用のヒーターとしては、タンタル(Ta)線をコイル状に巻いたものを使用した。このヒーター線を、るつぼの上部と下部にそれぞれ分けて取り付け、るつぼの開口端におけるBi液面の温度低下を補償する構造とした。るつぼの温度は、るつぼの上と下に取り付けた熱電対でモニターし、温度制御に用いた。通常使用するるつぼの温度は400~550℃程度である。るつぼの特性を図4-9に

示す。このるつぼは、図4-9に示すように、成膜室の下側の専用ポートに取り付けた。るつぼ開口端と基板との距離は約50 cmである。

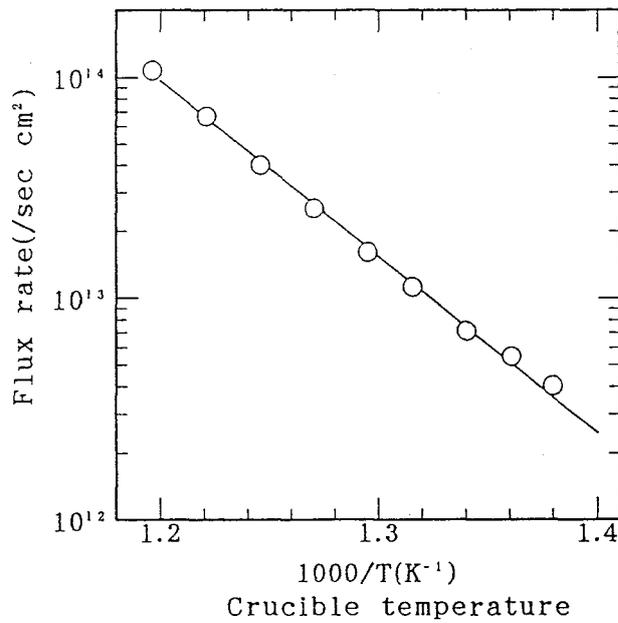
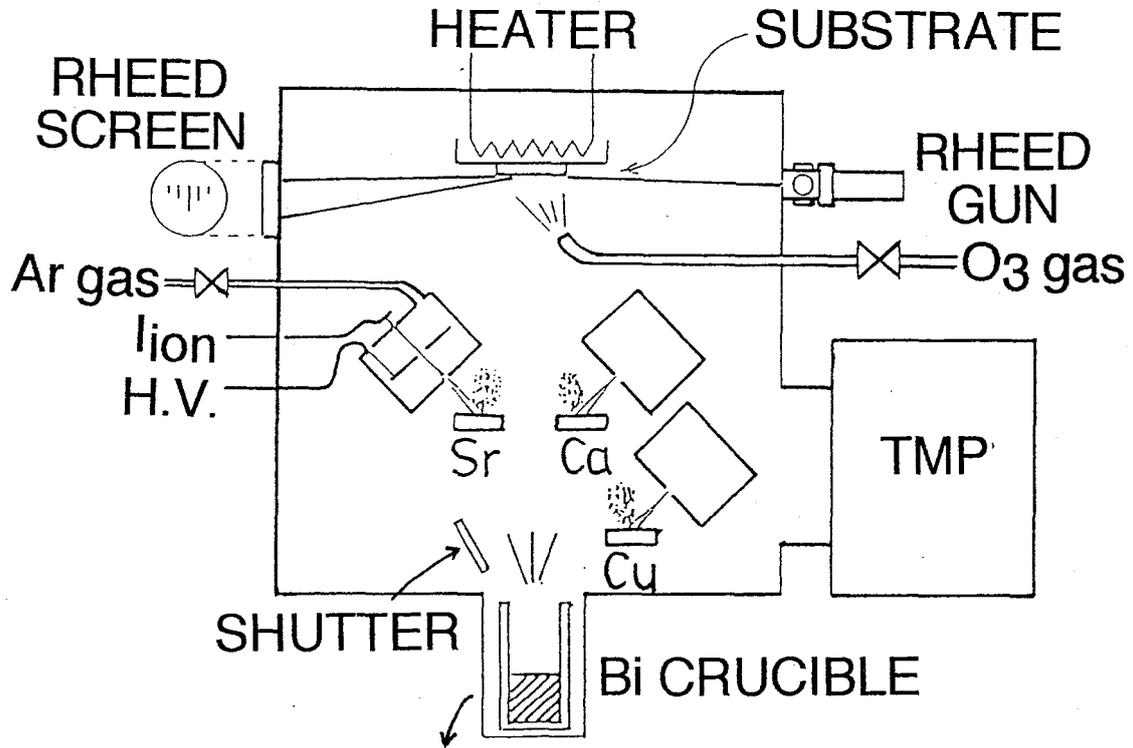


図4-9. るつぼの特性と取り付け

薄膜作製中の導入ガス圧（酸化ガス O_2 とスパッタガス Ar ） $1 \sim 2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ における原子の平均自由行程は数 μm のオーダーである。このことから、このチャンバーにおいて、噴出する蒸気分子は分子流と考えて良く [17]、蒸気の径方向の分布はKnudsenの平面蒸発源の分布にしたがう。この場合、るつぼからの分子線の強度は温度のみの関数となり、るつぼ内の原料元素の量にはよらない [18]。したがって、温度のコントロールを精密に行うことにより、常に安定したBi元素の供給を行うことが可能となり、Arイオンビームガンと同等の制御性の良さを実現することが出来る。実際の成膜においても、Bi元素の蒸発量を成膜毎に膜厚計で確認し、変化の無いことを確かめている。

るつぼを用いることにより、Bi元素の蒸発量は、イオンビームガンでスパッタ蒸発したときの10~100倍の量を確保する事ができた。これにより、700℃以上の基板温度においても、他の元素と同程度の付着量を達成でき、かなり広い温度範囲で薄膜組成をBSCCOのストイキオメトリに合わせることが可能となった。

参考文献

- [1] 吉田 貞史, 薄膜 (応用物理工学選書3, 倍風館, 1991)
- [2] 井上 泰宣, 鎌田 喜一郎, 濱崎 勝義, 薄膜物性入門 (内田老鶴圃, 1994)
- [3] J. P. Rocquet, A. Catana, E. Machler, C. Gerber and J. G. Bednorz: Appl. Phys. Lett. **64**, 17 (1994)
- [4] J. P. Rocquet and E. Machler: J. Vac. Sci. Technol. **A10**, 3100 (1992)
- [5] A. Catana and J. P. Rocquet: J. Mater. Res. **8**, 1378 (1993)
- [6] A. Catana and J. P. Rocquet: Appl. Surf. Sci. **65/66**, 192 (1993)
- [7] Y. Tazoh and S. Miyazawa: Appl. Phys. Lett. **62**, 408 (1993)
- [8] Y. Kasai and S. Sakai: J. Crystal Growth **115**, 758 (1991)

- [9] D. G. Schlom, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen
J. N. Eckstein, I. Bozovic and K. E. von Dessionneck : *J. Crystal
Growth* **102**, 361 (1990)
- [10] G. J. Ruthton and R. K. Fitch : *Vacuum* **21**, 449 (1971)
- [11] G. J. Ruthton, K. R. O'Shea and R. K. Fitch : *J. Phys.* **D6**, 1167
(1973)
- [12] S. Ikegawa, Y. Motoi and T. Miura : *Physica C* **229**, 280 (1994)
- [13] J. W. M. Frenken, P. M. J. Maree and J. F. van der Veen : *Phys
Rev.* **B34**, 7506 (1986)
- [14] K. Sakai, S. Migita, H. Ota, H. Otera and R. Aoki : *IEICE Trans.
on Electron.* vol E76-C **8**, 1246 (1993)
- [15] K. Nakamura and T. Hatano : *J. Appl. Phys.* **77**, 6462 (1995)
- [16] Z. Mori, H. Ota, K. Sakai and R. Aoki : *Thin Solid Films*
(in print)
- [17] 高橋 清、"分子線エピタキシー技術" (工学調査会、1984)
- [18] A. H. McIlraith : *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 209 (1972)

第5章 イオンビームスパッタ法で作製したBi系超伝導酸化物薄膜の相安定領域

前の章で分かったように、イオンビームスパッタによる共蒸着では良好な特性を持つBSCCO薄膜を得ることが出来た。引き続きこの章では共蒸着過程によりBSCCO薄膜を作製することで、温度、酸化ガス圧に対するBSCCO生成条件を明らかにすると共に、薄膜化プロセスにおけるそれらの相の生成に関する、新たな知見を得ることを事を目標とした。

5-1. 実験方法

成膜には第4章の共蒸着装置をそのまま用いた。ただし、4章の最後で述べた通り一部の元素(Bi)を自由蒸発セルで蒸発させる方式に改め、大量の元素をより安定して供給出来るようにした。こうすることで、基板温度に大きく依存するBi元素の付着量を、広い温度範囲にわたり一定に保つことが可能となり、薄膜の相生成に関してより正確な議論が出来るようになった。作製した薄膜は全てEDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)で組成を分析、確認した。結晶構造は、これまでと同様X線回折法により調べた。本章で用いる成膜装置を改めて図5-1に示す。

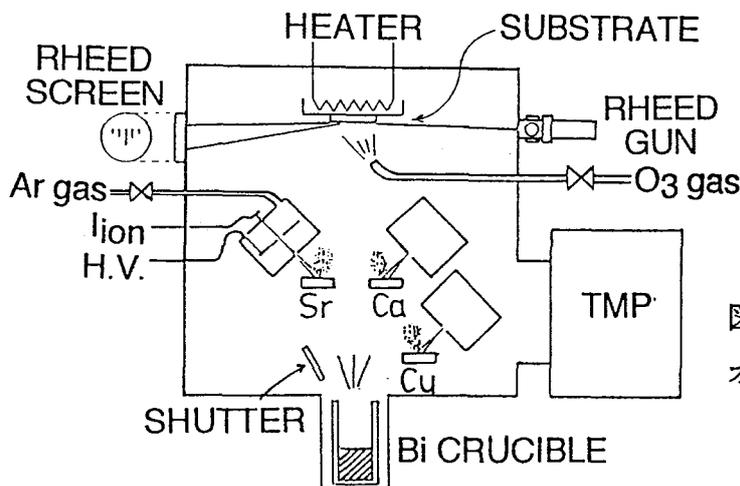


図5-1. るつぼを併用したイオンビームスパッタ成膜装置

5-2. 薄膜作製条件

るつぼを併用したイオンビームスパッタによる成膜条件を表5-1に示す。

表 5-1 イオンビームスパッタでの成膜条件

基板	MgO single crystal (100)
基板温度	660~720℃
雰囲気ガス	O ₂ (90mol%) : 1~20x10 ⁻⁶ Torr
イオン電流とSr、Ca、Cuの蒸発量	200~300μA (約2.5x10 ¹² /cm ² sec)
Arガス圧	約5x10 ⁻⁶ Torr X 3
成膜速度	0.02nm/sec
膜厚	40nm (4 hours depo)
ターゲット	Sr, Ca, Cu metal
Biるつぼの温度と蒸発量	400~550℃ (3x10 ¹² ~1x10 ¹⁴ /cm ² sec)

5-3. 生成膜の評価～Bi 2212組成による成膜

5-3-1. Bi系超伝導相(Bi 2212)の生成相図

Bi系超伝導体には、単位ユニット中のCuO₂面の数に応じてBi 2201~Bi 2223相まで複数の結晶相が存在する。これらの結晶相の生成温度と雰囲気ガス圧、組成等との関係を表したのが生成相図である。したがって、生成相図は良質な結晶成長の条件を探るための地図にたとえることが出来る。ここでは、組成、基板温度、酸化ガス圧をそれぞれ独立に変えることの可能なイオンビームスパッタ法によりBi系酸化物超伝導薄膜を作製し、その生成領域を明らかにした。成膜は、薄膜の組成がBi 2212あるいはBi 2223相のストイキオメトリに等しくなるように各元素の蒸着レートを設定し、その上で酸化ガス圧と基

対数を取ったものである。図中の○はX線的に見てBi₂201相が生成した薄膜を表し、●はBi₂212相、⊗はBi₂223相の生成をそれぞれ表している。マークが半分混じったものはXRDのピークの位置が、Bi₂201単相（(002)のピーク位置=7.24°）やBi₂212単相（(002)のピーク位置=5.75°）、また、Bi₂223相単相（(002)のピーク位置=4.77°）のいずれにも属さないものである。これらは(002)のピーク位置が、理想的なBi₂201相とBi₂212相、あるいはBi₂212相とBi₂223相との間に位置しており、それらの相の混じった混晶系の生成を示している[1]。

各相の生成領域は、金属元素の蒸気圧曲線と同様、図に示すように、右下がりの帯状に分布している。圧力一定のラインで比較すると、基板温度が低温側から高温側へ移るにしたがって、薄膜の結晶構造はBi₂201→Bi₂212→Bi₂223と変化する。また、基板温度一定のラインではガス圧力によって、同様の変化がみられた。したがって、ユニットセルのc軸長の長い構造になるほど、その生成領域は高温低圧側へ移動していくことが分かる。

また、図には示さないがこれより高い温度領域ではBi系超伝導相の生成はみられず、若干のCaOのピークが確認されるのみであった。

5-3-2. XRDによる結晶構造解析

図5-2においては、薄膜組成がBi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2(EDX)であるにもかかわらず、Bi₂201やBi₂223相の生成が見られた。ここではこれらの生成膜の結晶構造を詳しく見ていくことにする。図5-3(a)、(b)、(c)は図5-2の生成相図においてそれぞれBi₂201相、Bi₂212相、Bi₂223相が生成した薄膜のXRDパターンの比較である。図5-3におけるXRDパターンの番号は、図5-2中に示したサンプル番号にそれぞれ対応している。

図3-3(a)は、Bi₂201相とBi₂212相混晶膜どうしの比較である。ピークはいずれもc軸配向しており、不純物相として若干のCuOのピークが見られる。この不純物相(CuO)のピーク強度は、成膜環境が低温低圧側に向かうほど増加している。これらの薄膜の組成はBi₂212となっているので、Bi₂201相が生成した場合薄膜中には過剰となったCaやCuが化合物を形成し、析出するものと考えられる。

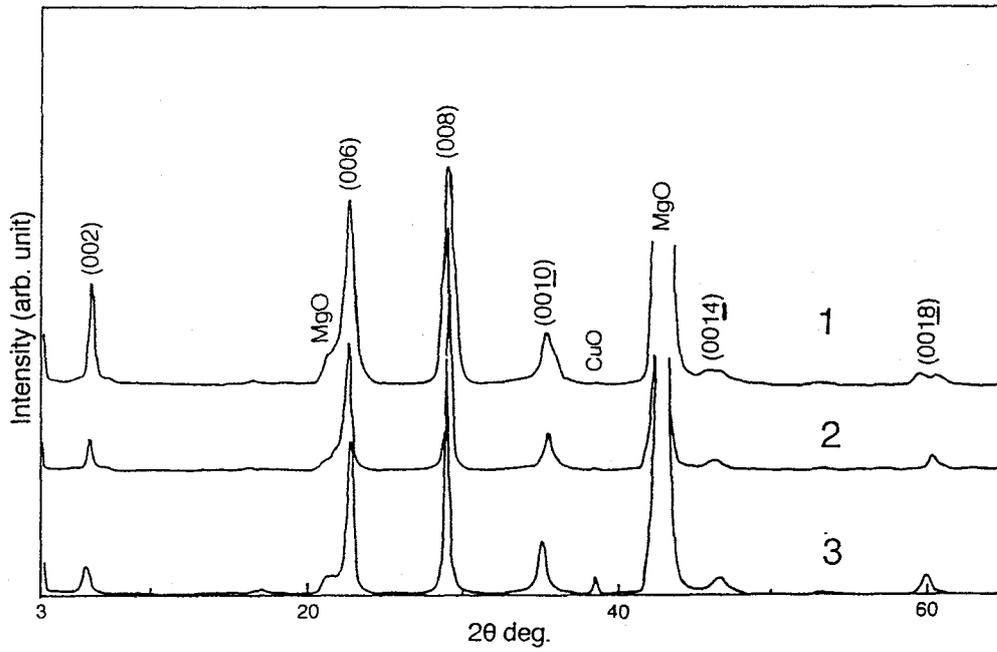


図5-3(a). 生成膜のXRDパターン (Bi₂201/Bi₂212相が生成した膜)

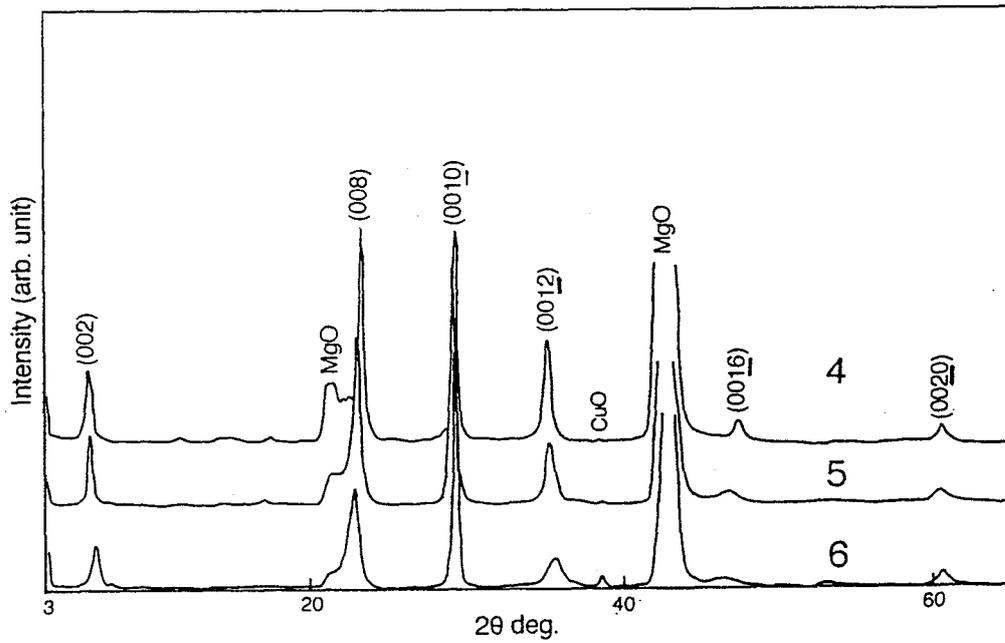


図5-3(b). 生成膜のXRDパターン (Bi₂212相が生成した膜)

BSCCOは多元系不定比酸化物である。したがって、BSCCOから組成や条件がずれた場合、構成元素それぞれの酸化物以外にもCa-Cu、Bi-Sr、Ca-Bi、Sr-Ca、Sr-Ca-Cu…等様々な組み合わせの異相生成物が生成することが知られている [2] [3] [4]。この中でCaとCuの酸化物としては、CaCuO₂が生成する事が報告されている [5]。しかしながら、CaCuO₂のメインピークの位置 (32.96°) とBi 2201相 (008) のピークとが重なるために、その存在は確認できない。

図5-3 (b) は、Bi 2212相が生成した膜のXRDパターンである。いずれもc軸配向したBi 2212単相膜であることを示しており、この場合も低温低圧条件での成膜では、若干のCuOのピークが成長していることが分かる。

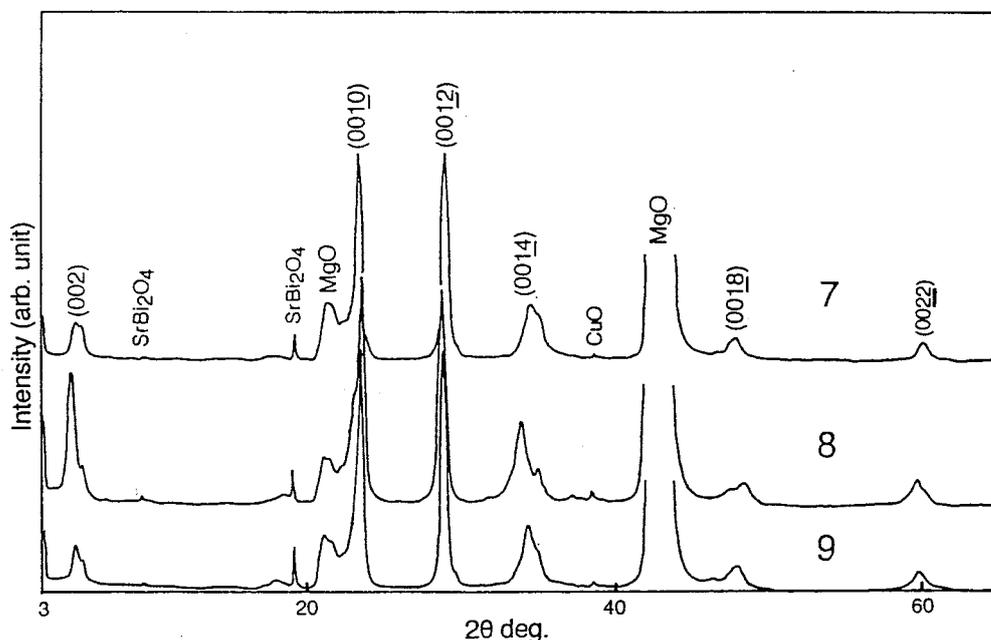


図5-3 (c). 生成膜のXRDパターン (Bi 2223相が生成した膜)

図5-3 (c) はBi 2212組成での成膜の内、Bi 2223相が生成した膜のXRDパターンである。図より (002) のピークが二つに分離しており、これは生成膜にBi 2212相も混相していることを示している。また不純物相として、SrBi₂O₄の生成が認められる。薄膜の組成比はBi 2212となっているので

Bi 2223相を形成した場合、BiとSrが膜中に過剰となっている。このため、異相としてSrBi₂O₄が生成したと考えるのは自然である。このSrBi₂O₄結晶は擬スピネル構造をとっており、ピークの面指数(100)から、基板上あるいは薄膜中でa軸配向していると考えられる[6]。

5-3-3. 生成膜の電気抵抗-温度特性

図5-4に得られた膜の抵抗率温度特性を示す。サンプル番号は図5-2、あるいは5-3中のそれに対応している。

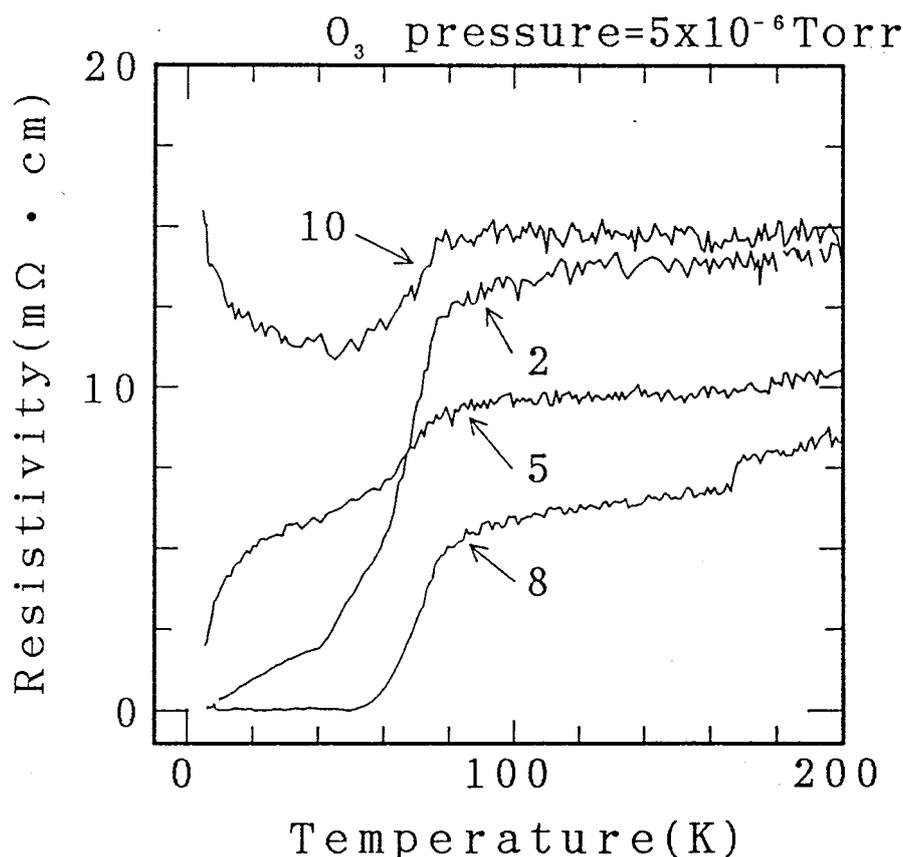


図5-4. 基板温度によるBi 2212組成膜の抵抗率温度特性の変化
試料番号は図5-2中に示した物に対応している

いずれの薄膜も、温度に対して抵抗率が直線的に減少して行き、金属的特性を示している。また、図5-3のXRDピークより判断される結晶構造を反映して、基板温度を高くするにつれ、ゼロ抵抗温度(T_{czero})は高くなっている。Bi 2201単相のサンプルでは、低い温度領域では半導体的な抵抗率の上昇が見

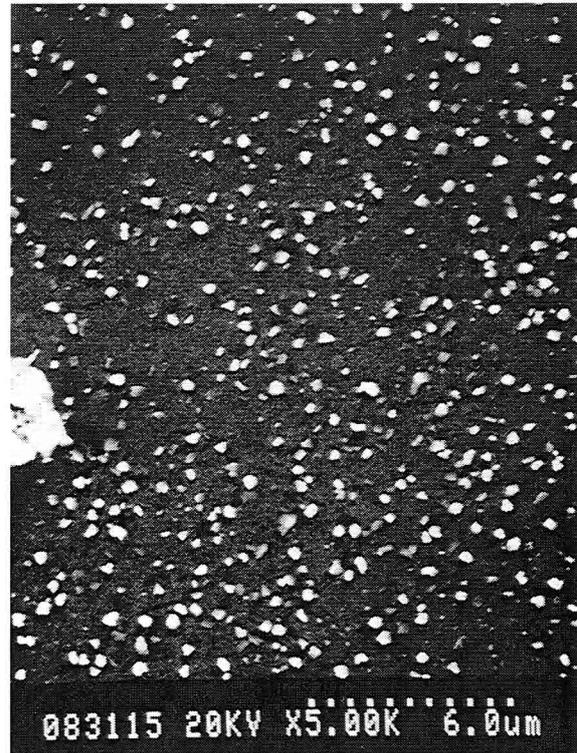
られた。

5-3-4. SEMによる表面観察結果

この実験では薄膜の組成をBi₂212に固定し、その他の条件（基板温度、酸化ガス圧）が薄膜形成に及ぼす効果を調べた。その結果、図5-2の生成相図からも分かるように、薄膜組成がBi₂212であるにも関わらず、生成相としてBi₂201やBi₂223相が得られた。したがって薄膜組成は、その結晶構造に対応する分子量論比と必ずしも一致していない。このように結晶中に取り込まれなかった余分な原子は互いに反応し異相を生成するか、あるいは不純物として膜中や表面に析出すると考えられる。



試料番号 2 (Bi₂201/Bi₂212混晶系)



試料番号 5 (Bi₂212相)

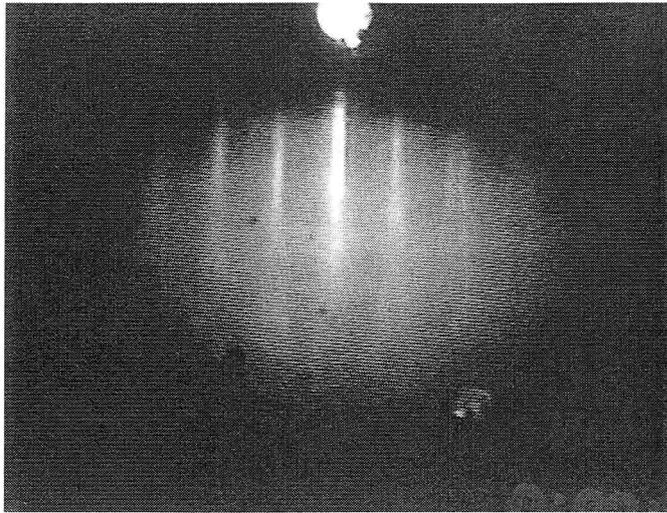
図5-5. 生成膜のSEM写真
試料番号は図5-2中に示したものに对应する。

図5-5は生成膜のSEM観察像(x5000)である。試料番号5はBi2212単相膜であり、2はBi2212相とBi2201相の混晶系が生成した薄膜である。組成はいずれもBi2212となっている。表面に現れた粒状の析出物は、2の膜の方が生成相と組成のストイキオメトリからのずれを反映して、単位面積当たりの数が多くなっている。またマトリクス表面も荒い。しかしながら、組成の一致した5の膜でも、多数の粒状生成物が存在しており、Bi系超伝導体の特性(incongruentmelting)を反映した結果を示している。

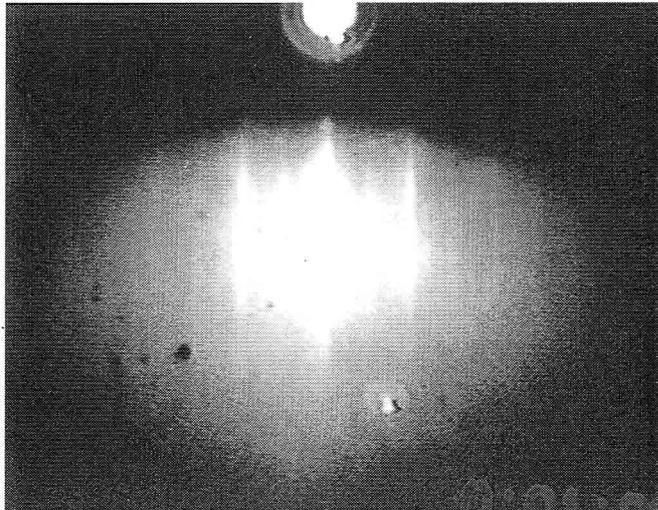
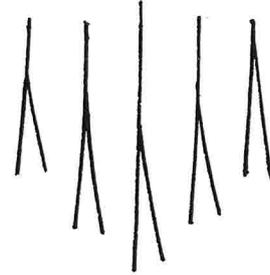
5-3-5. RHEEDによる解析結果

高速電子線回折(RHEED)は薄膜の表面を*in-situ*でモニターすることが出来る、優れた手段である。本研究で用いた装置は電子線(18eV)を試料すれすれに(2°)入射し、前方のスクリーンに回折パターンを映し出すものである。基板表面に理想的な結晶が形成されると、RHEEDパターンは円弧(ラウエリング)上に並んだ輝点(スポット)として現れる。この輝点は表面の平坦度が荒くなるにつれ、その逆格子像を反映して棒状(ストリーク)となり、さらに三次元的な表面構造ではランダムに並んだスポットとして観測される。

図5-6は我々が作製した薄膜のうち、Bi2212相が生成した薄膜のRHEEDパターンである。図5-6-(a)はMgO基板の $\langle 100 \rangle$ 方向から電子線を入射した時、図5-6-(b)は $\langle 110 \rangle$ 方向から入射した場合をそれぞれ示す。いずれの場合も輝度の高いストリークとなっており、薄膜の表面構造はかなり平坦であることが分かる。図(a)ではこのストリークの先端が二つの方向に分裂した形となっており、これは双晶結晶の存在を示している。一方図(b)では基本周期のストリークの間には5本の細かい微細なストリークが見える。これはBSCCO結晶の**b**軸方向の変調構造(incommensurate modulation)に起因するものである。



(a)



(b)

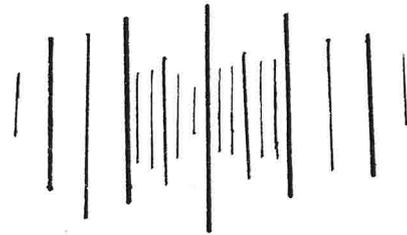


図5-6. 薄膜のRHEEDパターン
 (a) MgO $\langle 100 \rangle$ 方向、(b) MgO $\langle 110 \rangle$ 方向

MgO基板表面にステップが存在した場合、ステップ構造は $\langle 110 \rangle$ 方向に走ることが知られている[6]。また、BSCCO結晶はその変調構造から b 軸方向に成長しやすいと考えられる[7]。この変調構造はMgO $\langle 110 \rangle$ 方向からビームを入射した時のみ観測され、MgOの $\langle 100 \rangle$ 方向からビームを入射した時には、薄膜の双晶構造が観測されること等を考えると、本研究において薄膜はMgO基板上にステップフロー的な成長様式をとっているものと推察される。

5-4. 生成膜の評価Ⅱ～Bi 2223組成での成膜

5-4-1. Bi系超伝導相(Bi 2223)の生成相図

次に薄膜組成がBi 2223となるように各元素の蒸発量を調整した上で、様々な基板温度、酸化ガス圧下で成膜し、超伝導相の生成条件を調べた。図5-7にこの相図を示す。図中の○はBi 2201相が生成した膜を表し、●はBi 2212相、⊗はBi 2223相が生成した膜を表す。⊗はXRDでBSCCO相の生成が見られなかった膜を表す。

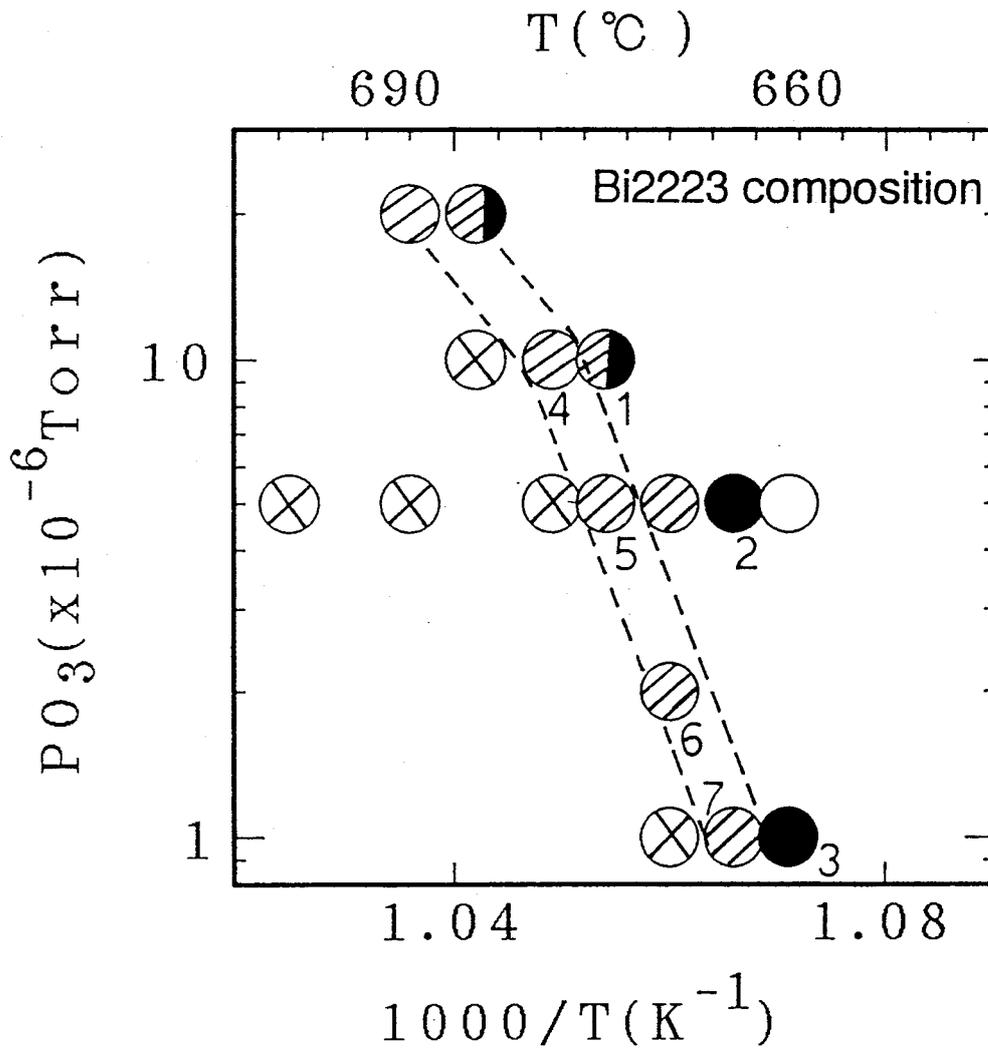


図5-7. Bi 2223組成における超伝導相の生成相図
 ○: Bi 2201相 ●: Bi 2212相
 ⊗: Bi 2223相 ⊗: not detect

全体の傾向としては図5-2の場合と同じく、組成がBi₂223であるにも関わらずBi₂201、Bi₂212、Bi₂223各相が生成している。同一のガス圧条件下では基板温度の上昇にともない生成相はBi₂201相→Bi₂212相→Bi₂223相と変化している。またこれらの生成相は、右下がりの直線で示される領域上に分布している。しかしながら、この直線の傾きは明らかに異なっており、図5-6の方が傾斜が急になっている。また、各相の生成領域は図5-6の方が全体に低温側にシフトしており、図5-6のBi₂223相の生成領域と図5-2でのBi₂212相の生成領域とは、ほぼ一致している。

5-4-2. XRDによる結晶構造解析

組成をBi₂223に固定した場合もやはり、Bi₂201やBi₂212相の生成が見られた。図5-8(a)、(b)は図5-7の生成相図においてそれぞれBi₂212相、Bi₂223相が生成した薄膜のXRDパターンの比較である。XRDパターンの番号は、図5-7中のサンプル番号にそれぞれ対応している。

図5-8(a)は薄膜組成をBi₂223に固定した時、Bi₂212相が生成した薄膜のXRDパターンである。ピークはいずれもc軸配向したBi₂212(00L)を示している。これらの膜は組成がBi₂223となっているのでBi₂212相が生成した場合、薄膜中にはCuとCa元素が組成過剰となっている。しかしながら、XRDパターンでは不純物相として若干のCuOの析出が見られるのみであった。サンプル番号1のXRDは、図からも分かるように、ピークの幅がかなりブロードになっており、かつ(002)のピークが低角度側にシフトしている。これはBi₂212相とBi₂223相の混晶系が生成しているためである。また、低温低圧側で成膜した薄膜(サンプル番号3)ではCaOの析出が見られた。CaOはBSCCO薄膜作成においてしばしば観測される不純物相の一つである[8]。

図5-8(b)は図5-7の相図上で、Bi₂223相が生成した薄膜のXRDパターンの比較である。ピークはc軸配向したBi₂223相(00L)であり、ここでも若干のCuOの析出が見られる。また、低い酸化ガス圧における成膜(サンプル6、7)では、図5-8(a)と同様CaOが生成していることが分かった。

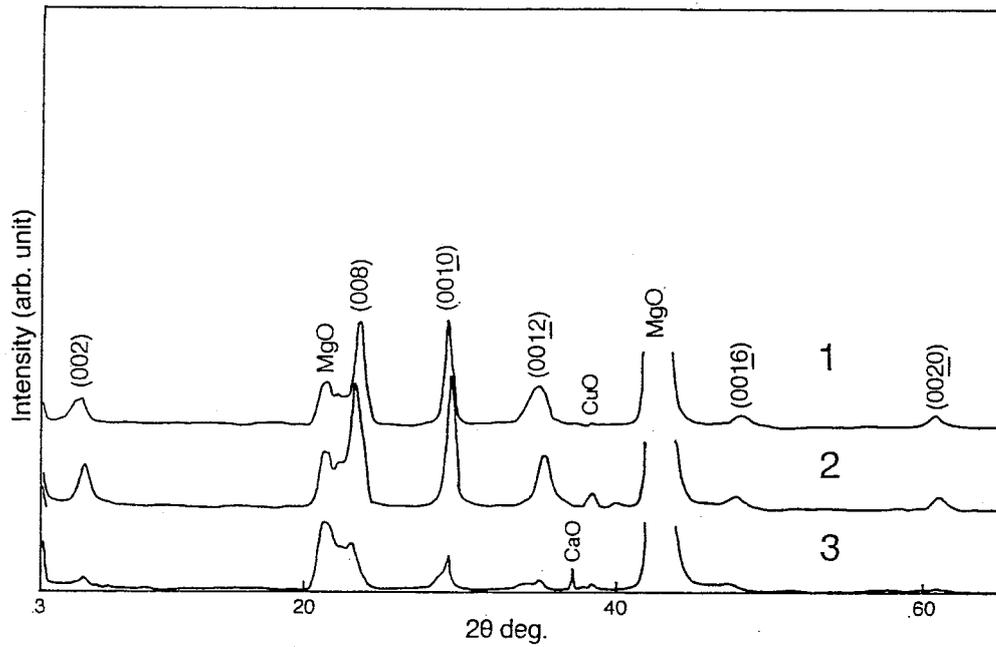


図5-8(a). 生成膜のXRDパターン (Bi₂2212相が生成した膜)

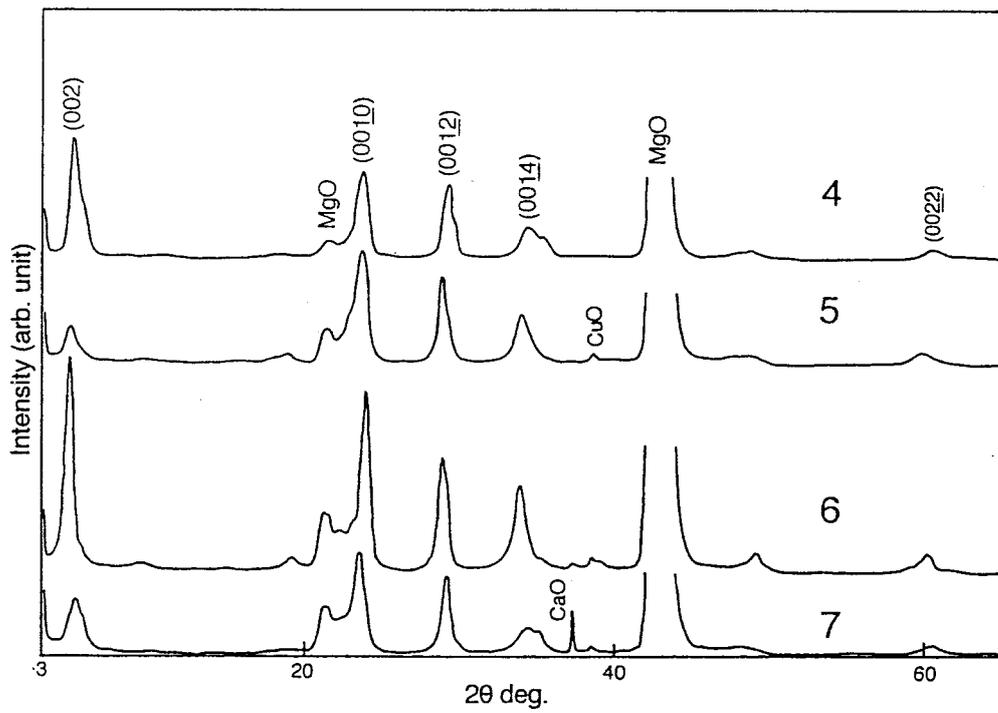


図5-8(b). 生成膜のXRDパターン (Bi₂2223相が生成した膜)

Caの酸化によるCaOの生成エンタルピーは -635 kJ/mol 、CuOは -266 kJ/mol であり[10]、CaはCuに比べると極めて酸化しやすい元素であることが分かる。また、BSCCO系の酸素1モルに対する化学的安定性(生成エンタルピー)は $\text{Bi}2201 > \text{Bi}2212 > \text{Bi}2223$ であり[11]、したがって同じ温度で $\text{Bi}2223$ 相を生成するためには、 $\text{Bi}2212$ 相より多くの酸素あるいは酸化力を必要とする。このことから低い酸化ガスの下では、 $\text{Bi}2223$ 相の生成に必要な酸素量が満たされず、部分的に低い酸素圧でも安定な相であるCaOが生成したものと考えられる。

5-5. 基板温度、ガス圧一定条件下でのBi系超伝導相の生成相図

これまでは薄膜組成を一定($\text{Bi}2212$ 、 $\text{Bi}2223$)とし、基板温度、酸化ガス圧に対する各相の生成領域を探ってきた。今度は逆に基板温度とガス圧を一定とし、薄膜組成による生成相の違いを調べた。

図5-9は基板温度 675°C 、ガス圧 $5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ において各元素の蒸発量を調節することにより、組成を変えて成膜した場合の相図である。図中の○、●、◎はそれぞれ $\text{Bi}2201$ 相、 $\text{Bi}2212$ 相、 $\text{Bi}2223$ 相の生成膜を示している。この図から、 $\text{Bi}2201$ 、 $\text{Bi}2212$ 、 $\text{Bi}2223$ の各相はそれぞれのストイキオメトリを中心にした、かなり帯状の領域に分布していることが分かる。これらの領域の形は、各生成相はCuやSr+Caの量に対して、ある程度の許容範囲があるが、Bi元素の含有量に対しては、許容範囲がほとんど無いことを示している。各相の生成領域の位置関係からは、Bi元素の量がある程度生成膜の結晶構造を決めてしまうことが分かる。

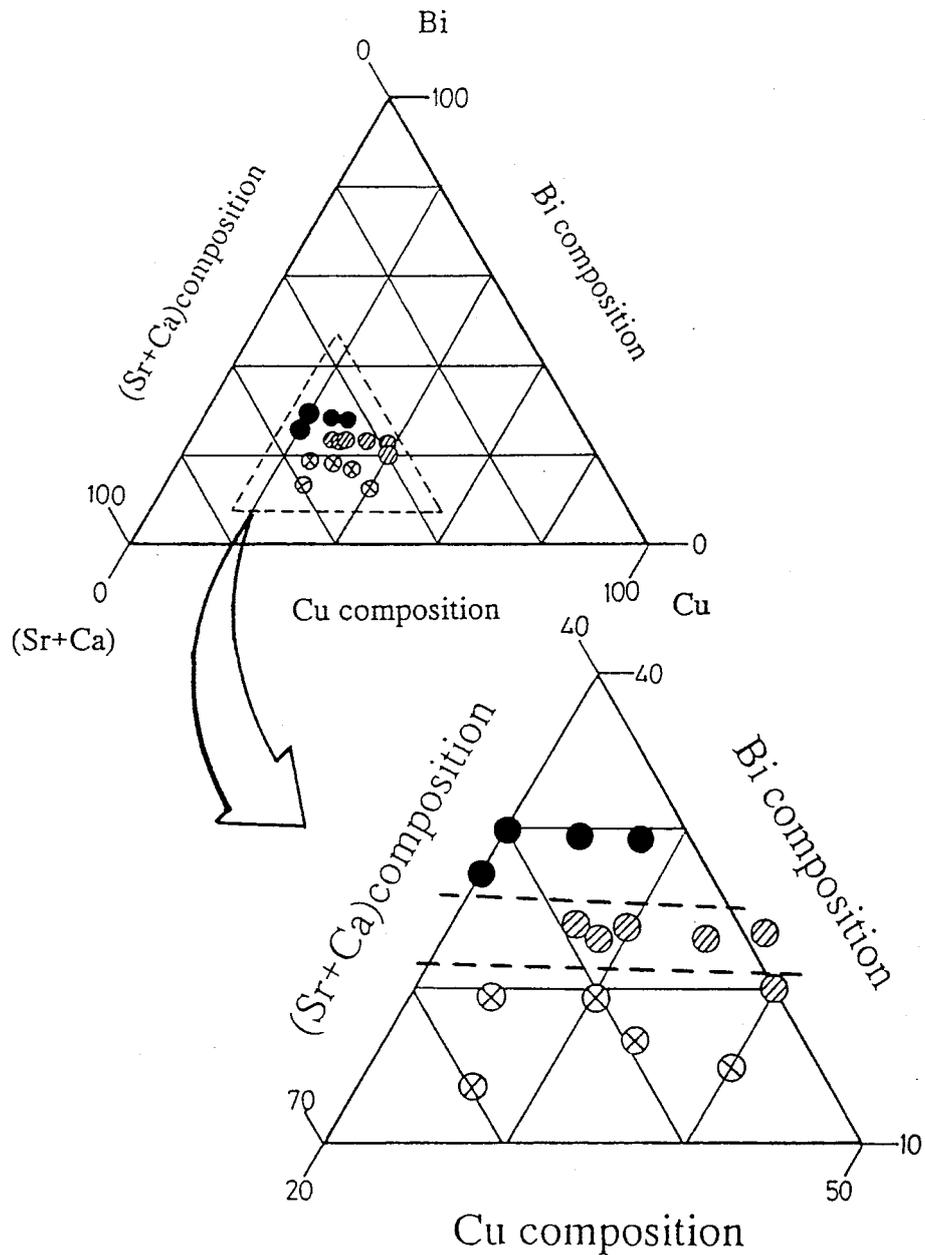


図5-9. Bi系超伝導相の状態図
 成膜条件 (基板温度: 690℃ 酸化ガス圧: 5×10^{-6} Torr)

バルクの平衡状態図に関する研究では、Bi系超伝導相の生成はごく狭い範囲に限定され [11] [12] [13] [14]、異相生成物の成長を抑えるのは困難であることが指摘されている。

組成は平衡反応過程における結晶生成プロセスを議論するにあたって、最も本質的なパラメータである。原料の混合、拡散、融解といった熱力学的なパラメータはすべて、この組成比に強く依存する。故にバルクの試料を用いた、組成と生成相とを関連づけた研究は数多くなされている。しかしながら、薄膜作製における結晶化プロセスは非平衡反応である。そこには飛来粒子の持つエネルギーや、表面拡散といった効果をも考慮に入れる必要がある。

5-6. BSCCO薄膜の相安定領域に関する考察

これまでに、イオンビームスパッタ法によりBSCCO薄膜を作製し、Bi系超伝導相の生成に関する様々な知見を得てきた。この節ではそれらのデータを整理、解析し、薄膜作製時におけるBSCCO結晶の成長について、運動力学、ならびに熱力学的な見地から考察を行う。

5-6-1. 熱力学的考察

本章で得られた同一組成における温度と圧力に関するBSCCOの生成相図では、相安定限界線は $\log P O_2$ vs. $1000/T$ のアレニウスプロットにおいて、右下がりの直線で表すことが出来た。これは単元素の蒸気圧曲線、すなわち、圧力上昇に伴う融点の上昇との関係を示したClapeyron-Clausiusの式

$$\frac{d \log P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT}$$

でフィットする事が出来る。このことから、薄膜作製における非平衡反応過程においてもClapeyron-Clausiusの式が成り立ち、平衡反応を念頭においた熱力学的考察が可能であることを示唆している。そこで、熱力学における根幹的な考え方である、化学反応におけるエネルギー収支を見積もることにより、BSCCO生成に関する新たな知見を得ることを目標とした。

5-6-2. $\Delta H O_2$ 、 $\Delta S O_2$ の計算

複数の元素より構成される熱力学的平衡系は、Gibbsの相律において、 c を考えている系における成分の数、 p を生成系の相数とすると、自由度 f は

$$f = c - p + 2$$

である [16]。BSCCO 酸化物では構成元素の不定比性、元素どうし（特に Sr、Ca）の置換なども考慮に入れなければならないため、極めて複雑な系（ $c \rightarrow$ 大）となる。すなわち、非常に多くの自由度 f を持つことになり、したがって、ある相に決めるときに、指定しなければならないパラメータの数は多くなる。このことは多くの酸化物超伝導体の生成を困難なものにしている、本質的な問題でもある。

第 1、2 章でもふれたように、酸化物超伝導体においてその構造並びに物性を支配するのは、主に酸素元素の不定比性である [17] [18]。ここでは話を単純化するために、気相と単一の固相により構成される系を考える。Gibbs の相律によればこの場合 $c = p = 2$ として、 $f = 2$ となる。すなわち、目的の相を得るのに組成、温度、酸素分圧のうち二つのパラメータを指定すればよいことになる。

酸素 1 モルが物質中にとけ込む反応について考える。この際の部分モルエンタルピー変化 (ΔH_{O_2})、エントロピー変化 (ΔS_{O_2}) は以下に示す手法で求めることができる。固相と気相の酸素が平衡状態であるとき両相のケミカルポテンシャルは等しく、酸素 1 気圧を標準状態とした時、次の式が成立する。

$$2\mu_{O(s)} = \mu_{O_2(g)} = \mu^{\circ}O_2(g) - RT \ln p_{O_2}$$

このときの反応の自由エネルギー変化 (ΔG_{O_2}) は

$$\Delta G_{O_2} = \Delta H_{O_2} - T\Delta S_{O_2} = \Delta G_{O_2} - \Delta G^{\circ}O_2 = RT \ln p_{O_2}$$

で表すことができる。この時 ΔH_{O_2} 、 ΔS_{O_2} は Gibbs-Helmholtz の関係を用いて次式で表すことができる。

$$\Delta H_{O_2} = \frac{d(\Delta G_{O_2}/T)}{d(1/T)} = \frac{d\{RT \ln(p_{O_2})\}}{d(1/T)}$$

$$\Delta S_{O_2} = \frac{-d(\Delta G_{O_2})}{dT} = \frac{-d\{RT \ln(p_{O_2})\}}{dT}$$

これより、各相ごとに温度と酸素分圧から、 $RT \ln p_{O_2}$ vs. $1/T$ でプロットし、この傾きから ΔH_{O_2} を、 $RT \ln p_{O_2}$ vs. T プロットにおける傾きから ΔS_{O_2} をそれぞれ求めることができる [19]。

5-6-3. オゾンによる酸化過程に関する考察

上で述べたように、 ΔG° や ΔH_{O_2} 、 ΔS_{O_2} は 1 気圧、0℃における酸素ガスとの反応を前提とした値である。したがって、我々の行ったオゾンによる膜作製過程においては、オゾンによる酸化過程を明らかにし、その効果を酸素による効果に置き換えなければ正確な値を求めることは出来ない。しかしながら、オゾンの分解過程や酸化力等については不明な点も多く、BSCCOのオゾン雰囲気での生成に関する報告例でも、このことに付いて言及した例はない。そこで我々はこれをオゾンによるCuの酸化物生成に関するデータから、以下に示す方法でオゾン圧力を酸素圧力に置き換えることで、オゾン雰囲気でのBSCCO生成の熱力学的値を求めることにした。

Bi系、あるいはY系銅酸化物超伝導体の相安定限界に関する研究[20][21][22][23]では、いずれにおいても酸化銅(CuO)の相安定限界と関連性があることが示されている。一例を図5-9に示す。

図5-10はBi2223相とCuO/Cu₂Oとの相安定限界線(文献[20]より)である。図から分かるように、Bi2223相とCuOの相安定限界は800℃以下の温度領域において、ほぼ一致している。800℃以上でのBi2212/Bi2223相安定限界線の折れ曲がり、BSCCOの部分溶融(incongruent melting)による固相→液相の相変化を示している。この結果から、CuO/Cu₂Oの相安定性を調べることで、Bi系酸化物の生成とその安定性を議論することにつながる事が分かる。

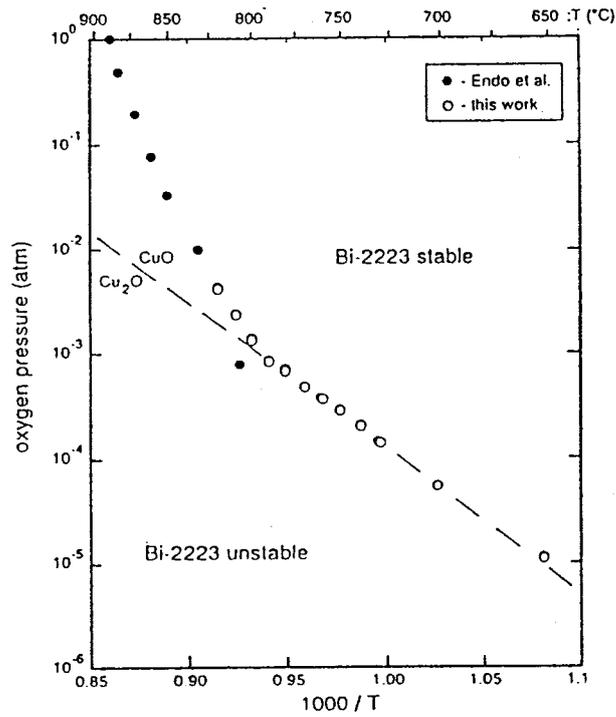


図5-10. Bi 2223相とCuO/Cu₂Oとの相安定限界線 (文献[20]より)

次に示す図5-11はCu₂Oの、オゾンと酸素によるCuOの酸化生成の安定限界線 [24] [25]である。

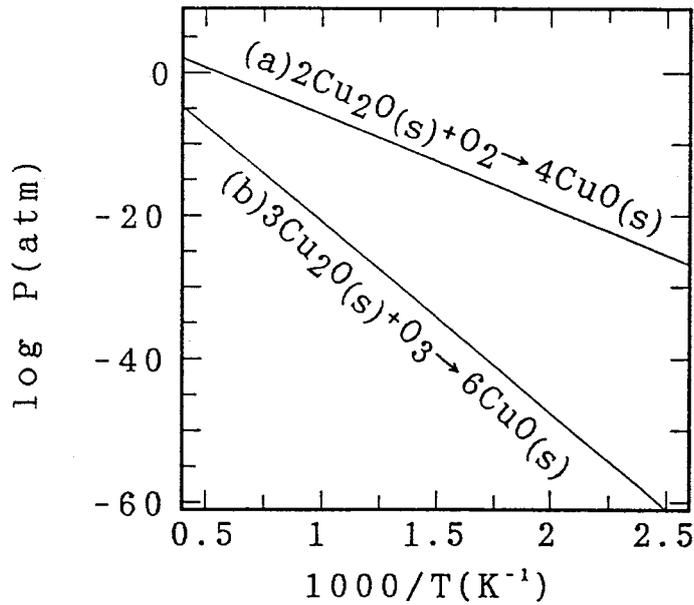


図5-11. Cu₂Oのオゾンと酸素によるCuO生成の安定限界線 (文献[24]より)

オゾンによる反応線は、酸素による反応線よりも大きく高温低圧側に移動しており、オゾンの酸化力の強さを物語っている。例えばBSCCOの成膜温度付近におけるガス圧の値でみると、 Cu_2O の生成に酸素の場合 $1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ の圧力が必要であるのに対し、オゾンでは $1 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で同じ効果が得られることになる。

このように、同じ温度において、オゾンガス圧と酸素ガス圧との間の関係を調べることで、BSCCO成膜中のオゾンガス圧を酸素ガス圧に読み替えることが出来ると思われる。ここで温度に対するオゾン圧力→酸素圧力の換算係数 $C(T)$ (温度 T の関数) を次のように定義する。

$$C(T) = \frac{\text{温度 } T \text{ における酸素による } \text{CuO} \text{ 相安定限界圧}}{\text{温度 } T \text{ におけるオゾンによる } \text{CuO} \text{ 相安定限界圧}}$$

ただし、これらのデータは1気圧における酸素分圧を基に得られたものであり、我々の行った真空中での反応と比較するにあたっては、次の点に注意を払う必要がある。すなわち、1気圧の雰囲気の下では分解によって試料中より酸素が放出されたとしても、それに対する周囲のガス分子の量の方がはるかに多いので、その影響は無視することが出来る。真空中においてもこのことが保証されなければ、これらのデータと我々の薄膜におけるデータとを比較することは出来ない。

本章で示した成膜条件で作製した薄膜の平均モル数を、ICPにより求めたCu元素の量から計算すると、

$$7.56 \times 10^{-9} \text{ mol/sample}$$

となる。したがって、1サンプルあたりに含まれる酸素原子の個数は

$$3.6 \times 10^{16} \text{ 1/sample}$$

となり、4時間の成膜時間であることから、1秒あたりでは

$$2.5 \times 10^{12} \text{ 1/sample/sec}$$

となる。Bi2212相の分解と生成の反応が、平衡状態では同程度の速さで進行すると仮定すると、この半分の数の酸素が1秒間に周囲に放出されることになる。

一方、この間に供給されるオゾン原子の数は、オゾンの濃縮セルの圧力が 10 Torr 、成膜室のオゾンガス圧が $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の時の成膜室へのガス流

量が $1 \text{ cc}/\text{min}$ であることから、Boyle-Charlesの法則を用いて計算すると、

$$6 \times 10^{14} \text{ } \uparrow / \text{sec}$$

である。これを先ほどの図5-11を使って、成膜温度付近での酸素の量に換算すると、

$$\text{約} 6 \times 10^{39} \text{ } \uparrow / \text{sec}$$

と同等の酸素が基板上に供給されたことと等価となる。この値に対して、1秒間に放出される酸素原子の数は無視出来る程度の量である。したがって、我々の行った成膜環境での分解生成反応と、1気圧における分圧下でのそれとを比較することは可能であると考えられる。

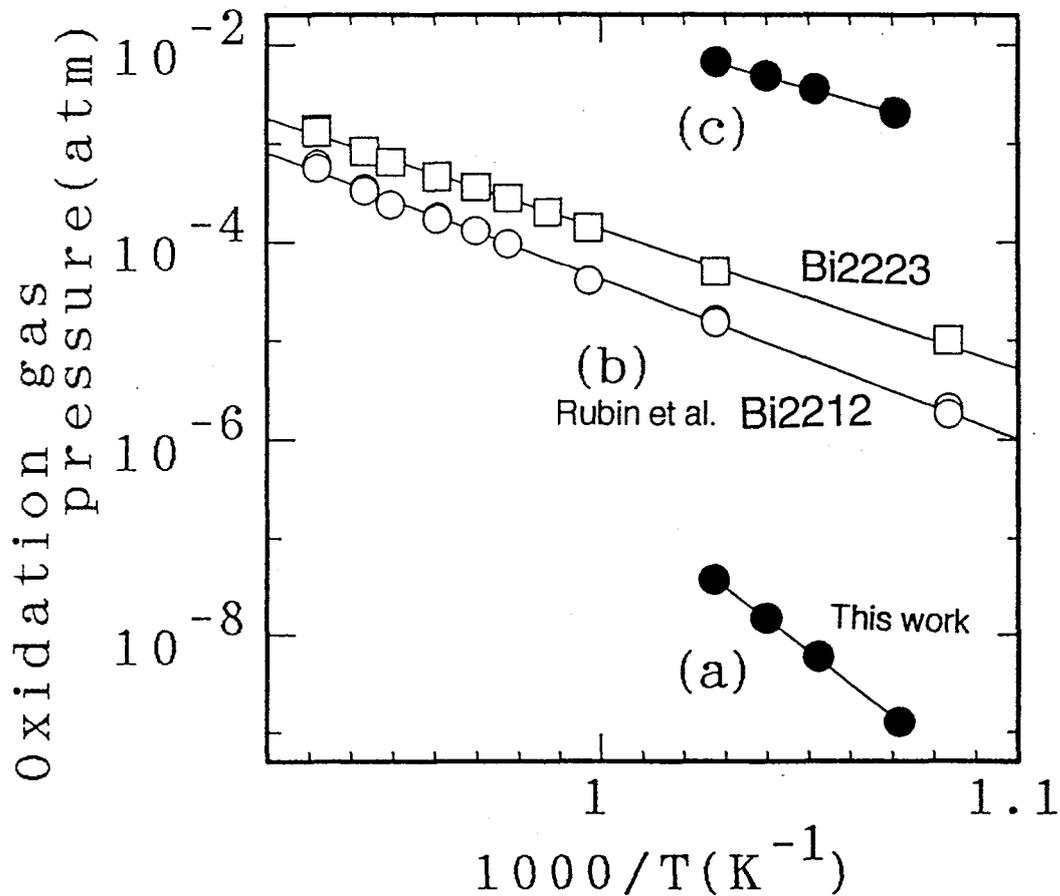


図5-12. Bi2212相の生成相図

- (a) 実際の成膜環境 (真空状態でのオゾン雰囲気下)
- (b) Rubinらによるバルクでの相安定限界線 (1 atmでの酸素分圧下)
- (c) (a)の直線を1 atmでの酸素雰囲気下 (分圧) に読み変えたもの

図5-12にこうして計算されたそれぞれの安定限界線を示す。図中の(a)は図5-2におけるBi₂212の生成条件を Torr を atm に変換してプロットしたものであり、(c)はこれを上記の方法で1 atm 酸素分圧下での反応に換算したものの、(b)は文献[21]Rubinらにより得られたデータである。この図より我々の成膜環境はBi₂212、Bi₂223相の相安定領域内にあるということが分かる。また、直線の傾きはRubinらのデータとほぼ一致している。

5-6-4. Bi₂212、Bi₂223相の生成における生成エンタルピー及びエントロピー変化

オゾンガス圧を酸素ガス圧に変換することで ΔH 、 ΔS の具体的な値を計算することが出来る。すなわち、

$$\Delta H_{O_2} = \frac{d(\Delta G_{O_2}/T)}{d(1/T)} = \frac{d\{R \ln(P_{O_2} \cdot C(T))\}}{d(1/T)}$$

$$\Delta S_{O_2} = \frac{-d(\Delta G_{O_2})}{dT} = \frac{-d\{RT \ln(p_{O_2} \cdot C(T))\}}{dT}$$

である。これに本章で得られたBi₂212組成とBi₂223組成における各々の相の生成条件(温度、ガス圧)、並びに図5-11から得られる係数 $C(T)$ を代入する事で ΔG が求められる。図5-13及び図5-14はこうして求めた、Bi₂212組成での成膜における $R \ln P_{O_2}$ vs. $1/T$ プロットと、 $RT \ln P_{O_2}$ vs. T プロットである。

図5-13の直線の傾きより生成のエンタルピー変化 ΔH_{O_2} を求めると

$$\Delta H_{O_2} = -260 \text{ kJ/mol}$$

となる。また、図5-14の直線の傾きより生成のエントロピー変化 ΔS_{O_2} を求めると

$$\Delta S_{O_2} = -225 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

となる。 ΔH_{O_2} に関してはTetenbaumら[22]により求められた値にほぼ一致する。しかしながら、生成のエントロピー ΔS_{O_2} はTetenbaumらの 195 J/mol に比べてやや大きな値となっている。これは第3章でふれたように、薄膜作成プロセスにおける、元素の再蒸発等の効果を反映したものであると考えることができる。

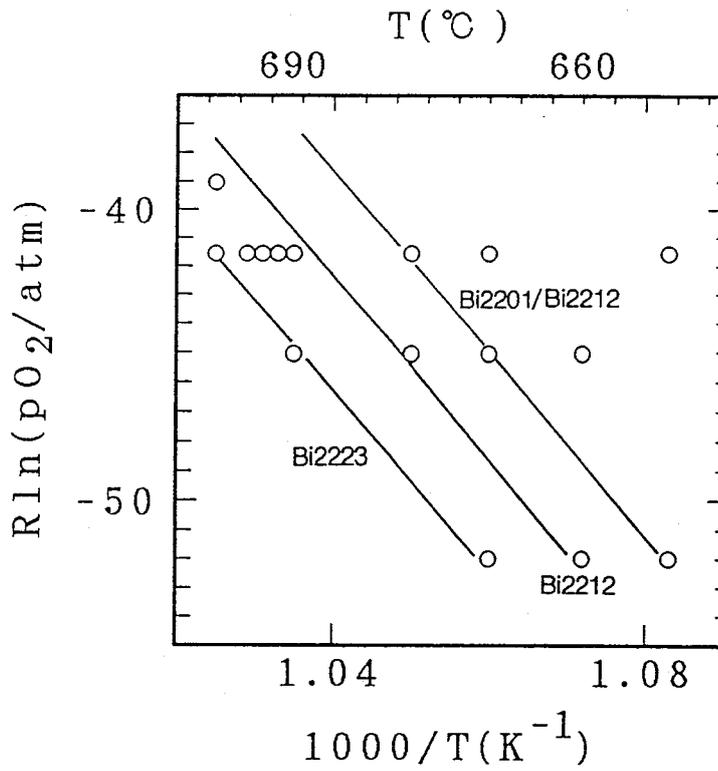


図5-13. $R \ln pO_2$ vs. $1/T$ プロット

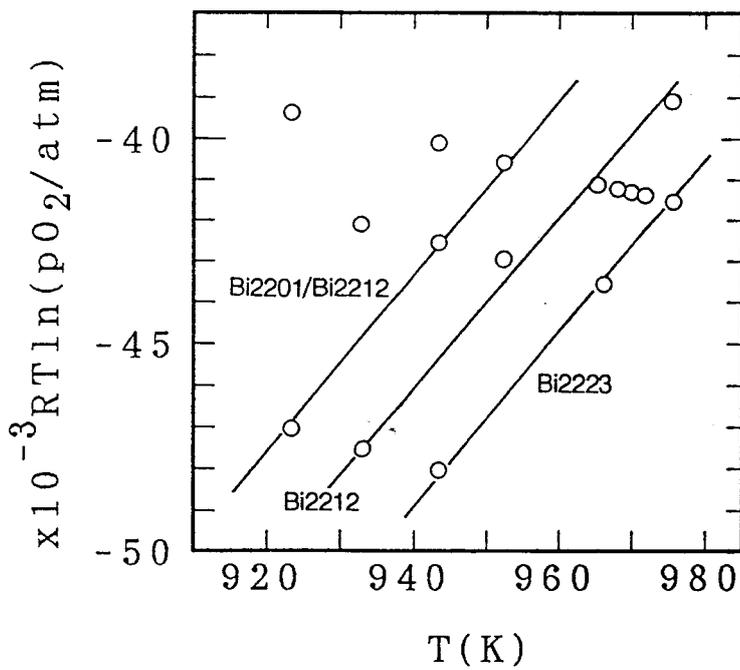


図5-14. $RT \ln pO_2$ vs. T プロット

本研究で求めた生成相図（図5-2）ではXRDのピーク的位置から判断してBSCCO各相を決定している。しかしながら、図5-3に示したようにBi₂212及びBi₂223の単相膜は、酸化ガス圧一定の下では極めて限られた、狭い温度領域でしか生成しない。さらに悪いことに、基板温度によっては混晶系を生成し、温度と共にXRDピークは連続的にシフトしていく。実験では細かく温度、ガス圧を変えて成膜しているが、それでも全ての温度領域において”完全な単相膜”が得られたわけではない。したがって、図5-2で求めた生成領域を示す直線は、ある程度の誤差を含んでいることを考慮しなければならない。

5-6-5. 運動力学的考察～付着係数の解析Ⅱ

本章ではBi元素のみ、るつぼを用いて元素供給を行った。この理由はBiの再蒸発が顕著となる高い基板温度においても、それを補うだけの安定した元素供給量を確保するためであった。Biをるつぼ蒸発により供給した場合の、Bi原子の付着係数の温度依存性について再度検討した。図5-15にその結果を示す。図中の○はBi₂212相が生成した膜、●はBi₂201相が生成した膜をそれぞれ表している。基板温度665℃付近を境にして、それ以上の温度でBi元素の付着係数が急激に減少している。この領域でBi₂212相が生成しており、Bi元素をイオンビームスパッタで供給した場合と同様の結果を示している。しかしながら付着係数の絶対値で比較すると、るつぼ蒸着の方がスパッタ蒸着の場合に比べて付着係数の値は、全体に約10分の1と低くなっている。

スパッタリングにより発生した粒子の持つエネルギーは第2章で述べたように、入射イオンのエネルギーによらず、ほぼ2~3 eVである[26]。一方、抵抗加熱により発生した蒸気種のエネルギーは、るつぼの温度を600℃とすると、

$$\frac{k_B T}{e} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 873}{1.6 \times 10^{-19}} = 0.075 \text{ eV}$$

の程度である。これら粒子の持つエネルギーの違いが、付着係数の違いとなって現れたものと考えられる。

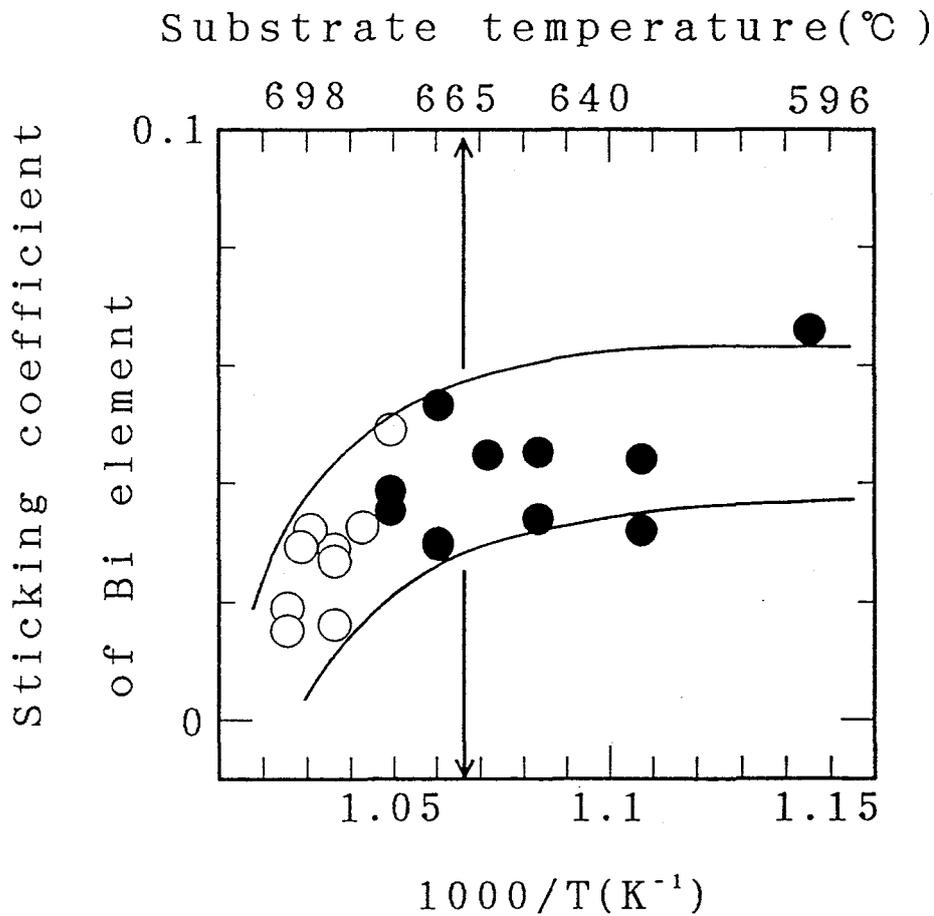


図5-15 Bi原子の付着係数の温度依存性

基板上に飛来した粒子は基板表面で拡散運動をし、その間に安定サイトにたどりついた粒子は結晶中に取り込まれるが、そうでないものは直ちに蒸発する。この拡散距離 R は飛来粒子の持つエネルギー E に依存する。すなわち、

$$R = E \exp(-Q/kTs)$$

Q : 表面拡散の活性化エネルギー

である [27]。Bi 元素の付着係数の違いは、スパッタにより元素供給を行った時の方が基板表面での拡散距離が長くなり、粒子が安定サイトにたどりつく確率が高くなった為と推察される。

5-6-6. イオンビームスパッタ法とマグネトロンスパッタ法の比較

図5-16にはマグネトロンスパッタ及びイオンビームスパッタそれぞれの方法で成膜した薄膜の、基板温度に対する格子定数（*c*軸長）の変化を示す。図からも分かるように、マグネトロンスパッタで成膜した場合と、イオンビームにより成膜した場合とはかなり異なる温度依存性を示す。

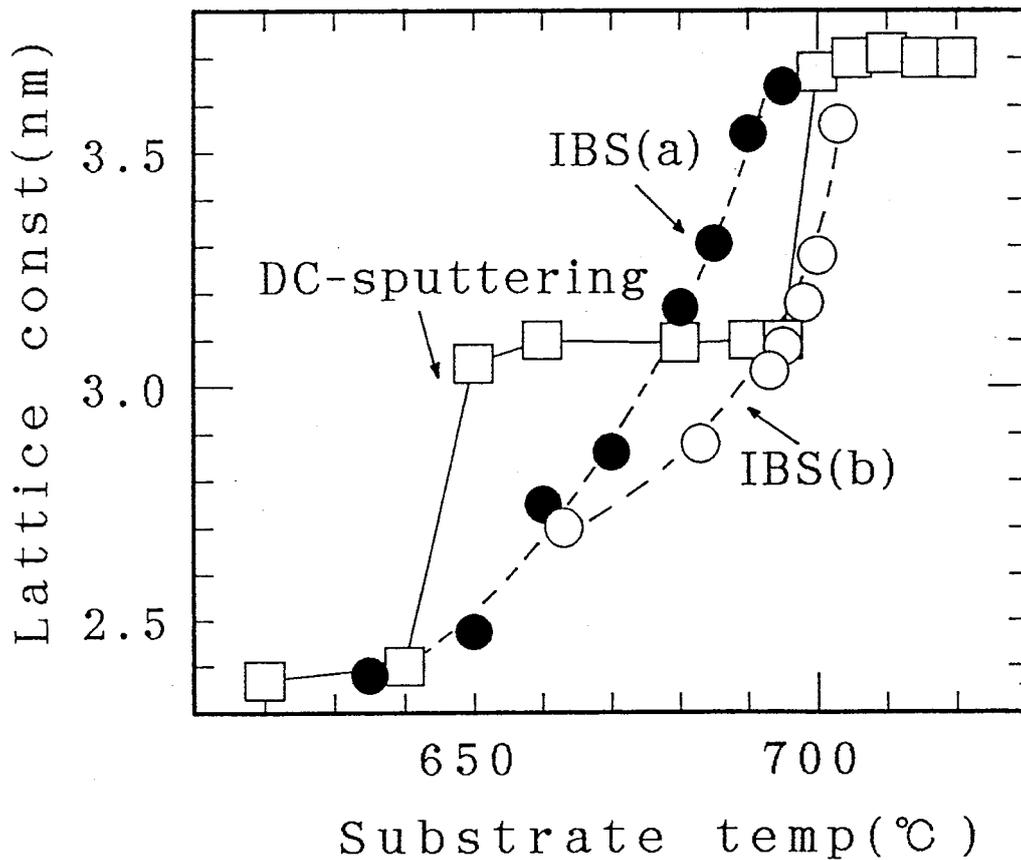


図5-16. 基板温度による格子定数の変化

□ : マグネトロンスパッタ

● : イオンビームスパッタ ($P_{O_2} = 5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)

○ : イオンビームスパッタ ($P_{O_2} = 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$)

マグネトロンスパッタでは基板温度を上げるに従い、格子定数はBi 2201相の2.4 nmからBi 2212相の3.1 nm、Bi 2223相の3.7 nmと階段状に上昇する。したがって、各基板温度に対してそのときに生成する相は、境界のわずかな傾

域をのぞいて、Bi₂201、Bi₂212、Bi₂223単相のいずれかである。一方イオンビームスパッタでは、基板温度に対して格子定数は連続的に上昇している。これは上で述べたように、Bi₂201、Bi₂212、Bi₂223各相がある周期性を持って堆積した混晶系の生成を示している。

薄膜成長過程における成膜速度の効果は、主に二次元核生成の待ち時間 τ に直接結びつく。基板表面に飛来した原子が多ければ、次々と新たな二次元核が形成される。すなわち、臨界核の大きさは小さくなり、その密度は増す。核の生成速度は蒸着の速度、言い替えると過飽和度に指数関数的に依存する。一方、異なる相同士の混晶系に関しては、二つの相の分率 R と反応速度 k 、時間 t との間に、次のような関係が成り立つ [27]。

$$R=1-\exp(-k t n)$$

したがって、反応速度 k が速くなれば分率は 1 に近づくことになる。このため、成膜速度の速いマグネトロンスパッタでは、混晶系が生成しにくい環境にあると考えることが出来る。この原因は明らかではないが、第4章でもふれたように、成膜速度の遅いイオンビームスパッタでは、よりバルク的な反応（固相反応）による成長様式、すなわち Bi₂201→Bi₂212→Bi₂223 に近い状況が生じているものと考えられる。

もう一つの仮定として、成膜環境の違いが挙げられる。すなわち、マグネトロンスパッタにおいて基板は、グロー放電により発生するプラズマの中におかれた状況にある。そのため、蒸気種および雰囲気ガス（我々の行った直流マグネトロンスパッタにおいて発生するプラズマは酸素イオンのみである）はより活性化された状態となっている。薄膜の成長過程の *in-situ* での観察方法が無いために推察の域を出ないが、薄膜化プロセスにおいて、結晶生成過程で余分なエネルギーの供給がなされることにより、結晶性の向上が促進されるというモデルがVailionisらによって報告されている [28]。

5-7. まとめ

Bi元素の蒸発法としてるつぼを併用したイオンビームスパッタ法により、マルチターゲットでの共蒸着で作製したBi系酸化物超伝導体の、生成条件を明らかにした。Bi系酸化物超伝導体には異なる三つの相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}$; $n=0, 1, 2$) が存在する。実験はこれらの相のうちとりわけ高い転移温度を示す、Bi2212相 ($n=1$) とBi2223相 ($n=2$) のストイキオメトリに薄膜組成を固定した条件の下で行われ、その結果基板温度並びに酸化ガス圧を最適化することにより、それぞれの相の単相膜を得ることに成功した。またそれに付随して、他にも酸化物超伝導薄膜をスパッタ成膜する際に重要となる、様々な知見が得られた。そこで分かったことをまとめると次のようになる。

- (1) 薄膜組成をBi2212あるいはBi2223に設定したにもかかわらず、いずれの場合もBi2201、Bi2212、Bi2223相が生成した。
- (2) これら安定相の生成領域は、基板温度と酸化ガス圧とのアレニウスプロットにおいて右下がりの直線であらわされる、極めて狭い領域に分布している。
- (3) Bi2212組成でのBi2212相の生成領域と、Bi2223組成でのBi2223相の生成領域は、ほぼ一致する。しかし、これらの生成限界を示す直線の傾きは大きく異なる。
- (4) 生成膜のXRDピークは基板温度により、連続的に変化した。これはそれぞれの相(Bi2201、Bi2212、Bi2223)が結晶構造中に混在している混晶系の存在を示している。それぞれの相の単相膜は極めて狭い温度、ガス圧範囲でしか生成できなかった。
- (5) XRDの結果より、低い酸化ガス圧条件下ではCaOなどの不純物が析出しやすいことが分かった。
- (6) SEMによる薄膜の表面観察の結果、生成相と薄膜の組成が一致した場合でも表面に多数の析出物が存在することが分かった。

- (7) RHEEDによる *in-situ* での薄膜表面構造の解析の結果、薄膜のエピタキシャル方向はMgO基板の〈110〉方向に対して薄膜の〈100〉方向が平行となっていることが示された。
- (8) オゾンによる酸化力を酸素による酸化に仮想的に読み変えることにより、得られた生成相図から、Bi系超伝導相の生成に関する熱力学的パラメータを求めることが出来た。
- (9) スパッタリングと自由蒸発におけるBi元素の付着係数の違いを、飛来粒子の持つエネルギーに関連づけて解析した。
- (10) イオンビームスパッタとマグネトロンスパッタでは、基板温度による生成膜の格子定数の変化に、異なる特徴が見られた。

参考文献

- [1] L. Ranno, D. Martinez-Garcia, J. Perriere and P. Barboux, Phys. Rev. **B48**, 13945 (1993)
- [1] R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton and F. Beech, J. Res. Natl Inst. Stand. Technol. **95**, 291 (1990)
- [2] S. Chernyaev, J. Hauck, A. Mozhaev, K. Bickmann and H. Altenburg, Physica C **243**, 139 (1995)
- [3] R. Muller, M. Cantoni and L. H. Gauckler, Physica C **243**, 103 (1995)
- [4] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter and B. P. Burton, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1545 (1989)
- [5] K. Sakai, S. Migita, H. Ota, H. Otera and R. Aoki, IEICE Trans. on Elect **E76-C**, 1246 (1993)
- [6] H. Ota, K. Sakai, R. Aoki, N. Ikegawa and S. Hara : Surface Science (to be published)
- [7] N. Kubota, M. Ayabe, M. Watanabe and Y. Shiohara : Advances in Superconductivity **VI** (to be published)

- [8] S. Karimoto, K. Tanabe, S. Kubo, K. Tsuru and S. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5579 (1995)
- [9] (社) 日本化学会編 "化学便覧" (丸善 1975)
- [10] Y. Idemoto, K. Shizuka, Y. Yasuda and K. Fueki, *Physica C* **211**, 36 (1993)
- [11] Y. Idemoto, T. Toda and K. Fueki, *Physica C* **249**, 123 (1995)
- [12] R. Muller, Th. Schweizer, P. Bohac, R. O. Suzuki and L. J. Gauckler, *Physica C* **203**, 299 (1992)
- [13] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C* **159**, 93 (1989)
- [14] C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton and M. D. Hill, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2173 (1994)
- [15] J. L. MacManus-Driscoll and J. C. Bravman, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2305 (1994)
- [16] Y. Idemoto, T. Toda and K. Fueki, *Physica C* **249**, 123 (1995)
- [17] Y. Idemoto, S. Fujiwara and K. Fueki, *Physica C* **176**, 325 (1991)
- [18] 笛木 和雄、北沢 宏一 編 "酸化物超伝導体の化学" (講談社サイエンティフィック 1988)
- [19] L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope and R. Beyers, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1977 (1992)
- [20] L. M. Rubin, T. P. Orlando and J. B. Vander Sande, *Physica C* **217**, 227 (1993)
- [21] M. Tetenbaum, M. Hash, B. S. Tani, J. S. Luo and V. A. Marioni, *Physica C* **249**, 396 (1995)
- [22] W. T. Lin, Y. F. Chen, C. C. Kao and K. C. Wu, *J. Appl. Phys.* **74**, 6767 (1993)
- [23] D. G. Schlom, A. F. Marchall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. Dessonneck, J. S. Harris Jr. and J. C. Bravman, *J. Crystal Growth* **102**, 361 (1990)

- [24] R. O. Suzuki, P. Bohac and L. J. Gauckler, "Advances in Superconductivity V" (Springer-Verlag Tokyo 1992)
- [25] H. H. Andersen and H. L. Bay, "Sputtering by Particle Bombardment I" (Topics in Applied Physics 47, R. Behrish ed., Springer-Verlag, 1981)
- [26] 吉田 貞史、"薄膜" (応用物理工学選書 3、培風館、1990)
- [27] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys. **10**, 147 (1942)
- [28] A. Vailionis, A. Brazdeikis and A. S. Flodstrom, Phys. Rev. **B51**, 3097 (1995)

第 6 章 結論

6-1. まとめ

本論文は、高品質なBi系酸化物超伝導薄膜の作製を目的とした、基礎的研究を行った結果についてまとめたものである。本研究において得られた結果を以下にまとめる。

1. 単一ターゲットによる直流マグネトロンスパッタ法を用いて、共蒸着過程により比較的速い成膜速度で、Bi系酸化物超伝導薄膜の作製を行った。この結果を列挙すると次のようになった。
 - (1) 生成膜の結晶構造は同一ガス圧条件下において、基板温度の上昇とともにBi₂201相、Bi₂212相、Bi₂223相へと段階的に変化した。
 - (2) 本実験において薄膜の組成は、ターゲットの組成と基板温度で一義的に決まり、各Bi系超伝導相は薄膜組成が一致する条件（ターゲット組成に対する基板温度）の下で生成した。
 - (3) 生成膜の組成はターゲットの組成と比較して、Bi、Pbの大幅な減少が確認された。特にPbはBi₂212、Bi₂223相が生成する温度範囲で成膜した膜中には、ほとんど含まれていないことが分かった。またPbを含まないターゲットにより成膜した場合、Bi₂223相を生成することは出来なかった。このことから、Pbの再蒸発がBi₂223相の生成に関与しているというモデルが考えられる。
2. イオンビームスパッタの特徴を生かし、極めて遅い成膜速度により、同時蒸着と逐次蒸着の異なる成膜方法で薄膜を作製、評価した。これら二つの成膜方法を比較することで、Bi系超伝導相並びに不純物相の形成について検討した。その結果をまとめると以下のようになる。

- (1) イオンビームスパッタ法による共蒸着により、BSCCO超伝導薄膜を作製した。作製条件を最適化することにより、Bi₂201相ならびにBi₂212単相膜を得ることに成功した。また、Bi元素の付着係数の温度変化とBi₂212相の生成に明かな相関があることが見いだされた。
- (2) 続いてイオンビームスパッタ法による逐次蒸着により、BSCCO薄膜の作製を試みた。しかしながら、低速の逐次蒸着においてはBi元素の再蒸発や、異相の生成を抑えることは困難であり、Bi₂212相の薄膜を得ることは出来なかった。
- (3) 非常に遅い蒸着速度でのBSCCO薄膜作製における、逐次と共蒸着過程の違いを考察した。逐次蒸着では各原料元素を、必要な数だけスパッタするのに多くの時間がかかりすぎるため、Bi元素の再蒸発や、成膜の途中段階で異相の生成を抑えることは困難であった。逐次蒸着中の薄膜表面は、常に目的の相とは異なる組成となっている。このような表面は結晶学的に見ても極めて不安定な状態であり、エネルギー的により安定な中間生成相の形成が行われる。

一方共蒸着では、このような遅い成膜速度でもそれぞれの元素が、常に基板上に存在する状況を作り出すことが出来るために、容易にBi₂212相の単相膜を得ることが可能である。

このように、非常に低速での逐次蒸着では、BSCCO超伝導相を形成することは極めて困難な課題であると思われる。

3. イオンビームスパッタによる共蒸着法により作製したBi系酸化物超伝導体の、生成条件を明らかにした。実験は薄膜組成をBi系の中でもとりわけ高い転移温度を示す、Bi₂212相とBi₂223相のストイキオメトリに固定した条件の下で行われた。得られた知見をまとめると以下のようなになる。

- (1) 薄膜組成をBi₂212あるいはBi₂223に設定したにもかかわらず、いずれの場合もBi₂201、Bi₂212、Bi₂223相が生成した。
- (2) これら安定相の生成領域は、基板温度と酸化ガス圧とのアレニウスプロットにおいて右下がりの直線であらわされる、極めて狭い領域に分布し

ている。

- (5) 生成膜のXRDピークは基板温度により、連続的に変化した。これはそれぞれの相 (Bi 2201、Bi 2212、Bi 2223) が結晶構造中に混在している混晶系の存在を示している。
- (6) XRDの結果より、低い酸化ガス圧条件下ではCaOなどの不純物が析出しやすいことが分かった。
- (7) オゾンによる酸化力を酸素による酸化に仮想的に読み変えることにより、得られた生成相図から、Bi系超伝導相の生成に関する熱力学的パラメータを求めることが出来た。
- (8) スパッタリングと自由蒸発におけるBi元素の付着係数の違いを、飛来粒子の持つエネルギーに関連づけて解析した。

6-2. 結論

本研究ではマグネトロンスパッタ法並びにイオンビームスパッタ法により、BSCCO (Bi 2201、Bi 2212、Bi 2223相) 各相の単相膜を得ることに成功した。また、これと同時に様々な問題点が明らかとなった。結論として、スパッタ成膜により高品質なBi系酸化物超伝導薄膜を作製するためには、以下の点を十分に押さえておく必要がある。

- (1) 薄膜の組成と目的の相のストイキオメトリとの厳密な一致。
- (2) 酸化剤として十分な酸化力を持ったガスの使用。
- (3) 成膜プロセスにおける基板温度、酸化ガス圧、蒸着レート等の成膜パラメータの正確なモニタリングと、精密な制御並びに安定性の確保。
- (4) ある程度速い速度での成膜。
- (5) 生成膜の評価、分析法の確立。

酸化物超伝導体のような多元系化合物では非常に多くの安定、準安定相が存在する。したがって目的の相を得るためには、そのような異相の生成が起きないような反応経路を規定してやることが重要となる。しかしながら、薄膜の生成プロセスは基本的に非平衡反応である。この場合ここで述べたような反応経路を規定してやることは難しく、熱力学的に無理のある (異相の生成しやすい)

反応経路をたどらざるを得ない。このことが薄膜の超伝導特性が、バルク（固相反応）超伝導体に比べ劣っている一つの原因とも考えられる。しかしながら本研究（第5章）で得られたBSCCOの生成相図は、固相反応のそれと極めて類似した特徴を持っている（図5-12参照）。このことは、我々の成膜方法がBSCCOの生成にとって有力な手段であることの証拠と思われる。

6-3. 結言

これまでの研究の結果、酸化物超伝導体に対する理解もかなり進んで来ている。しかしながら、その理論並びに実験技術という観点から見れば、未だに半導体等に対して、はるかに遅れをとっているのが現状である。酸化物超伝導体が発見されてから既に十年ほどの時間が経過しようとしている。しかし半導体の歴史はその半世紀も前に始まっており、現在のレベルに至るまでに膨大なデータの蓄積がなされてきた。これに比較すると、酸化物超伝導の歴史はまだ始まったばかりである。

酸化物超伝導体は極めて高い臨界温度、並びに臨界電流等の特性を有し、それらの優れた特徴を生かした様々な方面への応用が期待されている。しかしながら、その結晶学的構造は複雑なものであり、また、元素の不定比性という複雑な問題を取り扱わなければならない、極めて困難な課題でもある。そのため、目的の相を得るためには数多くのパラメータを一つ一つ決定する必要があり、極めて地道な努力が必要とされる。

質の高いサンプルを得ることはデバイスその他の応用のみならず、高温超伝導発現のメカニズムを解明し、体系づけられた理論の構築においても重要な意味を持つ。本研究で得られた知見を基に、サンプルの高品質化に向けての理解が進み、こうした問題解決の一助となることこそ、我々の最大の喜びとするところである。

謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜りました大阪大学工学部電気工学科青木 亮三教授に深甚なる感謝の意を表します。

大学院在学中御指導いただきました、大阪大学工学部電気工学科白藤 純嗣教授、平木 昭夫教授、大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター村上 吉繁教授に深甚なる感謝の意を表します。

本研究全般の遂行にあたり、直接懇切なる御指導を賜った大阪大学工学部電気工学科堺 一男講師に心から感謝いたします。

さらに御指導、御助言を頂きました大阪大学工学部電気工学科松浦 虔士教授、辻 毅一郎教授、小牧 省三教授、佐々木 孝友教授、大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター萩行 正憲助教授、大阪大学工学部電気工学科杉野 隆助教授、伊藤 利道助教授に謝意を表します。

本研究を進めるに当たり、数々の御助言、御討論を頂きました大阪大学工学部電気工学科村上 博成助手、大寺 洋技官、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 産業技術研究員右田 真司氏に感謝いたします。

筆者が鹿児島大学大学院在学中御指導、御教示を賜った鹿児島大学工学部電子工学科大串 哲彌教授、白樂 善則助教授、肥後 悟助手に深甚なる感謝の意を表します。

実験の遂行に当たり、ICP分析を行って頂いた熊本工業技術センター末永 知子女史、大阪大学工作センター西脇 醇助教授に感謝いたします。

本研究を共に進めてきた共同研究者であり、良き友でもある大阪大学工学部電気工学科電気工学基礎論講座太田 裕之氏、並びに同講座の諸兄、それと論文執筆の筆が進まなくなったときに一時の安らぎを与えてくれた、ドビュッシーの四重奏曲に感謝の意を表します。

最後に、筆者の大阪大学大学院への進学を快諾していただき、経済的にも支えてくださった両親に最大の感謝の辞を述べさせていただきます。

研究業績目録

学術論文

- 1 "Rapid annealing effect in the superconducting 2223 Bi (Pb) SrCaCuO thin films prepared by sputtering"
Yoshinori Hakuraku and Zon Mori
J. Appl. Phys. 73, L309, (1993)
- 2 "Effect of Pb doping on 2223 BiSrCaCuO superconducting thin films using a rapid annealing process"
Yoshinori Hakuraku, Zon Mori and Satoru Oku
Supercond. Sci. Technol. 6 (1993), 409-412
- 3 "Comparison between Bi-superconductor thin films fabricated via co-deposition and layer-by-layer deposition by ion beam sputtering method"
Zon Mori, Shinji Migita, Hiroyuki Ota, Kazuo Sakai and Ryozo Aoki
Thin solid films (1996)
- 4 "The influence of Bi-sticking coefficient in the growth of Bi(2212) thin film by ion beam sputtering"
Shinji Migita, Hiroyuki Ota, Zon Mori, Kazuo Sakai and Ryozo Aoki
Thin solid films (1996)

国際学会論文 (査読あり)

- 1 "Evaluation of the ozone density condensed by adsorption method using thermal decomposition"
Shinji Migita, Kazuo Sakai, Hiroyuki Ota, Zon Mori, Hiroshi Otera, Ryozo Aoki and Tomoko Suenaga
Advances in superconductivity VI, 897-900 (1994)

- 2 "Co-deposition and layer-by-layer deposition for Bi-superconductor thin film using ion beam sputtering method"
Shinji Migita, Hiroyuki Ota, Zon Mori, Kazuo Sakai and Ryozo Aoki
Advances in superconductivity VII, edited by K. Yamafuji and T. Moroshita (Springer-Verlag, Tokyo, 1995) 897
- 3 "Phase Stability of Bi2212 and Bi2223 Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering"
Zon Mori, Hiroyuki Ota, Kazuo Sakai and Ryozo Aoki
Advances in Superconductivity VIII, (1996)
- 4 "Is It Possible to Obtain Easily Single Phase of BSCCO Thin Films"
Hiroyuki Ota, Kazuo Sakai, Shinji Migita, Zon Mori and Ryozo Aoki
Advances in Superconductivity VIII, (1996)

研究報告

- 1 "真空装置への濃縮オゾンの安定供給"
堺 一男、右田 真司、大寺 洋、太田 裕之、毛利 存、
青木 亮三
大阪大学 超電導エレクトロニクス研究センター報告 (第3巻)

学会発表

- 1 毛利 存、奥 悟、白楽 善則、大串 哲彌
: 平成3年度応用物理学会九州支部学術講演会 (於 九州産業大学)
1992 December 1-2
"Bi系酸化物超伝導薄膜のラピッドアニーリング効果"
"Rapid annealing effect of Bi-superconductor thin film"

- 2 毛利 存、太田 裕之、右田 真司、祁 陽、大寺 洋、堺 一男、青木 亮三、末永 知子：第 4 1 回応用物理関係連合講演会（於 明治大学）1994 March 28-31, 29a-ZR-7
”イオンビームスパッタ法によるBSCCO薄膜の逐次蒸着”
”Layer-by-Layer Deposition of BSCCO Thin Film Using Ion Beam Sputtering Process”
- 3 右田 真司、堺 一男、太田 裕之、毛利 存、大寺 洋、青木 亮三：第 4 1 回 応用物理関係連合講演会（於 明治大学）、1994 March 28-31, 31a-ZR-1
”シリカゲル吸着法による90%高濃度オゾンの安定供給”
”90% Ozone Condensation and its Stable Supply by Silica Gel Adsorption Method”
- 4 毛利 存、太田 裕之、右田 真司、堺 一男、青木 亮三：第 4 2 回 応用物理関係連合講演会（於東海大学）、1995 March 28-31, 30p-TK-7
”イオンビームスパッタ法を用いたBi系超伝導薄膜作製における逐時蒸着と共蒸着過程の比較”
”Comparison between layer-by-layer and co-sputtering process in Bi-superconducting thin film fabrication by ion beam sputtering method”
- 5 右田 真司、太田 裕之、毛利 存、堺 一男、青木 亮三：第 4 2 回 応用物理関係連合講演会（於 東海大学）、1995 March 28-31, 30p-TK-6
”Bi系酸化物超伝導体薄膜のスパッタ成膜における付着計数の評価”
”Sticking coefficient of Bi-superconducting thin film fabricated by co-sputtering method”

- 6 太田 裕之、毛利 存、堺 一男、青木 亮三
: 第42回 応用物理関係連合講演会 (於 東海大学)、1995 March 28-31,
30a-TK-10
" 清浄化された単結晶MgO(100)基板の表面超構造の観察"
"Observation of superstructure on cleaned single crystal MgO(100)
substrate"
- 7 毛利 存、太田 裕之、堺 一男、青木 亮三
: 第56回応用物理学会学術講演会 (於 金沢工業大学)、1995 Aug. 26-29,
27a-B-2
" イオンビームスパッタ法を用いて共蒸着法により作製したBi2212並びに
Bi2223薄膜の相安定領域"
"Phase Stability Region of Bi2212 and 2223 Thin Film Fabricated by
Co-deposition Method Using Ion Beam Sputtering"

国際学会発表

- 1 Shinji Migita, Kazuo Sakai, Hiroyuki Ota, Zon Mori, Hiroshi Otera,
Ryozo Aoki and Tomoko Suenaga; 6th International Symposium on Super-
conductivity, Hiroshima, Japan, Oct. 26-29 1993 :TFP-8
"Evaluation of the ozone density condensed by an adsorption method
using Q-MASS spectrometer"
- 2 Shinji Migita, Hiroyuki Ota, Zon Mori, Kazuo Sakai, and Ryozo Aoki
7th International Symposium on Superconductivity, Kitakyushu,
Fukuoka, Japan, Nov. 8-11 1994 :TFP-13
"Co-deposition and layer-by-layer deposition for Bi-superconductor
thin film using ion beam sputtering method":

- 3 Zon Mori, Hiroyuki Ota, Shinji Migita Kazuo Sakai and Ryozo Aoki
13th International Vacuum Congress, 9th International Conference on
Solid Surfaces, Yokohama, Japan, Sept. 25-29, 1995 : TF-ThP-42
"Comparison between Bi-superconductor Thin Films Fabricated by the
Co-sputtering and Layer-by-Layer Ion Beam Sputtering Method"
- 4 Shinji Migita, Kazuo Sakai, Hiroyuki Ota, Zon Mori and Ryozo Aoki
13th International Vacuum Congress, 9th International Conference on
Solid Surfaces, Yokohama, Japan, Sept. 25-29, 1995 : TF9-ThA-4
"The Influence of Bi-sticking Coefficient in the Growth of Bi(2212)
Thin Film by Ion Beam Sputtering"
- 5 Hiroyuki Ota, Kazuo Sakai, Shinji Migita, Zon Mori and Ryozo Aoki
8th International Symposium on Superconductivity, Hamamatsu,
Shizuoka, Japan, Oct. 30-Nov. 2, 1995:TFP-18
"Is It Possible To Obtain Easily Single Phase of BSCCO Thin Film?"
- 6 Zon Mori, Hiroyuki Ota, Kazuo Sakai and Ryozo Aoki
8th International Symposium on Superconductivity, Hamamatsu,
Shizuoka, Japan, Oct. 30-Nov. 2, 1995:TFP-20
"Phase Stability of Bi2212 and Bi2223 Thin Films Fabricated by Ion
Beam Sputtering"