



Title	Bi系高温超伝導体の積層エピタキシャル薄膜の特性研究
Author(s)	太田, 裕之
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110043
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

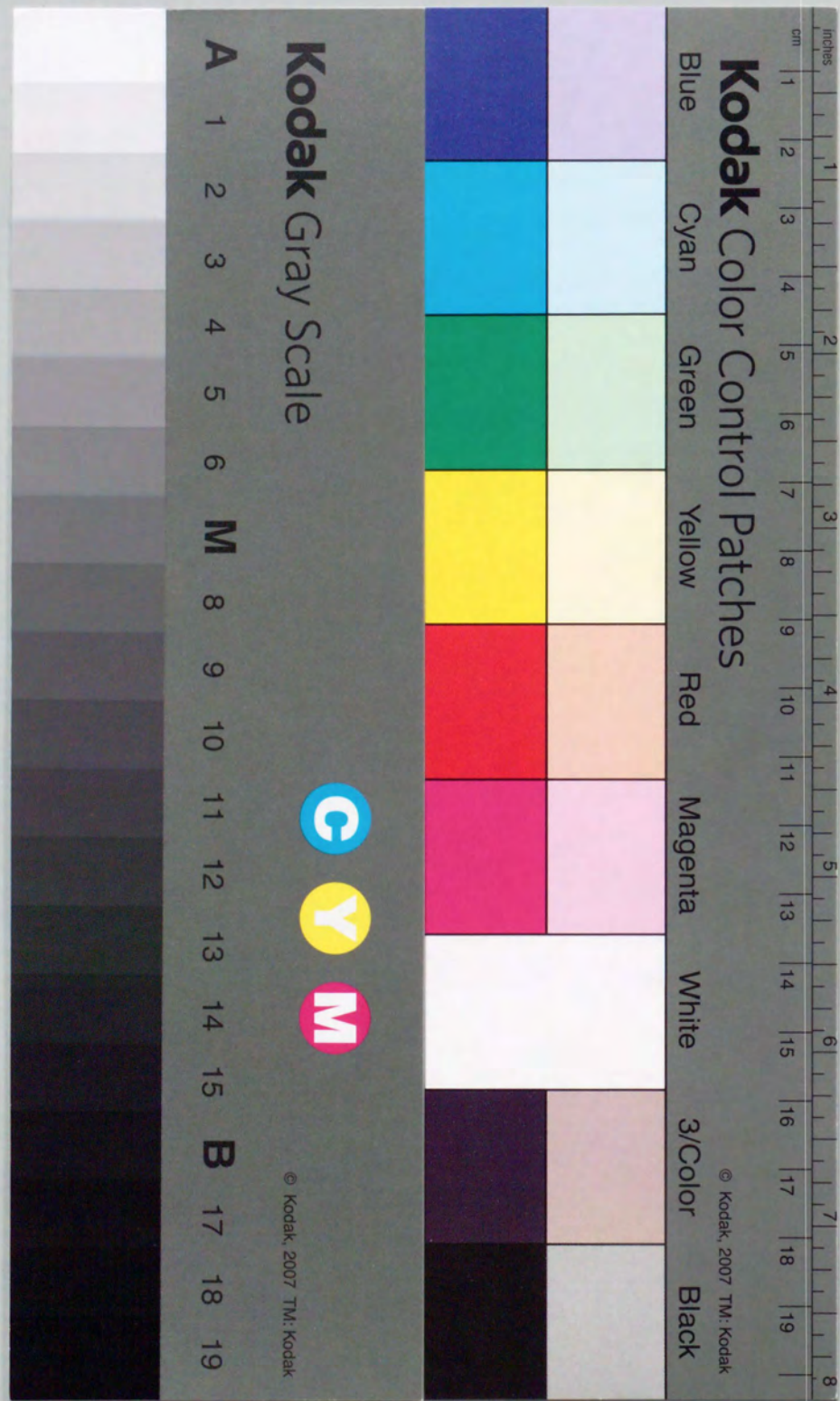
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Bi系高温超伝導体の
積層エピタキシャル薄膜の特性研究

1996年

太田 裕之



①

Bi系高温超伝導体の
積層エピタキシャル薄膜の特性研究

1996年

太田 裕之

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	4
1.3 本論文の構成	5
参考文献	6
第2章 酸化物超伝導体の伝導特性	8
2.1 はじめに	8
2.2 渦糸のKT転移	8
2.3 酸化物高温超伝導体における渦糸のKT転移	13
2.4 電荷のKT転移	16
2.5 渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合	19
2.6 酸化物超伝導体における超伝導体-絶縁体転移	20
2.7 結び	21
参考文献	21
第3章 イオンビームスパッタリング法によるBi系高温超伝導薄膜の作製	23
3.1 はじめに	23
3.2 イオンビームスパッタ成膜装置の概略	23
3.2.1 イオンビームスパッタガン (ion beam sputter gun)	24
3.2.2 エフュージョンセル (Effusion cell)	26
3.2.3 高濃度オゾン発生装置	28
3.2.4 反射高速電子線回折 (RHEED) 装置	30
3.3 成膜上の留意点	31
3.3.1 基板の均一加熱	31
3.3.2 基板温度の較正法	34
3.4 作製手順と作製条件	35

3.5 薄膜の評価	37
3.6 Bi2201相薄膜の作製	37
3.6.1 薄膜の組成	37
3.6.2 得られた薄膜のX線回折パターン	37
3.6.3 Bi2201相薄膜の表面の平滑性	39
3.7 Bi2212相薄膜の作製	40
3.7.1 薄膜の組成	40
3.7.2 得られた薄膜のX線回折パターン	40
3.7.3 X線回折パターンの半値幅とオゾン圧との関係	42
3.7.4 X線回折パターンの解析	43
3.7.5 Bi2212単相薄膜並びにBi2201-Bi2212混晶薄膜の平滑性	47
3.8 Bi2223相薄膜の作製	51
3.8.1 薄膜の組成	51
3.8.2 得られた薄膜のXRDパターン	51
3.8.3 Bi2223相の表面平滑性	53
3.9 BSCCO単相薄膜の電気抵抗	54
3.10 Bi2212相の生成過程に関する考察	55
3.10.1 Bi2212相のモル分率のオゾン圧、並びに基板温度並依存性に対する考察	55
3.10.2 Bi2201相からBi2212相への相変化に伴う活性化エネルギー	57
3.10.3 活性化エネルギーの値に対する考察	59
3.11 結び	62
参考文献	63

第4章 BSCCO混晶薄膜の特性評価	66
4.1 はじめに	66
4.2 電気抵抗の測定	66
4.3 混晶薄膜の電気伝導特性	66
4.4 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導モデル	68

4.4.1 渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデル	68
4.4.2 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導特性の物理的描像	74
4.4.3 その他のモデル	76
4.5 結び	76
参考文献	77

第5章 単結晶MgO(100)基板の平滑化と清浄化	78
5.1 はじめに	78
5.2 大気中でのアニーリング処理	79
5.3 大気中アニーリングの効果	80
5.3.1 AESによる表面の組成分析	80
5.3.2 AFMによる基板表面のモフォロジーの観察	81
5.3.3 RHEEDによる表面の原子配列の観察	84
5.4 エッチングとアニーリングの併用によるMgO(100)基板の清浄化と平滑化	89
5.4.1 エッチング液の選定	89
5.4.2 エッチングとアニーリングの併用による偏析Caの軽減	90
5.4.3 エッチングとアニーリングによる平滑かつ清浄基板作製の試み	93
5.5 結び	97
参考文献	97

第6章 結論	99
--------	----

謝辞	103
研究業績目録	104

第1章 序論

1.1 研究背景

ジョセフソン効果や電気抵抗の消失などの超伝導現象を利用したデバイスは、高感度、高速、低消費エネルギー動作が期待され、またSiを始めとする半導体では考えられない新機能を実現する次世代のデバイスとして注目されている。代表的な例としては超伝導量子干渉デバイス(SQUID)や、ジョセフソン接合によるスイッチングデバイスを挙げることができる。Nb系の金属超伝導体により作製されたSQUIDは既に実用化されている。またNb/AlO_x/Nb型のジョセフソン接合デバイスは集積化され、CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)の100倍程度の計算速度が見込まれる高速シグナルプロセッサが試作されている[1]。しかしながらこれらのデバイスを動作させるためには、液体ヘリウム温度(4.2K)に冷却するための大がかりな冷却装置が必要であり、超伝導デバイスを汎用的に用いるのは困難である。

このような状況で、YBa₂Cu₃O₇(YBCO, T_c=90K)、Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}(BSCCO, n=2, T_c=80K; n=3, T_c=110K)、HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)}(HBCO, n=1, T_c=96K; n=2, T_c=128K; n=3, T_c=136K)など、液体窒素温度(77K)以上の超伝導転移温度(T_c)をもつ酸化物高温超伝導体は、超伝導デバイスの汎用性を高める材料として期待されている。その他の酸化物高温超伝導体の特徴としては、金属超伝導体に比べてキャリア密度が約1桁低いこと(～10²¹/cm³)、2次元性を反映してピンニング力が小さいこと[2]等が挙げられる。キャリア密度が低い場合は電場によってキャリア密度を変調することが可能であるから、MIS(Metal Insulator Superconductor)型電界効果デバイス[3, 4]など直流で動作する超伝導スイッチングデバイスの開発が期待される。また、ピンニング力が小さいことは高密度電流を流す場合は問題ではあるが、その代わり高速応答のフラックスフロートランジスタ(SFFT)[5]を作製できる可能性もある。

この様に酸化物高温超伝導体は従来の金属超伝導体の欠点を補って余りある特性を備えた物質であるが、現状では比較的作製が容易であるSQUIDを除き[6]、酸化物超伝導体を用いたデバイスは未だに実用化されていない。最大の原因は酸化物高温超伝導薄膜の作製技術が十分に確立されていないためである。

一例として、酸化物高温超伝導体を用いた積層型ジョセフソン接合を考える。これは 超伝導層/絶縁層/超伝導層 (SIS構造) からなり、ジョセフソン接合を実現するためには、超伝導キャリアがトンネルできる程度に薄くしたピンホールのない絶縁層が必要である。酸化物高温超伝導体のコヒーレンス長は物質に依存するが、例えば $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ については $[\text{CuO}_2]$ 面に平行な方向で約 2 nm、垂直な方向では 0.1 nm 未満と考えられており [2, 7]、界面の原子配列に乱れないこと (コヒーレント界面) が必要不可欠である。しかし、現状ではコヒーレント界面が形成できるような原子レベルで平滑な酸化物超伝導薄膜は得られていない。

このような薄膜を作製するための鍵となる因子を知るため、既に原子レベルで平滑で、かつ原子層単位の超格子作製が実現している $\text{Ga}(\text{Al})\text{As}$ 薄膜 [8, 9] の作製プロセスと比較してみる。分子線エピタキシー (MBE) 法によって作製された GaAs や AlAs 薄膜が平坦なのは、もともとこれら材料のホモエピタキシャル成長が layer-by-layer モードである他に、成長中に組成の自己調整機能 (self-limiting) が働いているためである。則ち、 $\text{Ga}(\text{Al})$ 面上における As の付着係数は 1 である一方、 As 面上の As の付着係数は 0 である。従って $\text{Ga}(\text{Al})\text{As}$ 薄膜の成長においては、 As の蒸気圧を $\text{Ga}(\text{Al})\text{As}$ のそれより高く設定し、 $\text{Ga}(\text{Al})$ のフラックスのみ反射高速電子線回折 (RHEED) パターンの輝度振動等を用いて十分に調整することにより、組成ずれは自動的に回避される。他方、酸化物高温超伝導体の成膜では組成の自己調整機能はないため、組成ずれが生じ易く、余剰の原料は異相として析出する。つまり、酸化物超伝導薄膜でコヒーレント界面を形成させるためには、組成の自己調整機能のない状況下で異相の析出を防ぎ、理想的な 2 次元成長を促進させることが必要と言える。

最近、組成ずれによる析出を防ぎ、平滑な酸化物超伝導薄膜を得るために、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ や $(\text{Pr}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ の成膜において、析出物による RHEED パターンの変化を系統的に調べ、これらのパターンの変化を成膜中のフラックス供給の調整にフィードバックさせることが試みられている [10]。また、原料の供給法についても平滑な薄膜を得るために幾つか重要な検討がなされている。Locquet らは、MBE 法による $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の成膜において、 $\text{DyO}_{1.5}\text{-CuO}_{0.5}\text{-BaO}$ の 3 元相図を用いた反応経路の詳細な検討を行い、 CuO や BaCuO_2 等の異相が生じないように各元素の供給順序と供給量を調整することで平滑な表面を得ている (block-by-block 法) [11]。また

MBE 法による Bi 系高温超伝導薄膜の逐次蒸着においても、各原子層ごとに Bi 系超伝導体の結晶が形成している訳ではなく、1 サイクルの原料が供給された時点で熱力学的に安定な層が析出すると考えられており [12, 13]、原子レベルで平滑な表面を得るためには、薄膜の生成機構に関する理解並びに熱力学的考察が不可欠であることが認識されている (本論文関連章、第 3 章)。

さらに 2 次元成長を促進させる試みとして、基板の平滑化処理についても関心が寄せられている (本論文関連章、第 5 章)。川崎らは $\text{HF-HN}_4\text{F}$ 緩衝溶液を用いて $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面をケミカルエッチングすることにより、原子レベルで平坦な完全 TiO_2 表面が得られたことを報告している [14, 15]。またこの表面で SrTiO_3 のホモエピタキシャル成長を行ったところ、初期過程での成長の乱れもなく 300 周期にわたる長期間の RHEED 振動が観察されたことも述べており、原子レベルで平滑化した表面上で、酸化物が理想的にエピタキシャル成長することを実証した [14]。

さて酸化物超伝導デバイスの実現、特に液体窒素温度での安定動作を達成させるためには成膜技術や微細加工技術の確立のみならず、酸化物超伝導体の特性について十分に理解する必要があると思われる。単純に考えると、液体窒素温度の環境は液体ヘリウム環境と比較して約 20 倍近い熱雑音がある。またエネルギーギャップ値や臨界電流密度 J_c など、デバイスの安定動作を決定づけるパラメータ値も低下するため、液体窒素温度での安定動作は決してたやすいものではない。たとえば MIS 電界効果素子では、低電圧で有効にキャリアを変調するためには、酸化物超伝導薄膜を数単位格子程度の膜厚にする必要があり、このような状況では Kosterlitz-Thouless の相転移 (KT 転移) などの熱揺らぎの影響が避けられない [4, 16, 17] (本論文関連章 第 2, 4 章)。また混合状態に関しても磁束格子の融解など、転移温度付近では酸化物超伝導体に固有の磁束の振る舞いが観察されており [2]、例えばフラックスフロートランジスタの動作と関わるものと考えられる。

酸化物高温超伝導体が発見され、爾来約 10 年、なおこの材料の本格的な応用は実現していないが、本節で述べたような薄膜の成長過程の理解や酸化物超伝導体の特性の理解など、酸化物超伝導デバイスの実現に向けての研究が着々と進められている。

1.2 研究目的

研究背景で述べたように、高品質の酸化物高温超伝導薄膜を作製することは、酸化物超伝導デバイスを実現する上で必須のプロセスであり、現在、薄膜の高品質化を目指して多数の研究が行われている。現在の趨勢としては作製が比較的容易なYBCO系に関する研究が中心となっているが、本研究では図1.1に示したBi系高温超伝導体 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $n=1, 2, 3$) に着目した。この系は

- (1) 安定な相が3つ ($n=1, 2, 3$) あり、単位格子当たりの $[\text{CuO}_2]$ 面の数に応じて特性が半導体相から100Kを越える超伝導相にまで変化する
- (2) これらの相のa, b軸方向の格子定数は殆ど変わらないのでヘテロ接合が可能
- (3) 結晶それ自体をジョセフソン接合と見なすことができるなど[18]、構造的、物性的に2次元性格が強い

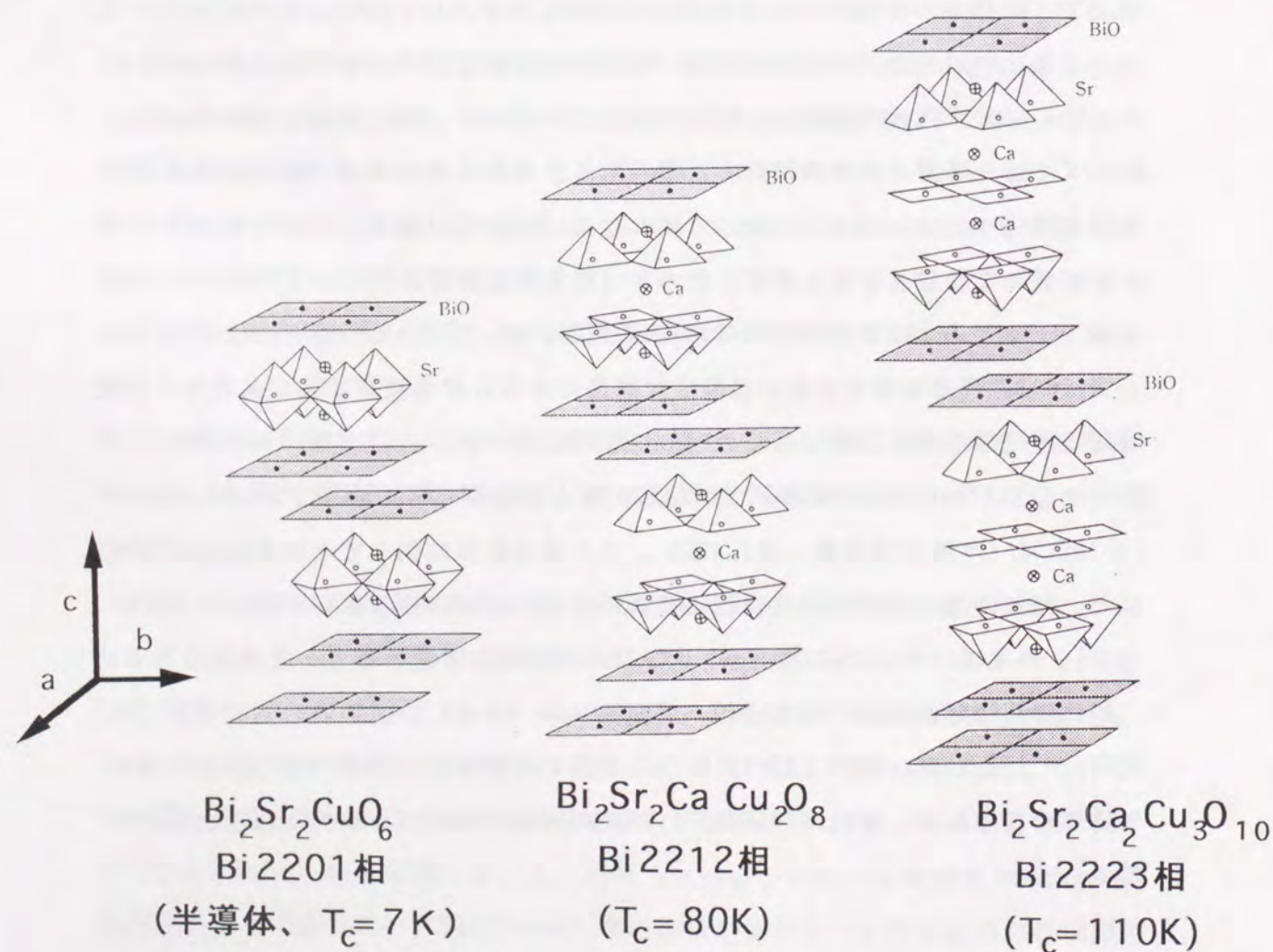


図1.1 Bi系高温超伝導体の結晶構造 (文献 [19] より)

等の特徴があり、超伝導デバイスの材料としては特に有望と考えられている。

しかしながら、その成膜に関しては4~5元素の多元素系物質であるため組成制御が非常に困難である。またこれらの3相の間の標準生成エンタルピーの差が僅かであることより[20]、混晶を形成し易い。さらに、(2)で述べたようにBi系高温超伝導体は酸化物超伝導体の中でもとりわけ、2次元性格の強い系であるが、低次元の超伝導特性はまだ十分に理解されていないのが現状である。従って、Bi系高温超伝導体を用いたデバイス実現のためには、これら3相の生成条件、高品質化、そして伝導過程についての知見は極めて有用であると考えられる。この様な観点から、本研究では以下の3点を研究目的とした。

- (1) 成膜中の組成制御等に利点のあるイオンビームスパッタリング成膜装置によりBi系高温超伝導薄膜を作製し、高品質薄膜の生成条件を見出す。また、これらのデータより、Bi系高温超伝導薄膜の生成機構に関する知見を得ること
- (2) Bi系高温超伝導薄膜の抵抗特性を調べ、薄膜の伝導機構に関する知見を得ること
- (3) 膜質のさらなる向上を目指して、基板表面の平滑化処理を検討する

1.3 本論文の構成

本論文は6章から構成されており、以下に各章の梗概を述べる。

第2章では酸化物超伝導体をはじめとする2次元超伝導体の伝導特性をKosterlitz-Thoulessの相転移(KT転移)に関連づけて概説する。また、渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合により超伝導体-絶縁体転移が説明されることについても言及する。さらに、この競合モデルは第4章で議論するBi2201-Bi2212混晶薄膜の伝導特性を説明し得るモデルの一つとして妥当であることを指摘する。

第3章では、反応性同時蒸着法によるイオンビームスパッタリング装置を用いてBi2201相、Bi2212相、Bi2223相を作製した結果について報告する。まず、作製プロセスを詳細に検討し、膜質の向上を図った結果について述べる。次にBi2201相の作製を試み、Bi2201相の生成温度領域、並びに結晶性と基板温度との関係を明らかにする。Bi2212相、Bi2223相の作製に関しては基板温度、酸化ガス圧と生成

相との相関を詳細に検討する。その結果、単相膜を生成するための基板温度幅は非常に狭いこと ($\sim 5^\circ\text{C}$)、またその領域からずれるとBi2201相とBi2212相の混晶 (Bi2201-Bi2212混晶) 薄膜、もしくはBi2212-Bi2223混晶薄膜が生じることをX線回折パターンの解析により明らかにする。さらに、Bi2212相の作製については、最適温度から僅かに基板温度を下げて得られたBi2201-Bi2212混晶薄膜に含まれるBi2212相のモル分率の基板温度、酸化ガス圧依存性を調べ、Bi2201相からBi2212相への相変化に伴う活性化エネルギーを求める。これらのデータを基にBi2212相の生成過程について考察を行う。

第4章ではBi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導過程について考察する。超伝導転移温度と薄膜の面抵抗やBi2212相のモル分率との関係などを調べ、Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導特性と第2章で議論した渦糸KT転移と電荷のKT転移との関連等について議論する。

第5章ではMgO(100)基板表面の平滑化処理法について検討する。この研究はBi系高温超伝導薄膜のさらなる膜質の向上を目指して行ったものである。まず、大気中の高温アニーリングによるMgO(100)基板表面の平滑化処理並びに、アニーリングにより偏析した不純物Caの表面上での分布について報告する。さらに、不純物Caを除去し、清浄でかつ平滑な基板表面の形成を行った結果についても報告する。

第6章では本研究を総括し、得られた研究成果をまとめる。

参考文献

- [1] S. Kotani, T. Imamura and S. Hasuo, IEEE J. Solid-State Circuits **25** (1990) 117.
- [2] 門脇 和夫、応用物理 **63** (1994) 354.
- [3] J. Mannhart, Mod. Phys. Lett. **B6** (1992) 555.
- [4] A. Walkenhorst, C. Doughly, X. X. Xi, Q. Li, C. J. Lobb, S. N. Mao, T. Venkatesan, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2709.
- [5] J. S. Martens, D. S. Ginley, J. B. Beyer, J. E. Nordman and G. K. G. Honenwarter, IEEE Trans. Appl. Supercond. **1** (1991) 95.
- [6] 糸崎 秀夫、応用物理 **64** (1995) 330.

- [7] T. T. M. Palstra, B. Bätlogg, L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover and J. V. WaszczaK, Phys. Rev. **B38** (1988) 5102.
- [8] T. Sakamoto, H. Fukubayashi, K. Ota, T. Nakagawa, N. Kawai, T. Kojima and Y. Bando, Superstructure and Microstructures **1** (1985) 347.
- [9] H. Yamaguchi and Y. Horikoshi, Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L1035.
- [10] M. Naito and H. Sato, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2557.
- [11] J. -P. Locquet, A. Catana, E. Mächler, C. Gerber and J. G. Bednorz, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 372.
- [12] J. N. Eckstein, I. Bozovic and G. F. Virshup, MRS Bulletin **19** (1994) 44.
- [13] I. Bozovic and J. N. Eckstein, MRS Bulletin **20** (1995) 32.
- [14] 川崎 雅司、高橋 和浩、鯉沼 秀臣、応用物理 **64** (1995) 1124.
- [15] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Science **266** (1994) 1540.
- [16] T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama and S. Komiyama, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 1362.
- [17] Y. Matsuda, S. Komiyama, T. Terashima, K. Shimura and Y. Bando, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3228.
- [18] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel and P. Müller, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2394.
- [19] 十倉 好紀、固体物理 **25** (1990) 618.
- [20] Y. Idemoto, K. Shizuka, Y. Yasuda and K. Fueki, Physica C **211** (1993) 36.

第2章 酸化物超伝導体の伝導特性

2.1 はじめに

酸化物超伝導体は $[\text{CuO}_2]$ 面と $[\text{CuO}_2]$ 面の上下に接続するブロックからなり [1]、これらのブロックから $[\text{CuO}_2]$ 面へのキャリア供給が適当な時、 $[\text{CuO}_2]$ 面に超伝導が発現する。従って、酸化物超伝導体の超伝導特性は2次元性格を帯びたものとなる。一般的に、2次元性格を帯びた超伝導体の超伝導転移は、正負の渦の励起とその結合で特徴付けられる Kosterlitz-Thouless 型の相転移 (KT 転移) であることが知られている [2-4]。ここで、正負の渦とは超伝導電流の左、右巻の渦のことである。これらはまた超伝導電流の渦の中心にできる量子化磁束、則ち、正の渦糸 (vortex) と負の渦糸 (antivortex) と考えても良く、超伝導の KT 転移は渦糸の KT 転移とも呼ばれる。この様な転移はヘリウム膜の超流動でも観察されており [5]、2次元のクーロンガス [4] やスピン系 [3] でも成り立つと考えられている。

本章では、酸化物超伝導薄膜を始めとする2次元の超伝導体の伝導特性について概説を行う。まず2次元系では熱揺らぎが大きく、この効果により渦糸の KT 転移が起こることを説明する。次に酸化物超伝導体で観察される渦糸の KT 転移の様子を述べる。また正負の渦糸に対応して正負の電荷に関しても KT 転移が存在し、2つの転移の競合によって金属微粒子で構成される薄膜などで観察される超伝導体-絶縁体転移 [6] が説明されることが報告されている [7]。本章2.7節において、これらの競合モデルが本研究で得られた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi2201相) と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi2212相) からなる混晶薄膜 (Bi2201-Bi2212混晶薄膜) の伝導特性 (第4章参照) を説明し得るモデルの一つとして妥当であることを指摘する。

2.2 渦糸のKT転移

超伝導とは、超伝導に寄与する電子対 (Cooper pair) の波動関数がお互いに重なって一つのマクロな波動関数を形成している状態と考えられ、マクロな波動関数の位相が系全体で一定であることが超伝導の本質である。しかし、このような状態は3次元系のように熱揺らぎが無視できる場合にのみ成り立つことである。一般に2次元系では熱揺らぎの効果を受け易く、波動関数の位相は一定でなくなり超伝導の様相も変化する。本節ではこのような2次元系の超伝導を Ginzberg-Landau

(GL) の理論を用いて概説する [8]。

外場のない状態で、GLの平均場転移温度 T_{c0} 以下での超伝導状態の自由エネルギー F_s を

$$F_s(T) = F_n(T) + a\varepsilon |\Psi|^2 + b|\Psi|^4 + \frac{\hbar^2}{4m^*} |\nabla\Psi|^2 \quad (2.1)$$

とおく。ここで、 F_n は常伝導状態の自由エネルギー、 T は温度、 m^* は電子の有効質量、 $\hbar$ はプランク定数で、 a, b は正の定数、 ε は $\varepsilon = (1 - T/T_{c0})$ である。今、2次元超伝導体の波動関数を $\Psi(\vec{r})$ として、 $\Psi(\vec{r}) = |\chi| \exp[i\psi(\vec{r})]$ とおく。振幅は揺らがないものの、位相は揺らぐものとして (2.1) 式に代入すると、

$$F_s(T) = F_n(T) + a\varepsilon |\chi|^2 + b|\chi|^4 + \frac{\hbar^2}{4m^*} |\chi|^2 |\nabla\psi(\vec{r})|^2 \quad (2.2)$$

が得られる。ここで (2.2) 式中、第1~3項は定数であり、第4項が位相揺らぎによるエネルギーの増分となる。系全体の位相揺らぎに伴うエネルギー H_F は

$$\begin{aligned} H_F &= \frac{\hbar^2}{4m^*} |\chi|^2 \int |\nabla\psi(\vec{r})|^2 d^2\vec{r} \\ &= K \frac{k_B T}{2} \int |\nabla\psi(\vec{r})|^2 d^2\vec{r} \\ K &\equiv \frac{\hbar^2 n_s}{4m^* k_B T} \end{aligned} \quad (2.3)$$

のように書ける。ここで k_B, n_s はそれぞれボルツマン定数、超伝導キャリアの面密度であり、 K は stiffness parameter と呼ばれる量である。系はエネルギーが極小の付近で揺らぐはずであるから、(2.3) の変分を0とすることにより、

$$\nabla^2\psi = 0 \quad (2.4)$$

を得る。(2.4)の解としては $\psi = \text{const}$ も許されるがこれは探している解ではない。

(2.4)を満たす最も単純な解は、超伝導面を極座標 (r, θ) により表した時、

$$\psi = n\theta \quad (2.5)$$

で与えられる。これを元の波動関数 $\Psi(\vec{r}) = |\chi| \exp[i\psi(\vec{r})]$ に代入して

$$\begin{aligned} \Psi(r, \theta) &= |\chi| \exp[in\theta] \\ (n &= \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots) \end{aligned} \quad (2.6)$$

を得る。ここで波動関数は一価であるため n は整数であり、位相は定数でないので $n=0$ は除かれる。

さて、原点の回りに一周すると波動関数(2.6)の位相は $2n\pi$ だけずれることになり、このような波動関数は原点に渦糸が存在していることを示している。すなわち、2次元系では熱揺らぎにより、GLの平均場転移温度以下で自発的に超伝導の渦糸が生成するのである。勿論熱揺らぎは超伝導面のいたるところでおこるので、渦糸は原点のみならず、超伝導面全体にわたって多数生じる。また、この渦は熱揺らぎによって自発的に生じるのであるから、時計周りの渦(負の渦糸、anti-vortex)と反時計周りの渦(正の渦糸、vortex)が平均として等量ずつ生じる。

さて、この様にして生じた渦糸の安定性について述べる。簡単のため単独の渦糸を考える。この渦糸の内部エネルギー U_1 は(2.6)式を(2.3)式に代入して、

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{K k_B T}{2} \int |\nabla \psi|^2 d^2 \vec{r} = \pi k_B T K \int_{\xi}^R \frac{1}{r} dr + E_c \\ &= \pi k_B T K \ln \frac{R}{\xi} + E_c. \end{aligned} \quad (2.7)$$

となる。ここで、渦糸の中心には超伝導コヒーレンス長 ξ 程度の半径の常伝導芯があるとし、その内部エネルギーを E_c とした。さらにサンプルのサイズは R とした。また、エントロピー S は微視的状态の総数を W とすると $S = k_B \ln(W)$ で与えられること

を考慮すれば、渦糸のエントロピー S_1 は

$$S_1 = k_B \ln \frac{\pi R^2}{\pi \xi^2} = 2 k_B \ln \frac{R}{\xi} \quad (2.8)$$

となる。従って、この渦糸の自由エネルギー F_1 は

$$F_1 = U_1 - T S_1 = (\pi K - 2) k_B T \ln \frac{R}{\xi} + \text{const.} \quad (2.9)$$

となり、サンプルサイズ R が十分に大きいとき、 $K < 2/\pi$ であれば単独の渦糸が安定であり、 $K > 2/\pi$ であれば、そのような渦糸は安定でなくなると言える。

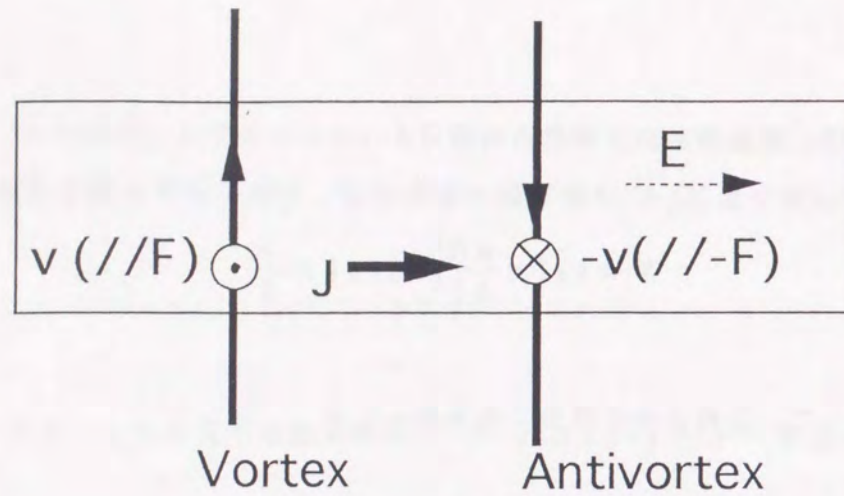
これを多数の渦糸が存在する場合に拡張すると

$$\frac{2}{\pi} = \frac{\hbar^2 n_c}{4 m^* k_B T_{KT}^V} \quad (2.10)$$

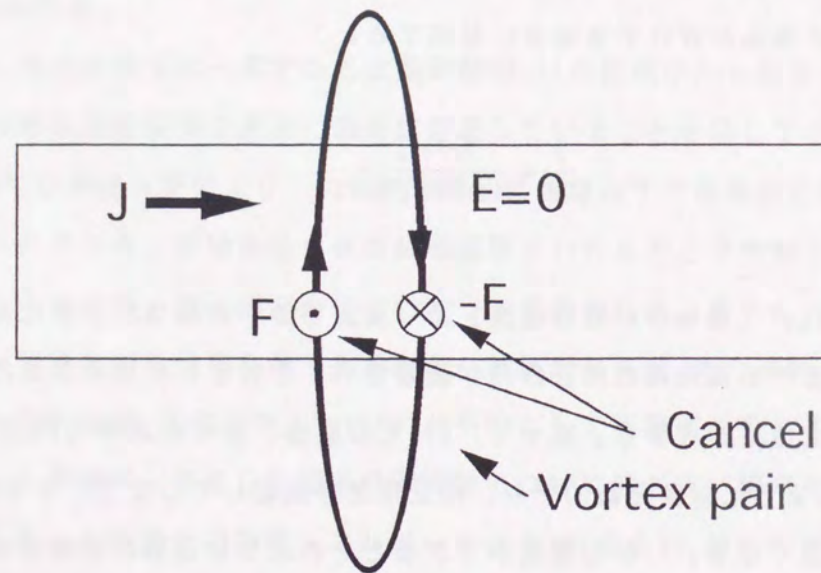
で決められる T_{KT}^V (渦糸のKT転移温度)より高温では、渦糸は熱活性により活発に運動しているため渦糸間の相互作用が遮蔽され、それぞれの渦糸があたかも独立であるかのように存在する。従って、 $R \gg \xi$ の場合、各々の渦糸の内部エネルギーは(2.9)式のように対数発散的でも、相互作用を遮蔽してしまうことで實際上エネルギーは小さくなる。しかし温度が下がるとそのような運動が抑制され、渦糸間の相互作用が有効に遮蔽されなくなるので、近距離にある正負の渦糸が結合を始める。 T_{KT}^V より低温では正負の渦糸がすべて結合した状態となる。またこの対を作るにより内部エネルギーの対数発散が解消される。これが渦糸のKT転移と呼ばれるものである。

さて、渦糸のKT転移が超伝導の伝導特性にどのように関わっているのかを簡単に述べる。

まず、 $T_{KT}^V < T < T_{c0}$ ではキャリアが超伝導状態へ凝縮しているものの、熱揺らぎ



(a) $T_{KT}^V < T < T_{co}$



(b) $T < T_{KT}^V$

$F = J \times B / c$: Lorentz force

$E = B \times v / c$: Induced field

図2.1 渦糸のKT転移

のため多数の正負の渦糸が形成される。この状態で外部から電流を流すと図2.1(a)のように渦糸にローレンツ力が働くことで渦糸がフローし、その結果、輸送電流 $\vec{J}$ の方向に誘起電場を生じ、抵抗状態が現れる。このときの試料の抵抗率 $\rho(T)$ は(2.11)のように与えられる[9-11]。

$$\rho(T) = a \exp \left(-2 \sqrt{b \frac{T_{co} - T}{T - T_{KT}^V}} \right) \quad (2.11)$$

ここに、 a, b は定数であり、 b は1に近い値をとることが知られている。

さて、 $T < T_{KT}^V$ の状態(図2.1(b))になると正負の渦糸が全て結合する。この状態で電流を印加しても、正負の渦糸に加わるローレンツ力は相殺され渦糸は動かない。従ってゼロ抵抗状態が実現するのである。

2.3 酸化物高温超伝導体における渦糸のKT転移

2.1でも述べたように、酸化物超伝導体は2次元的性格が強く、早くから超伝導転移と渦糸のKT転移との関連が議論されてきた。例えばMartinらはBi2212相の単結晶の超伝導転移の様子は渦糸のKT転移によって説明できることを報告している[12]。Bi系高温超伝導体の他にも、 $YBa_2Cu_3O_x$ (YBCO)、 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_y$ の薄膜試料やバルク試料など、同様な報告が多数なされている[13-17]。

しかし、最近Matsudaらは酸化物超伝導体の $[CuO_2]$ 面はそれぞれ全く独立ではなく、ジョセフソンのようにまた磁氣的に弱く結合しているので、これらの相互作用を考えずに議論するのは妥当ではないことを指摘している[18]。彼らはHikamiとTsunetoによって提案された弱く結合した無限枚数の超伝導面の転移モデル(2次元から3次元へのクロスオーバー転移)[19]を有限の枚数の超伝導面にも適用できるように改良し、超薄膜YBCOの超伝導転移を解析した。この改良されたモデルによると[18]、渦糸の結合様式は図2.2に示すように(a)各々の超伝導面内で渦糸が結合する場合(individual vortex-antivortex pair)、(b)複数の超伝導面をよぎって試料内部に大きな渦糸の輪を形成することで結合する場合(vortex ring)、(c)試料全体を貫くような渦糸の輪を形成することで結合する場合(vortex string)がある。

Matsudaらは(a)～(c)のvortexの結合エネルギーを超伝導面間の相互作用を取り入れて考察することにより、考えている超伝導多層面の超伝導転移は

$$\begin{aligned} \frac{r_a}{d} &= \left[\frac{K}{K_{\perp}} \right] \ln \left[\frac{r_a}{\xi_{ab}} \right] \\ r_b &= d \sqrt{(K/K_{\perp}) \ln(r_b/\xi_{ab})} \\ \xi_+(T) &= \xi_{ab} \exp \left[\pi \sqrt{\frac{T_{KT}^{V*}}{T - T_{KT}^{V*}}} \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

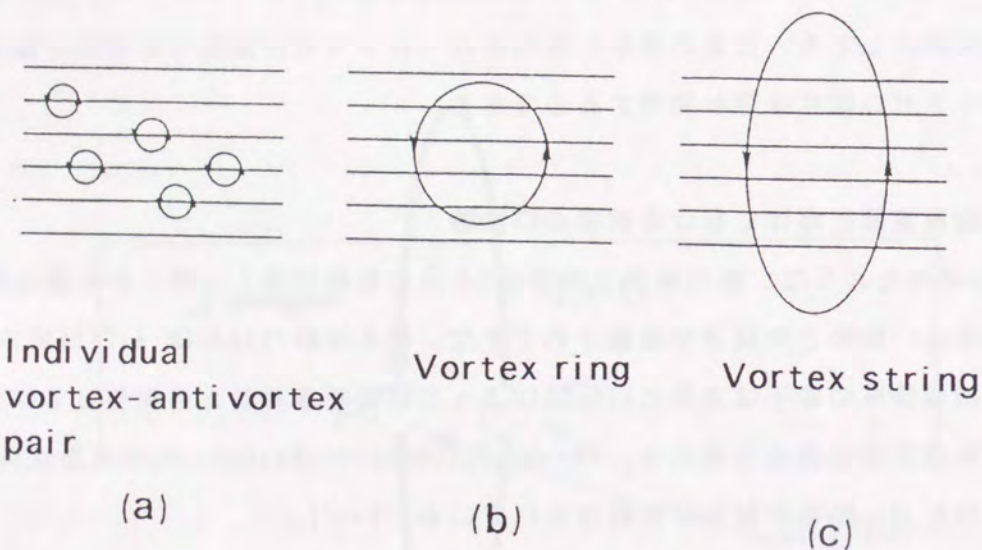


図2.2 層状超伝導体における渦糸-反渦糸励起 (文献[18]より)

なる3つのパラメータ r_a 、 r_b 、 ξ_+ により特徴づけられると論じている。ここに、 d は超伝導面間の距離、 n は超伝導面の全枚数、 K はstiffness parameter、 $K_{\perp}$ は超伝導面間の結合の強さであり、 $K/K_{\perp}$ は超伝導面内、並びに面に垂直な方向の伝導度の比がよく用いられる。また、 ξ_{ab} は超伝導面内のヒーレンス長、 T_{KT}^{V*} は1枚の超伝導面の渦糸のKT転移温度である。彼らによると、膜厚 nd が r_a より大きい場合には、この系の超伝導転移は2次元から3次元へのクロスオーバー転移によって記述されること、逆に $r_b < \xi_+(T_c(n))$ ($T_c(n)$ は超伝導層が n 層の時の転移温度)

となる膜厚ではvortex string型の渦糸のKT転移で記述される。 $r_a < nd$ かつ、 $r_b > \xi_+(T_c(n))$ では、クロスオーバー転移とKT転移の中間的な挙動を示すと言われている。

図2.3にMatsudaらによる超薄膜YBCOの電気抵抗の測定結果を示す[18]。グラフ中の n は積層したYBCOの単位格子(ユニット)の数である。これらの薄膜の超伝導転移開始温度 $T_c(\text{onset})$ はいずれも81～85Kであるが、膜厚を薄くするに従い2次元の性格が顕著に現れる。例えば、 $n=1$ では $T_c(\text{onset})$ から緩やかに抵抗が減少し(超伝導転移のブロードニング)、抵抗が0になる温度 $T_c(\text{zero})$ は約30K程度である。この間の有限の抵抗は前節で述べた自由な正負の渦糸の励起によるフロー抵抗である。積層ユニット数を増やすに従って $[\text{CuO}_2]$ 面間の相互作用により2次元の性格が弱まり、 $T_c(\text{zero})$ は上昇する。彼らの報告によれば、1ユニット厚みのYBCOのKT転移温度は30.1Kであるが、KT転移温度は膜厚とともに上昇すること、またKT転移は約6nm程度以下の膜厚で起こり、 r_a は420nm程度であることが報告されている[18]。

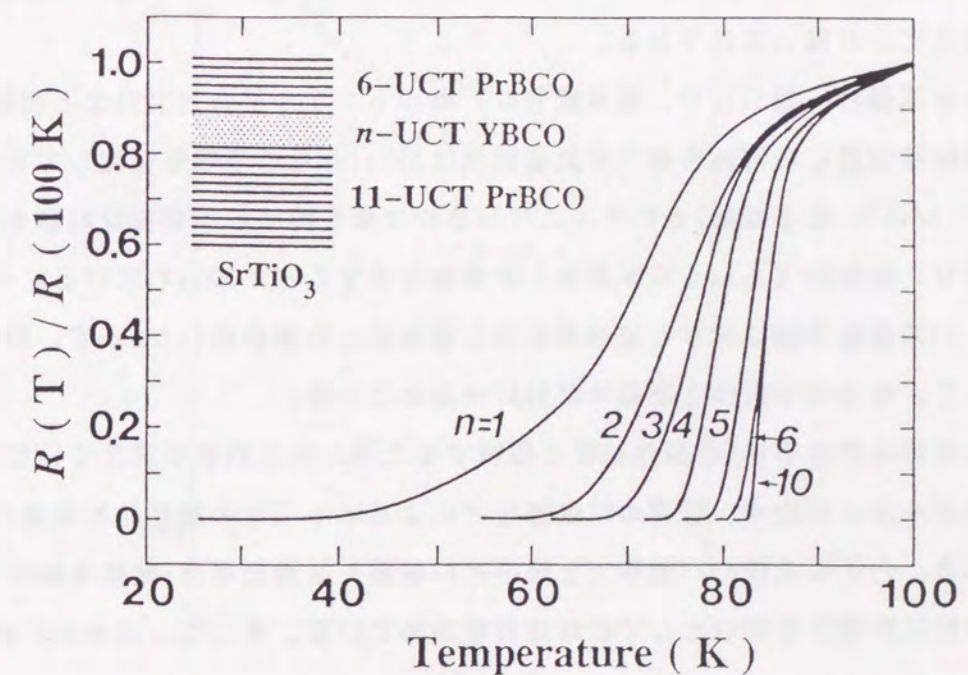


図2.3 超薄膜YBCOの超伝導転移 (文献[18]より)
(n は積層したYBCOの単位格子数)

なお、本研究で取り扱うBi系高温超伝導体に関しては、YBCOのような1unit厚みのKT転移を明らかにする研究はまだ行われていない。しかし、Otaらによる報告によれば、Bi2212相に関しては、少なくとも30nm程度の膜厚ではvortex string型のKT転移が起こると主張されている[20]。これは、Bi系高温超伝導体がYBCOに比べて遙かに2次元的性格が強いことの現れである。

2.4 電荷のKT転移

2.3で膜厚と渦糸のKT転移との関連について触れ、渦糸のKT転移温度は膜厚の増加にともなって増加することを述べた。これは膜厚の増加とともに2次元性が弱まるからであるが、逆に膜厚をさらに減少させた場合について考える。なお、ここでは2.3で考えたような超伝導面の多層構造は考えず、厚み d の超伝導膜を考える。この場合薄膜の抵抗率を ρ とすると、薄膜の面抵抗 $R_{\square}$ は ρ/d で与えられる。

Beasleyらは超伝導薄膜の面抵抗と渦糸のKT転移温度との関係を理論的に計算し、図2.4に示したように、面抵抗の増加とともに渦糸のKT転移温度が下がる結果を報告している[21]。例えば面抵抗の増大を膜厚の減少として捕らえれば、渦糸のKT転移温度の減少は2次元性が強くなったためと考えられ、図2.4の結果は渦糸のKT転移を考えている限り妥当である。

しかし金属微粒子膜[22]や、超薄膜[23]、微小トンネル結合列[24]など面抵抗と超伝導転移温度との関係を調べた実験結果はBeasleyらの予想を否定しており、約 $6k\Omega$ ($\sim h/4e^2$ 、量子抵抗)というユニバーサルな値を境にして超伝導転移を起こさなくなり、絶縁体(もしくは半導体)的挙動を示すことが知られている。一例として、Alの微粒子膜における超伝導転移と面抵抗との関係図2.5に示す。約 $5k\Omega$ を境にして、超伝導体試料と絶縁体試料に分かれている。

さてこの様な超伝導体-絶縁体転移を理解するためにはこれまで考えていなかった、アンダーソン局在や、電荷のKT転移などによるキャリアの局在化を考慮する必要がある。とくに電荷のKT転移(と渦糸のKT転移)は超伝導体-絶縁体転移をもっとも自然に説明する機構として近年注目を集めている。そこで、渦糸のKT転移に引き続き電荷のKT転移を簡単に解説する。

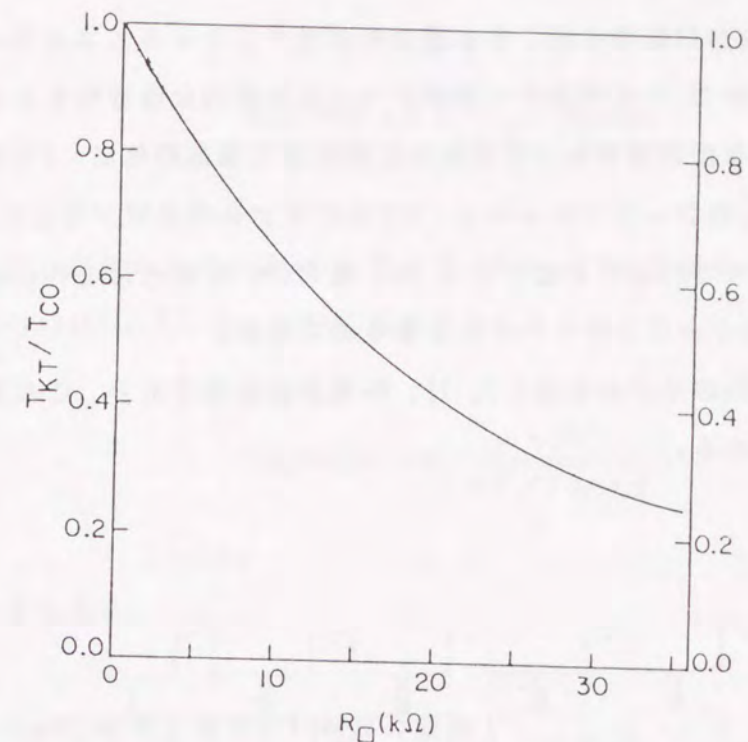


図2.4 2次元超伝導体におけるKT転移温度の理論的予想(文献[21]より)

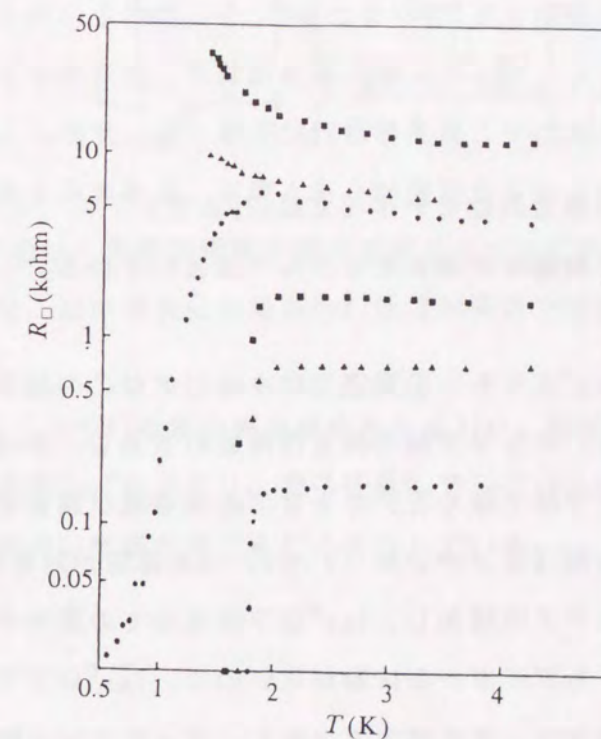


図2.5 Al微粒子膜の超伝導転移と面抵抗との関係(文献[22]より)

面抵抗が $5k\Omega$ 程度以上のサンプルでは超伝導を示していない。

2次元上で量子磁束がKT転移を起こす本質はそのポテンシャルエネルギー、もしくは内部エネルギーが(2.7)式のように距離について対数的な依存性をもっていることである。このような依存性をもっているのは超伝導の渦糸の他に、2次元の ^4He 超流動の渦糸、2次元のクーロンチャージ、2次元XYモデルのスピンなどが知られており、これらはすべてKT転移を起こす[3, 4]。電荷のKT転移とはこれらの例のうち、2次元接合列でのクーロンチャージによるものである。

図2.6に2次元接合列のモデルを示した[7]。斜線が接合部であり、この部分はコンデンサーとも見なせる。

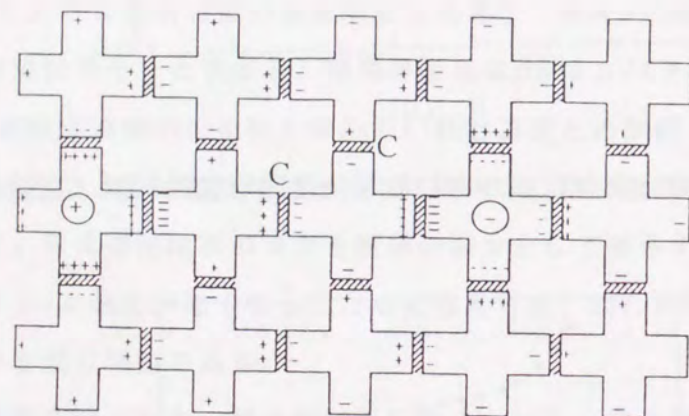


図2.6 2次元接合列のモデル(文献[7]より)

十字形の伝導体が斜線の絶縁体をはさんで接合している。

さて、電荷のKT転移温度 T_{KT}^C よりも十分高温ではキャリアはこの接合列をトンネル過程を通して動きまわり、キャリア間の相互作用を打ち消し、系はプラズマ状態にある。しかし、温度を下げてゆくと、キャリアの熱活性が弱まり、クーロン力の遮蔽が抑えられ、接合部(コンデンサー)で e と $-e$ の電荷が対を作る。温度を下げてゆくに従いこのようなペアは増加し、 T_{KT}^C 以下では全ての電荷が対を作る。ダイポールに電圧を印加してもダイポールは動かないので、 T_{KT}^C 以下で系は絶縁状態となる。なお接合が単純なトンネル接合ではなく、ジョセフソン接合であるなら対の単位は $2e$ と $-2e$ となる。

また、 T_{KT}^C 直上での自由な電荷の面密度 $n(T)$ は $K, b^C(\sim 1)$ を定数として

$$n(T) = K \exp\left(\frac{-2b^C}{\sqrt{T/T_{KT}^C - 1}}\right) \quad (2.13)$$

であることが知られている[7]。そこで、 $T > T_{KT}^C$ でのこの系の面伝導(sheet conductance) $G_\square(T)$ は、 $n(T)$ に比例することより

$$G_\square = G_0 \exp\left(\frac{-2b^C}{\sqrt{T/T_{KT}^C - 1}}\right) \quad (2.14)$$

より与えられる。

2.5 渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合

これまで渦糸のKT転移と電荷のKT転移を別々に取り扱い、それらの間に関係がないように考えてきたが、FazioとSchönによりこれらの転移は互いに双対な関係にあることが示されている[7]。つまり、2次元接合系において渦糸がKT転移を起こしている状態では、系は超伝導状態(ジョセフソン接合列)となって電荷のKT転移をおこし得ず、逆に電荷がKT転移を起こせば渦糸KT転移が生じないという競合関係があるのである。実際どちらが優勢かを示すパラメータの一つに量子抵抗 $h/(2e)^2$ があり、系の面抵抗が量子抵抗より大きければ電荷のKT転移が優勢で絶縁状態となり、逆の場合には渦糸のKT転移が優勢で超伝導状態が現れると予想されている[7]。

図2.7に二つのKT転移の競合関係を示す[25]。面抵抗が大きくなるに従い、渦糸のKT転移温度 T_{KT}^V が下がり、量子抵抗 R_q で $T_{KT}^V=0$ となる。それよりも大きな面抵抗では電荷のKT転移が起こることを示している。

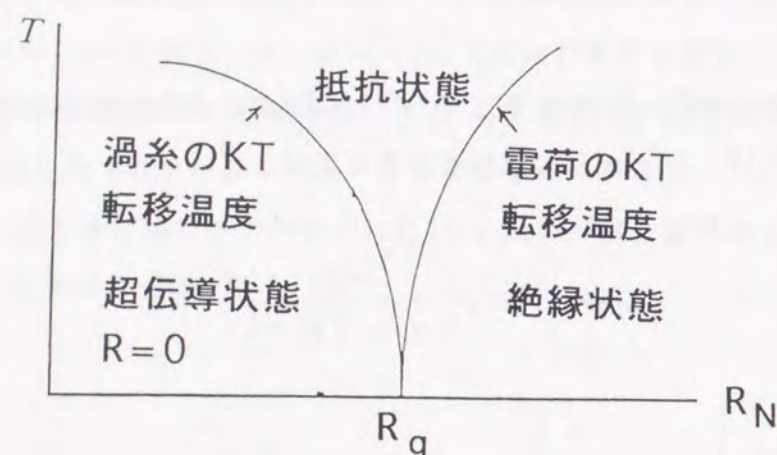


図2.7 渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合関係（文献[25]より）

R_N は転移前の面抵抗の値

2.6 酸化物超伝導体における超伝導体-絶縁体転移

酸化物超伝導体においても超伝導体-絶縁体転移は観測されている。InoueらはBiの組成を変化させてBi2201薄膜を作製し、この系で約 $6.5\text{ k}\Omega$ を境にした超伝導体-絶縁体転移があること報告している[26]。また、 $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ の超薄膜[27]や $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ 薄膜[28]においても同様な超伝導体-絶縁体転移が報告されている。しかしこれらの系で、2次元接合列モデルを当てはめるのは困難であり、モデルの妥当性はこれらの報告の著者らによって否定されている。すなわち、これらの酸化物超伝導体における超伝導体-絶縁体転移を説明するのに、例えばアンダーソン局在を基礎に置くような新たなモデルが必要であるのか、それとも現在得られている酸化物超伝導薄膜は配向した小さなグレインの集合であるから2次元接合モデルは妥当であると考えてよいのかということについては今後さらなる検討が必要である。

なお、本研究ではBi2201-Bi2212混晶薄膜を作製しその特性を評価した。その結果、Bi2201-Bi2212混晶薄膜においてはBi2212相のモル分率が減少するに従って $T_c(\text{zero})$ が下がり、Bi2212相のモル分率が50%以下では超伝導現象を示さない。さらにこの時の試料の常伝導状態の面抵抗も $4.1\text{ k}\Omega$ と量子抵抗に近いと言う結果を

得ている。

Bi2212相のグレイン間は半導体のBi2201相を介して接合していると考えられるから、Bi2201-Bi2212混晶薄膜の超伝導特性を考えるのに2次元接合モデルを考えるのはそれほど不自然ではないと思われる。本論文第4章ではBi2201-Bi2212混晶薄膜の伝導特性は、一つの可能性として、2次元接合モデルで解釈できることを論じている。

2.7 結び

本章では酸化物超伝導体の超伝導転移について概説した。2次元の超伝導体ではキャリアの凝縮後も熱揺らぎにより励起される正負の自由な渦糸により散逸状態を生じ、渦糸のKT転移後ゼロ抵抗状態になる（超伝導転移のブロードニング）。また、酸化物超伝導体では超伝導電流が流れる $[\text{CuO}_2]$ 面間の相互作用が無視できないため、膜厚によって転移の様子が異なる。YBCOでは 6 nm 以下でvortex string型のKT転移による転移が生じていること、また2次元性のより大きいBi系では少なくとも 30 nm 膜厚でもvortex string型のKT転移が生じていると考えられることを述べた。一方、膜厚が薄いか、面抵抗が増大すると電荷の局在を生じ、電荷のKT転移が起こることを論じ、これら2つの競合によって超伝導体-絶縁体転移が説明される得ることを概説した。このモデルは本論文第4章で検討するBi2201-2212混晶薄膜の電気伝導特性を説明し得るモデルの一つであることを指摘した。

参考文献

- [1] 和田 隆博、一瀬 中、山内 尚雄、田中 昭二、日本セラミクス協会学術論文誌 **99**(1991)435.
- [2] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. **C6**(1972)1181.
- [3] J. M. Kosterlitz, J. Solid State Phys. **7**(1974)1046.
- [4] Petter Minnhagen, Rev. Mod. Phys. **59**(1987)1001.
- [5] D. J. Bishop and J. D. Reppy, Phys. Rev. Lett. **40**(1978)1727.
- [6] S. J. Lee and J. B. Ketterson, Phys. Rev. Lett. **64**(1990)3078.
- [7] R. Fazio and G. Schön, Phys. Rev. **B43**(1991)5307.
- [8] 例えば、永長 直人、固体物理 **27**(1992)119, **27**(1992)613.

- [9] S. Doniach and B. A. Huberman, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1169.
- [10] B. I. Halperin and D. R. Nelson, J. Low. Temp. Phys. **36** (1980) 599.
- [11] J. Bardeen and M. J. Stephen, Phys. Rev. **140** (1965) A1197.
- [12] S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, G. P. Espinosa and A. S. Cooper, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 677.
- [13] M. Ban, T. Ichiguchi and T. Onogi, Phys. Rev. **B40** (1989) 4419.
- [14] N. C. Yeh and C. C. Tsuei, Phys. Rev. **B39** (1989) 9708.
- [15] S. N. Artemenko, I. G. Gorlova and Y. I. Latyshev, Phys. Lett. **A138** (1989) 428.
- [16] D. H. Kim, A. M. Goldman, J. H. Kang and R. T. Kampwirth, Phys. Rev. **B40** (1989) 8834.
- [17] A. T. Fiory, A. F. Hebard, P. M. Mankiewich and R. E. Howard, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1419.
- [18] Y. Matsuda, S. Komiyama and T. Onogi, Phys. Rev. **B48** (1993) 10498.
- [19] S. Hikami and T. Tsuneto, Prog. Theor. Phys. **63** (1980) 387.
- [20] T. Ota, I. Tsukada, I. Terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. **B50** (1994) 3363.
- [21] M. R. Beasley, J. E. Mooij and T. P. Orlando, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1165.
- [22] S. Kobayashi, A. Nakamura and F. Komori, J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 4219.
- [23] S. J. Lee and J. B. Ketterson, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 3078.
- [24] R. Yagi and S. Kobayashi, J. Phys. Soc. **64** (1995) 375.
- [25] 神田 晶申、八木 隆太、山田 廉一、小林 俊一、日本物理学会誌 **50** (1995) 643.
- [26] M. Inoue, H. Matsushita, H. Hayakawa, K. Ohbayashi, Phys. Rev. **B51** (1995) 15448.
- [27] T. Wang, K. M. Beauchamp, D. D. Berkley, B. R. Johnson, J.-X. Liu, J. Zhang and A. M. Goldman, Phys. Rev. **B43** (1991) 8623.
- [28] S. Tanda, M. Honma and T. Nakayama, Phys. Rev. **B43** (1991) 8725.

第3章 イオンビームスパッタリング法によるBi系高温超伝導薄膜の作製

3.1 はじめに

本章ではイオンビームスパッタ成膜装置を用いたBi系高温超伝導薄膜(BSCCO薄膜)の作製結果について報告する。まず、本実験で用いたイオンビームスパッタ成膜装置の構成について詳しく述べ、BSCCO薄膜を作製する上で注意を払うべき点について解説をおこなう。次に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi2201)相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi2212)相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Bi2223)相の作製結果について報告する。特にBi2212相、Bi2223相の単相膜の生成条件は基板温度、オゾン圧に強く依存し、最適の条件からずれると混晶が生成することを示す。さらにBi2212相とBi2201相の混晶薄膜に含まれるBi2212相の体積分率より、Bi2201相からBi2212相への相変化にともなう活性化エネルギーを求め、Bi2212相の生成過程について考察する。

3.2 イオンビームスパッタ成膜装置の概略

本研究で用いた成膜装置は試料交換室、成長室の2つのチャンバーから構成されており、それぞれ独立にターボモレキュラーポンプ(成長室1000l/sec, 理学電機 RTP 1000; 試料交換室300l/sec, 理学電機 RTP 300)により排気されている。成長室の到達真空度は約 1.0×10^{-8} Torrである。成長室の概略図を図3.1に示す。蒸着源としてSr, Ca, Cuにはサドルフィールド型イオンビームスパッタガンを用い、Biにはエフュージョンセルを用いた。基板と蒸着源との距離はSr, Ca, Cu, Biについてそれぞれ、約70mm, 100mm, 170mm, 420mmである。成膜は各蒸着源から同時に供給される金属原子を基板上で酸化ガスと反応させることで行う(反応性同時蒸着法)。本装置にはまた、エフュージョンセルからのフラックス強度を測定するための水晶式膜厚モニター(日電アネルバ EVM-32B)、薄膜の酸化剤である高濃度オゾン生成のための高濃度オゾン濃縮装置、薄膜表面の平坦性や成長様式を観察するための反射高速電子線回折装置(RHEED, フィジテック RH-1000)等が取り付けられている。なお本論文の理解の一助として、次項目以下でイオンビームスパッタガン、エフュージョンセル、高濃度オゾン濃縮装置、RHEED装置についての概説を行う。なお、イオンビームスパッタガン、高濃度オゾン濃縮装置の詳細については文献[1]を参照されたい。

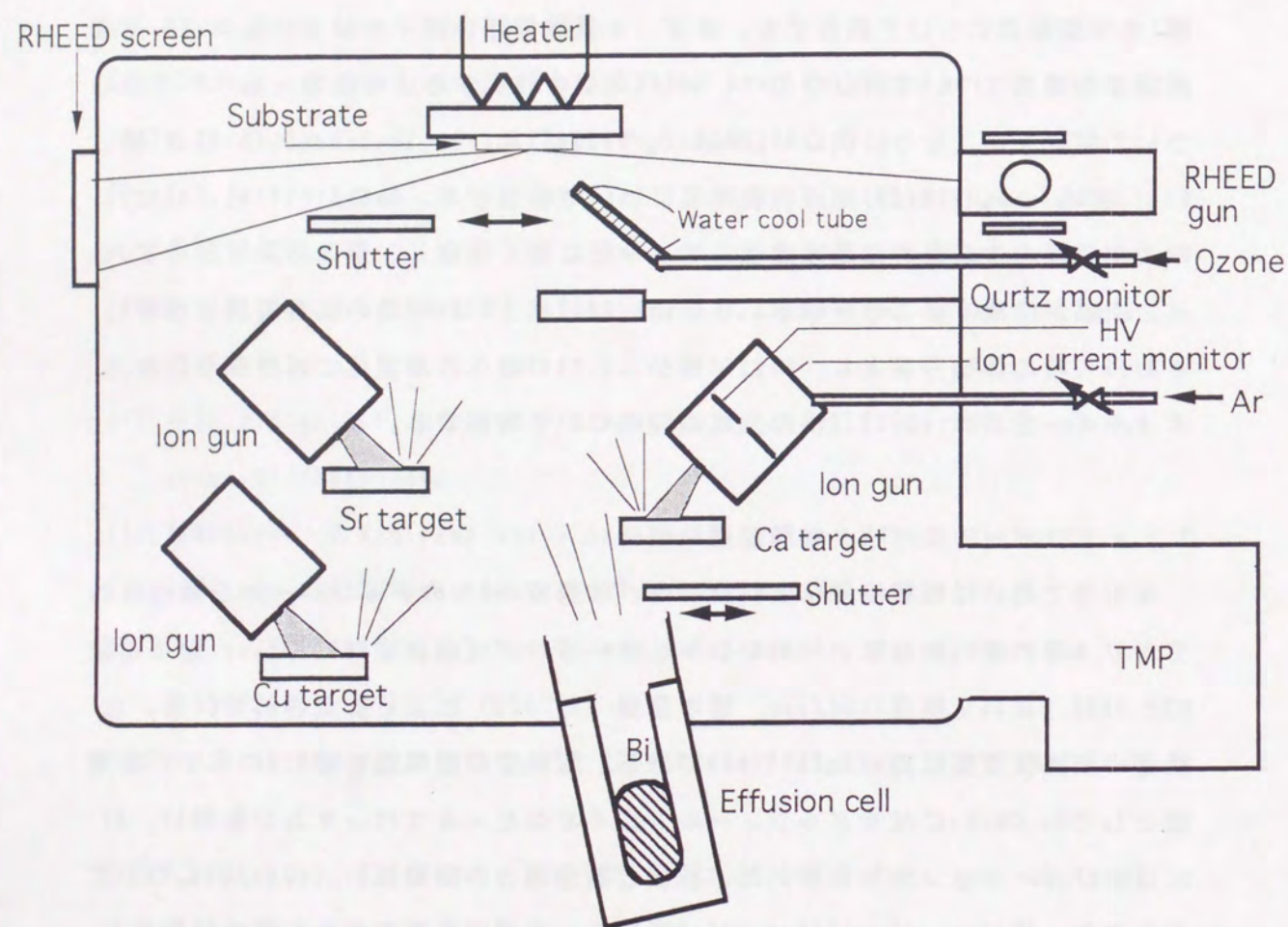


図3.1 成膜装置概略図

3.2.1 イオンビームスパッタガン (Ion beam sputter gun)

Bi系酸化物高温超伝導体は5元素からなる不定比化合物であり、特性の系統的研究、並びに膜質の高品質化の為に組成を十分に制御する必要がある。本研究においてはサドルフィールド型イオンビームスパッタガンをこの目的に最もかなった蒸着源として採用した。サドルフィールド型イオンビームガンは図3.2に示すように、中央にアノード、上下にカソードが配置され、アルゴンイオンビームは

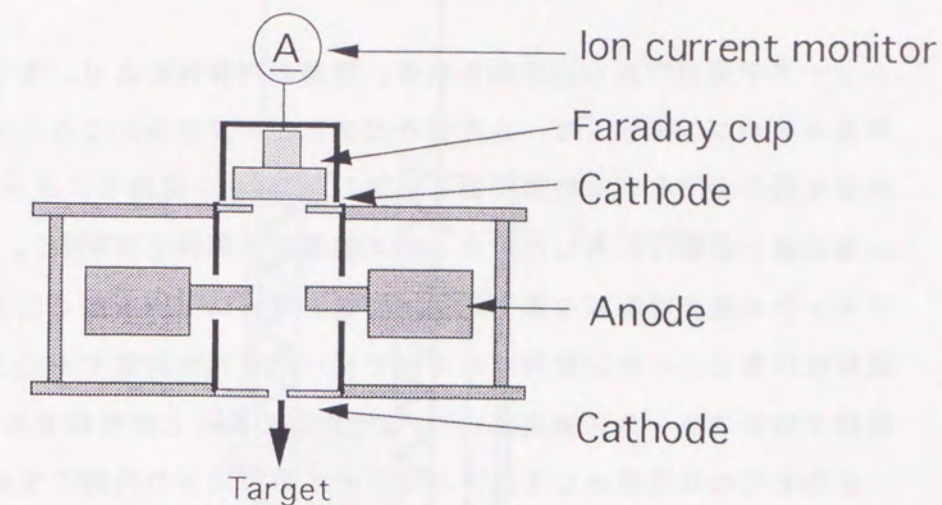


図3.2 サドルフィールド型イオンビームスパッタガン

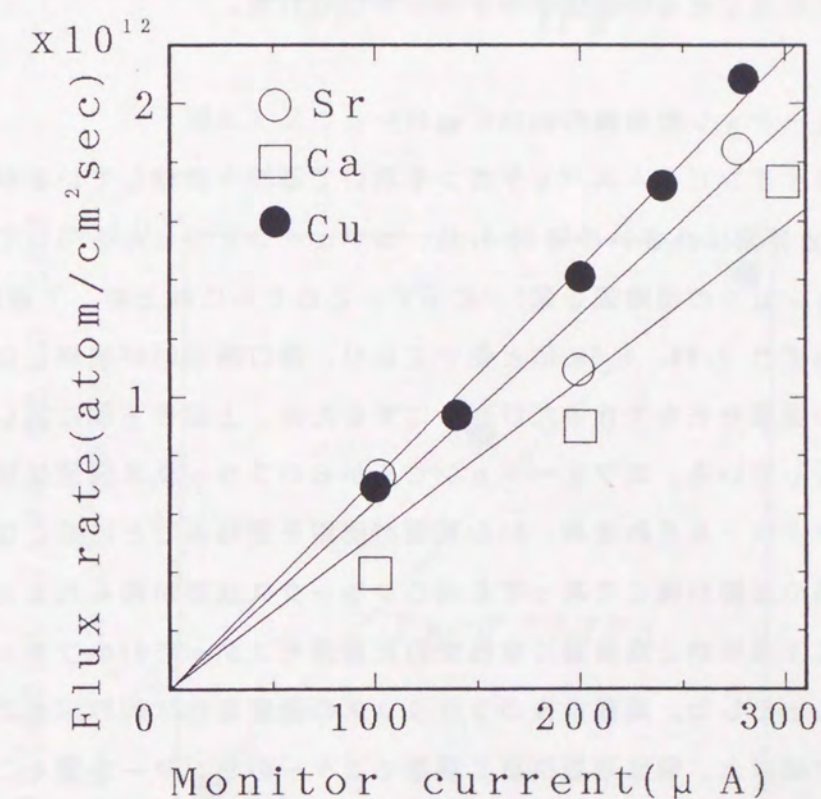


図3.3 イオンビーム電流値と各金属フラックス強度との関係 (文献[1, 2]より)

カソード中央の穴から引き出される。構造の対称性により、各々のカソードから等量のアルゴンイオンビームを引き出すことができる。このことは成膜中の組成制御を行う上で有利な特徴である。図3.3にイオン電流モニターで測定されたビーム電流値と基板に入射したフラックス強度との関係を示す[2]。

フラックス強度は基板位置に水晶振動式膜厚モニターを置くことにより測定した。直線性があり、イオン電流モニターでビーム電流を測定することにより、基板に供給されるフラックス強度をin-situで見積もることが可能であることがわかる。

またその他の特徴として、アルゴンイオンがガンの内部で生成するので、逆スパッタなどアルゴンイオンが成膜に与える影響が少ないこと、動作アルゴン圧が $\sim 10^{-6}$ Torr程度であるため高真空のクリーンな環境で成膜できること、イオンビーム電流が小さく低速成長となるため、積層膜、超格子を作製する場合にコヒーレント界面を形成できる可能性がある等が挙げられる。

3.2.2 エフュージョンセル(Effusion cell)

Sr, Ca, Cuはイオンビームスパッタガンを用いて基板へ供給しているが、Biは付着係数が数%と非常に小さいので[1, 3, 4]、エフュージョンセルを用いて供給した。エフュージョンセルの概略図を図3.4に示す。このセルには上部、下部に0.5mmφのTa線をそれぞれ2.0m, 4.8mほど巻いており、開口端にBiが凝縮しないように、また坩堝内の温度分布をできるだけ均一にするため、上部を下部に対して30°Cほど温度を高くしている。エフュージョンセルからのフラックス強度は坩堝の温度によってコントロールされるが、Biの液面が使用を重ねるごとに低くなること等により、坩堝の温度が同じであっても同じフラックス強度が得られるとは限らなかった。そこで成膜前と成膜後に水晶振動式膜厚モニターでBiのフラックス強度を測定することにした。成膜前後のフラックスの強度変化は約5%以内であった。なお、装置の構成上、毎回基板位置に膜厚モニターのセンサーを置くことはできないので、基板に実際に入射するフラックス強度と通常の測定位置におけるフラックス強度との関係を予め較正した。基板表面に入射するBiのフラックス強度は室温のSi(100)基板にBiを堆積させ、その膜厚を触針式膜厚計(Sloan Technology Dektak III)により測定することで計算した。図3.5に得られた較正曲線を示す。図3.3と図3.5は成膜時のフラックス強度を見積もる時の目安となるものである。

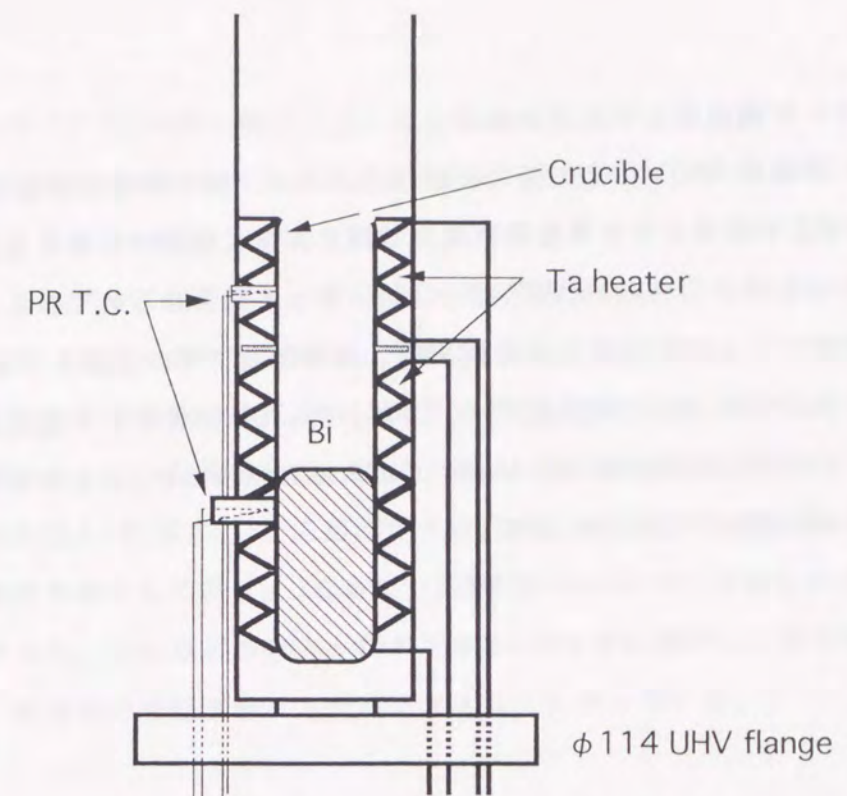


図3.4 エフュージョンセルの概略図

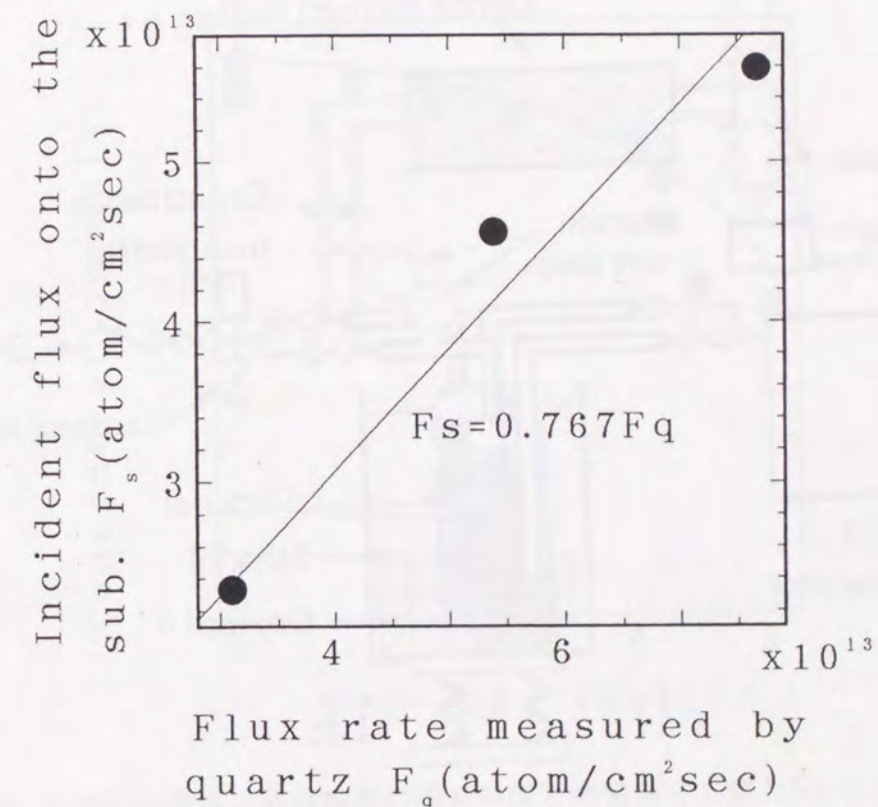


図3.5 Biのフラックス強度の較正図

3.2.3 高濃度オゾン発生装置

高濃度オゾンはその強力な酸化力のため、酸化物高温超伝導薄膜の作製、特にMBE法を始めとする高真空環境の成膜に非常に有効であることがBerkleyら[5]、Siegristら[6]らの研究グループ等によって確かめられている。本研究においてもイオビームスパッタによる高真空、清浄環境下での成膜を目指す立場から、薄膜の酸化ガスとして高濃度オゾンを用いた。図3.6にオゾン濃縮装置の概略図を示す。このオゾン濃縮装置はシリカゲルの入ったボトルが2本並列に連結されている。濃縮過程は以下になる。

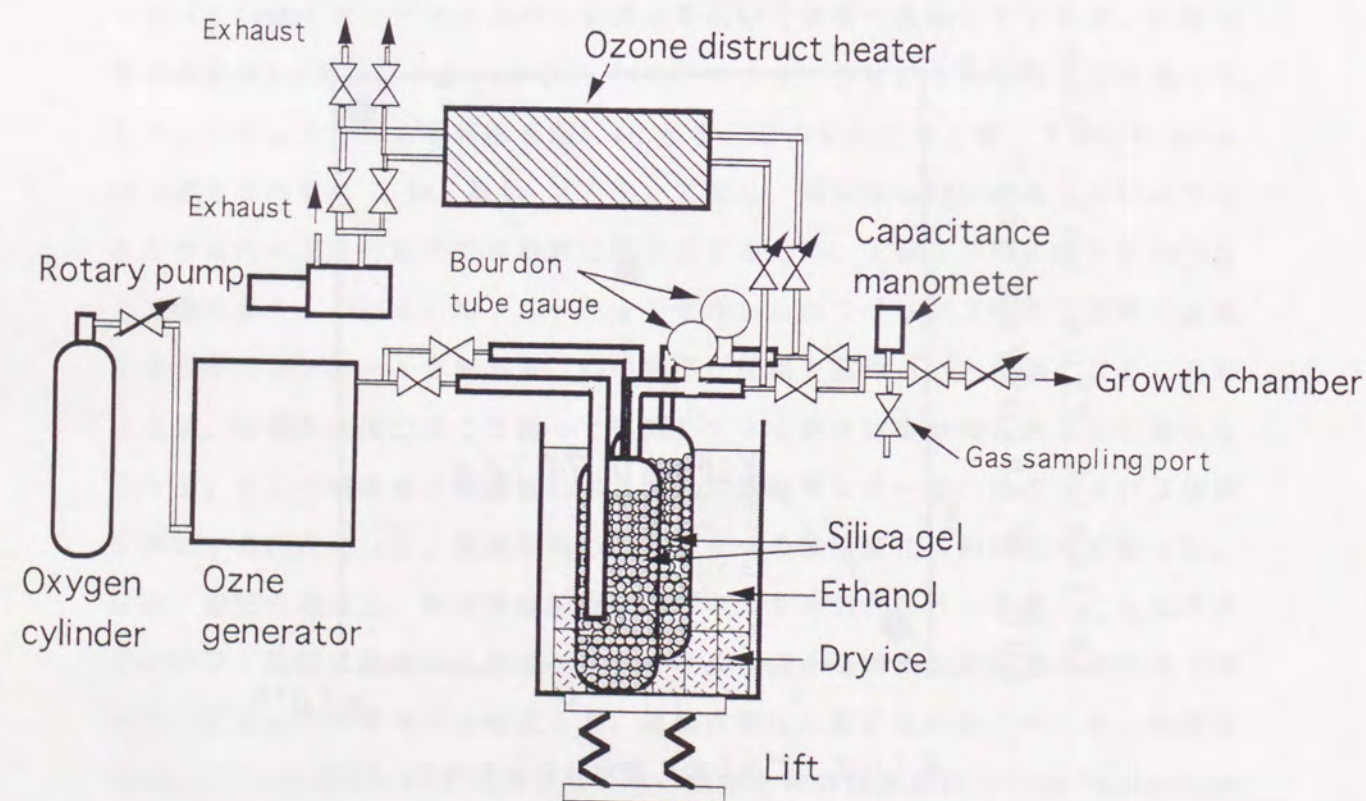


図3.6 オゾン濃縮器の概略図

まずドライアイスで -77°C に冷却したアルコールにボトルを浸し、シリカゲルを冷却しておく。このシリカゲルにオゾンジェネレーター（住友精密工業 OZONIZER SG-01A）から生成する約10mol%のオゾンを含む酸素（希釈オゾン）を通すとオゾンのみ選択的にシリカゲルに吸着する。約1時間程度吸着させたところで希釈オゾンの供給をやめ、ロータリーポンプでボトル内を約10Torrに減圧する。この操作により濃縮管中に残留する酸素が排気され、かつシリカゲルに吸着したオゾンが脱離することで高濃度オゾンが得られる。オゾン濃縮装置の運転時間に対するオゾン濃度の依存性を図3.7に示す[1]。この測定では片方のみのオゾン濃縮管から発生するオゾン濃度を測定しており、1本あたり約5時間は90%のオゾンを生成することができる。従って、シリカゲルの入ったボトルを2本並列に連結し交互に使用することにより、何時間の成膜実験にも対応できるようになっている。

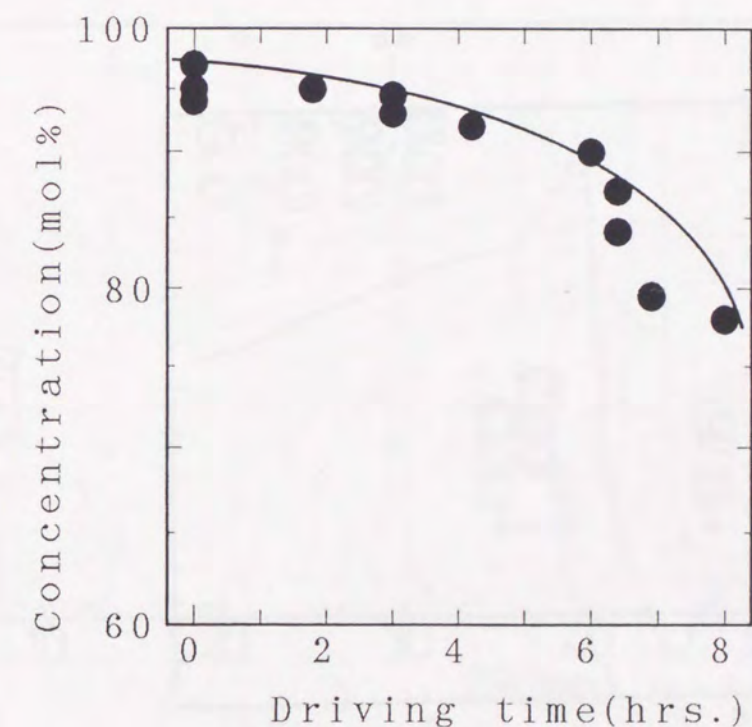


図3.7 オゾン濃度と濃縮装置の運転時間との関係（文献[1]より）

3.2.4 反射高速電子線回折 (RHEED) 装置

反射高速電子線回折 (RHEED) では結晶表面への電子線の入射角が小さく膜成長を阻害することもないので、in-situで観測できる表面プローブとして広く用いられている。本成膜装置においてもRHEED装置を取付け、成長中における薄膜表面の平滑性並びに原子配列等をRHEEDパターンから判断している。

さて、RHEED装置を用いた成長中の薄膜表面の評価方法にはこの様な定性的な評価の他に、鏡面反射点等の輝度の時間変化を測定することで成長モードに関する知見が得られるのは良く知られているところである。しかし本研究ではRHEED振動に関しては系統的なデータが得られなかった。これは、本実験で用いた電子銃RH-1000の安定性が良くなかったためである。図3.8にRHEEDの電子銃から照射される電子ビーム強度の時間変化を示す。電子ビーム強度は、RHEEDの電子ビームを銅版に直接照射することで測定している。電子線照射後3時間はfilamentの熱揺らぎと電源の不安定性により、非常に大きなビーム強度の変動があった。

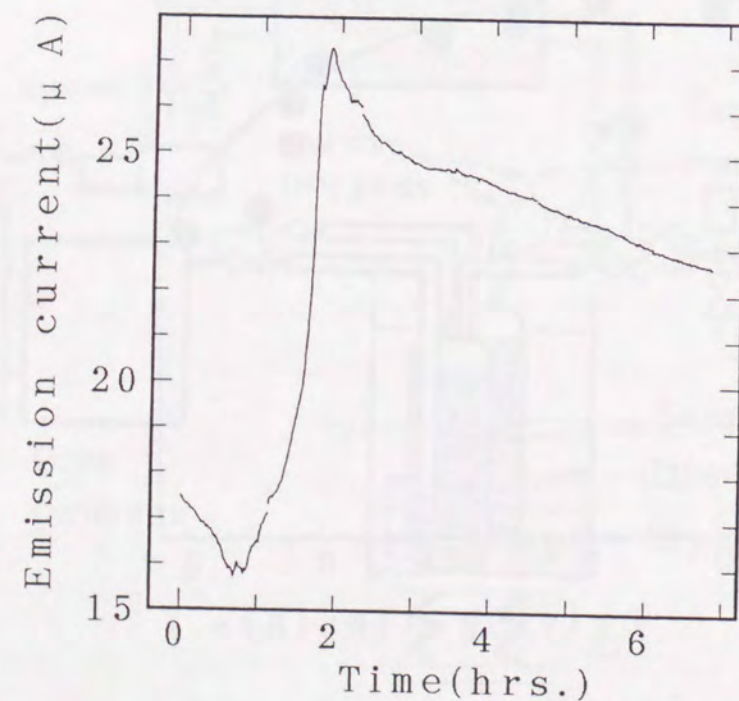


図3.8 RHEEDの電子銃から照射される電子ビーム強度の時間変化

3.3 成膜上の留意点

本研究の成膜において特に留意した点は以下の通りである。

3.3.1 基板の均一加熱

本章でも後に議論されるが、BSCCO薄膜の作製においては実際に生成する相は基板温度に非常に敏感に左右される。従って、基板温度を一様にしないことには単相膜は得られない。本研究においてもかつては、基板取付の容易さなどから穴のあいた基板ホルダーに基板をはめ込み、ヒーターから直接輻射光により基板加熱を行っていた。図3.9に、この様な基板加熱により作製したBSCCO薄膜のX線回折 (XRD) パターンの一例を示す。なお、この実験で使用したMgO (100) 基板の大きさは $[10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3]$ であった。

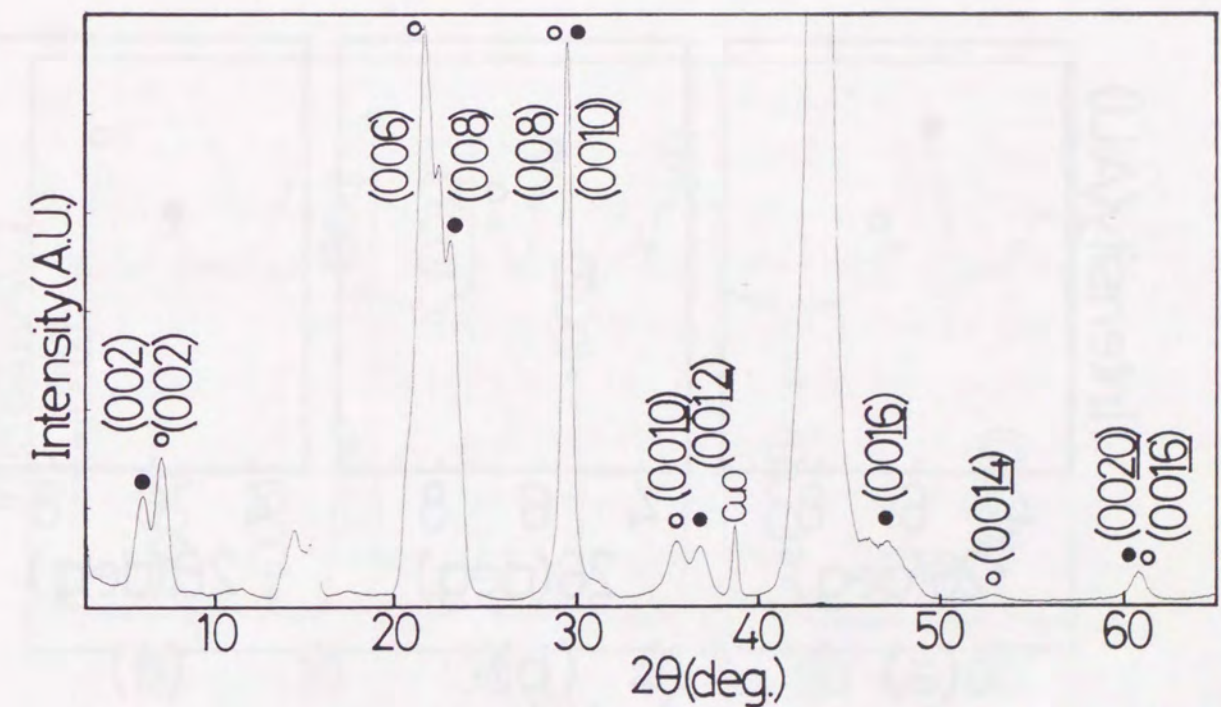


図3.9 輻射光加熱により作製した薄膜のXRDパターン

● Bi2212相、○ Bi2201相

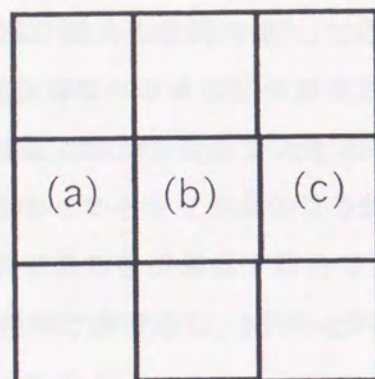


図3.10 9つに切断した基板

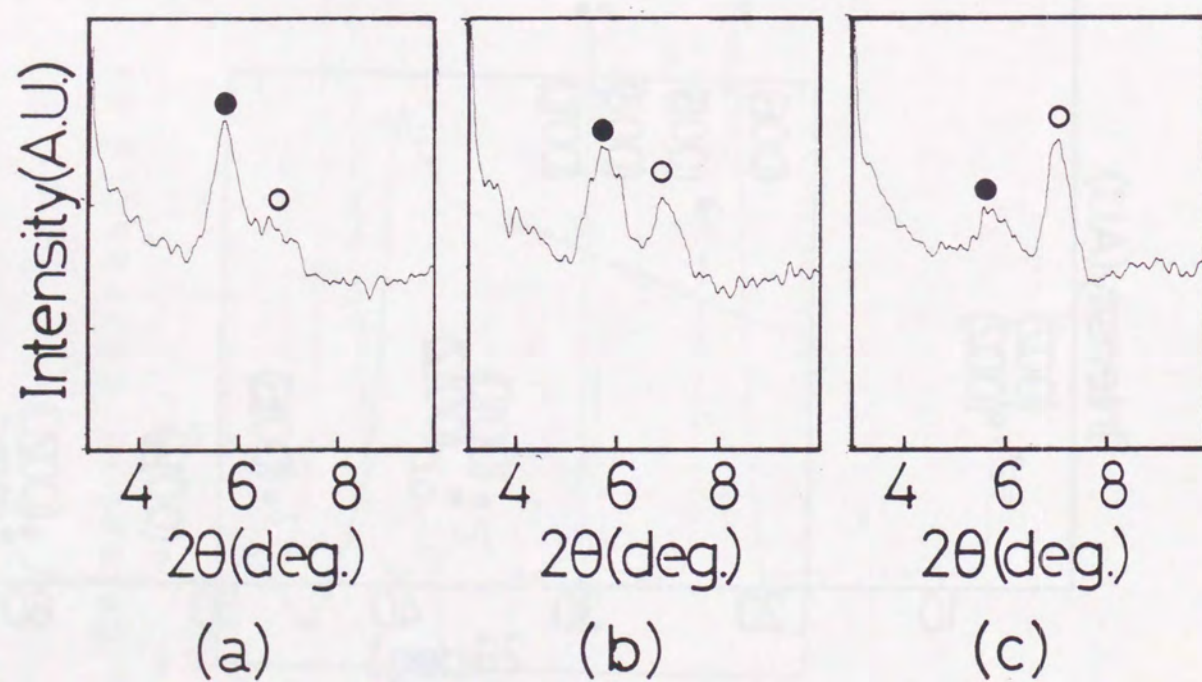


図3.11 図3.10の(a), (b), (c)のXRDパターン ($3^\circ < 2\theta < 10^\circ$ のみ)

● Bi2212相の(002)ピーク、○ Bi2201相の(002)ピーク

図3.9に示したXRDパターンでは、Bi2212相とBi2201相からのピークがそれぞれ観察される。この様に輻射光加熱によりBi2212相の成膜を試みた場合、Bi2212相の他にBi2201相も生成するケースが多く、Bi2212相の単相膜が得られるのは極めて希であった。この原因を検討するため、図3.9に示した薄膜を図3.10のように9つの小片に切断し、それぞれについてXRDパターンを測定した。

図3.11(a), (b), (c)に図3.10の(a), (b), (c)点にそれぞれ対応する場所のXRDパターン ($3^\circ < 2\theta < 10^\circ$ のみ)を示す。図3.11から(a)から(c)に向かって、Bi2212相の(002)のピーク強度が減少しており、図3.9に示した膜全体としてのピークプロファイルに必ずしも一致しない。後で議論するように、Bi2212相はBi2201相より高い温度で生成するので、図3.11に示されたような場所ごとにBi2212相のピーク強度が変化するのには基板温度に不均一があるためと考えられる。すなわち、ヒーターからの輻射光による基板加熱では基板面全体を均一に加熱できないことが明らかとなった。

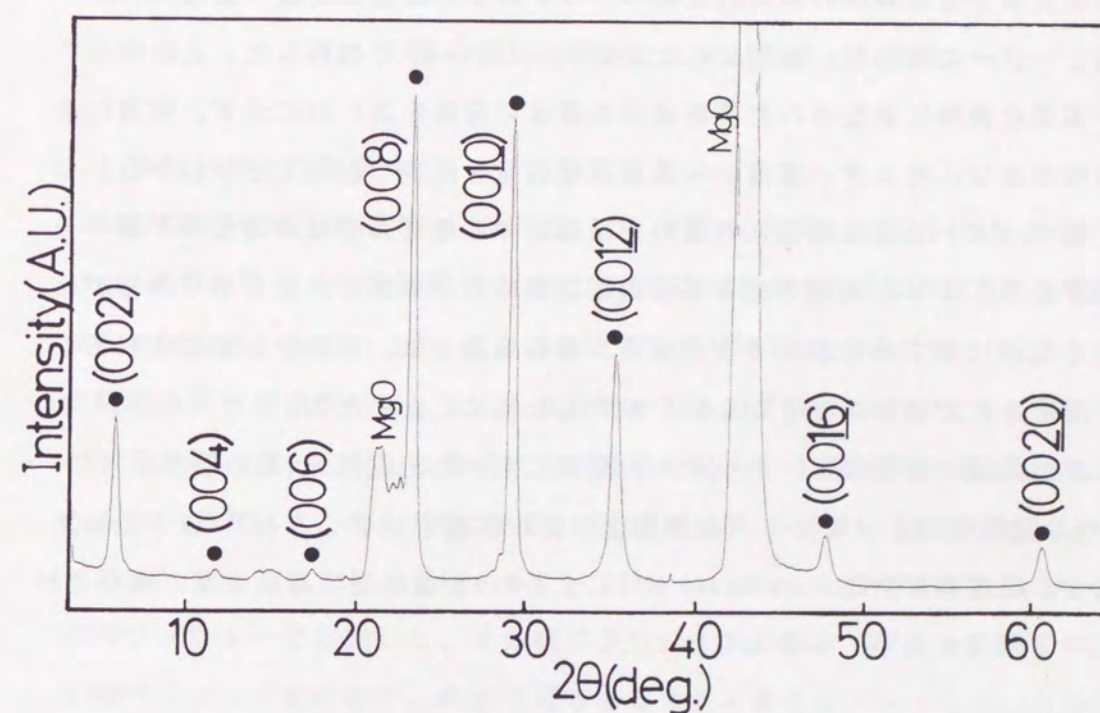


図3.12 熱伝導により基板を加熱して作製したBi2212相薄膜のXRDパターン

● : Bi2212相

そこで、銀ペーストを用いてインコネル板に基板を接着し、加熱したインコネルからの熱伝導で基板を加熱することにした。銀ペーストを基板の裏面に一様に塗布することで基板の均一加熱を目指したのである。図3.12はこの様にしてBi2212相の作製を試みた薄膜のXRDパターンである。Bi2212単相膜が得られており、輻射光による基板加熱よりも遙かに基板温度の均一性が向上した。

3.3.2 基板温度の校正法

成膜中の基板表面温度を正確に測定するのは非常に重要であるが、また困難でもある。酸化物超伝導体の成膜用のかなり精密な基板表面温度測定法がChoiら[7]、Wheterheimら[8]によって提案されているが、本成膜装置の構成を考えるとあまり現実的ではなかった。そこで本研究では、基板ヒーター線(Pt, 1mmφ)を固定するマセライトブロックにPR熱電対をアルミナボンドで接着し、基板表面温度はこの熱電対で測定された温度(以下モニター温度と呼ぶ)から推定することにした。基板表面温度を推定するため、以下の実験を行った。

まず、MgO(100)基板を3.3.1に従って基板ホルダーに接着する。このMgO(100)基板表面に先ほどとは別のPR熱電対を銀ペーストにより接着した後、基板ホルダーを基板ヒーターに取り付け、真空にした成膜チャンバー中で加熱した。この時のモニター温度と実際に測定された基板表面の温度の関係を図3.13に示す。非常によい直線性があり、モニター温度から基板表面温度を推定できることがわかる。しかし、銀ペーストで基板表面に熱電対を接触させる場合、接触の度合いや銀ペーストの存在等により、測定される基板表面温度に若干の誤差が生じる可能性があることを念頭におく必要があろう。以後、基板温度とは、成膜中に測定されるモニター温度をこの様な手続きにより、校正した値のことである。

また基板温度の調節には、ヒーターの電源に用いた定電流源(高砂製作所 GP0 10-50R)の電流値により調節し、基板温度の揺らぎ幅を少なくとも 3°C 以下に抑えた。なお、温度調節計(Chino model KP)によるPID制御は逆に基板温度の揺らぎが大きくなる傾向にあり、採用しなかった。

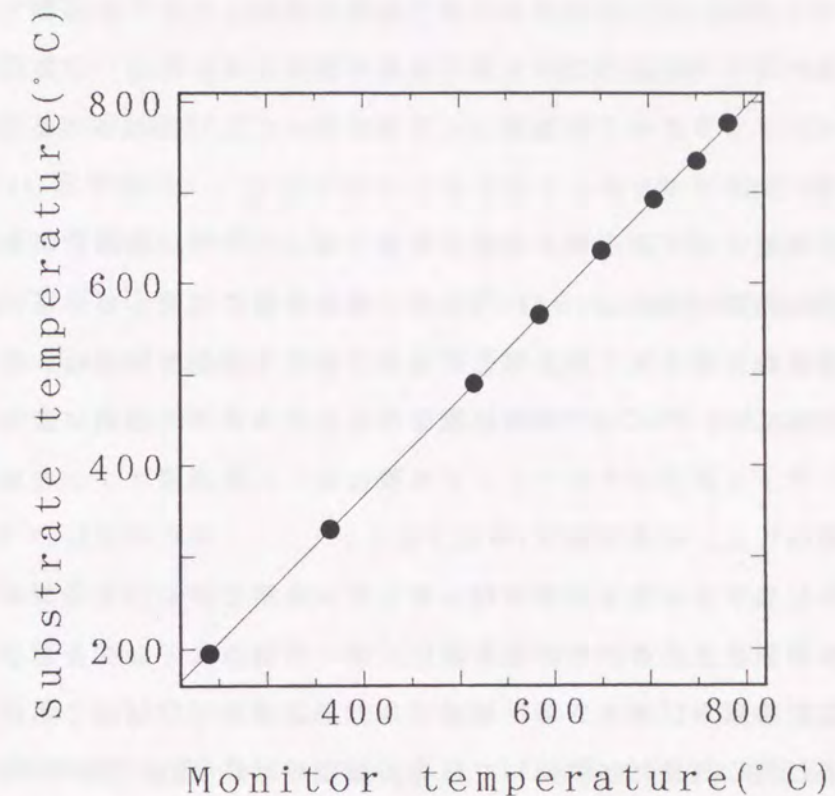


図3.13 基板表面温度とモニター温度との関係

3.4 作製手順と作製条件

BSCCO薄膜は以下の過程により作製した。まず、基板にはMgO(100)基板 $[5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3]$ (アース製薬)を用いた。MgO(100)基板はBSCCO結晶との格子ミスマッチは大きいものの(約10%)、基板と薄膜中の構成元素が重ならないので薄膜の組成分析が容易であり、またへき開性があるので基板のサイズを任意にすることができる。メーカーより供給される基板の大きさは $[10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3]$ であるのでカッターを用いてこれを2片に割る。その1片を銀ペースト(藤倉化成、ドータイ705A)でインコネルの基板ホルダー(20mmφ, 5mmt)に接着し、両端をステンレスのワッシャーで固定した。その後電気コンロで基板ホルダーを約 100°C に加熱して銀ペーストを硬化させ、乾燥窒素で基板表面の塵等をブローした。この様にして基板を接着した基板ホルダーを試料交換室に挿入し、試料交換室を十分に真空排気した後、基板を成長室に移送した。

基板移送後、Biのエフュージョンセルを加熱し、適当な温度に達したところで水晶式膜厚モニターによりBiのフラックス強度を測定した。この段階で所定のフラックス強度が得られるようセルの設定温度を調節する。なお、フラックス強度測定中にオゾンジェネレータを起動し、ジェネレータより生成される希釈オゾンをシリカゲルに吸着させておく。

フラックス強度の測定終了後、基板を加熱する。その際に濃縮中の希釈オゾンガスの一部を成長室に導入し($\sim 10^{-6}$ Torr)、基板表面に吸着しているCなどを除去した。基板温度が目標温度に達したところで、オゾン濃縮を開始し、アルゴンイオンガンを作動する。オゾンの濃縮が完了し、イオンガンの出力が安定するのを待って(ターゲット表面のクリーニングを兼ねる)、高濃度オゾンを成長室に導入し成膜を開始した。成膜時間は4時間である。

成膜後直ちにエフュージョンセルのシャッターを閉じ、かつアルゴンイオンガンへの高圧の印加を止める。その後基板ヒーターの電源スイッチを切り、基板を冷却する。なお冷却中、イオンガン用のアルゴンガスバルブは閉じるが、オゾンガスは成膜中と同じ流量だけ供給している。基板を200°C程度にまで冷却した後オゾンの供給を止め、基板を試料交換室に移送し取り出した。成膜終了後、Biのフラックス強度の変動を調べるために、もう一度Biのフラックス強度を調べている。成膜前後のフラックス強度の変動は約5%以内であった。

主な成膜条件を表3.1にまとめる。

表3.1 主な成膜条件

基板	MgO (100)
基板温度	580°C $\sim$ 712°C
酸化ガス	高濃度オゾン (>90mol%)
オゾンガス圧	1.0×10^{-6} Torr $\sim$ 2.0×10^{-5} Torr
イオンビーム電流	100 $\sim$ 300 μ A ($\sim 10^{12}$ atom/cm ² ·sec)
Biフラックス強度	$\sim 10^{13}$ atom/cm ² ·sec
成膜速度	~ 0.2 nm/min

3.5 薄膜の評価

成膜中、薄膜の平滑性や膜表面の原子配列をRHEEDにより観察している。作製後、得られた薄膜の結晶構造をBragg-Brentano法のX線回折装置(XRD, マックサイエンス社 MXP³)により測定した。X線の線源はCuを用いている($\lambda_{Cu-K\alpha} = 0.15405$ nm, 40kV, 140mA, 理学電機)。薄膜の組成は通常はエネルギー分散型X線分析装置(EDX, 堀場製作所 EMAX-1000)により組成比のみ評価した。より精密な測定を行う場合には誘導結合型プラズマ発光分析法(ICP)を用いる場合もある。薄膜のモフォロジー(morphology)は電界放出型走査電子顕微鏡(SEM, 日立製作所 S-800)により観察した。薄膜の電気抵抗は通常の直流4端子法により測定した。

3.6 Bi2201相薄膜の作製

Bi2201相は高温超伝導体相のBi2212相、Bi2223相の前駆体であり、Bi2201相の生成条件を明らかにすることは、Bi2212相、Bi2223相の生成過程を考察する上で役立つ。また、Bi2201相は半導体的に振る舞うので、Bi2212相の高品質化は将来における超伝導層(s)/絶縁層(I)/超伝導層(s)の作製のためにも重要となる。本実験では、オゾンガス圧は 5.0×10^{-6} Torr、基板温度は580°Cから692°Cの間で変化させて作製した。

3.6.1 薄膜の組成

BSCCO薄膜の高品質化を目指すためには、薄膜の組成を化学量論比に十分近づける必要がある。本節で示されるBi2201相薄膜の平均組成はBi:Sr:Cu=2.09 $\pm$ 0.16:1.90 $\pm$ 0.10:1.01 $\pm$ 0.14であり、組成はほぼ合っているものと考えられる。

3.6.2 得られた薄膜のX線回折パターン

図3.14は基板温度を幾つか変化させてBi2201相を作製した時のX線回折(XRD)パターンである。580°Cから692°Cという極めて広範囲の温度でc軸方向に配向したBi2201相が成長しているのがわかる。

図3.15に各Bi2201相の(002)ピーク半値幅(FWHM)の基板温度依存性、並びに(002)ピークの周りのロッキングカーブの半値幅($\Delta\omega$)の基板温度依存性を示す。図3.15から基板温度612°Cで(002)ピークのFWHMが最小となっており、この温度で

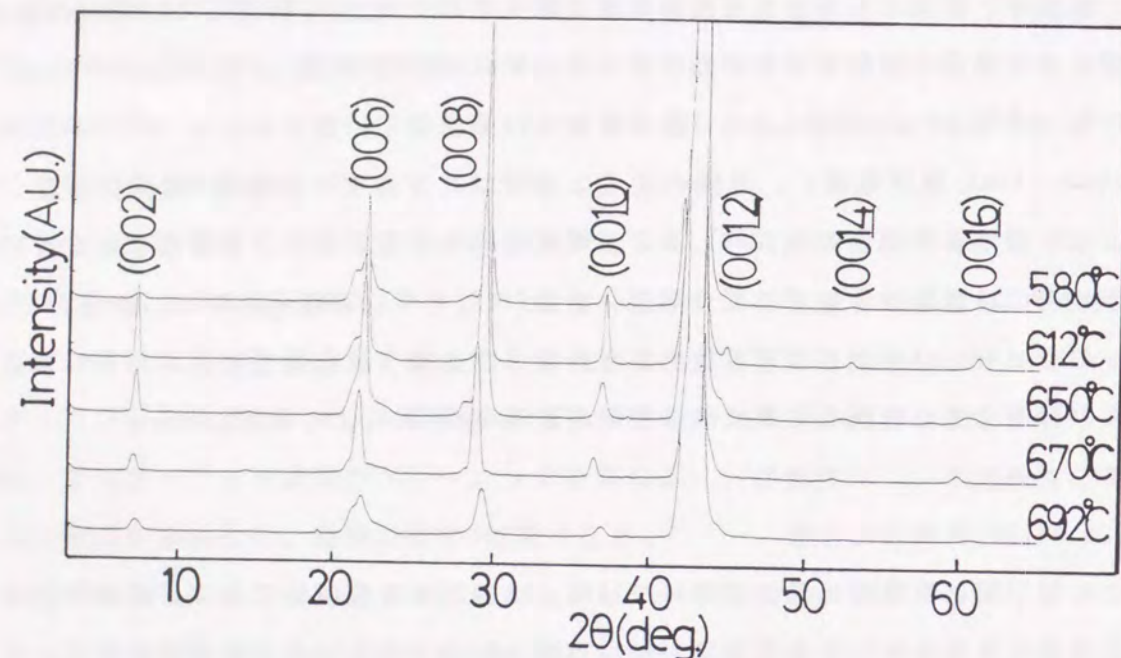


図3.14 様々な基板温度で作製したBi2201相のXRDパターン

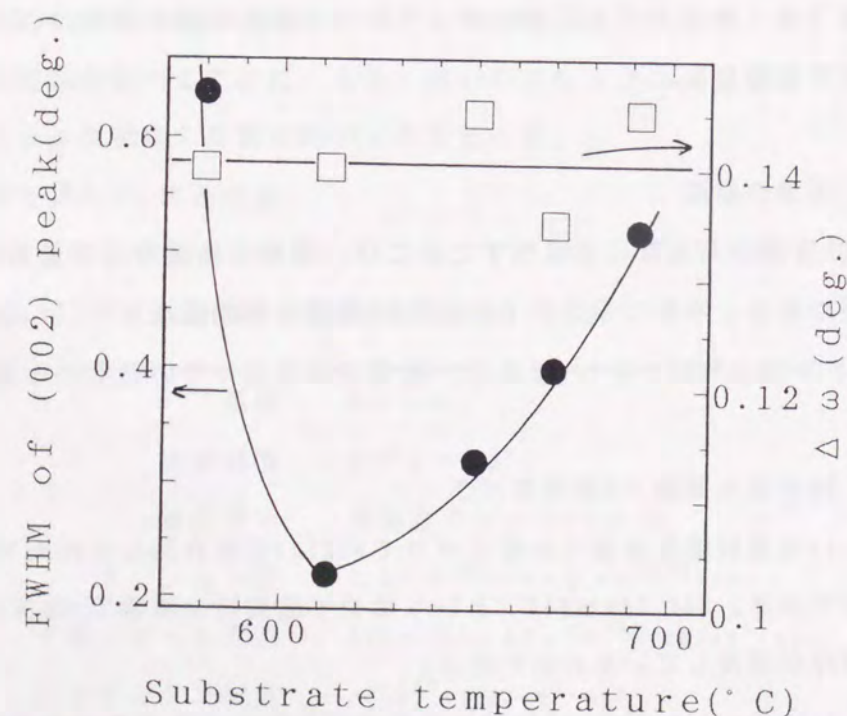


図3.15 Bi2201相の(002)ピークのFWHMおよび $\Delta\omega$ の基板温度依存性

● FWHM, □ $\Delta\omega$

Bi2201相の結晶性がもっとも良い。その一方では $\Delta\omega$ は基板温度に因らないことがわかる。 $\Delta\omega$ は薄膜の配向度を表す量である。従って、個々のBi2201相グレインの結晶性よりも基板との相互作用に依存するものと思われる[9]。

3.6.3 Bi2201相薄膜の表面の平滑性

薄膜表面の平滑性をSEMとRHEEDにより観察した。図3.16は基板温度612°Cで成膜したBi2201相の表面SEM像である。平板状の構造(Bi2201相)をした多数のグレインから構成されている。これらのグレインの周辺にはサブミクロンの析出物が観察されるが、平板上には析出物はなく、膜全体としての平滑性は概ね良い。

図3.17(a), (b)は基板温度612°Cで成膜したBi2201相の表面のRHEEDパターンである。MgO(100)基板の<001>方位からの観察では(図3.17(a))2方向に分かれたシャープなストリークパターンが得られていること、またMgO(100)基板の<011>方位からの観察では(図3.17(b))Bi₂O₂面の変調構造に起因する4~5倍周期のストリークが0次ラウエゾーン上で観察されている。これらのパターンはBi2201表面が平滑であり、Bi2201相のb軸が基板の<011>, <01 $\bar{1}$ >方向に平行であり、薄膜に多数の双晶が形成されていることを示している。

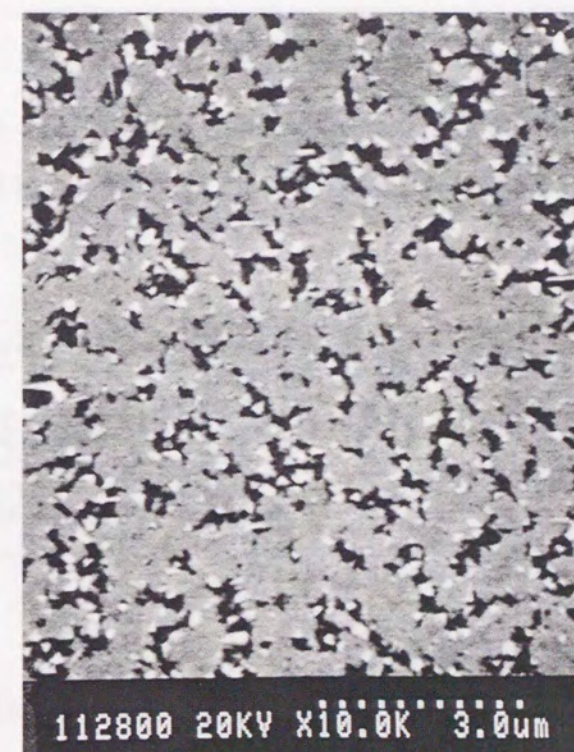
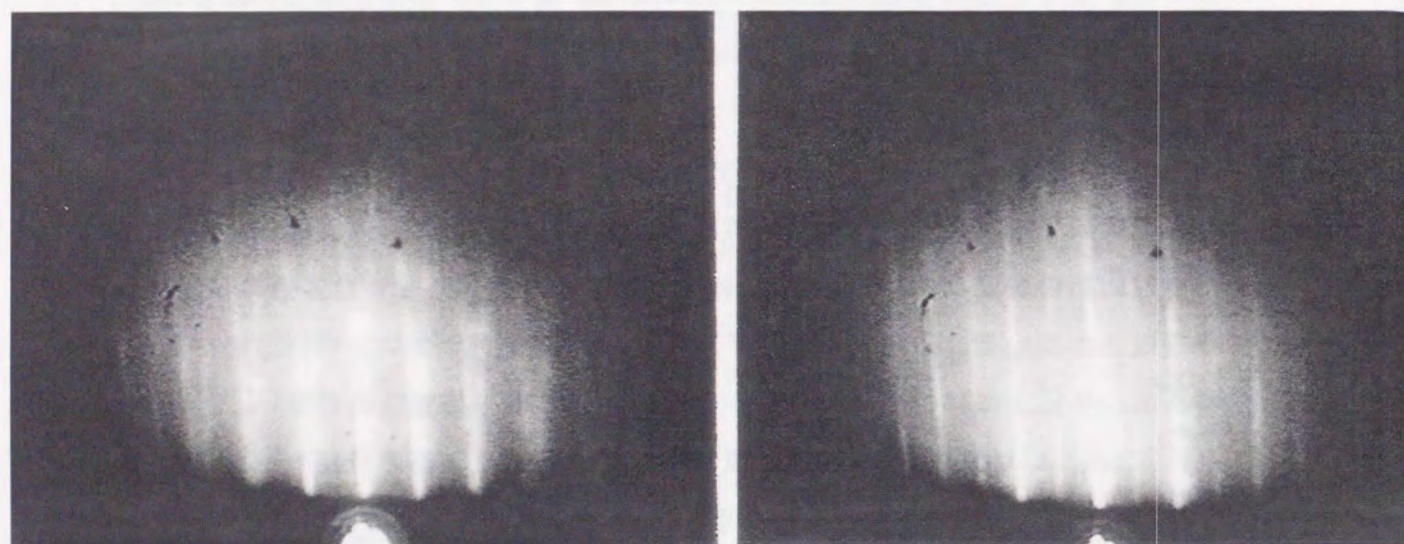


図3.16 Bi2201相薄膜の表面SEM像



(a) MgO<001>入射

(b) MgO<011>入射

図3.17 Bi2201相薄膜のRHEEDパターン

3.7 Bi2212相薄膜の作製

本節では、Bi2212相の成膜結果について報告する。オゾンガス圧は 1.0×10^{-6} Torr から 2.0×10^{-5} Torr、基板温度は 630°C から 712°C の間で変化させている。

3.7.1 薄膜の組成

本項目以降で示される薄膜の組成比は $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2.14 \pm 0.19 : 2.01 \pm 0.10 : 0.90 \pm 0.13 : 1.95 \pm 0.18$ であった。完全とは言えないがほぼ組成は合っているものと考えられる。

3.7.2 得られた薄膜のX線回折パターン

図3.18 (a), (b) はそれぞれ 5×10^{-6} Torr, 1.0×10^{-5} Torr のオゾン圧で Bi2212 相の作製を試みた薄膜のX線回折 (XRD) パターンである。

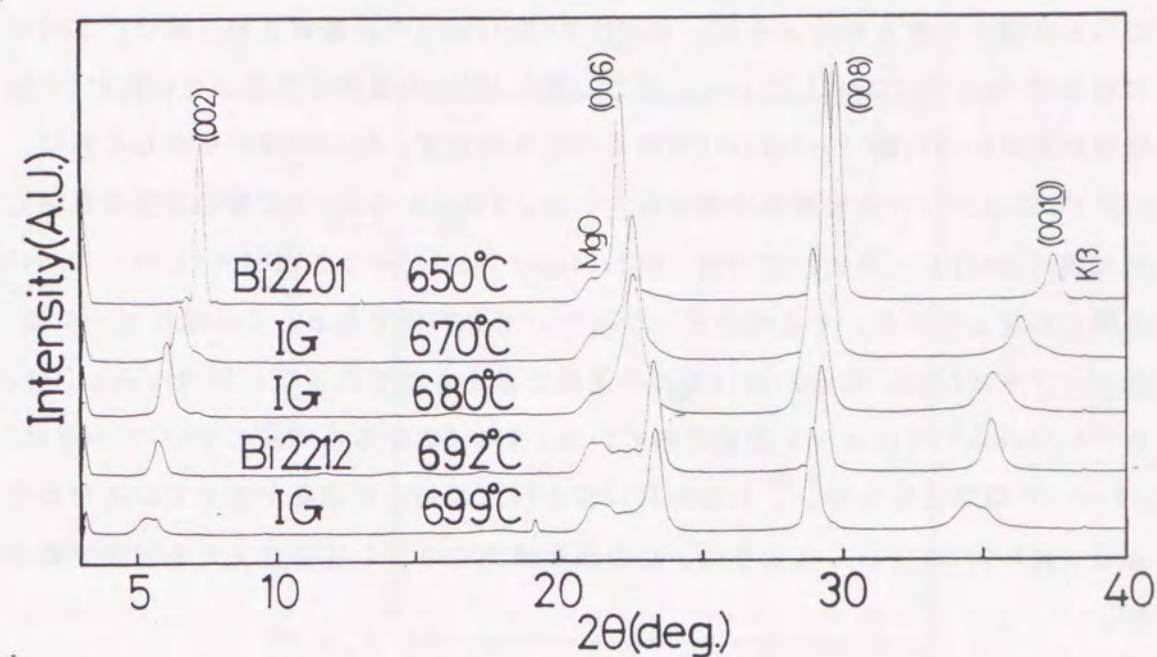


図3.18 (a) XRDパターンにより観察した基板温度による生成相の変化

オゾン圧: 1.0×10^{-5} Torr、IG: 混晶薄膜

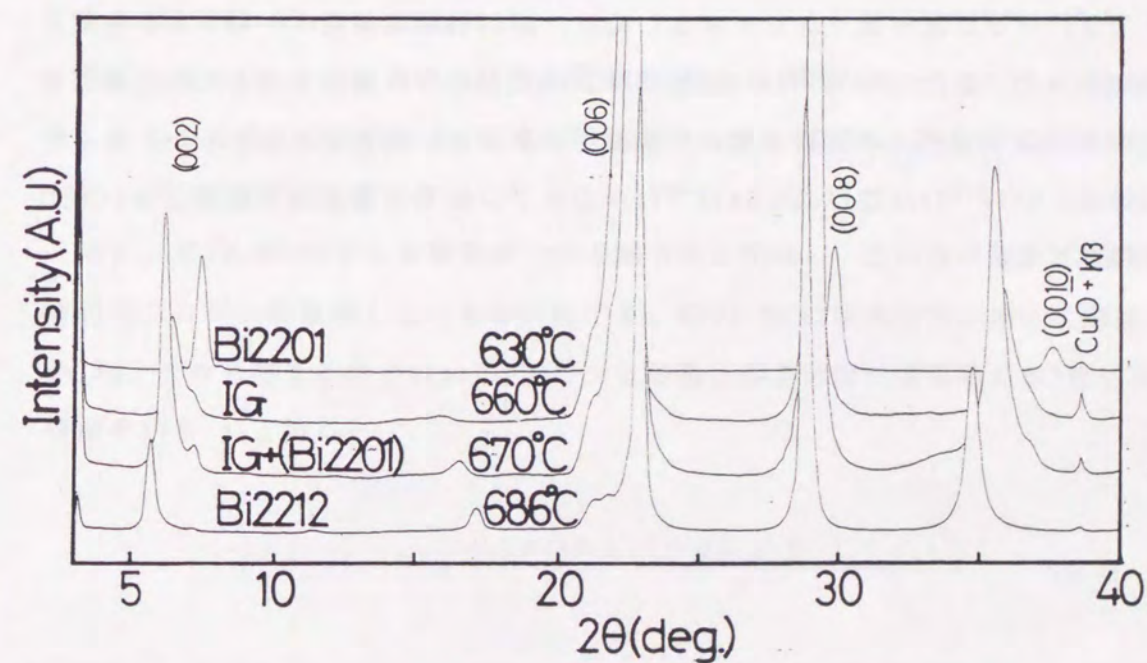


図3.18 (b) XRDパターンにより観察した基板温度による生成相の変化

オゾン圧: 5×10^{-6} Torr、IG: 混晶薄膜

これらの図から明らかなように、(002L) (L:integer)のみ観察されており、すべての薄膜はc軸方向に配向している。また、図3.18(a)で観察されるように650°Cでは組成がほぼBi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2であるのにも拘らず、Bi2201相が生成しており、692°CではほぼBi2212単相薄膜が得られている。650°Cから692°Cの間の温度で作製した薄膜の(002)ピークはBi2212相、Bi2201相の(002)ピーク位置($2\theta=5.76^\circ, 7.24^\circ$)の間に出現している。その他のピークについても同様である。このようなピーク位置のシフトはBi2201相とBi2212相との混晶によるものであることがRannoら[10]、及びSchlomら[11]によって報告されている。699°Cになると薄膜の(002)ピークは $2\theta=5.76^\circ$ 以下となった。これはBi2212相とBi2223相との混晶が生じているためである。図3.18(b)に示したように、このような傾向はオゾン圧を変えても同様であった。

3.7.3 X線回折パターンの半値幅とオゾン圧との関係

図3.19はオゾングラス圧を変化させて作製された、ほぼBi2212相の単相薄膜の(002)反射の半値幅(FWHM)である。オゾン圧として 5.0×10^{-6} Torrから 1.0×10^{-5} Torrの間で半値幅が狭く最も結晶性が良いことがわかる。なお、 1.0×10^{-6} Torr以下では、オゾン圧が低くなりすぎるためか、Bi2212相は基板の一部でしか生成されなかった。また 2.0×10^{-5} Torr以上では、Bi2212相の単相膜を得るための基板温度が高くなりすぎ、本実験で用いた基板ヒーターでは設定できなかった。そこで、以後は 5.0×10^{-6} Torr並びに 1.0×10^{-5} Torrのオゾン圧で作製された薄膜についてのみ議論する。

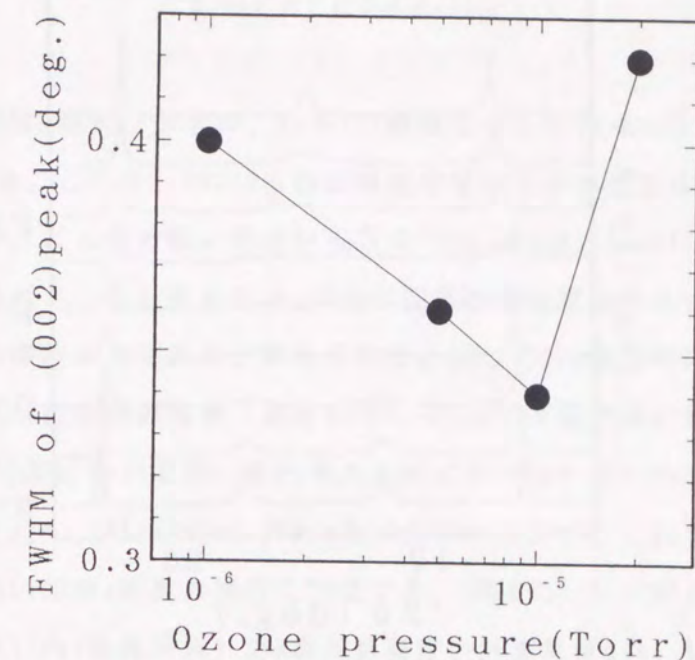


図3.19 オゾン圧とBi2212単相膜の(002)ピーク半値幅との関係

3.7.4 X線回折パターンの解析

さて、図3.18(a), (b)で示した混晶薄膜のX線回折(XRD)パターンのピーク位置から、これらの膜中に含まれるBSCCOの各相のモル分率を求めることができる[10-12]。以下に簡単に説明する。

まず、相1と相2からなる薄膜が一つの軸方向に配向し、これらの相が結晶格子単位でランダムに積層しているものとする。相1と相2の配向方向の格子定数を d_1, d_2 、モル分率をそれぞれ $p:1-p$ とし、このような混晶薄膜から得られるX線の回折強度を $I(\theta, p)$ とおくと

$$I(\theta, p) = |F(\theta)|^2 \frac{2p(1-p)\{1 - \cos[k(d_2 - d_1)]\}}{X} \quad (3.1)$$

$$X = 1 + p^2 + (1-p)^2 + 2p(1-p)\cos[k(d_2 - d_1)] - 2p\cos(kd_1) - 2(1-p)\cos(kd_2)$$

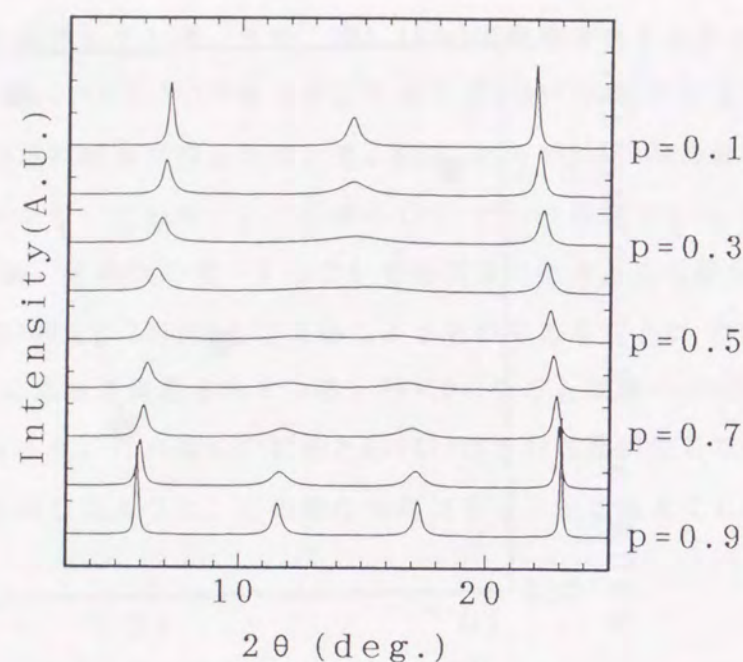


図3.20(a) 理論から予想されるBi2212相とBi2201相の混晶薄膜におけるBi2212相のモル分率pとX線回折強度との関係

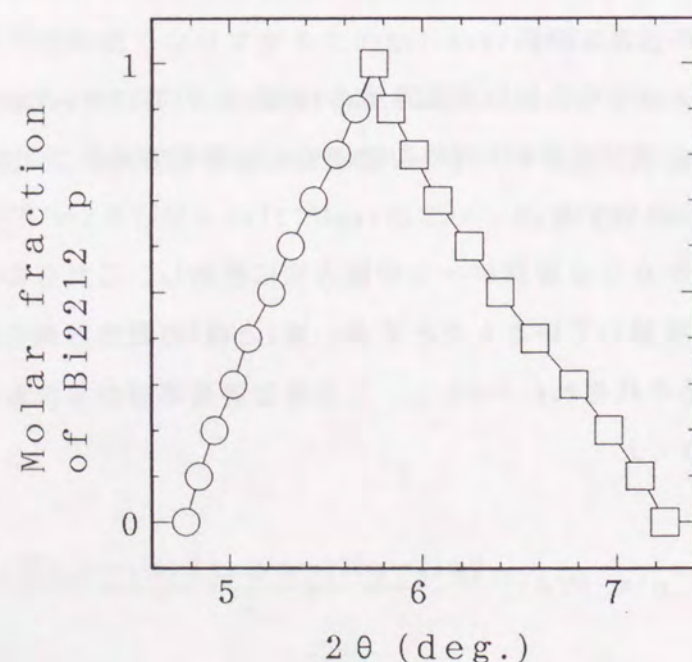


図3.20(b) 理論から予想される混晶薄膜の(002)ピーク角度とBi2212相のモル分率pとの関係

□:Bi2201-Bi2212混晶薄膜、○:Bi2212-Bi2223混晶薄膜

$$k=4\pi \sin \theta / \lambda_{Cu-K\alpha}$$

となる。ここに k は散乱ベクトル、 $F(\theta)$ は構造因子、 $\lambda_{Cu-K\alpha}$ はCu-K α 線の波長0.15405nmである。ここで、BSCCOの結晶構造は重い元素からなる $Bi_2Sr_2O_y$ ($Z_{Bi}=83, Z_{Sr}=38$)サブユニットと軽い元素からなる $Ca_{n-1}Cu_nO_z$ ($Z_{Ca}=20, Z_{Cu}=29$)サブユニットで構成されていると考えると、X線の回折強度は重元素を含む $Bi_2Sr_2O_y$ サブユニットからの寄与が主であると考えられる。従って、 c 軸方向に配向したBi2212相とBi2201相の混晶薄膜(以後Bi2201-Bi2212混晶薄膜と略する)からのX線回折強度の計算においては、それぞれの相における $Bi_2Sr_2O_y$ サブユニットの周期のみを考えて $d_1=1.535$ nm, $d_2=1.219$ nmを代入すれば良い。これらの値はそれぞれBi2212相、Bi2201相の c 軸長の半分に対応する。同様にBi2212相とBi2223相の混晶薄膜(Bi2212-Bi2223混晶薄膜)のX線回折強度の計算では $d_1=1.535$ nm, $d_2=1.850$ nmとなる。

図3.20(a)に、この仮定の基に(3.1)式から計算されたBi2201-Bi2212混晶薄膜のX線回折パターンと混晶薄膜中のBi2212相のモル分率 p との関係を示す。この図から、Bi2212相のモル分率 p の増大に従い、混晶薄膜の(002L)(L:integer)ピーク位置が徐々にシフトしていることがわかる。

さらに、図3.20(b)にはBi2201-Bi2212混晶薄膜、並びにBi2212-Bi2223混晶薄膜の(002)のピーク位置とBi2212相のモル分率との関係を示した。このグラフを用いることにより、(002)ピークの角度からBi2212相のモル分率を求めることが可能である。なおこの議論にはBi系高温超伝導体における酸素やカチオンの不定比性に伴う c 軸長の変動は考慮されていない。しかし、カチオンや酸素の不定比性を定量的に評価することは薄膜試料に関しては特に困難であること、またBi2212相に関してはカチオンの不定比性に伴う c 軸長の変化は約0.01nm程度であり[13]、上記の解析に大きな影響を与えないので、以後この効果は考えない。

図3.18(a), (b)に示した混晶薄膜について、膜中に含まれるBi2212相のモル分率を図3.20(b)から求め、基板温度とオゾンガス圧との関係を調べた。結果を図3.21に示す。図中、実線で結んだ点ではBi2201-Bi2212混晶薄膜が生成しており、破線部ではBi2212-Bi2223混晶薄膜が生じている。まず、Bi2201-Bi2212混晶薄膜に

関して注目すべき点を挙げると、

- (1) 基板温度が高くなるにつれて、Bi2212相のモル分率が増加する。
- (2) 同じ基板温度で比較した場合、オゾン圧が低い方がBi2212相のモル分率が増加する傾向にある。
- (3) 単相のBi2212薄膜は極めて狭い温度で生成する。例えば 1.0×10^{-5} Torrのオゾン圧で成膜した場合90mol%以上のBi2212相を含む膜は692~697°Cという約5°Cの幅でしか生成しない。

という3つの点である。Bi2212-Bi2223混晶についても(1)については、Bi2212相という言葉でBi2223相に置き換えれば成り立つように思われる。しかし、この領域ではオゾン圧に対して基板温度が高くなりすぎるためか、基板の一部でしかBSCCO構造が生成しなかった。またデータ点も少ないのでこれ以上は議論できない。

なお、Bi2201-Bi2212混晶薄膜中に含まれるBi2212相の基板温度並びに酸化ガス圧依存性は3.10節以降で詳しく検討する。

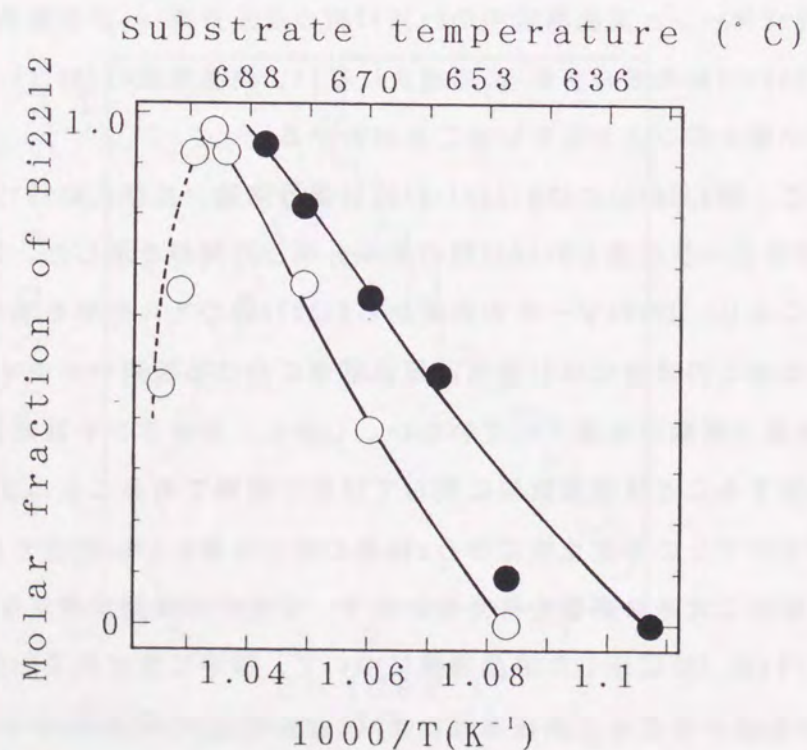


図3.21 混晶膜中に含まれるBi2212相のモル分率と基板温度及びオゾン圧との関係

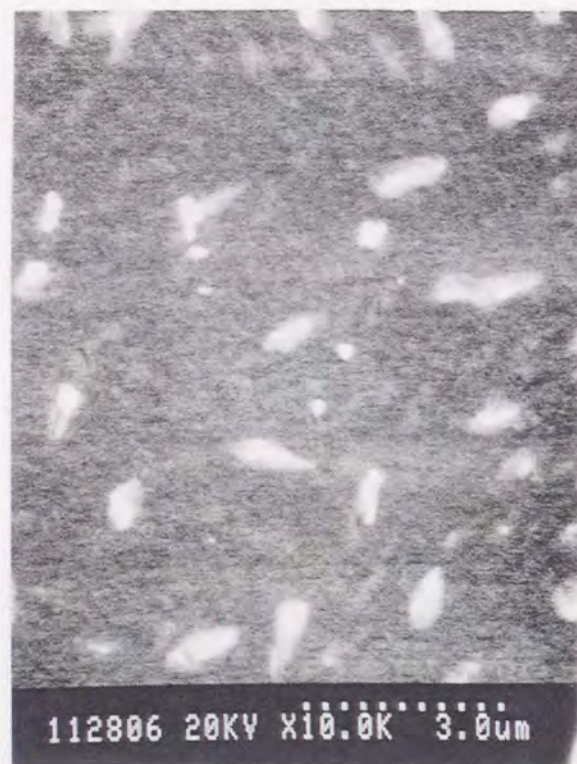
●:オゾン圧 5×10^{-6} Torr、○:オゾン圧 1.0×10^{-5} Torr

3.7.5 Bi2212単相薄膜並びにBi2201-Bi2212混晶薄膜の平滑性

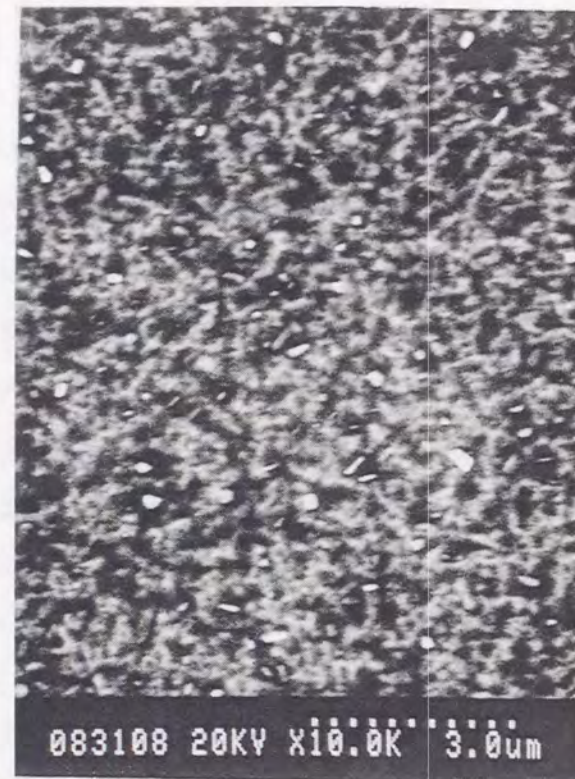
図3.22、3.23 にBi2212単相薄膜($p > 90\%$)並びにBi2201-Bi2212混晶薄膜の表面SEM像を示す。 5.0×10^{-6} Torr (図3.22)、 1.0×10^{-5} Torr (図3.23) のオゾンガス圧で作製した薄膜とも、(1)Bi2201相が生成している薄膜では、その膜組成がほぼ、Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2 であるにも拘らず析出物は少なく、また表面は比較的平滑である、(2)Bi2201-Bi2212混晶が生成している薄膜では多数の析出物が観察される、(3)Bi2212単相薄膜になると析出物がまた減少する、という傾向が見られる。

Bi2201相が生成された薄膜、Bi2212単相薄膜に幾つか見られる析出物の生成原因は、組成ずれ、及び基板の平滑性や基板格子とのミスマッチによるものであろう。Bi2201相薄膜やBi2212相薄膜で平滑だった表面がBi2201-Bi2212混晶薄膜において一旦析出物が増える理由としては、c軸長の違うBi2212相(3.07nm)とBi2201相(2.44nm)が混晶を形成するため格子歪が大きくなり、このため不純物相が析出する可能性等が挙げられる。

ここで、これら表面に見受けられる析出物が何であるかということは興味あるところである。図3.18(b)に示したXRDパターンによれば $2\theta = 38.6^\circ$ に僅かにピークが観測されている試料もあり、CuOの析出を暗示している(ほぼ同じ位置にMgO(200)の K_α ピークがあるが、これらはピーク強度やピーク半値幅から区別することができる)。固相反応によるBi2212相の作製において、CuOがBi2212相、Bi2201相及びこれらの多形化合物と共存相であることはSchulzeらにより報告されており[14]、この膜生成相と一致している。しかしその一方、図3.18(a)においてはCuOピークが全く観測されていないことから、図3.22、3.23で観察されている主要な析出物はCuOではない。その他の析出物の候補としてはCaOやCaCuO₂[15]が考えられるが、結晶構造から期待される位置にXRDピークは観測されなかったこと、また、Bi₂O₃-CuO-SrO-CaOの4元系の相関係は複雑であり、現状ではこれらの析出物の同定は完全にはできていない。



(a) $p=0\%$ (Bi2201, CuO)



(b) $p=65\%$ (Bi2212-Bi2201, CuO)



(c) $p>90\%$ (Bi2212)

図3.22 Bi2212単相並びにBi2201-Bi2212相混晶薄膜の表面SEM像
 5.0×10^{-6} Torr、 p はBi2212相のモル分率、()内はXRDで同定された化合物を示す



(a) $p=0\%$ (Bi2201)



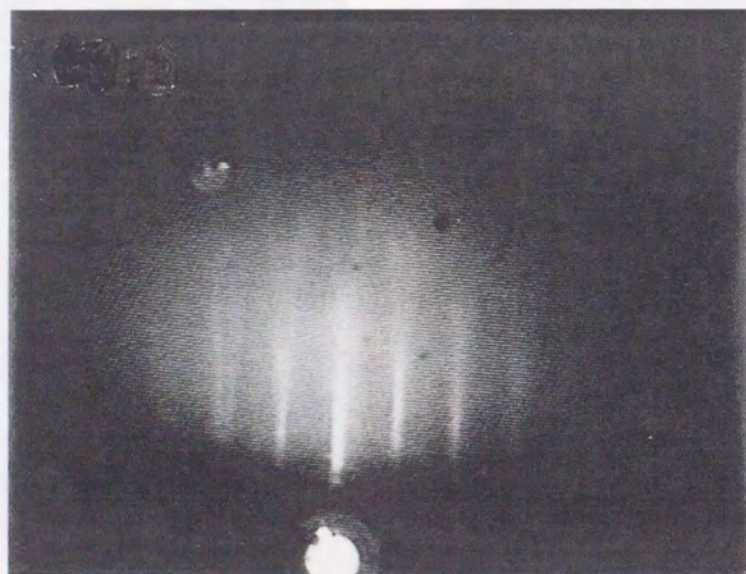
(b) $p=65\%$ (Bi2212-Bi2201)



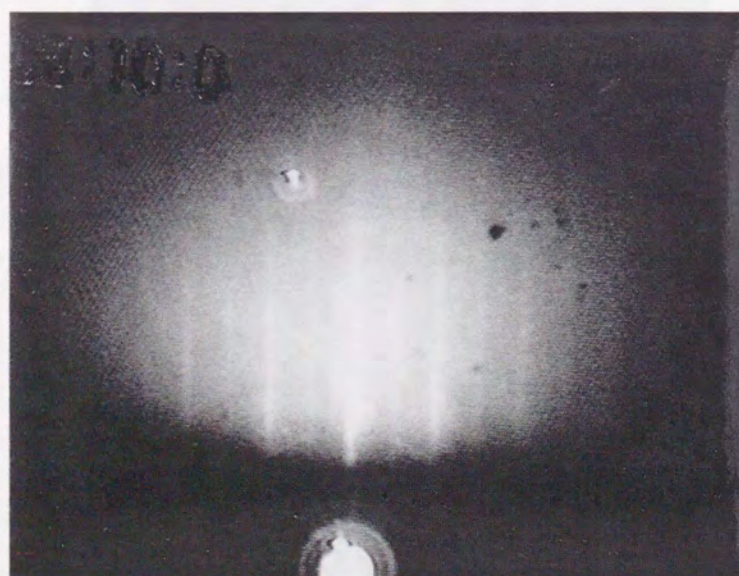
(c) $p>90\%$ (Bi2212)

図3.23 Bi2212単相並びにBi2201-Bi2212相混晶薄膜の表面SEM像
 1.0×10^{-5} Torr、 p はBi2212相のモル分率、()内はXRDで同定された化合物を示す

図3.24は 5.0×10^{-6} Torrのオゾン圧で成膜したBi2212相薄膜のRHEEDパターンである。図3.17(a)、(b)と同様であったが、Bi2212相の方が表面に析出物(図3.22)が多いため、Bi2212相のRHEEDパターンはBi2201相のそれに比較してぼやけている。



(a)MgO<001>入射



(b)MgO<011>入射

図3.24 Bi2212単相薄膜のRHEEDパターン
オゾン圧: 5.0×10^{-6} Torr

3.8 Bi2223相薄膜の作製

本節ではBi2223相薄膜の作製結果について述べる。基板温度は 660°C から 692°C 、オゾンガス圧は 1.0×10^{-6} Torrから 2.0×10^{-5} Torrの間で変化させた。

3.8.1 薄膜の組成

本項目以降で示される薄膜の組成比はBi : Sr : Ca : Cu = 2.02 ± 0.24 : 2.03 ± 0.25 : 1.93 ± 0.28 : 3.02 ± 0.38 であり、若干の組成ずれはあるものの、組成はBi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3に近い値となっている。

3.8.2 得られた薄膜のXRDパターン

図3.25は 5.0×10^{-6} Torrのオゾン圧下でBi2223相の作製を試みた薄膜のXRDパターンである。図3.18と同様、基板温度の変化に伴い、薄膜の(002L) (L: integer) ピーク位置が系統的にシフトしている。すなわち、低温ではBi2201相が成長し、基板温度を高くするとBi2223相が生成し始める。オゾン圧 675°C では約90%のBi2223相を含む薄膜を得た。しかし(002)ピークの半値幅は約 0.6° とブロードで結晶性は良くない。なお、 680°C ではBSCCO構造は生成しなかった。

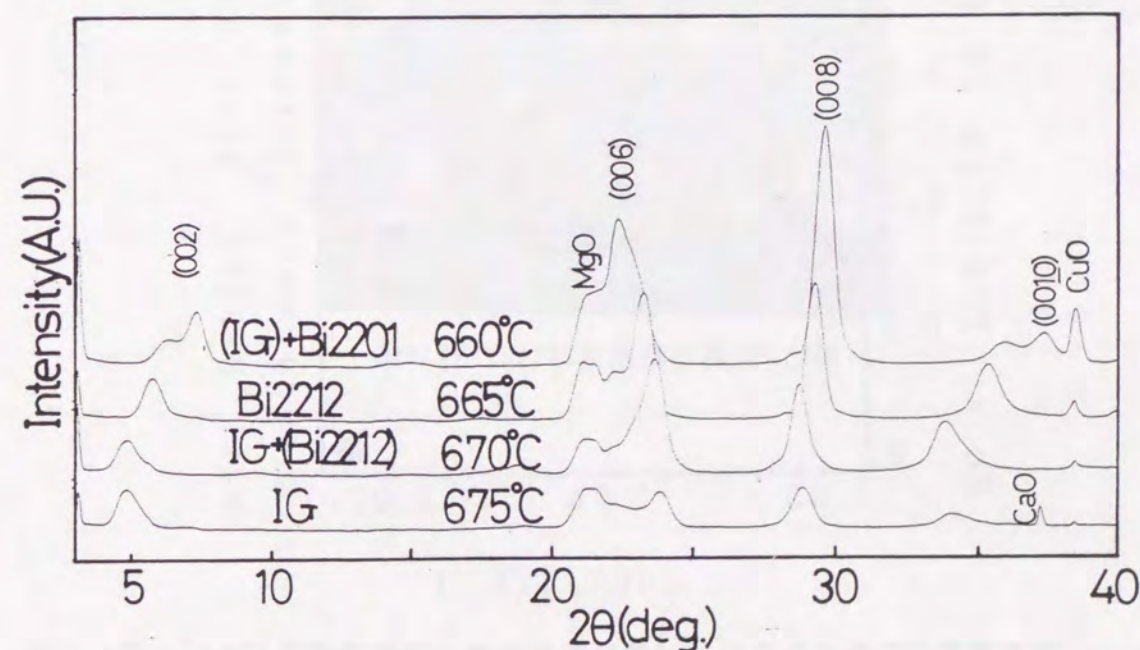


図3.25 XRDにより観察した基板温度による生成相の変化
オゾン圧: 5.0×10^{-6} Torr、IG:混晶薄膜

(002)ピークから求めたBi2212相のモル分率の基板温度、オゾン圧依存性を図3.26に示す。5x10⁻⁶Torrのオゾン圧でBi2212相薄膜の作製を試みた場合、Bi2201相からBi2212相への相変化が650°Cから690°Cの約40°Cにわたって起こっている(図3.18、3.21)。それに対し、同じオゾン圧でBi2223相の作製を試みた場合、Bi2201相からBi2223相への相変化が僅か15°Cで起こっており、Bi2223相の成膜ではBi2212以上に基板温度を正確にコントロールする必要がある。5x10⁻⁶Torrのオゾン圧で成膜した場合、675°Cでは約90%のBi2223相が生成し、680°Cでは全くBSCCO膜が生成しなかったことを考えると、単相のBi2223相薄膜を得るための温度幅は5°C未満と言える。また、図3.26からオゾンガス圧を下げた方がBi2223相を低温で成長できることもわかる。なお、本実験では1.0x10⁻⁶Torr以下ではBi2223相は成長しなかった。

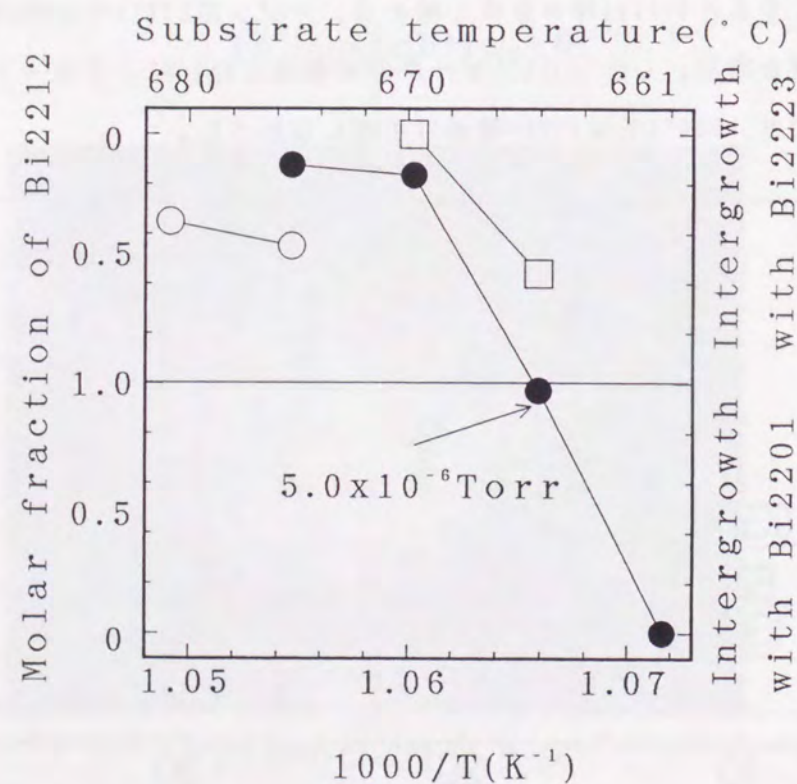


図3.26 混晶薄膜中に含まれるBi2212相のモル分率と基板温度及びオゾン圧との関係

○:1.0x10⁻⁵Torr、●:5.0x10⁻⁶Torr、□:1.0x10⁻⁶Torr

3.8.3 Bi2223相の表面平滑性

図3.27は5x10⁻⁶Torrのオゾン圧で成膜したBi2223相薄膜(~90mol%)の表面SEM像である。組成ずれ等によるものと思われる多くの析出物が観察された。平滑性はBi2201相膜が最も良く、ついでBi2212相、Bi2223相膜の順に悪くなる傾向がある。これはBi2201相の生成に比べ、Bi2212相、Bi2223相の生成条件が厳しくなることのあらわれと考えられる。



図3.27 Bi2223相薄膜の表面SEM像

3.9 BSCCO単相薄膜の電気抵抗

図3.28にBi2201相、Bi2212相の単相薄膜(>90mol%)における抵抗率の温度依存性を示す。Bi2201単相膜の抵抗率は半導体的挙動を示した。また、Bi2212単相膜に関しては、 1.0×10^{-5} Torrで成膜した場合も、 5.0×10^{-6} Torrで成膜した場合も $T_c(\text{onset})=82\text{K}$, $T_c(\text{zero})=40\text{K}$ であった。なお、Bi2201-Bi2212混晶薄膜の伝導特性の考察は第4章で行う。

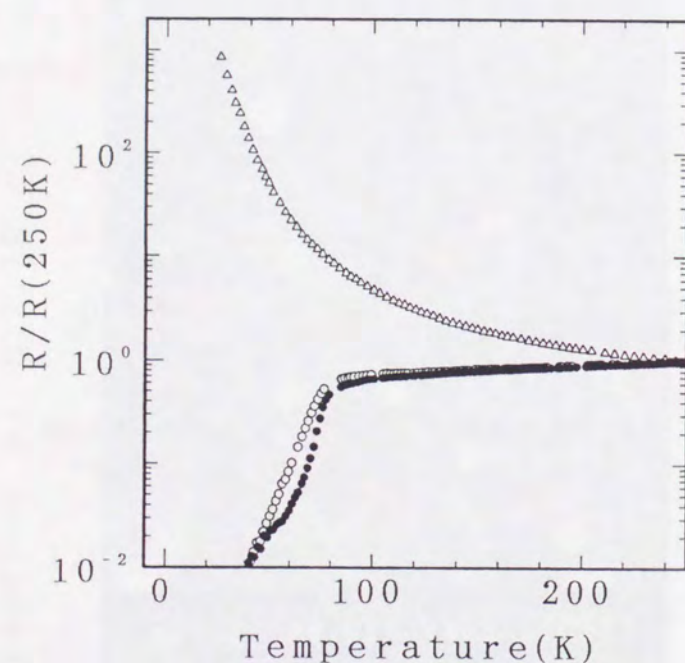


図 3.28 Bi2201相、Bi2212相薄膜における抵抗率の温度依存性

△:Bi2201相膜、○:Bi2212相膜(5.0×10^{-6} Torr)、●:Bi2212相膜(1.0×10^{-5} Torr)

3.10 Bi2212相の生成過程に関する考察

3.6節から3.8節で明らかになったように、Bi2201相は比較的容易に成膜できるが、Bi2212相並びにBi2223相は成膜条件が非常に厳しくなってくる。そこで本節では、特に系統的なデータが得られているBi2212相について(3.7節を参照のこと)生成過程に関する考察を行う。

3.10.1 Bi2212相のモル分率のオゾン圧、並びに基板温度並依存性に対する考察

3.7.4でBi2212相のモル分率は基板温度が高くなるほど、また同じ基板温度で比較するならオゾンガス圧を低くした方が大きくなることを報告した。この様な傾向は固相反応によるBi2212相並びにBi2223相のバルク合成と同様である[16-21]。

それでは、他の研究グループのBSCCO薄膜の作製結果で得られている傾向と本研究により得られた傾向は一致しているのだろうか。まずこの点を検討してみる。

しかし、BSCCO薄膜の混晶に関する定量的な研究は少なく、特に基板温度とBi2212相のモル分率との関係に関する定量的な研究は殆どない。そこで、酸化ガス圧の傾向のみを比較することにする。

最近Rannoらは、レーザーアブレーション法によりBSCCO薄膜を作製し、酸素圧の変化(0.1mbar~0.5mbar)に伴う生成相の違いを報告している[10]。それによると、酸素圧の増加に伴ってBi2201相膜にBi2212相が徐々にintergrowし、0.5mbarの酸素圧ではBi2212相とBi2223相の混晶薄膜が生成したことが報告されている。また、Ohkuboらもシリンドリカルスputタリング成膜装置によりBi2223相の作製を試み、Rannoらとほぼ同様の傾向があることを報告している[22]。これら一連の傾向は本研究によって得られた傾向と矛盾している。

このような矛盾の生じる理由を考えるため、本研究の成膜条件とRannoら並びにOhkuboら成膜条件を表3.2にまとめた。

表3.2 Rannoら、Ohkuboら及び本研究の成膜条件の比較

	Ranno et al. [10, 23]	Ohkubo et al. [22]	本研究
成膜法	Laser ablation	Cylindrical ion beam sputtering	Ion beam sputtering
Target	BiSrCaCuO焼結体 (2212 or 2234)	BiSrCaCuO焼結体 (2234)	Sr, Ca, Cu金属 Bi (effusion cell)
酸化ガス	酸素	酸素	高濃度オゾン
酸化ガス圧	0.08-0.45Torr	0.15-1.2Torr	(0.1-1.0) × 10 ⁻⁵ Torr
基板温度	660-700°C	700-760°C	650-705°C
成膜速度	~3nm/min	1.5nm/min	0.2nm/min

本研究では高濃度オゾンを酸化ガスに用いることにより、酸化ガス圧を他の2つの研究グループよりも非常に低くした条件下での成膜であり、これが先に述べたような異なるガス圧依存性を示した原因である可能性は否定できない。しかし、筆者はこの表の中で最も注目すべき成膜条件の違いは、ターゲットの種類と成膜速度であると主張したい。

Rannoら、Ohkuboらの成膜ではシングルターゲットを用いており、彼らの報告によれば、酸素圧や基板温度を変えることによりアブレーション状態やスパッタ効率が変化し、薄膜組成が変化することが指摘されている。また、この組成変動と混晶中の各相の成分が関係することも報告されている。すなわち、Rannoら、Ohkuboらの成膜では膜成長の動力学的効果(酸素圧等の変化に伴うアブレーションやスパッタ効率の変動など)を考慮する必要がある。

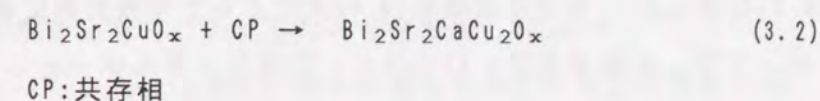
それに対して、本研究ではBi, Sr, Ca, Cuをそれぞれ独立に基板に供給し、組成を常に化学量論比に近くなるよう調整している。成膜速度もRannoら、Ohkuboらに比べて約1/10程度であり、少なくとも彼らの成膜よりは平衡条件に近い。この様な

ことにより、本研究では固相反応によるBi2212相並びにBi2223相のバルク作製と同様な傾向が得られたのではないかと考えられる。すなわち熱力学的な効果が本研究の成膜においては最も重要と考えられる。また、SugimotoらもMOCVD法により本成膜実験と同じ程度の成膜速度(0.33nm/min)でBi2223相の成膜を試み、成長初期過程をXRD, 電気抵抗等で観察している[24]。それによれば、Bi2223相の組成比に近い膜においても、成長初期過程(膜厚2.2nm~3.5nm)ではBi2212相が生成しており、5.5nm程度に膜を堆積した後Bi2223相が生成されることを報告している。すなわち、固相反応によるBi2223相のバルクの合成で見られるような逐次的に相が移行していく過程(phase evolution)を観察している。低速成長による成膜とバルク合成とは結晶成長過程に類似性がみられており、筆者の考察の妥当性を裏付けるものと考えられる。

さて、固相反応によるBi2212相(Bi2223相)のバルク合成において、還元雰囲気下でBi2212相(Bi2223相)の生成率が増加するのは還元雰囲気下における部分熔融温度の降下によるためと考えられている[16-21]。本研究の成膜においても低いオゾン圧でBi2212相のモル分率が増加するのは、バルク作製同様に液相を介した反応が生じており、オゾン圧に伴う液相の融点の変化がBi2212相の生成率向上に反映しているものと考えられる。この考えに基づき、更に考察を進めていく。

3.10.2 Bi2201相からBi2212相への相変化に伴う活性化エネルギー

固相反応によるBi2212相やBi2223相のバルクの合成では、Bi2212相やBi2223相は原料から直接生成せず、共存相と反応しつつ逐次的に生成することが知られている[25-31]。また、先ほど紹介したように、低速成長の成膜では、バルクのBi2223相の固相反応による合成で観察されるようなBi2212相からBi2223相へのphase evolutionがあることも報告されている[24]。このような報告に基づき、筆者は本研究の成膜でもBi2212相は直接形成されず、Bi2201相が形成された後、反応に寄与しなかった共存相とBi2201相が反応することによりBi2212相薄膜が生成するものと考えた。則ち、



なる反応が起こっているものと考えた。

さて、固相反応によるBi2212相(Bi2223相)の合成では、Bi2201相(Bi2212相)が反応してBi2212相(Bi2223相)に変化する様子はAvramiの方程式[32]

$$c=1-\exp[-kt^n] \quad (3.3)$$

によく従うことが報告されている[25-31]。例えば、Bi2201相からBi2212相への相変化を考える場合、 c はBi2212相の体積分率、 t は反応時間、 k は反応速度、 n はAvramiの指数とよばれ、反応機構や反応の広がり次元等に依存するパラメータである。ここで反応速度 k は活性化エネルギー E を用いて

$$k=k_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (3.4)$$

と記述される。ここに k_0 は定数、 R は気体定数、 T は系の温度である。(3.3)、(3.4)の2式より、Bi2212相の体積分率の温度依存性として

$$c=1-\exp\left[-\alpha(t)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (3.5)$$

を得る。従って、Bi2212相の成長核の体積分率の温度依存性を知ることにより、反応式(3.2)の活性化エネルギーが求められる。図3.21よりBi212相のモル分率 p とBi2201相のモル分率 $1-p$ は既に求められているので、Bi2212相の体積分率は(3.6)式により計算できる。

$$c_{\text{Bi2212}} = \frac{p \cdot V(\text{Bi2212})}{V(\text{Bi2212}) \cdot p + V(\text{Bi2201}) \cdot (1-p)} \quad (3.6)$$

ここに $V(\text{Bi2212})$ と $V(\text{Bi2201})$ はそれぞれBi2212相、Bi2201相の単位胞の体積である。図3.21に示したグラフの縦軸を(3.6)式によって体積分率に変換し、(3.5)式でフィッティングした結果を図3.29に示す。活性化エネルギーとして450kJ/mol～

500kJ/mol程度の値を得た。

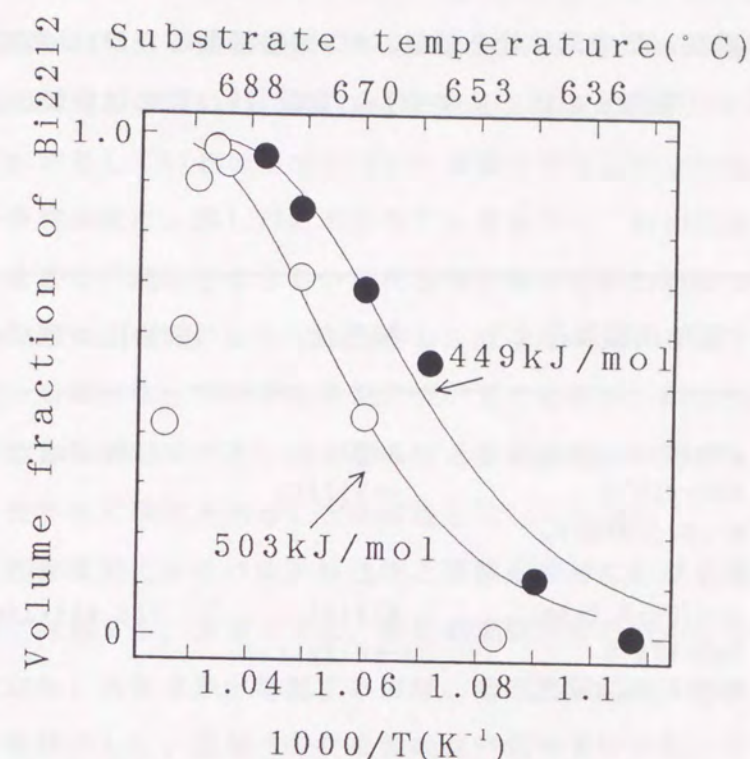


図3.29 Bi2201-Bi2212混晶薄膜に含まれるBi2212相の体積分率の温度依存性とAvramiの式によるフィッティング結果
○: 1.0×10^{-5} Torr、●: 5.0×10^{-6} Torr

3.10.3 活性化エネルギーの値に対する考察

Bi2212相やBi2223相の成膜に関して、混晶薄膜における各相のモル分率の成膜温度依存性や酸化ガス圧依存性を系統的に研究している報告はあまりない。従って、Bi2212相の成膜における活性化エネルギーを計算した例も筆者の知る限り、本研究以外になく、3.10.2で求めた値の妥当性の判断を他の報告に求めることはできない。しかしながら固相反応によるバルクのBi2212相(Bi2223相)の合成においてはBi2201相(Bi2212相)からBi2212相(Bi2223相)への相変化に伴う活性化エネルギーが求められている。これらの値を表3.3に示す。

必ずしも、統一した活性化エネルギーが報告されている訳ではないが、表3.3よ

表3.3 Bi2201相 (Bi2212相) からBi2212相 (Bi2223相) への相変化における
活性化エネルギー

表中の温度は焼結温度、組成式は仕込組成、SPRは固相反応、LPRは液相の形成が見られた反応を表す (著者らの記述による)。文献 [26, 27] にはSPR, LPRに関する記述はなかった。

著者	主な作製条件	相変化	活性化エネルギー
Gao et al. [26]	air (O_2 : 0.2 atm) 800-820°C $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$	Bi2201 → Bi2212	232 kJ/mol
Gao et al. [26, 27]	air (O_2 : 0.2 atm) 845-875°C $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi2201 → Bi2212	358-428 kJ/mol
Gao et al. [26]	air (O_2 : 0.2 atm) 870-880°C $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi2212 → Bi2223	441 kJ/mol
Gao et al. [26]	air (O_2 : 0.2 atm) 845-855°C $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi2212 → Bi2223	395 kJ/mol
Zhu et al. [30]	air (O_2 : 0.2 atm) 840-870°C $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi2212 → Bi2223	1500 kJ/mol S. P. R
Luo et al. [28]	N_2+O_2 (O_2 : 0.08 atm) 810-820°C $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi2212 → Bi2223	3000 kJ/mol S. P. R
Luo et al. [28]	N_2+O_2 (O_2 : 0.08 atm) 820-830°C $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$	Bi2212 → Bi2223	470 kJ/mol L. P. R

りBi2201相からBi2212相への相変化、Bi2212相からBi2223相への相変化にともなう活性化エネルギーはそれぞれ250~400 kJ/mol、400~500 kJ/mol程度であり、液相を介さない反応では活性化エネルギーは1.5~3 MJ/mol程度になるとまとめられる。筆者が得た値は450~500 kJ/molであり、上記の値との一致から反応に何らかの液相が寄与しているのではないかと推論される。すなわち基板温度約650°Cで何らかの液相が生じ、図3.21に示されているように、Bi2212相が生成し始めると考えた。そこで、液相となっている化合物、並びにBi2212相の焼成時 (850°C前後) と薄膜の作製時 (650°C) における液相の生成温度の違いを以下のように考察した。

まず、液相となっている化合物についてであるが、Migita及び筆者らはBi2212相薄膜の作製時におけるBiの付着係数と基板温度との関係を調べ、 Bi_2O_3 が液相として存在する可能性があることを報告している [3, 4]。

次に固相反応によるバルク体合成と薄膜形成時における液相の形成温度の違いについて考察する。筆者は先に、還元雰囲気下でのバルク作製においてBi2212相 (Bi2223相) の生成率が増加するのは、低酸素圧に伴う部分熔融温度の降下によることを紹介した。通常バルクの焼成は空気中で行われ、本研究の成膜は $\sim 10^{-6}$ Torrのオゾン圧で行われることを考えると、これらの酸素分圧の違いで単純に液相の形成温度の違いを説明できるように思われる。しかし、文献 [17] によればBi2212相は0.4 Torr以下では部分熔融せず、その時の温度は約790°Cであることが報告されており、本研究での成膜温度 (650°C~700°C程度) で液相が生じるためには、790°C以下での融解を助ける機構が必要である。そのような機構として以下の3つが考えられる。

(1) Clapeyron-Clausiusの法則による融点降下 (環境圧の違い)、(2) 2成分以上の液相の混合による融点降下、(3) Pb (110) 面などで見いだされている表面融点降下 [33]、である。以下にこれらの妥当性をそれぞれ簡単に検討していくことにする。

まず、Clapeyron-Clausiusの法則による融点降下を考察するが、一般的に言って融点降下は非常に小さい。例えば液相として Bi_2O_3 を考え、潜熱16.7 kJ/mol [34]、比体積53 cm³/mol [35]、融点824°C [35]をClapeyron-Clausiusの式に代入し、真空環境での融点降下を計算すると約1/100°Cであった。則ち、環境圧の変化でドラスティックな融点降下を説明することは不可能である。

次に(2)について考察する。固溶はしないが、液相では混じり合う2成分系の融点は各々の成分の融点よりも低くなることは良く知られている(共晶型状態図)。従って Bi_2O_3 ともう一つ以上の成分が液相として存在する場合、その系の融点は少なくとも Bi_2O_3 の融点 824°C よりは下がることになる。しかしこの様な効果がどの程度の融点降下をもたらすかは今のところ不明だが可能性はある。

(3)に取り上げた表面の融点降下はPb、Geなど様々な系で見つかっているものである[33, 36]。Lindeman流に考えるならば、表面上の原子における格子振動の振幅は結晶内部のそれよりも大きいためにバルクの融点 T_m より低い温度で表面が融解することがその理由とされている[37]。例えばPbの表面上の融点は $0.75T_m$ 程度であることが報告されている[33]。酸化物超伝導体に関してはIkegawaらが $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Dy}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_z$ の成膜中にPbOの表面融解をRHEEDにより約 $750\sim 800^\circ\text{C}$ ($\sim 0.9T_{\text{PbO}}$, T_{PbO} :バルクのPbOの融点, 887°C)で観測したことを報告しており[38]、表面融解が酸化物超伝導成膜においても存在する可能性はある。もし Bi_2O_3 が表面融解により液相として存在し、表面融解温度を $0.75\sim 0.9T_{\text{BiO}}$ (T_{BiO} :バルクの Bi_2O_3 の融点, 824°C)とするなら、その表面融解温度は約 $620\sim 740^\circ\text{C}$ となり、筆者らの成膜温度領域に存在し、現状では理由(3)が最も妥当ではないかと考えている。

以上の考察を簡潔にまとめると次のようになる。すなわち、Bi2201-Bi2212混晶薄膜中に含まれるBi2212相のモル分率の基板温度、オゾンガス圧依存性から、本研究で行った個別ターゲットを用いたイオンビームスパッタ成膜法では熱力学的効果が支配的であり、Bi2212相の生成は Bi_2O_3 等の液相を介していることを述べた。また、Bi2201相からBi2212相への相変化に伴う活性化エネルギーの値はこの考えを支持していると考えられる。 $650^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ という低い温度で液相が存在する機構としては、共晶による融点効果、表面融点の降下現象を指摘し、図3.21に示したBi2212相のモル分率のオゾン圧依存性は固相反応によるBi2212相、Bi2223相のバルク合成と同様、酸化ガス圧の変化に伴う融解温度の変化で説明されると思われる。

3.11 結び

本章ではイオンビームスパッタ成膜装置を用いた同時蒸着法によるBi系高温超伝導薄膜の作製に関して、薄膜の作製プロセス、作製結果について報告した。

Bi2201相はオゾンガス圧 $5\times 10^{-6}\text{Torr}$ 、基板温度 612°C において最も結晶性がよく、また $580^\circ\text{C}\sim 692^\circ\text{C}$ という約 100°C 以上の広い温度幅で生成された。それに対して、Bi2212相、Bi2223相の単相膜の生成する温度幅は 5°C ないし 5°C 未満と非常に狭く、最適の条件からずれると混晶が生じた。

また、Bi2201相-Bi2212相混晶薄膜に含まれるBi2212相のモル分率の基板温度依存性、オゾン圧依存性を調べ、本成膜装置の様な低速成長条件の成膜において非平衡における運動学的な効果よりも準平衡条件における熱力学的な効果が支配的であること、Bi2212相の生成に液相が寄与していることを主張した。また、混晶薄膜に含まれるBi2212相の体積分率の基板温度依存性をAvramiの式を用いて解析し、上記を支持する結果を得た。

参考文献

- [1] 右田 真司、学位論文、大阪大学大学院工学研究科(1995)。
- [2] S. Migita, H. Ota, Z. Mori, K. Sakai and R. Aoki, *Advances in Superconductivity* **VII** (1995) 941.
- [3] S. Migita, K. Sakai, H. Ota, Z. Mori and R. Aoki, *Thin Solid Films*, (in press)
- [4] H. Ota, K. Sakai, S. Migita, Z. Mori and R. Aoki, *Advances in Superconductivity* **VIII**, (submitted).
- [5] D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, and Y.-J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1973.
- [6] T. Siegrist, D. A. Mixon, E. Coleman and T. H. Tiefel, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2489.
- [7] B. I. Choi, A. C. Anderson, A. C. Weisterheim and M. I. Filk, *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (1993) 3020.
- [8] A. C. Westerheim, A. C. Anderson and M. J. Cirma, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 2282.
- [9] K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima K. Yamamoto,

- K. Hirata, K. Hayashi, I. Nakagawa and Y. Tomii, J. Appl. Phys **69** (1991) 3653.
- [10] L. Ranno, D. Martínez-García, J. Perrière and P. Barboux, Phys. Rev. Lett. **48** (1995) 13945.
- [11] D. G. Schlom, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. Von Dessenneck, J. S. Harris, Jr and J. C. Bravman, J. Crystal Growth **102** (1990) 361.
- [12] S. Hendricks and E. Teller, J. Chem. Phys. **10** (1942) 147.
- [13] P. Majewski, Adv. Mater. **6** (1994) 460.
- [14] K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich and G. Pelzow, Z. Metallkde **81** (1990) 18.
- [15] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter and B. P. Burton, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1993) 1545.
- [16] L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope and R. Beyers, Physica C **217** (1993) 227.
- [17] L. M. Rubin, T. P. Orlando, J. B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope and R. Beyers, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 1977.
- [18] J. L. MacManus-Driscoll, J. C. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman and R. B. Beyers, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 2305.
- [19] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1476.
- [20] J. L. MacManus-Driscoll, P.-C. Wang, J. C. Bravman and R. B. Beyers, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 2872.
- [21] J. Polonka, M. X. Xu, A. I. Goldman and D. K. Finnemore, J. Appl. Phys. **74** (1993) 7397.
- [22] M. Ohkubo, J. Geek, G. Linker and Meyer, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2403.
- [23] J. Perrière, G. Hauchecorne, F. Kerhervé, F. Rochet, R. M. Defourneau, C. Simon, I. Rosenman, J. P. Enard, A. Laurent, E. Fogarassy and C. Fuchs, J. Mater. Res. **5** (1990) 258.
- [24] T. Sugimoto, M. Yoshida, K. Sugawara, Y. Shiohara and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **58** (1995) 1103.

- [25] Q. Y. Hu, H. K. Liu and S. X. Dou, Physica C **250** (1995) 7.
- [26] X-H. Gao, J. Li, S. F. Jiang, D. Gao, G-D Zheng, S. Gao, Physica C **244** (1995) 321.
- [27] X-H. Gao, D. Gao, J.-H. Li, J. Li and S. F. Jiang, Physica C **229** (1994) 124.
- [28] J. S. Luo, N. Merchant, E. Escorcia-Aparicio, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, G. N. Riley, Jr and W. L. Carter, IEEE Transac. on Appl. Supercond. **3** (1993) 972.
- [29] J. S. Luo, N. Merchant, V. A. Maroni, D. M. Gruen, B. S. Tani, G. N. Riley, Jr., and W. L. Carter, Appl. Supercond. **1** (1993) 101.
- [30] W. Zhu and P. S. Nicholson, J. Mater. Res. **7** (1992) 38.
- [31] Y. C. Guo, H. K. Liu and S. X. Dou, J. Mater. Res. **8** (1993) 2187.
- [32] J. W. Christian, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed., Part I, Pergamon Press, Oxford, (1976), pp. 540.
- [33] J. W. M. Frenken, P. M. J. Maree, J. F. van der Ven, Physical Review **B34** (1986) 7506.
- [34] Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substance", VCH Co. LTD., (1989).
- [35] 理化学辞典 (第4版、岩波書店、1987)
- [36] S. Chandavarkar, R. M. Geertman and W. H. de. Jeu, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2384.
- [37] F. A. Lindeman, Physik. Zets. **11** (1910) 609.
- [38] S. Ikegawa, Y. Motoi and T. Miura, Physica C **229** (1994) 280.

4.1 はじめに

前章では成長条件によって、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212) 相は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi2201) 相と容易に混晶を生成することを示した。このBi2201相の電気伝導特性は半導体的であり、Bi2212相については転移開始温度 $T_c(\text{onset}) = 82\text{K}$ の超伝導体であることも報告した。この様に特性が全く異なるBi2201相とBi2212相による混晶薄膜の電気的な振る舞いは非常に興味あるところである。本章ではBi2201相とBi2212相との混晶の電気的抵抗を測定し、Bi2212相のモル分率が減少するに従い超伝導性が失われ、半導体(絶縁体)的挙動がみられることを報告する。また、これらの振る舞いをFazioとSchönらによって提案された渦糸のKosterlitz-Thouless相転移(渦糸のKT転移)と電荷のKT転移の競合モデル[1]を用いて説明を試みる。このモデルは超伝導微粒子膜[2, 3]、超薄膜超伝導体[4, 5]、微小なJosephson接合列[6, 7]などで観測されている超伝導体-絶縁体転移の説明に用いられているものであるが、Bi2201相とBi2212相との混晶薄膜の電気伝導特性の説明にも適用できる可能性があることを議論する。

4.2 電気抵抗の測定

Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気抵抗は通常の直流4端子法で行った。電流、電圧端子は銀ペーストにより試料に接着し、測定電流は $1\mu\text{A}$ とした。面抵抗(sheet resistance) $R_\square$ は4端子法によって得られた電気抵抗 R 、試料幅 W 、電圧間端子の長さ L から $R_\square = RW/L$ によって求めた。

4.3 混晶薄膜の電気伝導特性

図4.1に、Bi2201相-Bi2212相の混晶薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。グラフ中の数字はBi2212相のモル分率である。傾向としては超伝導開始温度 $T_c(\text{onset})$ は各サンプルとも82Kで殆ど変わらないが、 $T_c(\text{onset})$ 以下の振る舞いはBi2212相モル分率、もしくは抵抗率に依存している。すなわち、Bi2212相のモル分率が92%の試料(ほぼBi2212単相膜)では抵抗がゼロとなる温度 $T_c(\text{zero})$ は約40K程度で、Bi2212相のモル分率が80~60%程度の試料では $T_c(\text{zero})$ は10K程度に落ち、Bi2212

相のモル分率が50%を割ると一旦は超伝導転移するものの、低温 ($T < 50\text{K}$) で半導体的挙動を示した。図4.1に示しているように、Bi2212相のモル分率が92%, 82%, 66%, 48%のサンプルを以後、それぞれサンプル(a), (b), (c), (d)と呼ぶことにする。

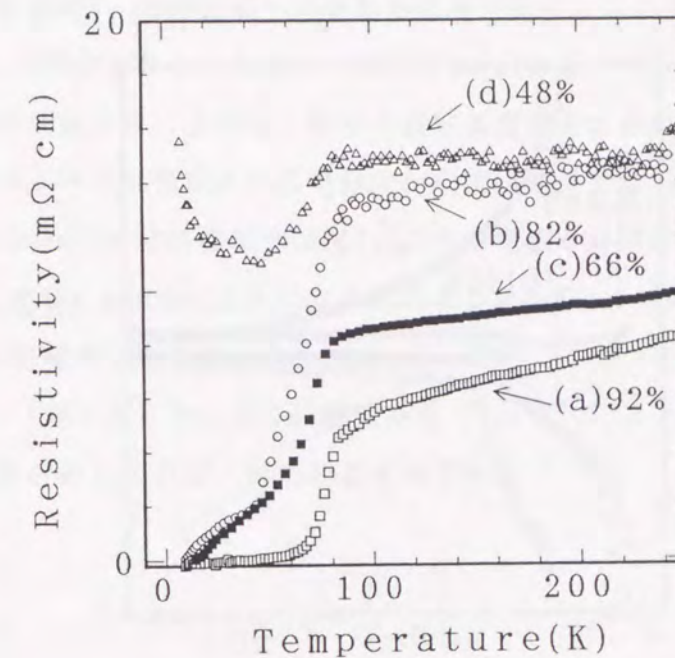


図4.1 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の抵抗率の温度依存性

さて、このような振る舞いを詳しく検討するため、それぞれの試料の抵抗率を面抵抗に変換してプロットし直した。得られた結果を図を4.2に示す。比較の為にBi2201単相膜の面抵抗もプロットしている。傾向は勿論図4.1と変わらないが、超伝導体から絶縁体へ変化するときの面抵抗が約 $4.1\text{K}\Omega$ 程度であり、この値は量子抵抗 $h/(2e)^2 \sim 6.5\text{k}\Omega$ に近い値となっている。

第2章で説明したように、Alの微粒子膜などいくつかの系で渦糸のKT転移(超伝導状態への転移)と電荷のKT転移(絶縁状態への転移)の競合モデルによって説明可能と思われる超伝導体-絶縁体転移が観察されている[2-7]。このモデルによれば、面抵抗が量子抵抗より低ければ超伝導体となり、それよりも大きくなれば絶縁体(半導体)となる。

図4.1、図4.2に示したサンプル(a), (b), (c)では、約82Kから緩やかな超伝導転

移が観察されており、これを正負の渦糸によるフロー抵抗と考え、またサンプル(d)における50K以下の抵抗の増大をキャリアの局在と考えれば、渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデルが適用できると思われる。そこで次節以降でこの考察の妥当性を検討する。またその他のモデル[8, 12]についても若干触れる。

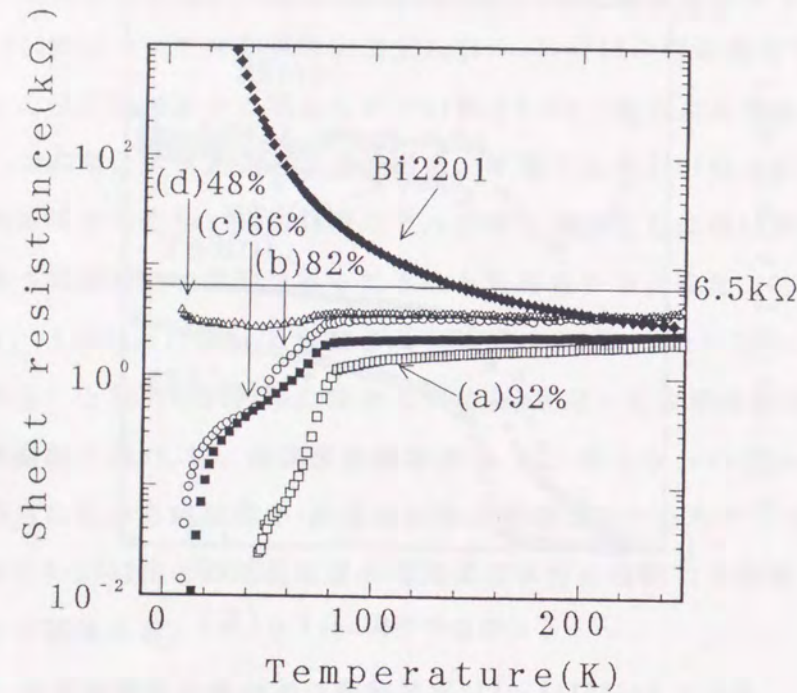


図4.2 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の面抵抗の温度依存性

4.4 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導モデル

4.4.1 渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデル

まず、図4.1、図4.2の振る舞いを渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデルにより説明を試みる。初めに、超伝導転移を示すサンプル(a)から(c)に対して渦糸のKT転移理論を適用する。

第2章で説明したように、渦糸のKT転移においては $T_{KT}^V < T < T_{co}$ (T_{KT}^V :渦糸のKT転移温度、 T_{co} :Ginzberg-Landau理論(GL理論)の平均場転移温度)の温度領域では自由なvortexとanti-vortexが形成されるので散逸状態となり、温度の降下にもない抵抗は減少するものの決して0とならない。しかし T_{KT}^V 以下ではこれらのvortexとantivortexが互いに結合し、電流からのローレンツ力を相殺し合うので

抵抗は生じなくなる。そこで、抵抗がほぼ測定誤差とみなし得る程度に小さくなった時の温度を渦糸のKT転移温度とすれば、図4.2のサンプル(a)、(b)、(c)についてはそれぞれ45K、7K、15Kとなった。Bi2212相を約82%含む試料の T_{KT}^V が66%含む試料よりも低い温度となっている理由は現在のところ良く解らない。またGLの平均場転移温度 T_{co} は超伝導への相転移温度であり、この温度の候補としては $T_c(\text{onset})$ が挙げられる。しかし、厳密にはAslamazov-Larkinの理論[9]やMaki-Thompsonの理論[10]によれば、超伝導転移温度直上においても熱揺らぎの効果によりクーパーペアが形成されるために、抵抗が減少することが知られており、必ずしも $T_c(\text{onset})$ が超伝導転移温度 T_{co} に対応するとは限らない。このような観点から T_{co} としては、0taraによってなされたように $T_c(\text{onset})$ の1/2の抵抗値となる温度 $T_c(\text{mid})$ を採用した[11]。サンプル(a)、(b)、(c)についてこの温度はそれぞれ74K、62K、63Kであった。もし、散逸状態($T_{KT}^V < T < T_{co}$)の振る舞いが渦糸のKT転移によるものとすれば、抵抗の温度依存性は

$$R = a \exp \left(-2 \sqrt{b \frac{T_{co} - T}{T - T_{KT}^V}} \right) \quad (T_{KT}^V < T < T_{co}) \quad (4.1)$$

と表される。ここにa, b(~1)は定数である。サンプル(a)、(b)、(c)について横軸

に $\sqrt{\frac{T_{co} - T}{T - T_{KT}^V}}$ をとり、縦軸に面抵抗を対数プロットした結果を図4.3に示す。

ほぼ直線となり、サンプル(a)、(b)、(c)の面抵抗の温度依存性は(4.1)式で記述できることがわかる。

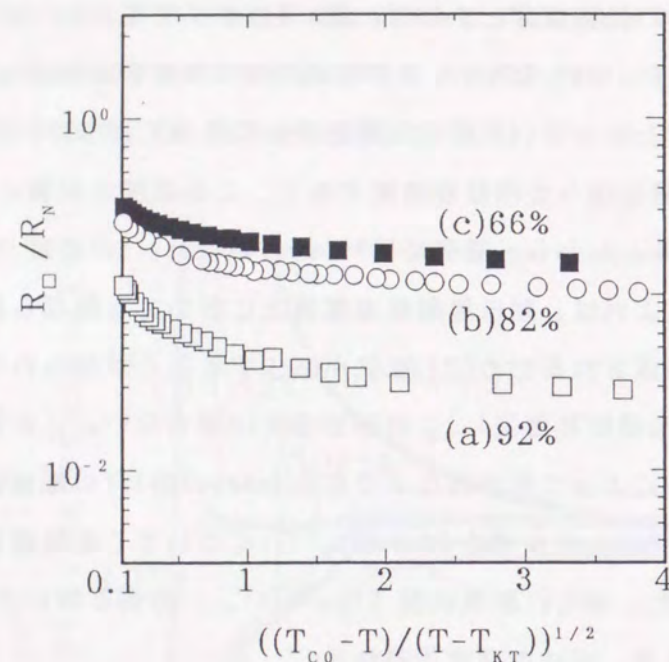


図4.3 R_0/R_N の $\sqrt{\frac{T_{\infty}-T}{T-T_{KT}}}$ 依存性

R_N は T_c (onset)直上の値を用いている

さて、図4.1でみたようにサンプル(d)では50Kから80K程度までは超伝導的な振る舞いが観察されるものの、50K以下では半導体的挙動を示しており、超伝導体-絶縁体転移の境界と考えられる。これは図4.2からも判断される。さらにzero抵抗を示さなかったことから(T_{KT}^c が存在しない)、このサンプルの電気特性は渦糸のKT転移ではなく電荷のKT転移で記述されるであろう。そこでサンプル(d)について、50K以下における半導体的な伝導特性を電荷のKT転移の理論を用いて解析する。

電荷のKT転移では転移温度(T_{KT}^c)直上における自由な電荷密度 $n(T)$ は

$$n(T) = n_0 \exp\left(\frac{-2b^c}{\sqrt{T/T_{KT}^c} - 1}\right)$$

で与えられる[1]。 n_0, b^c (~ 1)は定数である。また、面伝導(sheet conductance) G_0 は電荷密度に比例するから、

$$G_0 = G_0 \exp\left(\frac{-2b^c}{\sqrt{T/T_{KT}^c} - 1}\right) \quad (4.2)$$

と書くことができる。この式をサンプル(d)の50K以下の半導体的な特性を示している部分にフィティングさせた結果を図4.4に示す。 T_{KT}^c は $b^c=1$ の時に0.16Kであった。ここで、サンプル(d)のように T_{KT}^c が非常に小さい場合は(4.2)式の指数部は

$$\frac{-2b^c}{\sqrt{T/T_{KT}^c} - 1} \sim -2b^c \sqrt{T_{KT}^c} / \sqrt{T} \quad (4.3)$$

のようになり、未知のパラメータ b^c と T_{KT}^c の積の形に近くなる。従って、これらを独立に決定することは難しくなる。数値的には $b^c=1.9$ 、 $T_{KT}^c=0.05K$ によるフィティングが最もよく合っていたが、その違いは殆どなかった。しかし、 T_{KT}^c が非常に小さい状況では(4.3)式より、 b^c の大きさと T_{KT}^c の大きさは二律背反の関係にある。 b^c が1程度の大きさであることを思い起こせば、 T_{KT}^c は0.16K前後かそれ以下であろうと考えられる。

ここでフィティングにより得られた、 T_{KT}^c の値について考察する。サンプル(d)では、サンプル(b), (c)で存在していた渦糸のKT転移温度が消失しており(ゼロ抵抗状態にならない)、また面抵抗があまり温度に依存せず、常伝導領域($\sim 250K$)における値が4.1 k Ω と量子抵抗6.5 k Ω に近い。このことは、このサンプルの電気伝導においては渦糸のKT転移と電荷のKT転移が拮抗しているものの若干後者が勝っていると考えられる。このため、電荷のKT転移の転移温度が非常に小さくなっているものと考えられる。(第2章 図2.7参照)

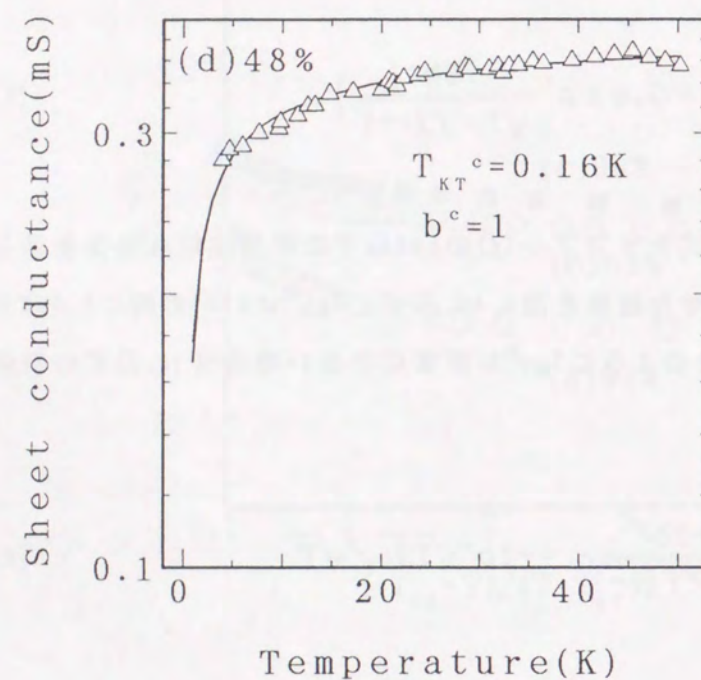


図4.4 サンプル(d)の面伝導の温度依存性 ($T < 50\text{K}$) 及び、(4.2)式によるフィッティング結果

図4.5にはBi2212相のモル分率とKT転移温度との関係を、また図4.6にはBi2201-Bi2212混晶薄膜の常伝導領域 (250K) の面抵抗とKT転移温度との関係を示す。図4.5から Bi2201が50%以下となる領域から電荷のKT転移が支配的となること、図4.6からは面抵抗が上昇するにつれて渦糸のKT転移温度が降下し、約 $4.1\text{k}\Omega$ あたりで渦糸のKT転移温度が消失するかわりに、電荷のKT転移が現れるようになることがわかる。

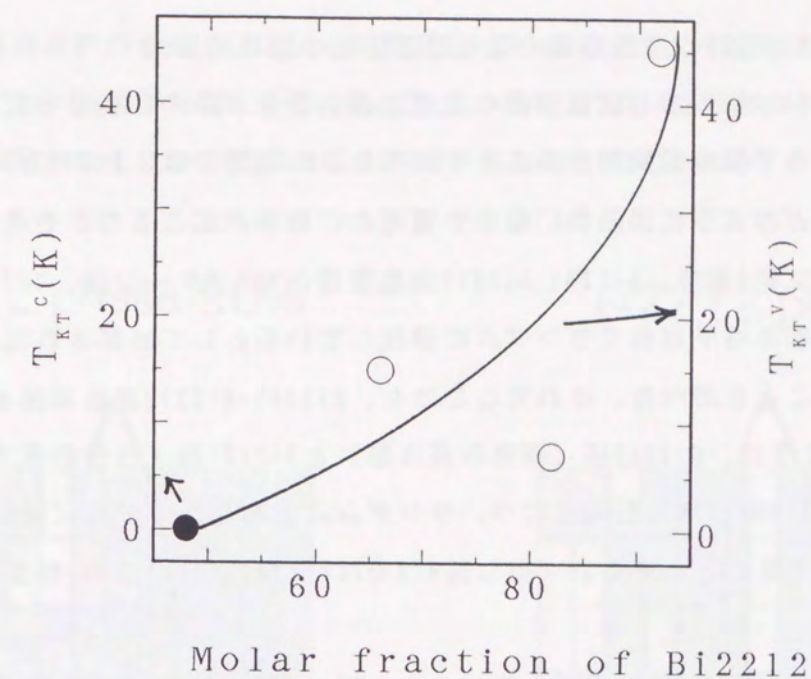


図4.5 Bi2212相のモル分率とKT転移温度との関係

○: T_{KT}^v 、●: T_{KT}^c

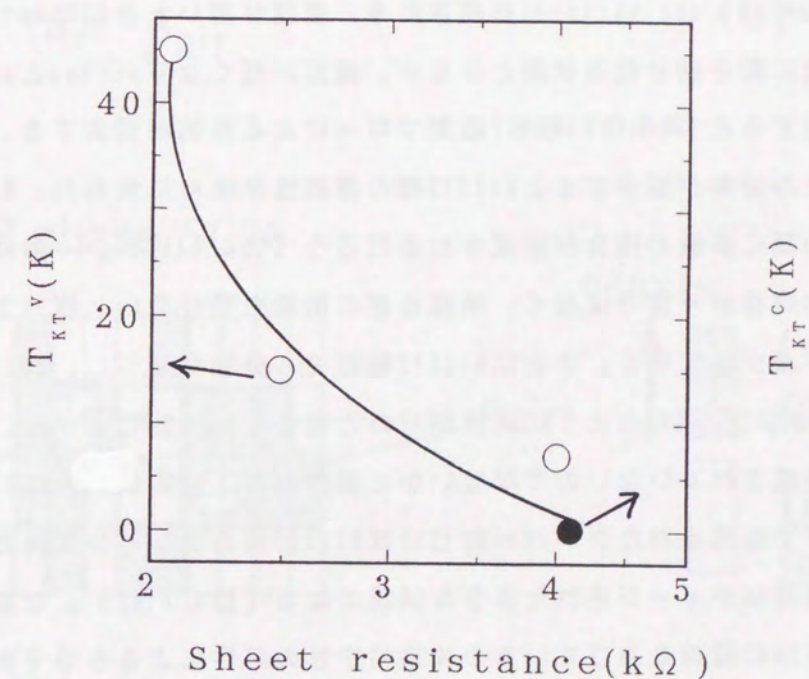


図4.6 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の面抵抗とKT転移温度との関係

○: T_{KT}^v 、●: T_{KT}^c

4.4.2 Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導特性の物理的描像

4.4.1でBi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導特性は渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデルで概ね説明できることを述べた。本項目では、Bi2201-Bi2212混晶薄膜においてどのように渦糸のKT転移や電荷のKT転移が起こるのかを考察する。

さて本論文第3章で、Bi2201-Bi2212混晶薄膜のXRDパターンは、Bi2201相とBi2212相が基本格子単位でランダムに混在しているとして計算されたパターンと同様であることを述べた。それでここでも、Bi2201-Bi2212混晶薄膜を図4.7の(a), (b), (c)のように、Bi2212相（灰色の長方形）とBi2201相（白色の長方形）の単位胞がそれぞれc軸方向に配向しつつ、ランダムに分布したモデル（疑似乱数発生による）を考えることにする。（但し図4.7ではBi2201とBi2212のc軸長の違いは無視して描いている。）

まず、Bi2212相を90%以上含んでいるサンプル図4.7(a)について考える。このような膜では1つ1つのBi2212相の単位胞はお互い結合しており、ほぼBi2212相の連続膜と考えてよい。従って、Bi2212相の持つ2次元的な超伝導性、並びに膜厚の薄さ（～40nm）により、0Lの平均場転移温度以下で超伝導の秩序状態が形成され熱揺らぎによりvortexとantivortexが形成される。温度が高いときにはantivortexとvortexは自由に動き回り散逸状態となるが、温度が低くなりvortexとantivortexが結合すると（渦糸のKT転移）磁束フローによる抵抗が消失する。ところがBi2212相のモル分率が減少するとBi2212相の連続性が徐々に失われ、Bi2212相とBi2201相との間に多数の接合が形成されるだろう（図4.7(b)）。一般に接合系は連続膜に比べ位相が一定ではなく、熱揺らぎの影響を受け易い。従って、渦糸のKT転移温度が減少していく。さらにBi2212相のモル分率が減少し、50%程度になると、図4.2のサンプル(d)のように抵抗がゼロとならなかったことから、Bi2212相の連続膜が形成されていないのではないかとと思われる。この状態では0Lの平均場転移温度以下で形成されたクーパー対(2h)はBi2212相のグレインに局在し、コンデンサーに電荷がチャージされたような状況になる（図4.7(c)）。なお、対向するグレインが2eの電荷をおびているのは電荷中性の条件によるものである。ここで、温度が高い場合には、キャリアはトンネル過程により試料内を自由に動き回り、2hと2eの引力をそれぞれ遮蔽してしまう。しかし、さらに温度が下がるとBi2212相間の跳び移るキャリアの運動は抑制され、2hのキャリアは対向するグレイ

ンの2eの電荷の引力を感じ、これらの電荷同士が結合するようになる（電荷のKT転移）。このため試料に電圧を印加しても、キャリアはBi2212相のグレインに局在したまま動かなくなり、絶縁状態を形成するものと考えられる。

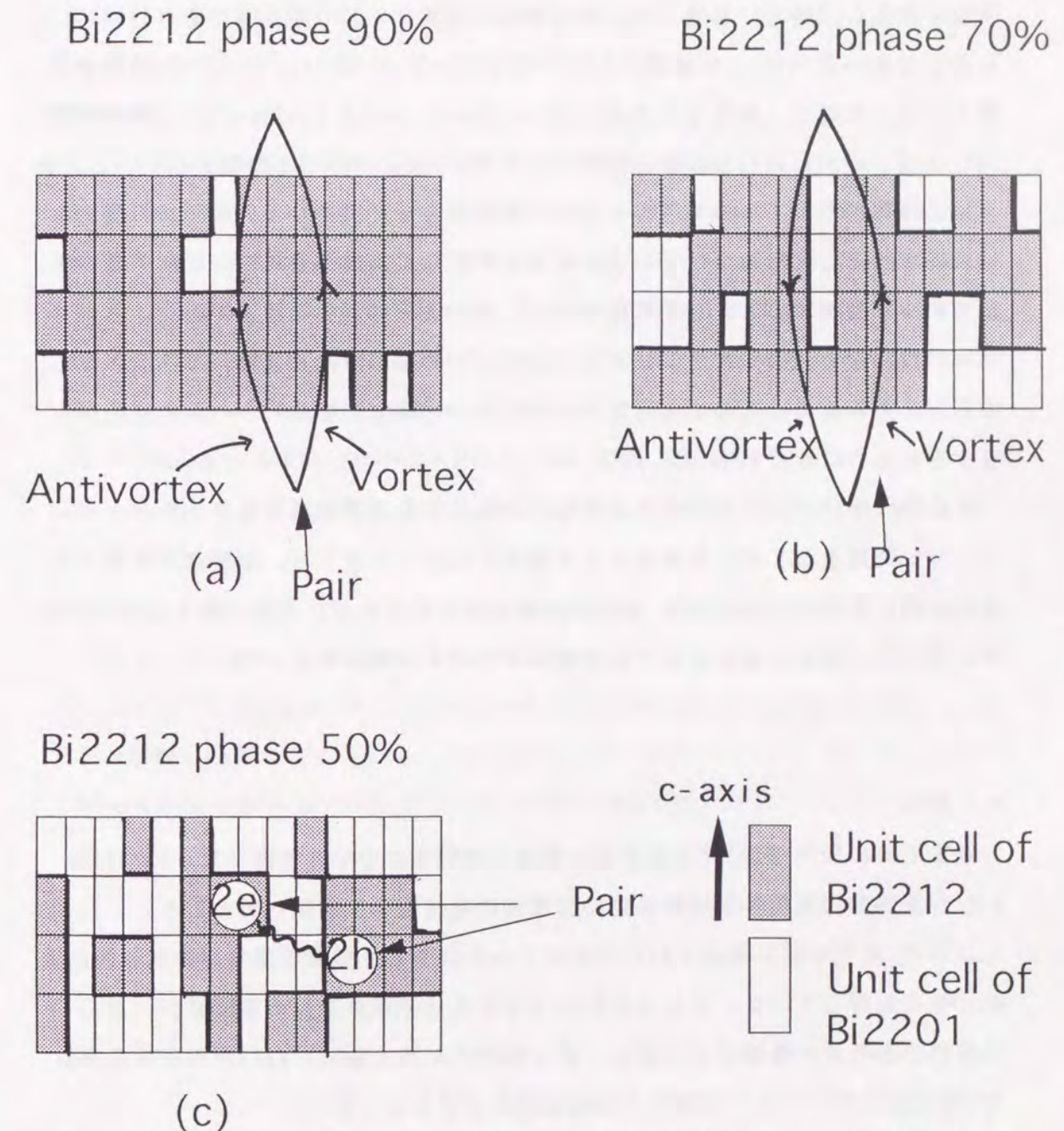


図4.7 Bi2201-Bi2212混晶薄膜における渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデル
Bi2201とBi2212は疑似乱数を使って分布させた。また、Bi2201/Bi2212接合部は太線で示している。

4.4.3 その他のモデル

最近LiらはRF-magnetron sputtering法を用いて(Bi2212)_n/(Bi2201)_mの超格子薄膜を作製し(n:Bi2212相の積層数、m:Bi2201相の積層数)、特性を評価している[8]。それによると、 $T_c(\text{zero})=7\text{K}$ のBi2201相を用いて、(Bi2212)_n/(Bi2201)_m超格子膜を作製した場合、超格子膜の超伝導転移温度はBi2212単相膜のそれ(79K)よりも高くなる一方(94K)、半導体のBi2201相を用いて(Bi2212)_n/(Bi2201)_m超格子薄膜を作製した場合、超格子薄膜の $T_c(\text{zero})$ はn=4、m=2(Bi2212相のモル分率70%)で60K、n=2、m=2(Bi2212相のモル分率50%)で30Kに減少することを報告している。彼らはその理由としてBi2212層のキャリア数が隣合って接合しているBi2201層により変調されてたと結論づけている。本実験で得られた結果もこのキャリア数の変調モデルで説明することも不可能ではないが、彼らは超格子構造であり、本研究ではBi2201相とBi2212相がランダムに分布しているのが大きな違いである。また、彼らとの実験結果と比較するとBi2212相のモル分率に対する $T_c(\text{zero})$ の変化が大きすぎるように思われる(図4.2)。

その他、ランダムに分布した半導体相を含む超伝導膜の超伝導パスをパーコレーション問題としてとらえるモデルも提案されているが[12]、本研究では量子化抵抗に近い面抵抗で超伝導体-絶縁体転移が見られており、本章で論じた渦糸KT転移と電荷のKT転移の競合モデルが最も妥当であると思われる。

4.5 結び

本章ではBi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導特性について考察した。Bi2201-Bi2212混晶薄膜の抵抗率並びに面抵抗の温度依存性を調べたところ、 $T_c(\text{onset})$ 以下の振る舞いはBi2212相のモル分率もしくは常伝導状態の試料の面抵抗に強く依存していた。すなわちBi2212相のモル分率が減少するに従い、もしくは試料の面抵抗が増加するに従い、超伝導特性が悪くなりBi2212相のモル分率が約50%(面抵抗4.1k Ω)の試料では超伝導を示さなかった。

また、超伝導性を示した混晶薄膜に対して渦糸のKT転移理論を、絶縁性(半導体性)を示す混晶薄膜に対しては電荷のKT転移理論を適用した。その解析によれば、試料の面抵抗が大きくなるにつれて(もしくはBi2212相のモル分率が減少す

るにつれて)渦糸のKT転移が抑えられ、超伝導体と絶縁体(半導体)の境界にあるサンプルではまさに電荷のKT転移が起こり始めている($T_{KT}^C \sim 0.16\text{K}$)という結果が得られた。このことは、Bi2201-Bi2212混晶薄膜の伝導特性は渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合によって説明できることを示していると考えられる。

参考文献

- [1] R. Fazio and G. Schön, Phys. Rev. B **43**(1991)5320.
- [2] R. Yamada, S. Katsumoto and S. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **61**(1992)2656.
- [3] B. G. Orr, H. M. Jaeger and A. M. Goldman, Phys. Rev. **B32**(1985)7586.
- [4] N. Nishida, S. Okuma and A. Asamitsu, Physica B **169**(1991)487.
- [5] A. F. Hebard and M. A. Paalanen, Phys. Rev. Lett. **65**(1990)927.
- [6] L. J. Geerlings and J. E. Mooij, Physica B **152**(1988)212.
- [7] R. Yagi and S. Kobayashi, J. Phys. Soc. Jpn. **64**(1995)375.
- [8] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaures, S. Megtert and H. Raffy, Phys. Rev. Lett. **72**(1994)4033.
- [9] L. G. Aslamazov and A. I. Larkin, Phys. Lett. **A26**(1968)238.
- [10] R. S. Thompson, Phys. Rev. **B1**(1970)327.
- [11] T. Ota, I. Tsukada, I. Terasaki and K. Uchinokura, Phys. Rev. **B50**(1994)3363.
- [12] M. Ruroi and R. Street, Physica C **216**(1993)356.

5.1 はじめに

結晶性の良い平坦な薄膜の作製は、基板の清浄化と平滑化プロセスの確立なくしてありえない。半導体の成膜に用いられる単結晶Si基板においては、HF, HCl, H₂O₂等のケミカルエッチングによる不純物除去と酸化皮膜の形成、その後の超高真空中の加熱による酸化膜の除去からなる一連のプロセスにより、清浄かつ平滑な基板表面が形成されることが知られている[1]。また、このような基板表面処理が膜質の改善に大きく寄与している。

酸化物超伝導体に関してはこれまでに、SrTiO₃(100), LaAlO₃(100), NdGaO₃(100)[2], YAlO₃(100)[3] (ペロブスカイト構造) や、SrLaGaO₄(100)[4] (K₂NiF₄型構造)、MgO (岩塩構造) 等、結晶構造の類似した様々な基板上での成膜が試みられている。これらの中でも、SrTiO₃(100)とMgO(100)基板は入手の容易さ等からとりわけ良く使用されている。このような多種多様な基板上での成膜の試みはa軸配向のYBa₂Cu₃O_x(YBCO)の成膜にみられるように[4]、酸化物高温超伝導体との格子マッチングに多大の注意が払われてきた結果である。しかしその一方では、基板の平滑性、清浄性にはこれまであまり関心が寄せられなかった。

最近、SrTiO₃(100)基板を酸素雰囲気中で熱処理するか[5]、緩衝HF溶液でケミカルエッチングすることにより[6]、1格子の高さのステップと数百ナノメートルの幅のテラスからなる平滑表面が形成されることが報告されている。

しかし、MgO(100)基板に関しては酸素もしくは大気中雰囲気下でのアニーリングが基板表面に及ぼす効果は明らかではない。Nortonら[7]、Moecklyら[8]はMgO(100)基板の大気中もしくは酸素中アニーリング処理により基板表面が平滑になることを報告する一方で、Sumら[5]、Smilgysら[9]は同様なアニーリング処理により基板表面の平滑性が損なわれることを述べている。さらにMgOにおいては、高温の熱処理により、単結晶中に含まれる不純物Caが(100)表面に偏析することが知られており[10]、偏析したCaの表面上の分布や偏析が基板表面の平滑性に与える影響もなお明らかにされてはいない。

そこで、本章では原子レベルで平滑なMgO(100)基板の作製を目的として、MgO(100)基板に対するアニーリング効果、並びに偏析したCaを除去し平滑かつ清浄な

基板表面を得るためのプロセスを検討したので報告する。

5.2 大気中でのアニーリング処理

実験で用いた基板は片面鏡面研磨仕上げの単結晶MgO(100)[10×10×0.5mm³](アース製薬)である。まず、供給される単結晶に含まれる不純物の濃度を表5.1に列挙する。

表 5.1 単結晶MgO(100)基板に含まれる不純物濃度[11]

元素	濃度 (ppm)	元素	濃度 (ppm)
Ca	210	Hn	11
Si	77	Ni	11
Al	69	Ti	2.1
Cr	55	Zn	>1
V	46	P	1.0
B	22	C	0.049%

この表から、主な不純物は、CとCaであることがわかる。

さて、供給された基板はエタノールで超音波洗浄した後、アルミナのボートに載せ、約24時間大気中でアニールした。アニーリング温度は850°C~1350°Cで変化させた。

アニールした基板表面の元素分析はオージェ電子分光法(AES, 日本電子 JAMP-10s)により測定した。主な測定条件は入射電子の加速電圧 5kV、プローブ電流 2×10⁻⁸Aを採用し、基板表面に対し10°の角度から電子を入射させ、チャージアップを防いだ。また基板表面のモフォロジー(morphology)は原子間力顕微鏡(AFM, Digital Instruments NanoScope E)により観察し、表面の原子配列並びに平滑性を反射高速電子線回折(RHEED)により評価した。RHEED観察は基板温度約700°C、1×10⁻⁵Torrの高濃度オゾン雰囲気下で行った。これはMgO(100)基板表面に吸着し

ているCを取り除くことと、BSCCO薄膜作製と同じ条件下における基板表面の状態を観察することを目的としたためである。

5.3 大気中アニーリングの効果

5.3.1 AESによる表面の組成分析

図5.1は大気雰囲気下において様々な温度でアニールしたMgO(100)基板のAESスペクトルである。鏡面研磨(as-polished)状態のMgO基板においてはC, Mg, Oのピークのみ観測されているが、850°C以上でアニールすることによりCaのピークが出現し、Caの偏析が始まったことを示している。偏析したCaの濃度はそれぞれの元素についてのオージェ電子の相対感度係数を用いることで見積もった[12]。すなわち、MgO(100)表面上に存在する元素を*i* (*i*=Mg, O, C, Ca)とし、元素*i*のオージェ電子強度を*I_i*とすると、元素*i*の濃度*C_i* (at.%)は

$$C_i = \left(\frac{I_i}{\alpha_i} \right) / \sum_j \left(\frac{I_j}{\alpha_j} \right) \quad (j = \text{Mg, O, C, Ca})$$

で計算することができる。ここにα_i, α_jは各元素の相対感度係数である。

図5.1の内挿図に得られた結果をプロットしている。このグラフから表面に偏析したCaはMgに対して最高約5%程度であること、また偏析したCaの濃度は約1000°Cで最高となりその後は減少していくことがわかる。850°Cから1000°Cの間では結晶欠陥を通してのCaの偏析が優先的に起こっているものの、それ以上の温度では、MgOに対するCaOの固容限界が優先的になり、偏析濃度が減少していると考えられる[13]。

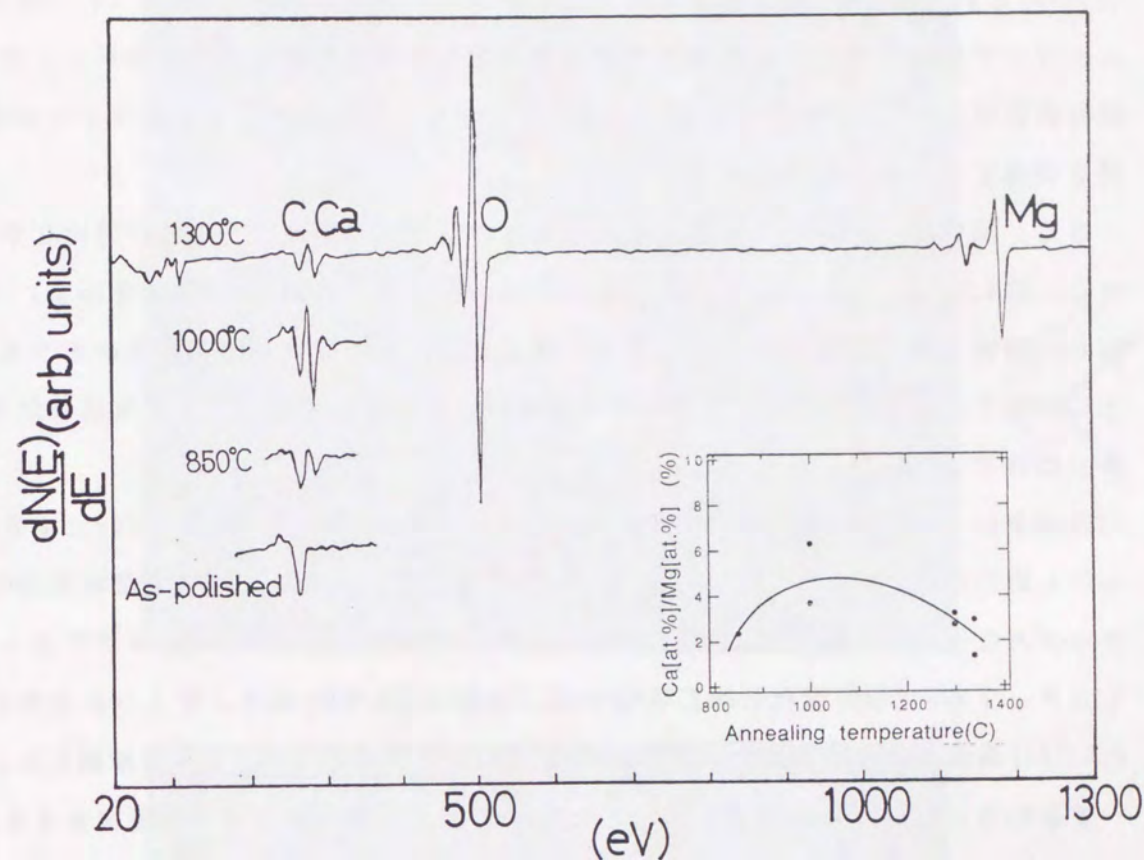


図5.1 大気中でアニールされたMgO(100)基板のAES表面表面上の組成との関係
(内挿図; アニーリング温度と表面に偏析したCa濃度との関係)

5.3.2 AFMによる基板表面のモフォロジーの観察

さて、このような熱処理が基板表面のモフォロジーに及ぼす影響を観察するため、基板表面のAFM観察を行った。図5.2(a)は研磨した状態の基板表面のAFM像である。小さな凹凸(±2nm)と<001>, <010>方位に平行なはっきりしないステップが観察され、鏡面研磨されたMgO(100)基板といえども、原子レベルでは決して平滑ではないことがわかる。これらの小さな凹凸は基板表面の研磨過程で生じたものと考えられる。

この基板を大気雰囲気下において、1000°Cで24時間アニールしたときの表面の

AFM像を図5.2(b)に示す。 $\langle 011 \rangle$ 方位にほぼ平行な非常にシャープなステップ(0.4nm)と200nm-800nm程度の長さの平滑なテラスが観察され、1000°C、24hrsのアニーリング処理により、基板表面の平滑性が著しく向上したことがわかる。このような表面は2次元核成長モードもしくはステップフローモードのエピタキシャル成長を促進することが期待される。

さて、図5.2(b)に示したような表面は基板の全領域に形成されるわけではなかった。図5.2(c)に図5.2(b)に示した基板表面における別の領域のAFM像を示す。こちらの領域では平滑なステップ、テラス構造の他に高さ数10nmの突起物がテラス上に観察される。AESによる表面の元素分析の結果から判断して、この突起物が偏析したCaではないかと思われる。

興味深いことに、図5.2(c)で観察されるステップの多くは、偏析したCaによるものと思われる突起物の周りで $\langle 011 \rangle$, $\langle 01\bar{1} \rangle$ 方位に曲がっている。研磨基板ではステップ方位は $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ に平行であったことを考えると、アニーリングによってステップ方向が45°変化したことになる。筆者は図5.2(c)から、アニールされたMgO(100)表面上においてステップ方位が45°変化する理由を以下のように推論した。

すなわち、粒界から表面上に偏析したCaは表面上の歪エネルギーを増加させる。図5.2(c)で観察されたような、偏析したCaの周りで曲がったステップはこの増加したエネルギーを緩和するために生じるものと考えられる。

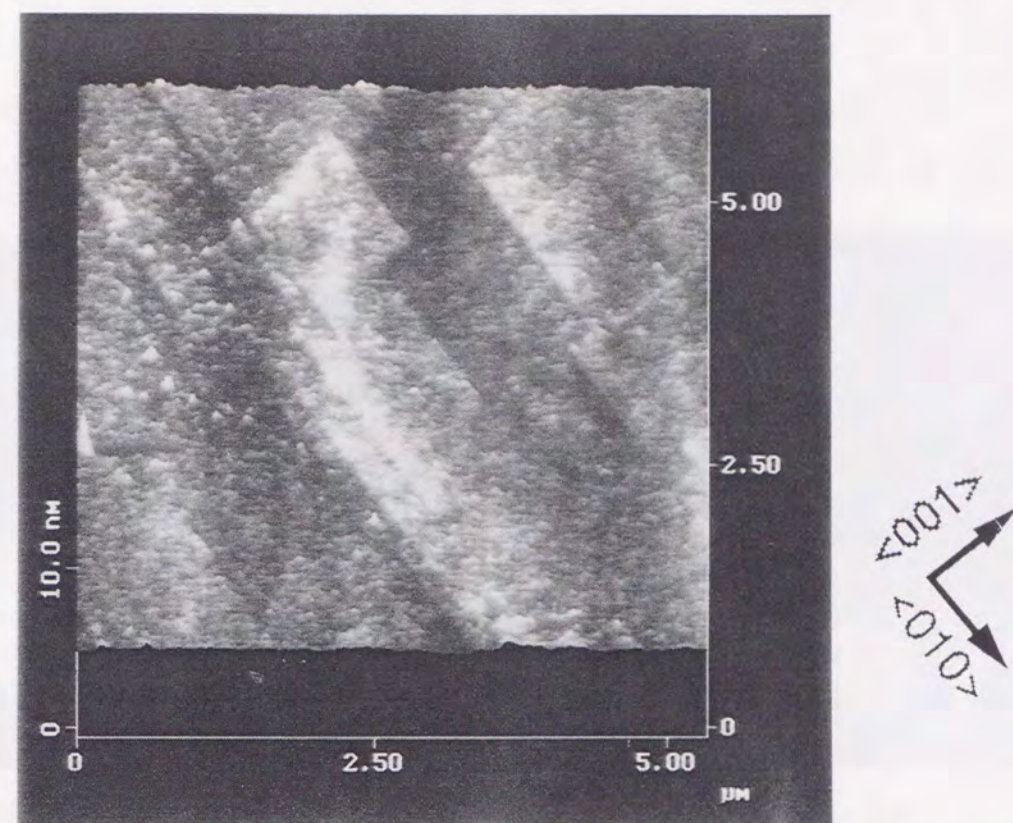


図5.2(a) MgO(100)基板表面のAFM像(鏡面研磨状態)

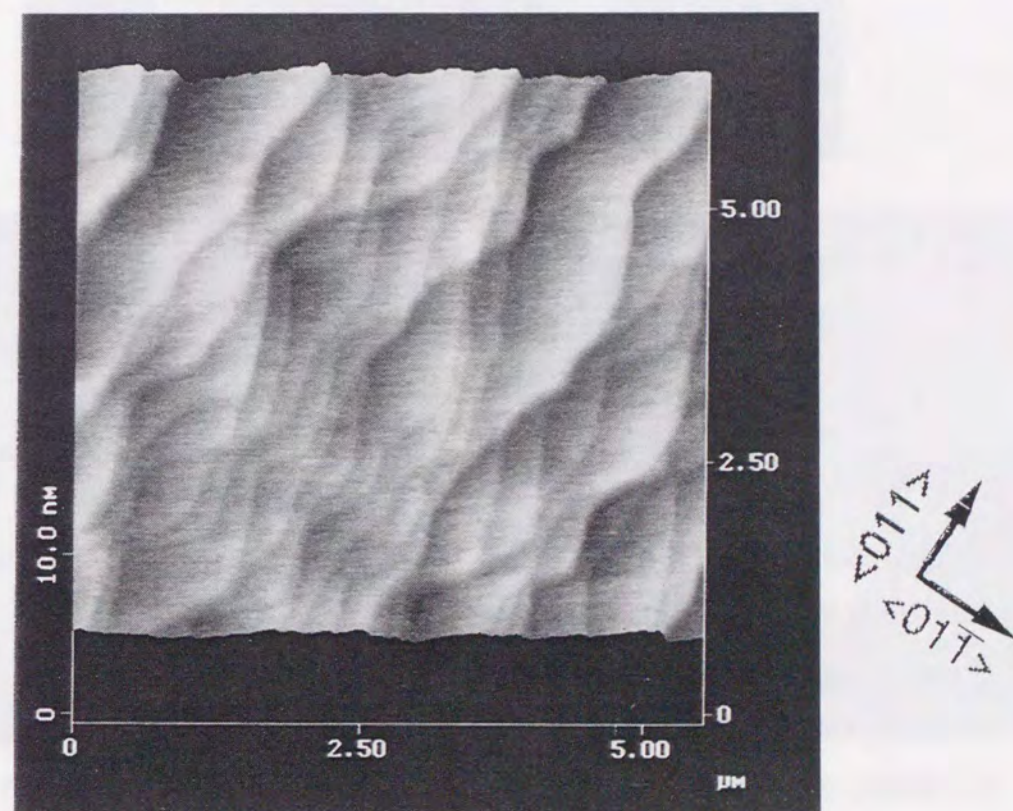


図5.2(b) アニールしたMgO(100)基板表面のAFM像

アニール条件: 雰囲気 大気、温度 1000°C、時間 24h

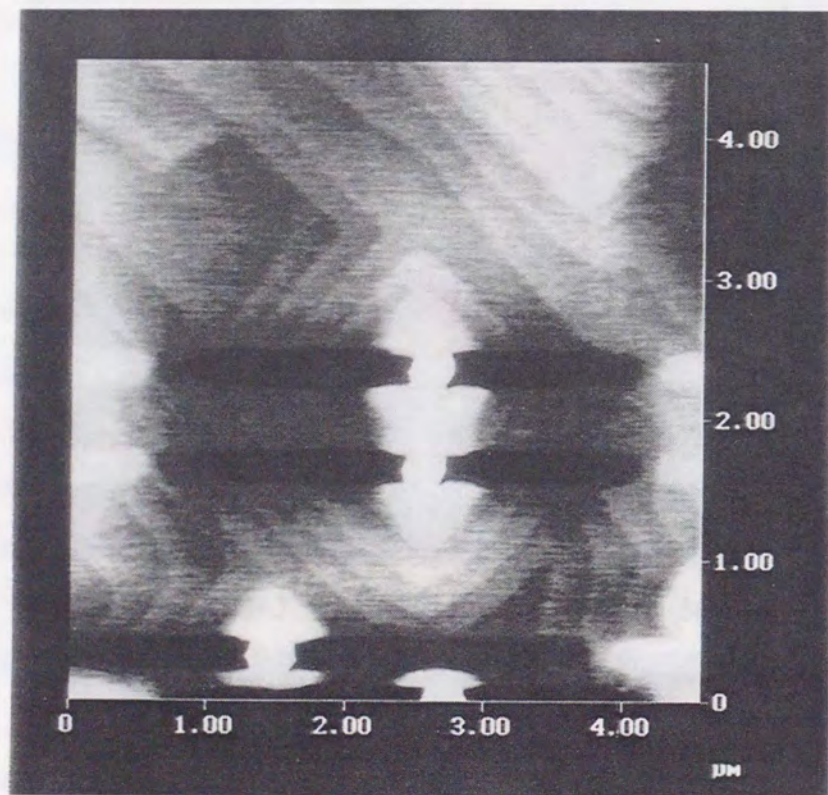
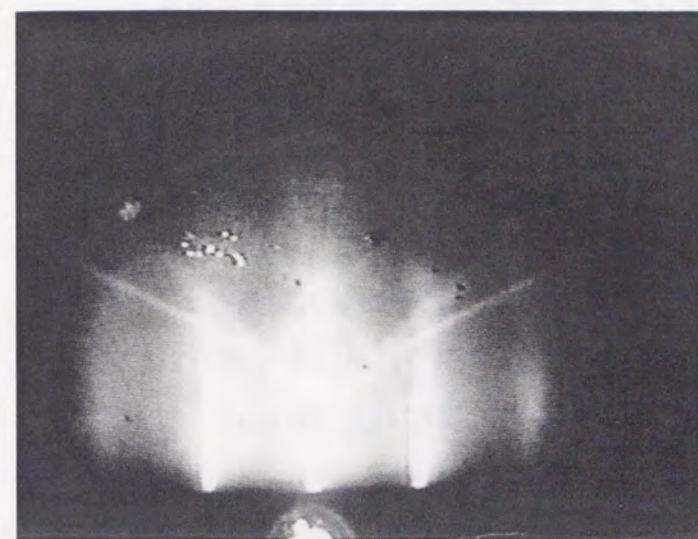


図5.2(c) アニールしたMgO(100)基板表面のAFM像
アニール条件: 雰囲気 大気、温度 1000°C、時間 24h
中央部に高さ30nm程度の構造が観察されている

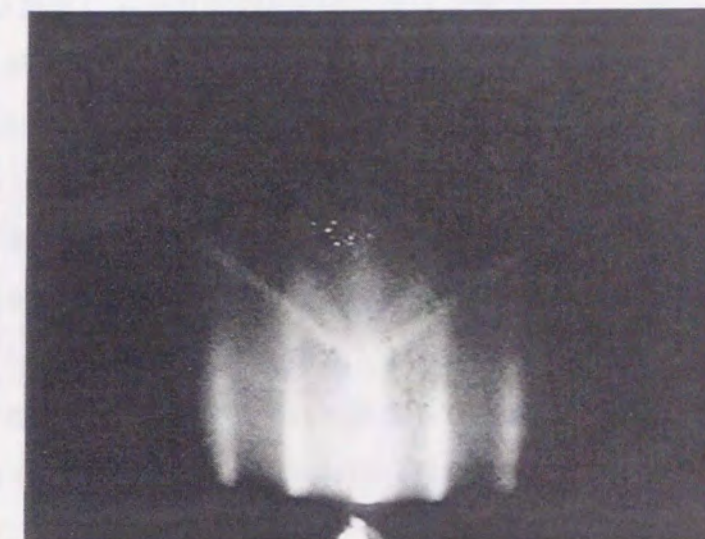
5.3.3 RHEEDによる表面の原子配列の観察

研磨された状態でのMgO(100)基板と1000°CでアニールされたMgO(100)基板表面における原子配列と平滑性をRHEEDパターンにより観察した。図5.3(a), (b)は鏡面研磨された基板表面のRHEEDパターンである。菊池パターンが観察されるもののブロードな1x1構造のストリークパターンであり、図5.2(a)で見たように表面に若干の凹凸があることがうかがえる。

図5.4(a), (b)はこの基板を1000°Cの大気中で24hrsアニールした基板のRHEEDパターンである。〈001〉から入射した場合は(図5.4(a))、シャープで二つの方向に

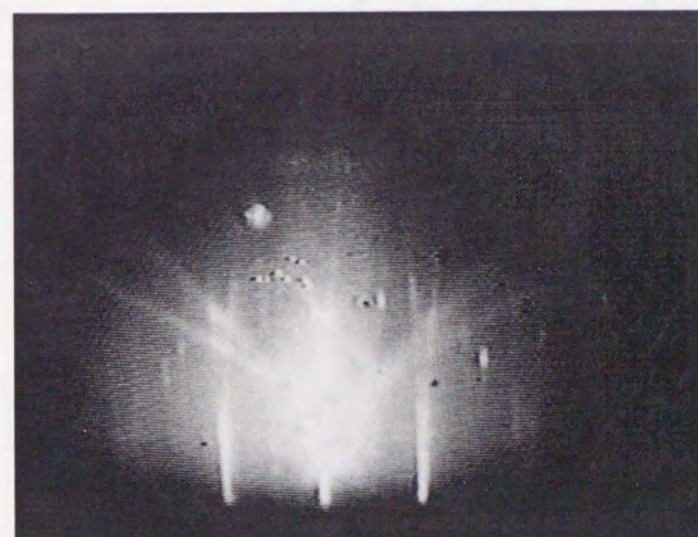


(a) MgO<001>方位

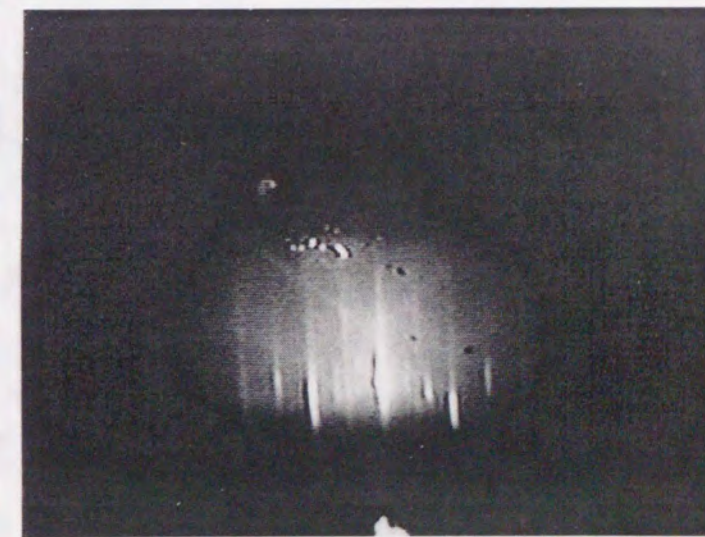


(b) MgO<011>方位

図5.3 MgO(100)基板のRHEEDパターン(鏡面研磨状態)



(a) MgO<001>方位



(b) MgO<011>方位

図5.4 MgO(100)基板のRHEEDパターン(大気中アニール後)

スプリットしたストリークが観察された。また、 $\langle 011 \rangle$ 方位からの観察では0次のラウエゾーン上に2倍周期、及び5倍周期の超構造スポットが観察された。

図5.4(a), (b)のRHEEDパターンは図5.5(a)に示す逆格子ロッドを考えれば理解することができる。図5.5(a)において黒丸(●)は (5×2) と (2×5) の超構造の逆格子を重ね合わせたもので、実空間上では (2×5) と (5×2) のダブルドメイン構造として理解される。また、白丸(○)は $\text{MgO}(100)$ 面の基本ロッドである。また、図5.5(b), (c)に図5.5(a)から計算した1次ラウエゾーン以下のRHEEDパターンを示す。この計算では実験条件に基づいて、電子線の加速電圧を18kV、電子線の入射角を 2.5° としている。なお、 MgO の格子定数は 0.4212nm とした。実際のパターンでは $1/2$ 次以下のみ観察されているが、この範囲で図5.4(b), (c)と図5.5(b), (c)との一致はよく、図5.5(a)に示した逆格子ロッドが妥当であると考えられる。

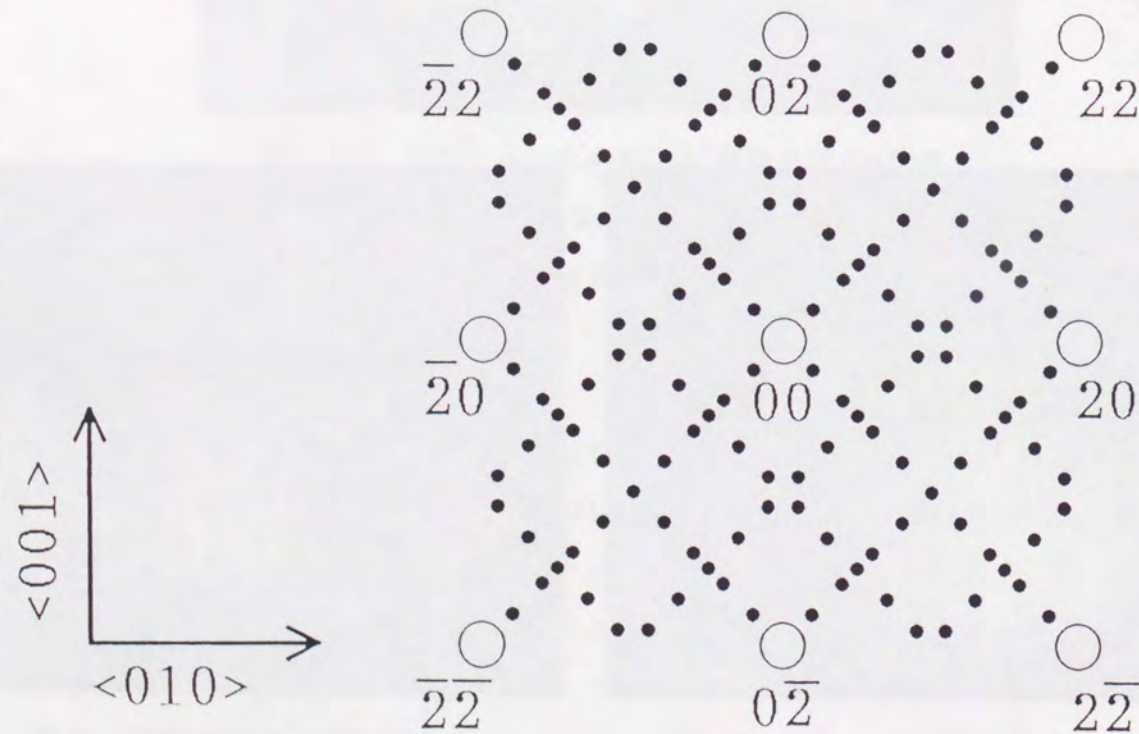


図5.5(a) アニールされた $\text{MgO}(100)$ 表面上で観察された超構造の逆格子ロッド
○: $\text{MgO}(100)$ の基本格子ロッド、●: (2×5) と (5×2) 超構造ロッド

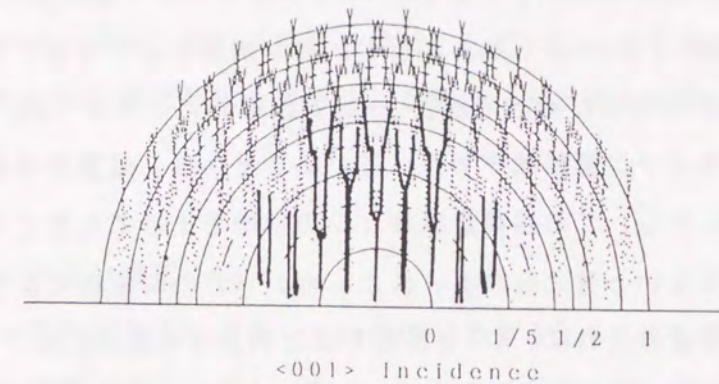


図5.5(b) 図5.4(a)から計算したRHEEDパターン ($\langle 001 \rangle$ 入射)

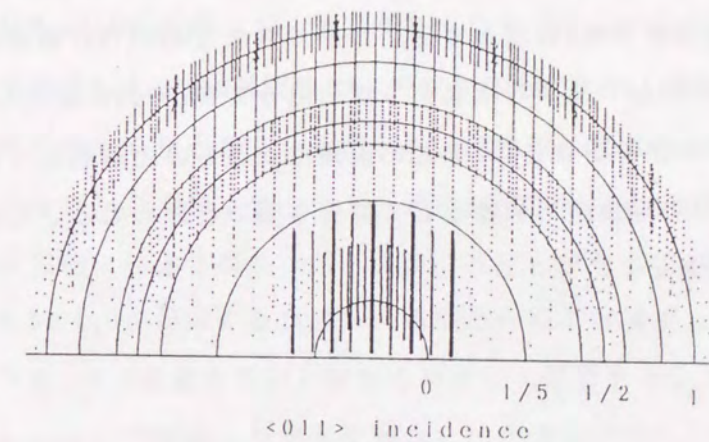


図5.5(c) 図5.4(a)から計算したRHEEDパターン ($\langle 011 \rangle$ incidence)

イオン結晶である $\text{MgO}(100)$ 表面において超構造が観察されたことは非常に興味深いことである。 $\text{NiO}(001)$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 、 $(\bar{1}012)$ 面などいくつかの例外はあるものの、概して、大部分のイオン結晶表面は 1×1 構造をとり、表面緩和の機構としては表面超構造の形成によるのではなく、ランプリングによるものが多い。 MgO においても、アニオンとカチオンが交互に積層した形となる $\text{MgO}(111)$ 表面では

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ という表面構造の存在が報告されているものの [14]、 $\text{MgO}(100)$ 面は格子定数の数%のランプリングによって表面緩和していると言われており [15]、これまで超構造は観察されていなかった。

この超構造の形成理由として以下の3つの可能性が考えられる。すなわち、(1) 偏析したCaが図5.2(c)で示されるような大きな構造として存在するものと、表面超構造を形成するものがある可能性、(2) 表面緩和にともなうMg, Caの超構造、(3) RHEED観察はオゾン雰囲気下で行っていることから、酸素原子の周期的な吸着、などである。しかし、この超構造はオゾンの供給を止めても安定であったので(3)の理由は適切でないと考えられる。また、 $\text{MgO}(100)$ の表面緩和はランプリングによるという報告を考えれば、(2)も適当ではないように思われる。Gajdardziska-Josifovskaらは酸素雰囲気下で 1550°C 、24hrsアニールした $\text{MgO}(100)$ 基板のRHEEDパターンを観察しており、 $\langle 001 \rangle$ 方位については本実験と同様なスプリットしたストリークパターンであったことを報告している [16]。この報告では筆者が観察したようなCaの超構造は観察されていないが、彼らは反射電子顕微鏡(REM)や反射電子エネルギー損失分光(REELS)によってアニールされた $\text{MgO}(100)$ 表面の評価を行い、偏析したCaが $\langle 011 \rangle$, $\langle 01\bar{1} \rangle$ に平行なステップに沿って1次元的に配列し、スプリットしたストリークパターンはこの1次元の配列によるものと解釈している。この報告を考慮すると(1)の理由が可能性としては最も高いと思われる。しかし、現段階では詳細は不明である。

5.4 エッチングとアニーリングの併用による $\text{MgO}(100)$ 基板の清浄化と平滑化

5.3節で $\text{MgO}(100)$ 表面に対する大気中アニーリングの効果を調べ、概ね平滑な表面が得られることを報告した。しかし、一部に偏析したCaによるものと思われる突起が観察され、若干平滑性が損なわれる傾向があった。

そこで本節では、偏析したCaの除去を目的として、エッチングとアニーリングの併用による $\text{MgO}(100)$ 基板表面の清浄化及び平滑化を試みた結果について報告する。

5.4.1 エッチング液の選定

エッチングの目的は表面に偏析したCaの除去である。5.3.2で偏析したCaによるものと思われる構造の高さが数十nmであったことを報告した。この様なことを考えるとエッチング深さは $\sim 100\text{nm}$ 程度が適当と考えられる。

そこで幾つかのエッチング液を用いて、実際に $\text{MgO}(100)$ 基板表面にエッチングを施し、エッチング速度を測定した。図5.6に得られた結果を示す。測定法は各溶液で一定時間 $\text{MgO}(100)$ 基板にエッチングを施して、エッチされた厚みをマイクロメータにより測定した。 MgO 基板のエッチング液としては、濃硫酸や正りん酸(88%、 $\sim 100^\circ\text{C}$)が良く知られているが [17]、ほぼ同じ濃度の正りん酸(85%、 $\sim 100^\circ\text{C}$)でのエッチングでは、エッチング速度が $\sim 320\text{nm/sec}$ と非常に大きなものとなり本実験の目的には適さなかった。また、正りん酸を蒸留水で希釈した溶液も試みたが、 H_2O と MgO が反応するためか、基板の一部が白濁する傾向にあった。そこで本実験では、 H_2O を含まない、ゆっくりとした速度をもつエッチング液として、

P_2O_5 を2-propanolで溶解した溶液を考案した(温度 80°C)。図5.6から P_2O_5 の濃度が10wt%、3.9wt%の溶液のエッチング速度はそれぞれ 5.1nm/sec 、 3.8nm/sec と見積もられる。本実験ではより小さい速度をもつ、濃度 3.9wt%の溶液を採用した。

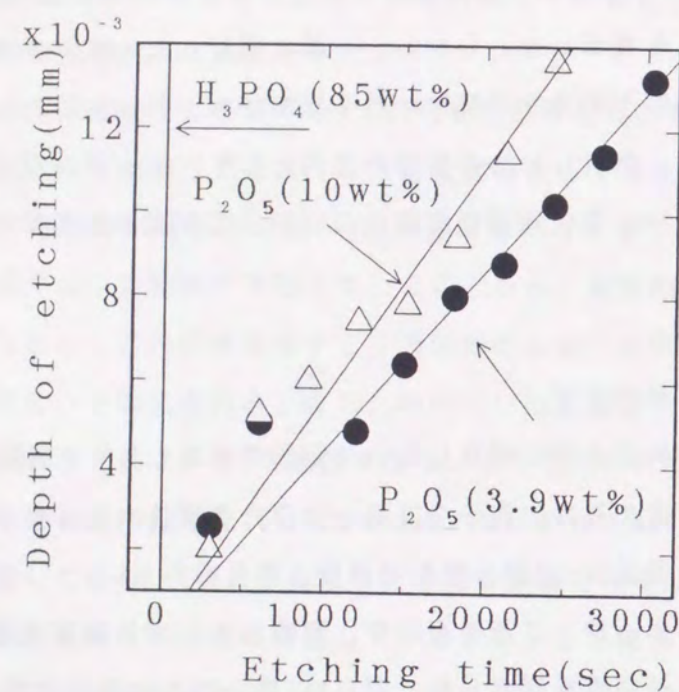


図5.6 各種のエッチング液を用いたMgO(100)のエッチング速度の測定

Etching rate, H_3PO_4 (85wt%, $\sim 100^\circ C$) : 320nm/sec

P_2O_5 (10wt%) + 2-propanol (P_2O_5 10wt%, $\sim 85^\circ C$) : 5.1nm/sec

P_2O_5 (3.9wt%) + 2-propanol (P_2O_5 3.9wt%, $\sim 85^\circ C$) : 3.8nm/sec

5.4.2 エッチングとアニーリングの併用による偏析Caの軽減

5.4.1で選定したエッチング液（以下 P_2O_5 + 2-propanolと略す）を用いて表面に偏析したCaの除去を試みた。エッチングは $80^\circ C$ で30sec（ ~ 100 nm）ほど行い、エッチング後、2回ほどエタノールで3分間超音波洗浄した。図5.7中のスペクトル(a)は $1000^\circ C$ の大気中で3時間、アニールしたMgO(100)基板のAESスペクトルである。図5.1に示したAESスペクトル同様、アニーリングによって表面にCaが偏析していることがわかる。この基板表面にエッチングを施した時のAESスペクトルが図5.7中の(b)で示されている。Caは全く検出されず、偏析したCaは除去されたと考えられる。さらにPのピーク（119eV, 図中の矢印）も観測されておらず、エタノールによるリンスが十分効果的であったと言える。なお、Mg, Oのスペクトルは(a)と殆ど

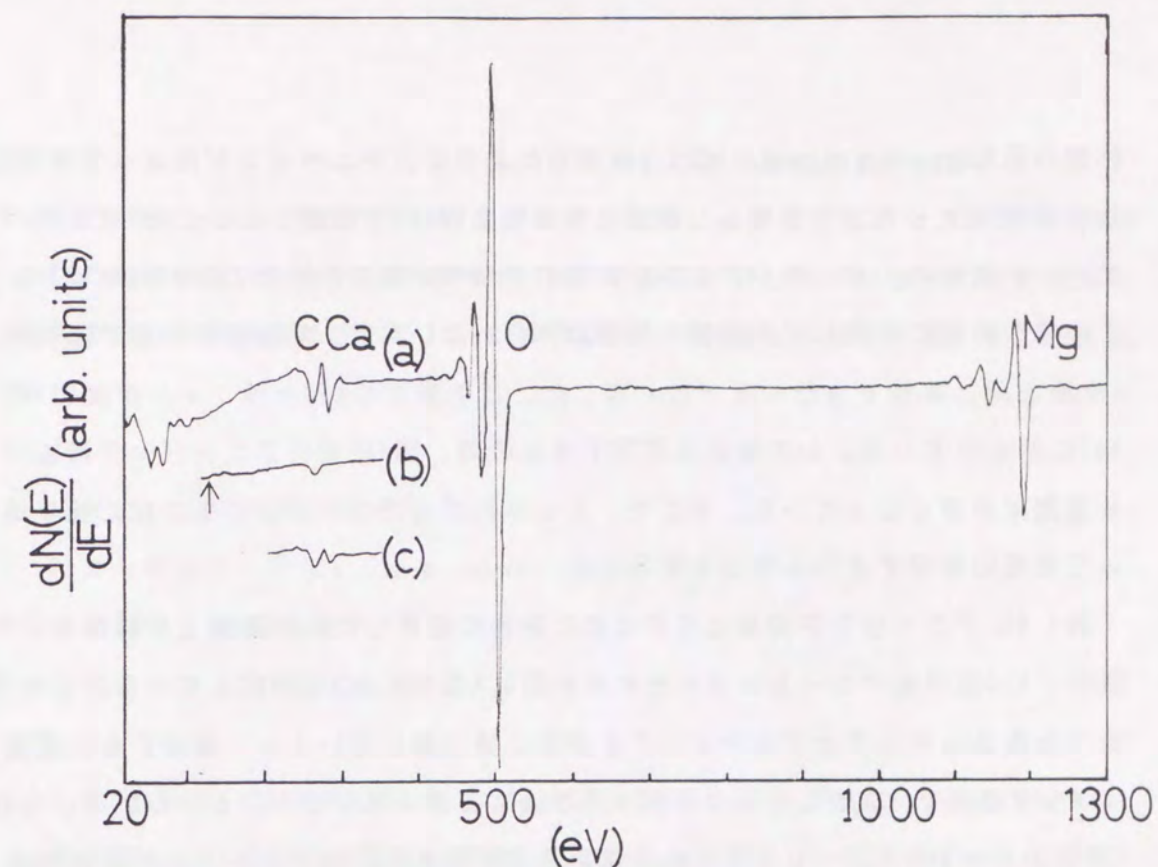


図5.7 各プロセス段階におけるMgO(100)基板のAESスペクトル

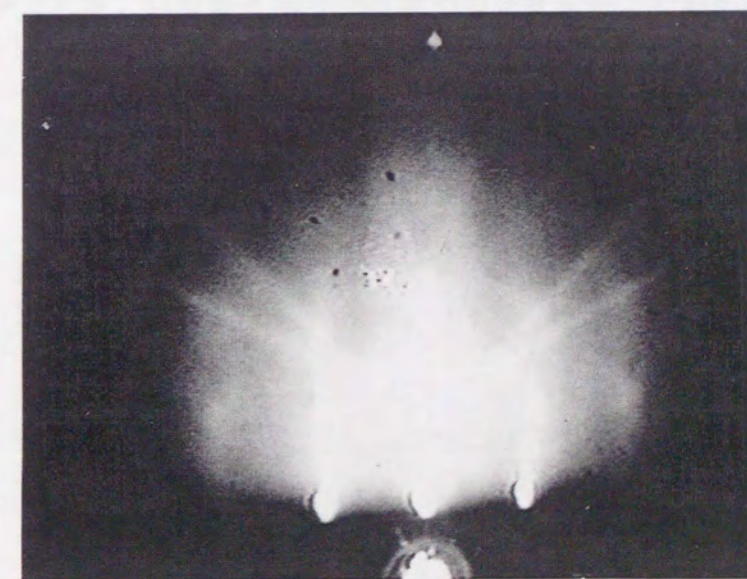


図5.8 エッチングしたMgO(100)基板のRHEEDパターン ($\langle 001 \rangle$ incidence)

わ変わらなかった。しかし、図5.8に示したように、アニーリングによって平坦化した基板にエッチングを施し、表面の平滑性をRHEEDで観察したところ3次元的パターンが得られ、エッチングにより表面の平滑性が損なわれることがわかった。このような表面に成膜しても良質の薄膜は得られないので、平滑性を回復するため、1回目と同じ条件でもう一度アニールした。この表面のAESスペクトルが図5.7の(c)に示されている。Caの偏析は存在するものの、第1回目のアニーリング時よりも濃度は小さくなっている。そこで、エッチングとアニーリングを交互に繰り返して表面に偏析するCaの除去を試みた。

図5.9にアニーリング回数とそのときに表面に偏析したCaの濃度との関係を示す。図中、1, 2回目のアニーリングがそれぞれ図5.7の(a), (c)に対応している。このグラフからエッチングとアニーリングを交互に繰り返していくと、偏析するCa濃度は減少するものの3度目のアニーリングの後にはほぼ一定となることがわかる。なお、6回目の15hrsのアニーリングでCaの偏析濃度が増えるのはアニーリング時間が長くなったために、単結晶のより内部から表面にCaが偏析したためと考えられる。このことは、7回目の3時間のアニーリングによりまたCaの偏析濃度が0.5%になることからわかる。すなわちこの処理により、表面に偏析するCaを完全に除去することはできなかったものの、第1回目のアニーリング時と比較して、偏析するCaの濃度を約1/5程度に軽減することができた。

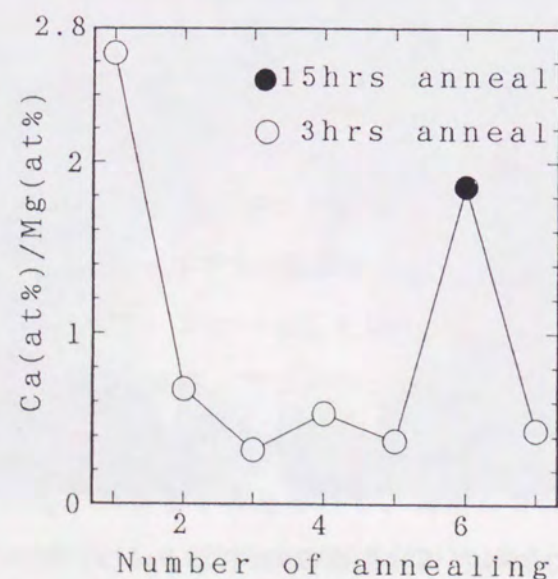


図5.9 アニーリング回数と表面に偏析したCa濃度との関係

5.4.3 エッチングとアニーリングによる平滑かつ清浄基板作製の試み

5.4.2でエッチングとアニーリングを交互に繰り返すことにより、表面に偏析するCaの濃度が減少することを述べた。そこで以下に示したプロセスにより表面に偏析するCaをできるだけ抑え、かつ原子レベルで平滑な表面を形成することを試みた。

- 1) アニーリング (0₂, 1000°C, 3hrs)
- 2) エッチング (P₂O₅ + 2-propanol, 30sec)
- 3) 1), 2) を3回繰り返す
- 4) アニーリング (1350°C, 2hrs)

ここで、1)~3)はCaの偏析を軽減するための処理であり、4)はより高温でアニールする事により表面の再構成を促進すること、また図5.1に示されているように1350°CはCaの偏析濃度が小さい温度でもある。

(a) AESによる組成分析の結果

図5.10にプロセス終了後のAESスペクトルを示す。完全にCaの偏析を取り除くことはできなかったが、Caの偏析濃度をMg原子数に対して約1%程度に減少させた。

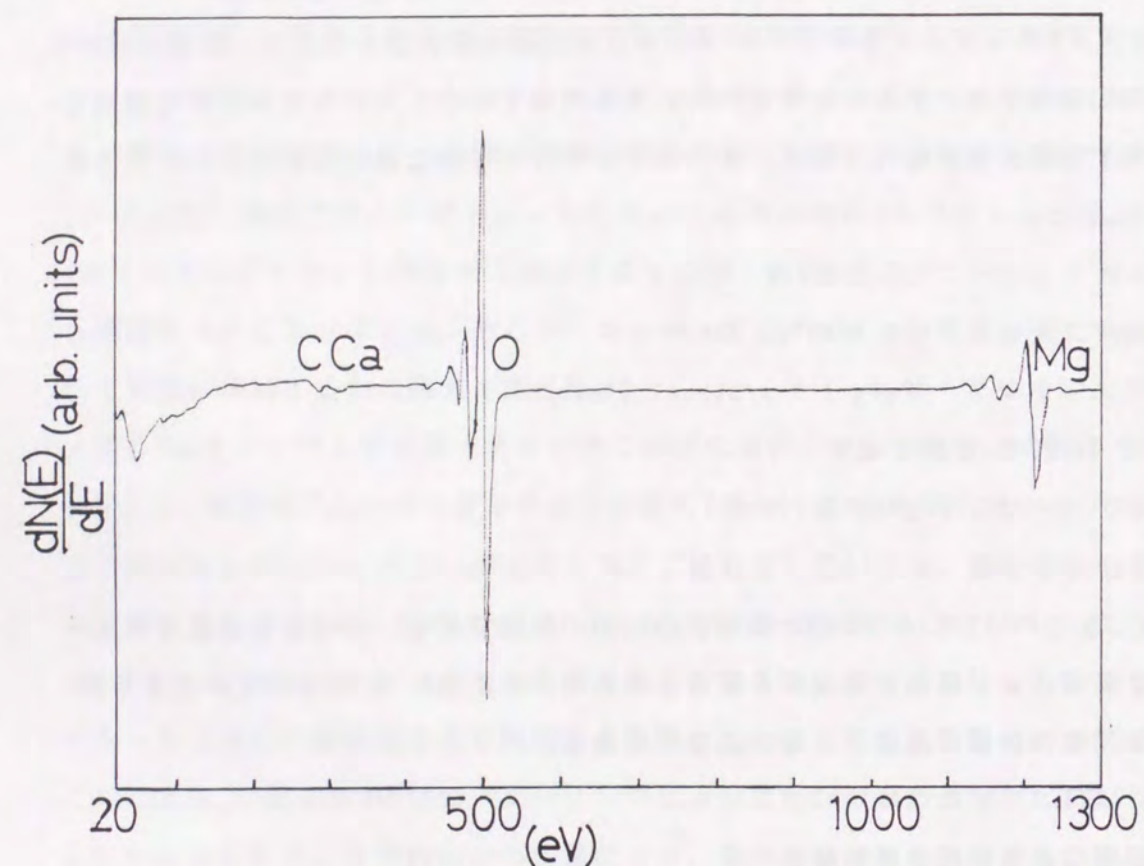


図5.10 プロセス終了後のAESスペクトル

(b) RHEEDパターンの観察結果

図5.11(a), (b)にプロセス終了後のRHEEDパターンを示す。図5.11(a)に示した $\langle 001 \rangle$ 方位からはシャープなストリークパターンが観察されており、平滑性は良いものと考えられる。しかし図5.4(a)と比較すれば明らかなように、偏析を1%程度に抑えてもスプリットしたストリークが現れており、先ほど紹介したGajdardziska-Josifovskaらの報告を考えると予想外であった。図5.11(b)に示したRHEEDパターンは $\langle 011 \rangle$ 方位から観察したパターンである。 $\langle 001 \rangle$ 方位に比べて若干ぼやけているが、これは次で述べるがステップが $\langle 011 \rangle$ 方位に走っており、電子線が”ステップ”という表面粗さを感じるためであろう。



図5.11(a) プロセス終了後のRHEEDパターン ($\langle 001 \rangle$ 入射)

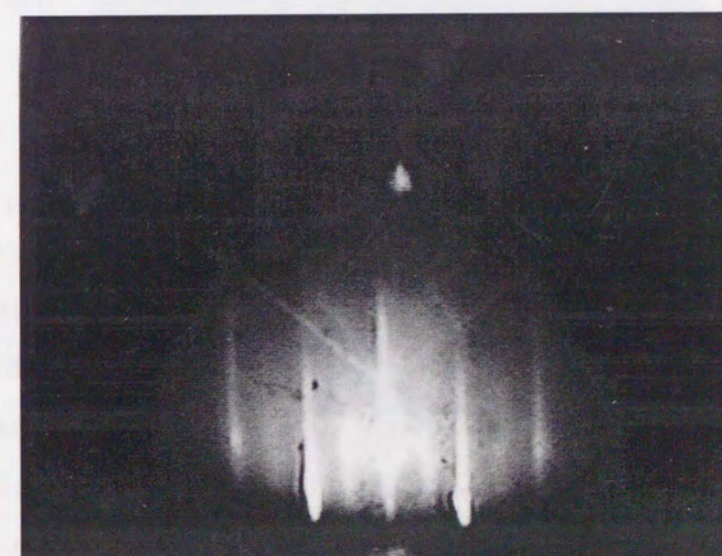


図5.11(b) プロセス終了後のRHEEDパターン ($\langle 011 \rangle$ 入射)

(c) AFM観察

図5.12にプロセス終了後のAFM像を示す。若干の 数10nm程度の突起が観察されているが、その他は原子レベルで平滑な表面となっている。ステップの方向は $\langle 011 \rangle$ に平行であり、高さはMgOの単位胞(0.4nm)とほぼ一致した。また、図5.2(b)に示した1000°Cでアニールした表面(テラス幅、200~800nm)に比べてテラス幅が1~2 μm 程度と広がっており、薄膜のエピタキシャル成長に非常に有利であると考えられる。この様なテラス幅の広がりとは最終段階で行った1350°Cでのアニーリングの効果と思われる。

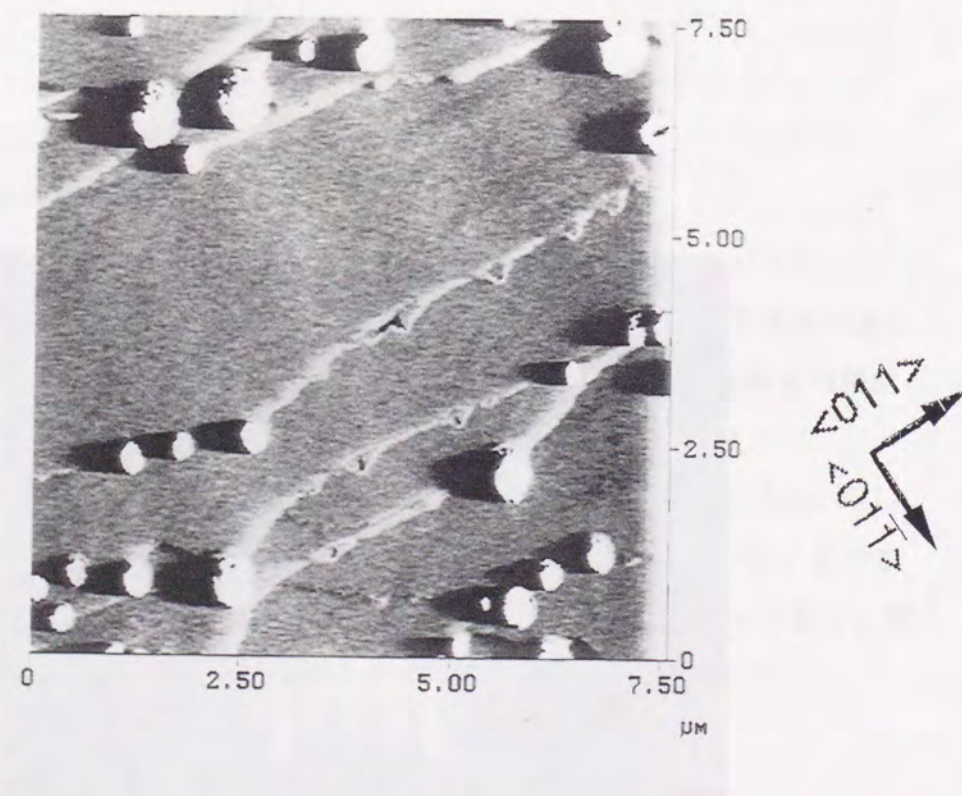


図5.12 プロセス終了後のAFM像

5.5 結び

本章では酸化物超伝導薄膜の作製基板として広く用いられているMgO(100)基板の平滑化、並びに清浄化のための表面処理を行った。大気中1000°Cのアニーリング処理では、MgOの単位胞の高さ($\sim 0.42\text{nm}$)に対応したステップと200nm~800nm幅のテラスからなる平滑な表面が形成された。また、アニーリングによって基板にCaが偏析していることを確認し、偏析したCaによるものと思われる数10nm程度の突起と超構造とを見いだした。

また、表面に薄く偏析していると思われるCaを除去するためのエッチング液として P_2O_5 + 2-propanol(P_2O_5 濃度3.9wt%)を採用した。このエッチング液を用いたエッチングとアニーリングとを交互に繰り返して、偏析したCaを除去しつつ平滑な表面の作製を試みた。この処理により、偏析したCaを完全に取り除くことはできなかったものの、Caの偏析濃度を表面のMg原子数に対し、約1%程度に軽減し、1~2 μm の非常に幅の広いテラスとMgOの単位胞の高さのステップからなる表面を形成することができた。

MgO(100)基板は概して、酸化物高温超伝導体との格子ミスマッチは大きいものの、誘電率が低く($\epsilon \sim 10$)、構造転移もないことからこの材料の高周波領域での応用を考えると非常に重要となる基板である。今後、この様に平滑化したMgO(100)表面上に成膜することで、ともすれば他の基板上に成膜した場合よりも悪くなりがちな膜質を改善することが期待される。

参考文献

- [1] R. C. Henderson, J. Electrochem. Soc. **119**(1972)772.
- [2] M. Mukaida, S. Miyazawa and M. Sasaura, Advances in Superconductivity III (1991)925.
- [3] I. Tsukada and K. Uchinokura, Physica B **194-196**(1994)2329.
- [4] M. Mukaida and S. Miyazawa, Appl. Phys. Lett. **63**(1993)999.
- [5] For instance: R. Sum, H. P. Lang and Gunthroid, Physica C **242** (1995)174.; M. Naito and H. Sato, Physica C **229**(1994)1.

- [6] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, *Science* **266** (1994) 1540.
- [7] M. G. Norton, S. R. Summerfelt and C. B. Carter, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2246.
- [8] B. H. Moeckly, S. E. Russek, D. K. Lathorop, R. A. Buhrman, J. Li and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1687.
- [9] R. V. Smilgys, S. W. Robey, C. K. Chaing and T. J. Hsueh, *J. Vac. Sci. Technol.* **A11** (1993) 1361.
- [10] For instance: R. C. McCune and P. Wynblatt, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 111; R. Souda, T. Aizawa, Y. Ishizawa and C. Oshima, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8** (1990) 3218.
- [11] MgO単結晶テクニカルデータ (アース製薬)
- [12] 志水 隆一、吉原 一弘編: 『ユーザーのための実用オージェ電子分光法』 (共立出版株式会社、1989) pp. 222-225.
- [13] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: 『セラミックス材料科学入門 (基礎編)』 (第2版、内田老鶴圃新社、1980) pp. 194-198, pp. 424-429.
- [14] M. Gajdardziska-Josifovska, P. A. Crozier, M. R. McCartney and J. M. Cowley, *Surf. Sci.* **284** (1993) L259.
- [15] For instance: T. Gotoh, S. Murakami, K. Kinoshita and Y. Murata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50** (1980) 2063.; M. Prutton, J. A. Walker, M. R. Welton-Cook, R. C. Felton and J. A. Ramsey, *Surf. Sci.* **89** (1979) 95.
- [16] M. Gajdardziska-Josifovska, P. A. Crozier, M. R. McCartney and J. M. Cowley, *Surf. Sci.* **284** (1993) 186.
- [17] 飯田 修一、大野 和郎、神前 熙、熊谷 寛夫、沢田 正三 共編: 『新版物理定数表』 (朝倉書店、1986) pp. 289.

第6章 結論

本研究は、イオンビームスパッタリング装置により作製したBi系高温超伝導薄膜の高品質化、並びにそれらの薄膜の特性を明らかにすることを目的として行われたものである。以下に本研究で得られた結果を総括することにする。

第2章では酸化物超伝導体をはじめとする2次元超伝導体の伝導特性をKosterlitz-Thoulessの相転移(KT転移)と関連づけて概説した。また、渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合による超伝導体-絶縁体転移について論じ、本研究で得られた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi2201)相と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi2212)相との混晶薄膜(Bi2201-Bi2212混晶薄膜)の伝導特性を説明するモデルの一つとして妥当であることを指摘した。

第3章ではイオンビームスパッタリング成膜装置を用いたBi系高温超伝導薄膜の作製について報告した。

(1) Bi2201相の作製結果について

Bi2201相については、 580°C から 692°C という非常に広範囲の温度で単相のBi2201相を得ることができるものの、その結晶性は基板温度に強く依存していた。XRDの解析結果、最適温度 612°C では約 0.2° の半値幅の回折ピークを持つ、高品質の結晶が得られた。この様に結晶性が基板温度に大きく依存することを見出したことは、Bi2201/Bi2212超格子を作製する上で非常に有用と考えられる。また、RHEED, SEM観察の結果、Bi2201相薄膜の表面は概ね平滑であった。

(2) Bi2212相の作製結果について

(a) Bi2212相の作製結果、Bi2212単相薄膜(>90mol%)を生成させるための最適基板温度領域は非常に狭い($\sim 5^\circ\text{C}$)ことがわかった。また最適基板温度よりも低い温度ではBi2201相薄膜か、Bi2201相とBi2212相との混晶薄膜が生じ、

高い温度ではBi2212相と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Bi2223)相との混晶薄膜が生成することを明らかにした。

(b) X線回折パターンを解析することにより、Bi2201-Bi2212混晶薄膜中に含まれるBi2212相のモル分率の基板温度、並びにオゾンガス圧依存性を調べ、Bi2212相のモル分率は成膜温度が高いほど、また同じ基板温度の場合にはオゾンガス圧が低い方が大きくなることを明らかにした。

(c) (b)の様な反応温度、酸化ガス圧依存性は固相反応法によるBi2212相、Bi2223相のバルク合成時と同様であり、本成膜装置のような低速成長の成膜では熱力学的な効果が支配的であることを示した。さらに、(b)のような依存性はBi2212相の生成に液相が寄与しているためと考えられる。

(d) Bi2201-Bi2212混晶薄膜中に含まれるBi2212相の成膜温度依存性から活性化エネルギーを求めたところ、約450~500 kJ/molなる値を得た。この値は(c)で述べた液相を介してBi2212相が生成することを支持していると考えられる。

(3) Bi2223相の作製結果について

Bi2223相の作製を試みたところ、(2)の(b)同様な傾向がみられ、Bi2223相もBi2212相同様、生成に液相の寄与があるものと思われる。また、単相のBi2223相(>90 mol%)を生成させる基板温度幅はBi2212相薄膜作製時よりも更に狭くなることを示した。

第4章においてはBi2201-Bi2212混晶薄膜の電気抵抗の温度依存性を調べ、混晶薄膜の電気伝導過程を考察した。

(1) Bi2201-Bi2212混晶薄膜の超伝導特性はBi2212相のモル分率が減少するにつれて悪くなり、Bi2212相が50%程度の薄膜では、ゼロ抵抗を示さなくなった。また、

この試料の常伝導状態の面抵抗は温度にあまり依存せず4.1 k Ω 程度であり、量子抵抗 $h/(2e)^2=6.5 \text{ k}\Omega$ に近いものであった。

(2) この様な傾向を説明するため、ゼロ抵抗を示した薄膜に渦糸のKT転移理論を適用し、ゼロ抵抗を示さなかった混晶薄膜に電荷のKT転移理論を適用したところ、Bi2212相のモル分率の減少、もしくは混晶薄膜の常伝導状態の面抵抗の増加につれて、渦糸のKT転移温度が減少することがわかった。また、超伝導体と絶縁体の境界であったBi2212相を50%程度含む薄膜では $\sim 0.16 \text{ K}$ で電荷のKT転移が起こっていることがわかった。すなわち、Bi2201-Bi2212混晶薄膜の電気伝導過程は渦糸のKT転移と電荷のKT転移の競合モデルにより説明できる可能性があることを提案した。

第5章では、さらなる膜質の向上を目指してMgO(100)基板の平滑化処理及び清浄化処理法を検討した。

(1) MgO(100)基板を大気中で24時間、1000°Cでアニールしたところ、テラス幅200~800 nm、ステップ高さが0.4 nm ($\sim \text{MgO}$ の格子定数)の平滑な表面が形成されることを示した。また、所々、数10 nmの突起が観察される領域があり、AESの測定結果から判断して偏析したCaによる構造ではないかと考えられる。

(2) RHEEDによる観察結果、アニールされたMgO(100)基板表面は非常に平滑でありまた、(5x2)及び(2x5)超構造のダブルドメインが形成されていることを明らかにした。これも、偏析したCaによるものではないかと考えられる。

(3) 偏析したCaを除去し、平滑かつ清浄な基板表面を形成するため、表面に偏析するCaをケミカルエッチングすることを試みた。そのためのエッチング液として H_2O を含まず、またエッチング速度も適当な P_2O_5 +2-propanol (P_2O_5 3.9 wt%)を考案した。

(4) エッチングとアニーリングを3回ほど繰り返すことで、アニーリング後に基板表面に偏析するCaを第1回目のアニーリング時と比較して 1/5程度に減少させることが可能であることが明らかになった。

(5) アニーリングとエッチングを3回繰り返し、その後、より高温 (1350°C) でアニールすることにより、平滑かつ清浄な基板表面を形成することを行った。この処理により、偏析するCaを表面のMg原子に対して約1%程度に抑えることができた。また、この基板表面のAFM観察結果、若干の突起が観察されるもののテラス幅1~2 μm 程度、ステップ高さ0.4nmの平滑な表面を得た。

序論で論じたように、SiやGaAsなどの半導体薄膜の作製技術と酸化物超伝導薄膜のそれとを比較すると、後者は基板ウェハーの処理から始まる様々な成長条件の最適化や薄膜の成長過程等に関する基礎的な研究が非常に遅れている。また、酸化物高温超伝導薄膜で作製したデバイスをより高温で動作させるためには、酸化物超伝導体の臨界現象を十分に理解する必要がある。本章で述べた一連の成果は、上記の研究の進展に寄与するものと信じる。本研究の成果を基に、Bi系高温超伝導薄膜を用いた超伝導デバイスの実現を目指して、薄膜の高品質化と特性の理解に関する研究がさらに進められることを期待する。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇篤なる御指導、御助言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謝意を表します。

筆者の大学院在学中に御指導頂き、また本論文の作製に際しても懇切なる御教示を賜り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長 村上 吉繁教授に深甚なる謝意を表します。また大学院在学中、御指導賜りました大阪大学工学部電気工学科 松浦 虔士教授、熊谷 貞俊教授、佐々木 孝友教授、辻 毅一郎教授、小牧 省三教授、大阪大学レーザー核融合研究センター 山中 龍彦教授、大阪大学産業科学研究所 中島 尚男教授、大阪大学健康体育部 黒田 英三教授に深甚なる謝意を表します。

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、随時貴重な御助言、御教示賜りました大阪大学工学部電気工学科 堺 一男講師に謹んで感謝申し上げます。

本論文第3章の研究を進めるにあたり、通商産業省工業技術院電子技術総合研究所主任研究官 酒井 滋樹氏、同研究官 河西 勇二氏から貴重な御助言を頂きました。謹んで感謝申し上げます。

本論文第5章で述べた AFM 観察は大阪大学工学部材料開発工学科 原 茂太教授、池宮 範人助手の御協力の下に行われました。謹んで感謝申し上げます。

また、本研究の遂行に際し、御指導、御教授賜りました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 服部 励治講師に謹んで謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、数々の適切な御助言と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 産業技術研究員の右田 真司氏に感謝致します。

また、お互いの研究内容について幅広く討論し合い、励まし合ってきた大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻 電気工学基礎論講座の毛利 存氏、並びに同講座、同専攻の学友諸氏に感謝申し上げます。ともに研鑽し、励まし合ってきた大阪大学大学院工学研究科電磁エネルギー工学専攻 長谷川 進氏に感謝します。

最後に、大学院進学を許可し、筆者の研究生活を温かく見守ってくれた両親に心から感謝する。

研究業績目録

1. 論文発表

学術論文

- 1) "Superstructure Observation on MgO(100) Surface"
Hiroyuki OTA, Kazuo SAKAI, Ryoza AOKI, Norito IKEMIYA and Shigeta HARA
Surface Science, (1996).
- 2) "Comparison between Bi-superconductor Thin Films Fabricated via Co-deposition and Layer-by-layer Deposition by Ion Beam Sputtering Method"
Zon MORI, Hiroyuki OTA, Kazuo SAKAI and Ryoza AOKI
Thin Solid Films, (1996).
- 3) "The Influence of Bi-sticking Coefficient in the Growth of Bi(2212) Thin Film by Ion Beam Sputtering"
Shinji MIGITA, Kazuo SAKAI, Hiroyuki OTA, Zon MORI and Ryoza AOKI
Thin Solid Films, (1996).
- 4) "Epitaxial Growth of Bi(2201) Phase in Atomic Layer-by-Layer Deposition by Ion Beam Sputtering Method"
Kazuo SAKAI, Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Hiroshi OTERA and Ryoza AOKI
IEICE Transactions on Electronics E76-C(1993)1246-1250.

国際学会論文 (査読あり)

- 1) "Is It Possible to Obtain Easily Single Phase of BSCCO Thin Film?"
Hiroyuki OTA, Kazuo SAKAI, Shinji MIGITA, Zon MORI and Ryoza AOKI
Advances in Superconductivity VIII, (1996).

- 2) "Phase Stability of Bi2212 and Bi2223 Thin Films Fabricated by Ion Beam Sputtering"
Zon MORI, Hiroyuki OTA, Kazuo SAKAI and Ryoza AOKI
Advances in Superconductivity VIII, (1996).
- 3) "Co-deposition and Layer-by-layer Deposition for Bi-superconducting Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"
Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Zon MORI, Kazuo SAKAI and Ryoza AOKI
Advances in Superconductivity VII (1995)941-944.
- 4) "Evaluation of the Ozone Density Condensed by Adsorption Method Using Thermal Decomposition"
Shinji MIGITA, Kazuo SAKAI, Hiroyuki OTA, Zon MORI, Hiroshi OTERA, Ryoza AOKI and Tomoko SUENAGA
Advances in Superconductivity VI (1994)897-900.
- 5) "Epitaxial Growth of BSCCO Type Structure in Atomic Layer by Layer Deposition by Ion Beam Sputtering"
Hiroyuki OTA, Shinji MIGITA, Hiroshi OTERA, Jun-ichi ITO, Kazuo SAKAI and Ryoza AOKI
Advances in Superconductivity V (1993)849-852.

研究報告 (査読あり)

- 1) "Atomic Layer by Layer Deposition for Bi₂Sr₂CuO₇ Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"
Shinji MIGITA, Hiroyuki OTA, Hiroshi OTERA, Kazuo SAKAI and Ryoza AOKI
Technology Reports of the Osaka University 143(1993)49-59.

研究報告 (査読なし)

- 1) "Investigation for Obtaining the High Quality (100) Surface of MgO(100)

Substrate"

Farid AHMED, Hiroyuki OTA, Kazuo SAKAI and Ryozo AOKI

大阪大学 超伝導エレクトロニクス研究センター報告 第4巻(1995) (投稿中)

2) "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 超伝導エレクトロニクス研究センター報告 第3巻(1994) pp. 20-26.

3) "イオンビームスパッタリング法を用いた逐次蒸着法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 薄膜のエピタキシャル成長"

太田 裕之、右田 真司、難波 正、大寺 洋、堺 一男、青木 亮三

大阪大学 超伝導エレクトロニクス研究センター報告 第2巻(1993) pp. 19-26.

4) "イオンビームスパッタリング法を用いた逐次蒸着によるBi系超伝導薄膜作製の試み"

井登 純一、太田 裕之、大寺 洋、寺西 弘行、堺 一男、青木 亮三

大阪大学 超伝導エレクトロニクス研究センター報告 第1巻(1992) pp. 29-35.

2. 口頭発表

学会発表

- 1) 太田 裕之、Farid AHMED、堺 一男、青木 亮三、池宮 範人、原 茂太
: 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,
26a-F-5

"ケミカルエッチングとアニーリングによる単結晶 $\text{MgO}(100)$ 基板の表面処理"
"Chemical and Annealing Treatment on $\text{MgO}(100)$ Surface"

- 2) 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 $\text{Bi}_2\text{212}$ 並びに $\text{Bi}_2\text{223}$ 薄膜の安定領域"

"Phase Stability Region of $\text{Bi}_2\text{212}$ and 2223 Thin Film Fabricated by Co-deposition Method Using Ion Beam Sputtering"

- 3) 太田 裕之、毛利 存、堺 一男、青木 亮三、池宮 範人、原 茂太
: 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 $\text{MgO}(100)$ 基板の表面超構造の観察"

"Observation of Superstructure on Cleaned Single Crystal $\text{MgO}(100)$ Substrate"

- 4) 毛利 存、太田 裕之、右田 真司、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,
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42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) 右田 真司、堺 一男、太田 裕之、毛利 存、大寺 洋、青木 亮三
: 第41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"

- 7) 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41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"

8) 右田 真司、太田 裕之、難波 正、大寺 洋、堺 一男、青木 亮三、
末永 知子

: 第40回応用物理学関係連合講演会 (於青山学院大学)、

1993 March 29- April 1, 28p-W-2

"イオンビームスパッタリング法によるBi系超伝導薄膜の逐次蒸着"

"Layer-by-Layer Deposition Bi-type Superconducting Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"

9) 井登 純一、太田 裕之、大寺 洋、堺 一男、村上 博成、青木 亮三

: 日本物理学会第47回年会 (於慶応義塾大学日吉校舎)、1992 March 27-30,
29p-ZC-12

"酸化物超伝導における長距離近接効果現象 (I)"

"Long Range Proximity Phenomena in Oxide Superconductors"

国際学会発表

1) 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?"

2) 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"

3) Hiroyuki OTA, Kazuo SAKAI, Ryozo AOKI, Norito IKEMIYA and Shigeta HARA
13th International Vacuum Congress, 9th International Conference on
Solid Surfaces, Yokohama, Japan, Sept. 25-29, 1995:SS-WeP-11

"Superstructure Observation on MgO(100) Surface"

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) 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-TFP-42

"Comparison between Bi-superconductor Thin Films Fabricated by the
Co-sputtering and Layer-by-Layer Ion Beam Sputtering Method"

6) 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-superconducting
Thin Film Using Ion Beam Sputtering Method"

7) 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"

8) Hiroyuki OTA, Shinji MIGITA, Hiroshi OTERA, Jun-ichi ITO, Kazuo SAKAI
and Ryozo AOKI
5th International Symposium on Superconductivity, Kobe, Japan, Nov.
16-19, 1992:TFP-13

"Epitaxial Growth of BSCCO Type Structure in Atomic Layer by Layer
Deposition by Ion Beam Sputtering"

