

Title	レーザーMBE法を用いた酸化物超伝導体の原子層制御
Author(s)	松本, 卓也; 川合, 知二; 河合, 七雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1991, 75, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4645
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

レーザーMBE法を用いた酸化物超伝導体の原子層制御

産業科学研究所 松本 卓也・川合 知二・河合 七雄 (吹田 3552)

1. 酸化物高温超伝導体の構造的特徴

酸化物超伝導体は複雑な構造と組成を持つものが多い。例えば 80K 超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ は 5 元素を含み、図 1 (a) に示したように、 Bi_2O_2 層とペロブスカイトの半分である SrCuO_3 と Ca 層が規則的に積み重なってできている。この結晶構造とくに原子層を強調すれば、 $(\text{BiO})_2 / \text{SrO} / \text{CuO}_2 / \text{Ca} / \text{CuO}_2 / \text{SrO}$ の各原子層が順次規則的に積み重なったものとも表現でき、一見複雑そうに見えるこの物質は、実は縦方向 (c 軸方向) に元素が規則的に積み重なったものであるといえる。(図 1 (b)) これは他の高温超伝導物質についても全く同様である。 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では Y 層と $\text{BaO} / \text{CuO} / \text{BaO}$ 層が CuO_2 層と組み合わさっており、 La_2CuO_4 では La_2O_2 層と CuO_2 層が交互に積み重なっている。これらの銅を含む超伝導体では、 CuO_2 平面が超伝導発現の基本構造であり、これを挟む上下層との電荷バランスによりキャリアが導入される。またこれらの層に含まれるイオンの大きさにより CuO_2 結合距離や CuO_2 面間距離が変化する。従って、原子層または適当なユニット層を順次積み上げながら層状 (Layer-by-layer) 成長させて行けば、 CuO_2 平面の構造要因やキャリア濃度が直接制御できるので、超伝導発現機構を解明する上で有力な手段となる。またこのような方法はバルクでは得られない新しい超伝導物質を合成する手段ともなろう。

このような構造的特徴を持つ高温超伝導体を実際に原子層または適当なユニット層単位で Layer-by-layer に構築していくために、酸化雰囲気中で、いくつもの元素を順次よく積み上げていく技術を必

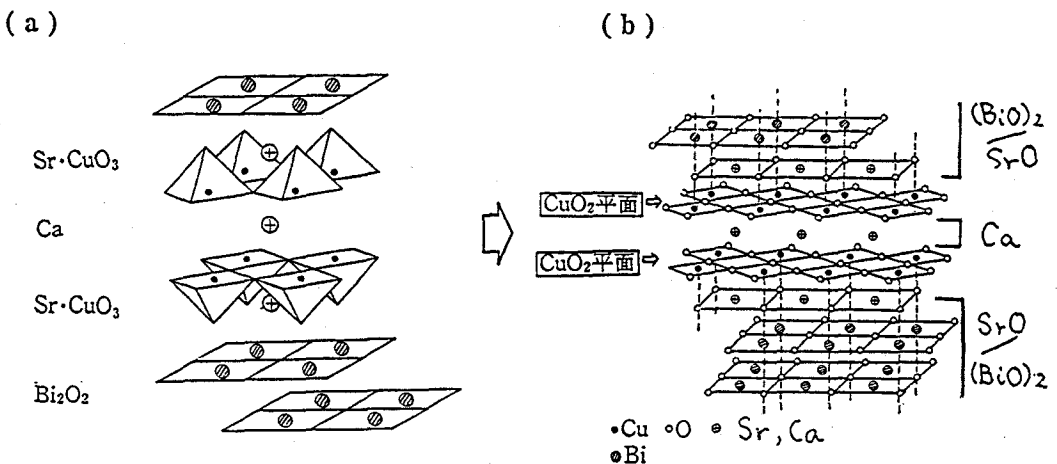


図 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ を例とした高温超伝導物質の結晶構造の表現
(a)結晶化学的表現 (b)原子層の積み重ねて表した表現

要とする。レーザーMBE法*はこのような要請を満たした有力な薄膜結晶成長法である。つぎに実験技術について説明し、最近の研究例を紹介する。

2. 実験装置

図2はコンピューター制御レーザーMBE装置のブロック図である。この方法では、超高真空チャンパー中においていくつかの固体ターゲットにパルスレーザー光を当てアブレーション（表面層の爆発的な剥離、分解）を起こさせる。放出された原子、イオンは対向する位置に置いた基板上に堆積し結晶が成長する。いくつかに分けたターゲットを順次アブレーションし、望む層が堆積する毎に次々に切り換える。図1の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ の例では、Bi, Sr, Ca, Cuの4つの金属ターゲットを酸化雰囲気中アブレーションし逐次供給する場合もあるし、図1(a)のような構造に従ってBiO, SrCuO, CaCuOなどの

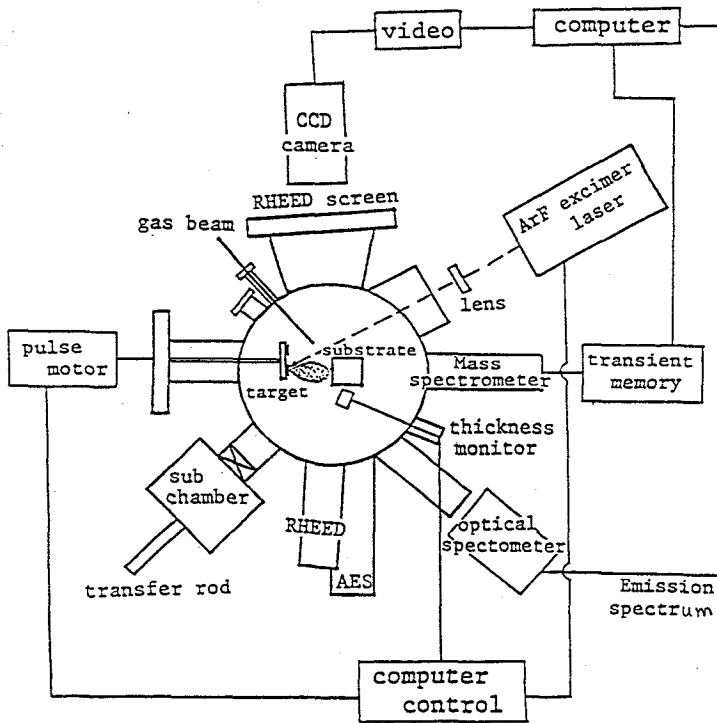


図2 レーザーMBEの装置。エキシマレーザーがターゲットに照射されアブレーションで放出された原子・イオンにより基板上で結晶が成長する。

*レーザーMBE (Laser Molecular Beam Epitaxy)の呼び名は(HgCd)Te系の多層膜をレーザー蒸発法で作る手法としてJ. T. Cheungによって1987年に使われ (J. Vac. Sci. Technol. B5, (1987)705)、その後MBE条件下におけるレーザーアブレーション法として酸化物膜形成などにも用いられるようになった。

サブユニットに分けて積み上げても良い。¹⁾ 酸化材として NO_2 や O_3 を 10^{-1} から 10^{-5} torr 導入する。生成原子・イオンの種類やその運動エネルギーは時間分解質量分析法により、また励起状態は発光分光法により測定する。結晶成長中は、反射高速電子線回折(RHEED)のその場観察による表面構造の同定、オージェ電子分光法による表面組成の観察を行う。良質の酸化物薄膜を作るには、十分清浄な成長環境、成長中の組成・構造の同定など“十分規定された結晶成長”が必要である。レーザー周波数変化、膜厚制御、ターゲットの切り換えなどは膜厚計や RHEED の信号変化と同期させ、コンピュータで制御する。

レーザー-MBE法の特徴は、固体ターゲットにレーザー光を照射するだけで金属、非金属、半導体、絶縁体をとわず、様々な元素の原子・イオンビームを発生でき、しかも成長に適した酸化ガス雰囲気下で結晶気下で結晶成長できることである。また、アブレーションによって適度な過剰エネルギーを持った粒子が発生するので、結晶成長が促進される。特に、複数のターゲットを瞬時に切り替えていけるため、超伝導物質に限らず、多元系の層状薄膜結晶や超格子構造を作るのに適した方法である。²⁾

3. 原子層制御による超伝導体作成

a) 超伝導体格子

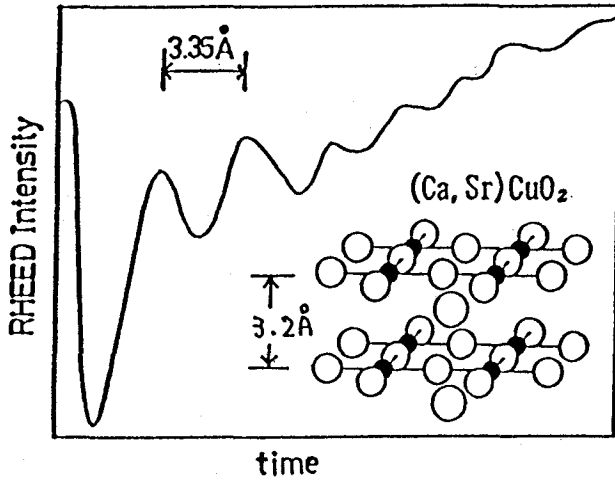
結晶成長の単位として最も理解し易いのは電荷中性、結合軌道、配位数などの条件を満たした結晶化学的な1ユニットセル単位(またはその半分)のレイヤー成長である。³⁾ $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ または $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ をその組成で基板上に供給することにより、ユニットセル単位の層状成長が起こるから、これらを順次積み上げると異なった超伝導ユニットの組み合わせの超格子を作製することができる。 Bi 系どうしの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (半導体)/ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (超伝導)の組み合わせや $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_8$ の Ca サイトの周期的な Y 濃度変調、⁴⁾ 及び $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (超伝導)/ $\text{Pr}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (半導体)⁵⁾ などが報告されており、これらでは格子歪の無いホモエピタキシーに近い条件で超格子ができ、超伝導層と半導体層の積層から高温超伝導の2次元性についての情報が得られる。この様な実験により、厚い Bi_2O_2 層をもつ Bi-Sr-Ca-Cu-O 系では非常に2次元性が強く、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系ではやや3次元性が増して行くことが判ってきた。

格子定数の少し異なる物質どうしの組み合わせを選べば歪超格子が形成される。 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ ($a = 3.78 \text{ \AA}$)/ Sm_2CuO_4 ($a = 3.91 \text{ \AA}$)の組合せや $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($a = 3.88 \text{ \AA}$)/ $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ ($a = 3.94 \text{ \AA}$)では、超伝導層である $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ や $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の ab 面が引き延ばされ、歪の度合に応じて T_c が下降することが判った。^{6,7)}

b) サブユニットセルと原子層単位の層状成長による新物質合成

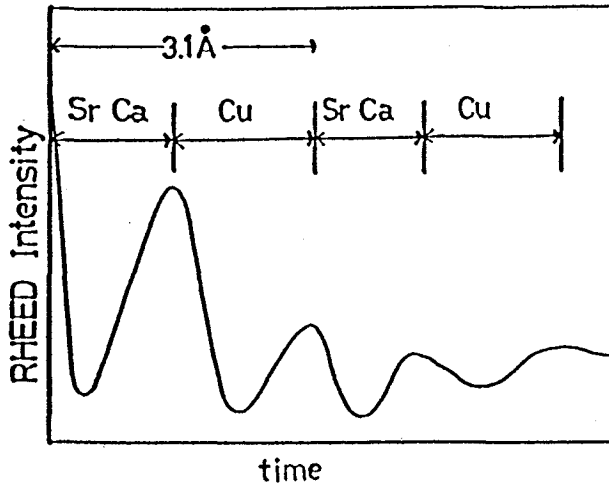
では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ の様に長い c 軸長の結晶構造を分割し、より小さい単位の層状成長を行わせる事は可能だろうか? Bi 系最小ユニットの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 層をまん中で半分分割し、そこに適当な数の CaCuO_2 層を差し込むことにより様々な枚数の CuO_2 平面を持った $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1 \sim \infty$) ができるのでこの2つの過程を分けてみる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 層は前述のように層状成長するので、この考えに基づいて実際に構造を構築するには CaCuO_2 層の成長が鍵となる。 Sr を少し置換した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ 単一ターゲットのアブレーションにより $\text{SrTiO}_3(100)$ 単結晶表面に $\text{Ca}(\text{Sr})$ と Cu を同時供給すると、層状の $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ 薄膜が成長する。このとき RHEED パターン強度の振動(図3(a))が観測され、

(a)



(a) Ca(Sr)とCuをNO₂(1×10⁻⁵torr)中同時に供給した場合(Ca,Sr)CuO₂ユニットの成長単位でRHEED強度が振動する。

(b)



(b) Ca(Sr)原子層とCuO₂層を交互に積み重ねながら成長させると2周期で(Ca,Sr)CuO₂ユニットができる。

図3 (Ca,Sr)CuO₂層をSrTiO₃(100)面上に成長させたときのRHEED強度の変化

振動1周期が(Ca,Sr)CuO₂の1ユニットに対応することが膜厚測定から解った。すなわち、CuO₂平面1枚を含む(Ca,Sr)CuO₂1ユニットが成長単位であり、これはまた、Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+14}系の成長単位を(Ca,Sr)CuO₂とBi₂Sr₂CuO₆のサブユニットに分けられることを示している。RHEED強度振動でその層数を数えることができるので、適当な層数成長ごとにSrO/(BiO)₂/SrOを挟んでいけばビスマス系超伝導体のCuO₂面数をコントロールすることが容易に出来る。このようにして、n=1~5までの物質群が作られてきたが、最近(Ca,Sr)CuO₂を正確に積み上げることによりn=6,7,8という非常に

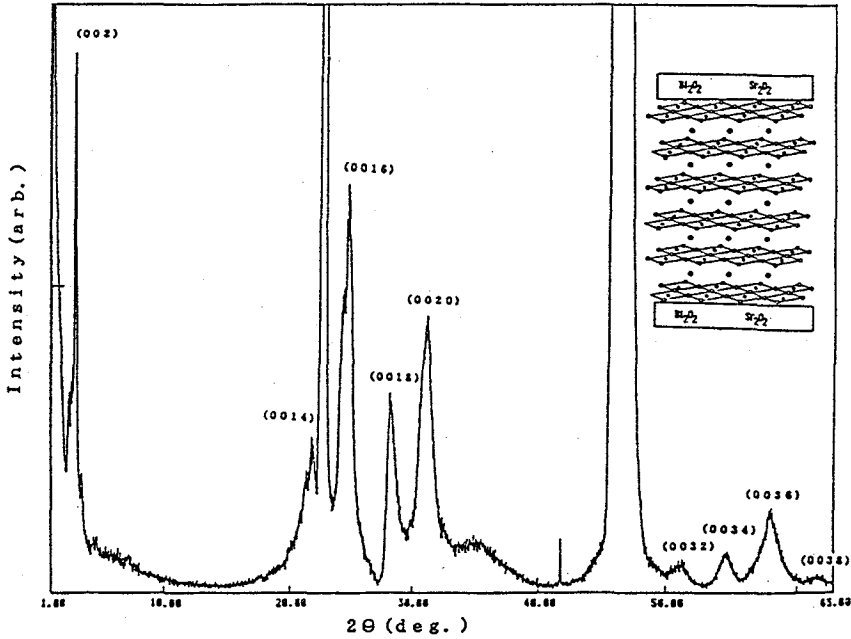


図4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ で表される $n = 6$ 層物質のX線回折パターン

大きな c 軸長を持つ新しい物質まで出来るようになってきた。⁸⁾ 図4には $n = 6$ の物質の例を示す。この様に基本構造のひとつである CuO_2 層数を人為的にコントロールできることがサブユニットセル成長法の特徴である。

それでは、原子層単位でレイヤー成長させ、構造を構築することは可能であろうか？ 図3(b)は $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ 層の成長に際して、気相 NO_2 存在下、 $\text{Ca}(\text{Sr})$ 原子層と CuO_2 原子層を交互にレイヤー成長させたときの RHEED パターン強度振動を示している。この様な交互供給の場合、異なった成長面での電子線の反射率の違いに起因する強度変化のみが見られることが多いが、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ 系の場合には興味あることに $\text{Ca}(\text{Sr})$ と Cu の供給それぞれに対応して1周期の振動が見られる。これを膜厚と対応させると $\text{Ca}(\text{Sr})$ 層と CuO_2 層の2周期で $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ の c 軸長 3.2\AA とほぼ対応する厚さとなり、結局、ユニット単位の成長とは異なり原子層 ($\text{Ca}(\text{Sr})$ 層と CuO_2 層) 毎の積み上げで $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ 結晶成長が可能になったことを表している。これらの金属氧化物におけるユニットセル、サブユニットセル、原子層単位のレイヤー成長においては、基板表面と成長結晶との格子定数の整合と、成長中の電荷バランスが重要である。

以上、ここで紹介したレーザー-MBE法は新物質の構造形成という面からは、①人工的な積層周期を持った物質の合成に、②大きな CuO_2 面数を持つ多層構造の構築に、③サイト選択的な元素置換による CuO_2 平面構造の制御に威力を発揮するのであろうし、また超伝導発現機構の観点からは、④次元性、⑤歪効果、⑥有効キャリア濃度さらには⑦近接効果などについても興味ある情報を提供しつづけて行くであろう。

参考文献

- 1) M. Kanai, T. Kawai, S. Kawai and H. Tabata : Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1802, 57 (1990) 198.
- 2) 河合知二、河合七雄 : セラミックス 25 (1990) 954.
- 3) T. Matsumoto, T. Kawai, K. Kawai, S. Shigaki, and T. Kawate : Appl. Phys. Lett., in press.
- 4) M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai : Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 198.
- 5) J. M. Triscone, O. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza and A. D. Kent : Phys. Rev Lett. 64 (1990) 804.
- 6) H. Tabata, T. Kawai and S. Kawai : Appl. Phys. Lett., in press (1990).
- 7) A. Gupta, R. Gross, E. Olsson, A. Segmuller, G. Koren and C. C. Tsuei : Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 3191.
- 8) T. Kawai, Y. Egami, H. Tabata and S. Kawai : Nature in Press.