OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	金属系および酸化物系超伝導薄膜の作製と新機能デバイスへの応用に関する研究
Author(s)	斗内, 政吉
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/705
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

金属系および酸化物系超伝導薄膜の作製と新機能デバイスへの応用に関する研究

斗内 政吉

昭和６３年２月

大阪大学大学院基礎工学研究科

金属系および酸化物系超伝導薄膜の作製と新機能デバイスへの応用に関する研究

斗内 政吉

昭和６３年２月

大阪大学大学院基礎工学研究科

内容梗概

本論文は，著者が大阪大学大学院基礎工学研究科在学中に行った，超伝導薄膜の作製とその機能デバイスへの応用に関する研究をまとめたものである．全体は，本文５章，謝辞および付録から構成されている．以下に各章の内容の概略を示す．

第１章　序論

本章では，超伝導機能素子，特に３端子デバイスの開発研究の現状と将来展望について述べる．次にその中でもっとも重要である超伝導薄膜作製技術の問題点を指摘し，本研究の意義を明らかにする．

第２章　超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ

本章では，ＧａＡｓ／Ｎｂ（或はＮｂＮ）／ＩｎＳｂ構造を有する新しい超伝導ベースホットエレクトロントランジスタが，優れた高周波特性を示し，また良好な電流輸送効率を有することが期待されることを理論的に明らかにする．次に上記の構造で超伝導ベースホットエレクトロントランジスタを試作し，その基礎特性について述べる．更に，理想的トランジスタ実現に際しての問題点を明らかにするために，超伝導ベース中でのホットエレクトロンの平均自由行程を求めている．この結果より，超伝導体と半導体の理想的接合の形成，即ち半導体基板上での超伝導薄膜のエピタキシャル成長技術の確立が高性能デバイス実現に不可欠であるを示している．また本デバイスの性能面及び実用面から超伝導ベース材料として，超伝導転移温度のより高いものの導入が望ましいことを指摘している．

第３章　金属系超伝導薄膜

本章では，Ｎｂおよびその化合物（ＮｂＮ，NbC_xN_{1-x}）の薄膜作製について述べる．インタラプト電子ビーム蒸着法と室温における基板表面の水素プラズマクリーニングを導入することにより，ＩｎＳｂ，ＧａＡｓ等比較的融点の低い

半導体基板上においてＮｂのエピタキシャル成長が可能であることを明らかにする．次に（Ａｒ，N_2）混合ガスを用いた反応性スパッタ法で，エピタキシャル配向ＮｂＮ薄膜の成長が，超薄膜のＭｇＯバッファー層を導入することにより半導体基板上で可能となることを示す．また（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いた反応性スパッタ法によりNbC_xN_{1-x}薄膜の作製が可能であることを明らかにする．

第４章　酸化物系高温超伝薄膜

本章では，まず薄膜作製に先立ちセラミックス材料を用いて酸化物高温超伝導体の超伝導特性，酸素欠損の評価，結晶構造等の種々特性を明らかにする．次に酸化物高温超伝導薄膜のスパッタ成膜について述べる．まず第一に，室温における成膜の後，高温でのアニール処理より化合物を結晶化し，良好な超伝導特性を得る方法を示す．次に，ＳｒＴｉO_3（１１０）基板面上における酸化物高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長法について明らかにする．更に，りん酸及びＦｅｌｉｏｘ－１１５溶液を用いた酸化物高温超伝導体のパターニング技術を示し，このプロセスを用いた粒界ジョセフソン接合の形成方法について述べる．ここで作製された粒界ジョセフソン接合が窒素温度以上で動作可能であることを明らかにしている．また最後に，種々プロセスに伴う薄膜表面の結合状態の変化をＥＳＣＡを用いて分析している．

第５章　結論

本章では，本研究を通して得られた成果を総括し，本論文の結論とする．

目次

第１章　緒論 ---------- 1

§１．１　超伝導機能素子の開発の現状と将来展望 ---------- 1

§１．２　超伝導薄膜作製技術における問題点 ---------- 3

§１．３　本論文の構成 ---------- 5

参考文献 ---------- 6

第２章　超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ ---------- 8

§２．１　緒言 ---------- 8

§２．２　超伝導ベースホットエレクトロン
トランジスタの理論的考察 ---------- 9

２．２．１　まえがき ---------- 9

２．２．２　動作原理 ---------- 9

２．２．３　高周波特性 ---------- 9

２．２．４　ホットエレクトロン輸送特性 ---------- １６

２．２．５　デバイス化への検討 ---------- ３１

２．２．６　まとめ ---------- ３４

§２．３　超伝導ベースホットエレクトロン
トランジスタの試作 --------- ３５

２．３．１　まえがき ---------- ３５

２．３．２　Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの作製 ---------- ３５

２．３．３　試作素子の基本特性 ---------- ４２

２．３．４　まとめ ---------- ４５

§２．４　Ｎｂ超伝導ベース中における
ホットエレクトロンの平均自由行程 ------- ４６

２．４．１　まえがき ---------- ４６

２．４．２　平均自由行程の測定方法 ---------- ４６

２．４．３　測定結果及び検討 ---------- ４８

２．４．４　まとめ ---------- ５４
§２．５　結言 ---------- ５４
参考文献 ---------- ５５

第３章　金属系超伝導薄膜 ---------- ５６
§３．１　緒言 ---------- ５６
§３．２　化合物半導体基板上における
Ｎｂ薄膜のエピタキシャル成長 ---------- ５７
３．２．１　まえがき ---------- ５７
３．２．２　格子整合条件 ---------- ５７
３．２．３　薄膜成長方法 ---------- ５９
３．２．４　Ｎｂ薄膜のエピタキシャル配向 ---------- ６１
３．２．５　エピタキシャルＮｂのＲＨＥＥＤ観察 ---------- ６８
３．２．６　基板表面の水素プラズマクリーニングと
そのエピタキシャル成長への影響 -- ７２
３．２．７　まとめ ---------- ７５
§３．３　超薄膜ＭｇＯ層をバファー層とした半導体
基板上のエピタキシャル配向ＮｂＮ薄膜の成長 -- ７５
３．３．１　まえがき ---------- ７５
３．３．２　格子整合条件 ---------- ７６
３．３．３　実験方法 ---------- ７８
３．３．４　半導体基板上のＭｇＯ薄膜の成長 ---------- ７９
３．３．５　エピタキシャル配向ＮｂＮの作製 ---------- ８１
３．３．６　ＮｂＮ／ＭｇＯ／半導体構造の応用 ---------- ８７
３．３．７　まとめ ---------- ８９
§３．４　（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いた
NbC_xN_{1-x}薄膜の反応性スパッタ成膜 -- ８９
３．４．１　まえがき ---------- ８９
３．４．２　薄膜作製方法および評価方法 ---------- ９０
３．４．３　ＥＳＣＡによる評価 ---------- ９１

３．４．４　電気的特性 ---------- ９６
３．４．５　まとめ ---------- １０１
§３．５　結言 ---------- １０１
参考文献 ---------- １０２

第４章　酸化物系超伝導薄膜 ---------- １０３
§４．１　緒言 ---------- １０３
§４．２　酸化物高温超伝導セラミックスの作製 ---------- １０４
４．２．１　まえがき ---------- １０４
４．２．２　（$La_{2-x}Sr_x$）CuO_4超伝導体の作製 -- １０５
４．２．３　$Y_{1-x}Ba_xCuO_y$超伝導体の作製 --------- １０８
４．２．４　$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導体に
おける酸素欠損の評価 ----- １１２
４．２．５　酸化物高温超伝導体のジョセフソン効果 ----- １２１
４．２．６　まとめ ---------- １２４
§４．３　酸化物高温超伝導薄膜の作製 ---------- １２４
４．３．１　まえがき ---------- １２４
４．３．２　薄膜作製方法 ---------- １２５
４．３．３　酸化物高温超伝導薄膜の超伝導特性 --------- １２７
４．３．４　酸化物高温超伝導体のエピタキシャル成長 -- １３５
４．３．５　まとめ ---------- １３９
§４．４　酸化物高温超伝導薄膜用いた
粒界ジョセフソン接合の作製 ------- １４０
４．４．１　まえがき ---------- １４０
４．４．２　酸化物高温超伝導薄膜の
エッチングプロセス --------- １４０
４．４．３　粒界ジョセフソン接合の作製と基本特性 ----- １４８
４．４．４　まとめ ---------- １５２
§４．５　酸化物高温超伝導薄膜表面のＥＳＣＡ分析 --------- １５３
４．５．１　まえがき ---------- １５３

４．５．２　Ａｒビームスパッタに伴う
表面結合状態の変化 ---------- １５３
４．５．３　湿式エッチングに伴う表面状態の変化 ------- １５７
４．５．４　まとめ ---------- １６０
§４．６　結言 ---------- １６１
参考文献 ---------- １６２

第５章　結論 ---------- １６５

謝辞 ---------- １６８

付録　超伝導体の非平衡状態 ---------- １６９

研究業績目録 ---------- １７９

第1章 緒論

§１．１　超伝導機能素子開発の現状と将来展望

１９６２年ジョセフソン効果が発見されて以来，[1]超伝導素子開発の中心は超伝導体－絶縁体－超伝導体構造より成るジョセフソン接合を用いたものであった．[2,3]その特徴は，高速応答であり，かつ低消費電力にあったが，構造が２端子構造故にその応用範囲は極めて制限されたものとなっている．その様な状況において，機能性超伝導デバイスの３端子構造化の研究は，ごく自然に求められてきた．かつて，電子管，半導体の研究がダイオードからコントロール電極の導入による３端子化において著しく発展を遂げたと同様な成果が期待されるからである．しかし，対象となる材料には半導体とは本質的に異なり，10^{21-23}／cm^3の多量の電子が存在する．その電子を制御し，デバイスの機能性を引き出すには，新しい基盤原理の導入が不可欠である．現在までに，超伝導体の特徴を生かした３端子デバイスの提案及び実験的研究が徐々に進められており，ここではいくつかの例をあげて，超伝導３端子素子の開発現状を示す．

表１－１にいくつかの３端子デバイスの例とその基本動作原理をまとめている．それらの原理は大別して

（ｉ）　ジョセフソン効果の電子変調
（ｉｉ）　非平衡によるエネルギーギャップ変調
（ｉｉｉ）　ゼロ抵抗ベーストランジスタ

である．いずれの原理も超伝導材料固有の特性を利用するものであり，物理的にも非常に興味深い．ＪＯＦＥＴは１９８０年Ｃｌａｒｋ等により提案された半導体チャネル内での近接効果を利用する３端子ジョセフソン素子である．[4]完全プレーナ化ができるため作製面からは有利であるが，一方では近接効果が非常に短距離内に限られるので高度な微細加工技術を要することになる．微細加工技術の進展にともない１９８５年頃からＮｂ系超伝導薄膜を用いた素子の作製が急速に

表１．１　超伝導３端子素子

素子	基本動作原理	特記事項
ＪＯＦＥＴ	近接効果の電界変調	集積化可能 超微細加工技術が必要
ＱＵＩＴＲＯＮ	非平衡状態による 超伝導ギャップの変調	ＳＩＳプロセス使用可能 パワーゲインが得られる 動作速度が遅い
ＳＵＢＳＩＴ	ゼロベース抵抗 電流輸送型	高速動作可能 漏れ電流が大きくゲイン が得られない
Ｓｕｐｅｒ－ ＨＥＴ	同上	超高速動作可能 電流ゲインが得られる エピタキシャル成長技術 の開発が必要

進展されつつある．[5,6]ＱＵＩＴＲＯＮは超伝導体の非平衡状態を利用するもので，１９７８年Ｇｒａｙ等により提案され，[7]１９８３年にはＦａｒｉｓ等がデバイス化に成功している．[8]これは準粒子を少数キャリヤ，対粒子を多数キャリヤとして取り扱える点で極めて半導体デバイス的である．しかし超伝導エネルギーギャップの生成が電子系のみでできていることを利用して，エネルギーギャップを直接変調する点で半導体デバイスとは本質的に異なっている点に注目すべきである．少数キャリヤを注入することによりその蓄積と多数キャリヤの数の変調により超伝導エネルギーギャップの変調および電気的特性の変化が得られる．この基本原理は物理的に極めて興味深いが，金属系超伝導を用いた場合ではその応

答速度が遅くまた熱的に問題があることが指摘されている．[9]このデバイスの今後の研究課題はキャリヤ密度の小さい材料である酸化物高温超伝導体の導入にあるといえる．１９８３年にはＦｒａｎｋ等により３端子デバイス開発に一つのブレイクスルーを与える研究が成された．それは超伝導体のゼロ抵抗を利用したトランジスタＳＵＢＳＩＴの提案である．[10,11]これは超伝導２端子素子開発の延長上に位置する上記２種類のデバイスの提案とは異なり，新しい発想を持った電流輸送型デバイスである．残念ながら提案されたデバイス構造は漏れ電流が大きいなど実用的なものではなかった．著者らはホットエレクトロントランジスタに超伝導ベースを導入することによりＳＵＢＳＩＴにおける問題ならびにホットエレクトロントランジスタにおける問題点を一挙に解決することを見いだし，超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ（Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴ）の研究を行ってきた．[12-17]これは超薄膜超伝導ベース中のホットエレクトロン輸送を利用したもので，応答速度の面では究極デバイスの一つであるといえる．本デバイスの動作原理並びに試作実験については本論文第２章で詳しく記述されている．

以上，超伝導３端子素子の開発現状について述べてきたが，いずれのデバイスも可能性のチェックは終っているものの，完成するに至っていない．この最も大きな原因は超伝導薄膜形成技術の不備にある．即ち，超伝導３端子デバイスの実現には良質の超伝導体／半導体接合の形成技術の確立が不可欠である．[12,16]以下，超伝導薄膜形成技術の開発現状と問題点について触れることにする．

§１．２　超伝導薄膜作製技術における問題点

近年の金属系超伝導材料の開発の中心は高融点金属であり比較的超伝導転移温度の高いＮｂ或はＮｂＮ薄膜の作製にある．その形成方法は比較的容易であり，真空蒸着法やスパッタリング法によるものである．この容易さがかえって超伝導エレクトロニクスの進展を妨げてきたことは惜しまれるべき結果である．即ち，良好な超伝導特性は容易に得られるものの，材料の結晶性は極めて悪く，電子輸送特性を議論するには程遠いものであるからである．通常の薄膜作製では，基板近傍における成長初期段階において微結晶が形成され，続いて自然配向を有する柱状グレインが成長する．この様な材料中において電子の輸送特性は結晶粒界に支配される．そこで超伝導３端子素子への展開においては，超伝導材料の結晶性

の改善，即ち，単結晶化或はエピタキシャル成長技術の確立，特に半導体基板上におけるそれが不可欠である．

１９８５年，Ｏｙａらは，ＭｇＯ基板上においてＮｂ薄膜の単結晶成長に成功し，[18]Ｙａｍａｓｈｉｔａらは同一基板上においてＮｂＮ薄膜のエピタキシャル成長に成功している．[19]半導体基板上としてはＥｉｚｅｎｂｅｒｇらが１９８６年ＧａＡｓ基板上でＮｂのエピタキシャル成長の報告が成され，[20]半導体／超伝導体接合の研究がようやく本格的に開始された．著者らは１９８６年以後種々の半導体基板上におけるＮｂおよびＮｂＮ薄膜のエピタキシャル成長に成功しており，[21-24]この結果は本論文第３章で詳しく記述されている．

１９８７年に入り，超伝導材料開発に一つの革命が生じた．それは，酸化物高温超伝導体の発見[25]でありまたその急速な進展である．転移温度９０Ｋを越える$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$の発見により，[26]超伝導材料の一つの重大な欠点とされていた液体ヘリウム温度での動作の必要性の問題が解決されることになる．半導体デバイスが高速化を目的とし低温での動作を求めていることから超伝導体／半導体接合を用いたデバイスの開発は半導体デバイスの開発と共通の土台の上に立つものとなった．この高温超伝導材料は，酸素欠損型３層ペロブスカイト構造を有し，[27]超伝導性はその結晶性に大きく依存する．もはや結晶性を無視した超伝導薄膜の議論はできなくなった．材料が発見されてまだ日が浅くその薄膜化には多くの問題が残っている．それは４元系化合物であるため組成の調整が困難であること，結晶化には高い温度が要求されることなどである．それでも，薄膜化の研究は急速に展開し，臨界電流密度の点ではセラミック材料のそれよりもはるかに大きい値を示している．[28]また基板を選ぶことによりこの材料のエピタキシャル成長が可能であることも明らかにされている．[28]著者らはその中で発光元素でありかつ磁性元素であるＥｒ含んだ材料のスパッタ成膜に成功し，またインタラプトスパッタ法によりエピタキシャル薄膜の結晶性が著しく改善されることなどを見いだしている．[29,30,]本論文では第４章において，まずセラミックス材料を用いてその超伝導特性，特に酸素欠損との関係を詳しく調べ，ついで酸化物高温超伝導材料の薄膜化及びデバイス化について記述している．

§１．３　本論文の構成

本論文は，超伝導３端子素子の実現を目指し，著者が行ってきた超伝導薄膜の形成とその応用に関する研究をまとめたものである．

第２章では，超伝導ベースホットエレクトロントランジスタについて述べる．まずこのデバイスの性能を理論的に解析し，選択されるべき材料の組合せを指摘している．ついで，そのデバイスを試作しトランジスタとしての基本動作を確認している．更に，高性能デバイス実現に関する問題点を抽出するため超伝導ベース中におけるホットエレクトロンの平均自由行程を求めた．その結果，超伝導薄膜の半導体基板上におけるエピタキシャル成長技術の開発およびその材料としてより転移温度の高いものの導入が不可欠なものであることを指摘している．

第３章では第２章で明らかにされた要請を受けて，半導体基板上の金属系超伝導材料のエピタキシャル成長を試みた結果について述べる．まず種々半導体基板上でＮｂのヘテロエピタキシャル成長が可能であることを示している．ついでＮｂＮのエピタキシャル成長を試み，超薄膜ＭｇＯ層をバッファー層として導入することにより，エピタキシャル配向を有する成長が可能であることについて述べる．更に，ＮｂＮより転移温度の高いＮｂＣＮの薄膜形成方法について述べる．

第４章では酸化物高温超伝導材料の薄膜化技術について述べる．酸化物超伝導材料の研究はまだ緒についたばかりであることから，まずセラミック材料を用いてその超伝導特性を調べた．次にその作製条件を生かし，酸化物高温超伝導材料のスパッタ成膜を試み，Ｔｃ＝８７Ｋを有する膜並びにエピタキシャル膜の作製方法について明らかにした．

第５章では，本研究で得られた結果を総括し，本論文の結論とする．

参考文献

1) B.J.Josephson: Phys.Rev.Lett.,1(1962)251.

2) J.H.Greiner,C.J.Kircher,S.P.Klepner,S.K.Lahiri,A.J.Warnecke,
S.Basavaiah,E.T.Yen,John.M.Baker,P.R.Brosious,H.C.W.Huang,
M.Murakami,and I.Ames: IBM J. RES. DEVELOP.,24(1980)195.

3) John.M.Baker,C.J.Kircher, and J.W.Matthews:
IBM J. RES. DEVELOP.,24(1980)223.

4) T.D.Clark,R.J.Prance, and A.D.C.Grassie: J.Appl.Phys.,51(1980)2736.

5) T.Kawakami and H.Takayanagi: Appl.Phys.Lett.,46(1985)92.

6) T.Nishino,E.Yamada, and U.Kawabe: Phys.Rev.,B33(1986)2042.

7) K.E.Gray: Appl.Phys.Lett.,32(1978)398.

8) S.M.Faris,S.I.Raider,W.J.Gallagher, and R.E.Drake:
IEEE Trans.Magn.MAG-19(1983)1293.

9) I.Iguchi: J.Appl.Phys.,59(1986)533.

10) D.J.Frank,M.J.Bradt, and A.Davidson:
IEEE Trans.Magn.,MAG-21(1985)721.

11) H.Tamura,N.Fujimaki, and S.Hasuo: J.Appl.Phys.,60(1986)711.

12) T.Kobayashi,H.Sakai,Y.Kurita,M.Tonouchi, and M.Okada:
Jpn.J.Appl.Phys.,25(1986)402.

13) M.Tonouchi,H.Sakai, and T.Kobayashi: Jpn.J.Appl.Phys.,25(1986)705.

14) H.Sakai,Y.Kurita,M.Tonouchi, and T.Kobayashi:
Jpn.J.Appl.Phys.,25(1986)835.

15) T.Kobayashi,H.Sakai, and M.Tonouchi: Electron.Lett.,22(1986)659.

16) T.Kobayashi: Ext.Abs.18th Int.Conf.Solid State Devices and Mateials,
Tokyo,(1986)439.

17) T.Tonouchi,H.Sakai,T.Kobayashi, and K.Fujisawa:
IEEE Trans.Magn.,MAG- 23(1987)1007.

18) G.Oya,M.Koishi, and Y.Sawada: J.Appl.Phys.,60(1986)1440.

19) T.Yamashita,K.Hamasaki,Y.Kodaira, and T.Komata:
IEEE Trans.Magn.,MAG-21(1985)932.

20) M.Eizenberg,D.A.Smith,M.Heiblum,and A.Segmuller:
Appl.Phys.Lett.,49(1986)422.

21) M.Tonouchi,Y.Sakaguchi, and T.Kobayashi: J.Appl.Phys.,62(1987)961.

22) M.Tonouchi,k.Hashimoto,Y.Sakaguchi,S.Kita,and T.Kobayashi:
Ext.Abs.19th Conf. Solid State Devices and Material,Tokyo,(1987)171.

23) M.Tonouchi,k.Hashimoto,Y.Sakaguchi,S.Kita,and T.Kobayashi: Ext.Abs.
1987 Int. Superconductivity Electronics Conference,Tokyo,(1987)229.

24) 斗内政吉，橋本浩一，小林猛：応用物理，５６（１９８７）１１５５.

25) T.G.Bedonorz and K.A.Muller: Z.Phys.,B64(1986)189.

26) C.W.Chu,P.H.Hor,R.L.Meng,L.Gao,Z.G.Huang, and Y.Q.Wang:
Phys.Rev.Lett.,58(1987)405.

27) F.Izumi,H.Asano,T.Ishigaki,E.T.Muromachi,Y.Uchida,N.Watanabe, and
T.Nishikawa: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L649.

28) Y.Enomoto,T.Murakami,M.Suzuki, and K.Moriwaki:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1248.

29) M.Tonouchi,Y.Yoshizako,T.Takahashi,Y.Sakaguchi,S.Kita,Y.Fujiwara,
and T.Kobayashi: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1642.

30) 吉迫裕司，斗内政吉，小林猛：信学技報記載予定（１９８８）２月.

第2章　超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ

§２．１　緒言

薄膜作製技術の著しい進展にともない，ホットエレクトロントランジスタが超高速・超高周波用デバイスの有力候補として精力的に研究されている．ホットエレクトロントランジスタ（ＨＥＴ）は，薄膜ベース層を高速電子が準バリスティックに走行するものであり，十分な高速性能が期待される．このことは１９６０年頃から注目されており，種々の形状でのＨＥＴが提案され，研究されてきた．[1,2]しかしながら当時のデバイス作製技術では良好な薄膜及びそれらの接合を作ることは困難であり，電流輸送効率も低いものに留まっていた．

近年，ＭＢＥ，ＣＶＤ等のプロセス技術が著しく進展し，ＨＥＴが再び注目されてきた．これまでに，Ｂｅｌｌ研究所，ＩＢＭ，そして国内各機関から様々なＨＥＴが提案され，試作実験にともなって電流輸送効率も増大しつつある．[3-8]それらは主に半導体ヘテロ接合で形成されたものである．一方，高速性の面からはベース層として，ホットエレクトロンのエネルギーが大幅に増大する金属層を用いたもの（ＭＢ－ＨＥＴ）の実現が望まれる．ＨｅｎｓｅｌらはＳｉ上のメタルシリサイドの研究をから，Ｓｉ－ＣｏＳｉ－Ｓｉヘテロ構造を実現しベース接地電流輸送効率０．６を実現した．[9]しかしＨＥＴにおいて大きな電流輸送効率を得るためにはベース層を極めて薄くする必要がある．超薄膜のベース層の導入は一方ではベース抵抗の増大につながる．この結果，デバイスの高周波特性も制限され，高性能デバイスが期待されなくなる．そこでベース層に超伝導体を導入すればこの問題は解決され，一つの究極デバイスが誕生する．

本章では，まずその究極デバイスである超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ（Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴ）の基礎特性を理論的に解析し，適した材料の選択を行う．続いて，その材料を用いてＳｕｐｅｒ－ＨＥＴを試作し基礎特性を求めている．更に，超伝導ベース中でのホットエレクトロンの輸送特性をその平均自由行程を求めることにより調べている．

§２．２　超伝導ベースホットエレクトロン
トランジスタの理論的考察

§２．２．１　まえがき

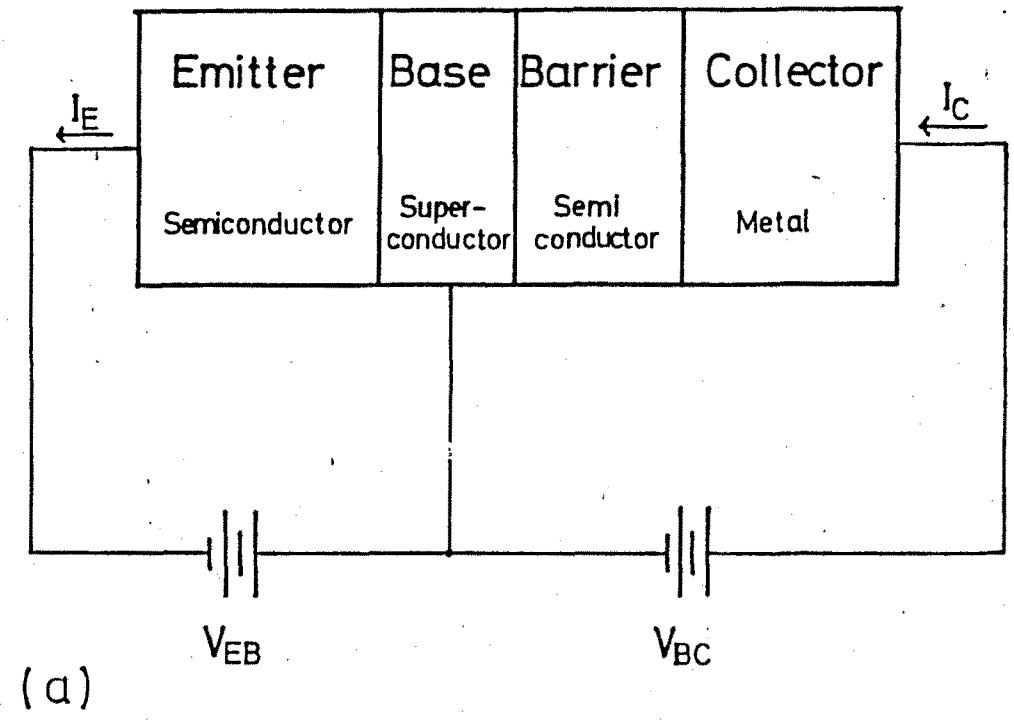
超伝導ベースホットエレクトロントランジスタでは優れた高周波特性が期待されることを指摘してきた．ここでは実際に高周波特性がどの程度期待されるかをユニラテラルパワーゲインの計算により評価した．ついでこのデバイスの特性を有効に引き出すための材料選択を理論的に検討した．更に，その構造を仮定したモンテカルロシュミレーションを行うことにより電流輸送効率を評価した．

§２．２．２　動作原理

Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの動作原理は従来のＭＢ－ＨＥＴと同様である．図２．１（ａ）および（ｂ）にその構造とエネルギーバンド図をそれぞれ示す．まずショットキ接合を介して，半導体エミッタから超伝導ベース中にホットエレクトロンが注入され，その一部はベース層で緩和するが，大部分は，ベースコレクタ界面に達する．その界面では電子の一部がベース中とコレクタ中のホットエレクトロンの走行速度の差に基づき量子力学的反射（ＱＭＲ）を受け，[10]ベース中へと戻っていく．ベース層に反射された電子はエミッタ界面で再び反射されコレクタ界面に向かう．この行程を電子のエネルギーがコレクタのショットキ障壁よりも低くなるまで幾度か繰り返し，コレクタ側へ進入した電子の数により全体の電流輸送効率が決まる．以下Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの高周波特性について論じ，次に電子輸送特性について詳しく検討してゆく．

§２．２．３　高周波特性

Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの高周波における簡単な等価回路を図２．２に示す．ベース部分を除けば通常のトランジスタの高周波等価回と同じである．Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴでは超伝導ベースを用いているため，ベース部分の等価回路は２流体モデルとなる．即ち，一つは準粒子によって生じるベース抵抗R_B，もう一つは超伝導対粒子によるカイネティックインダクタンスL_Kで，これらは並列である．R_B，L_Kはそれぞれ次式で与えられる．



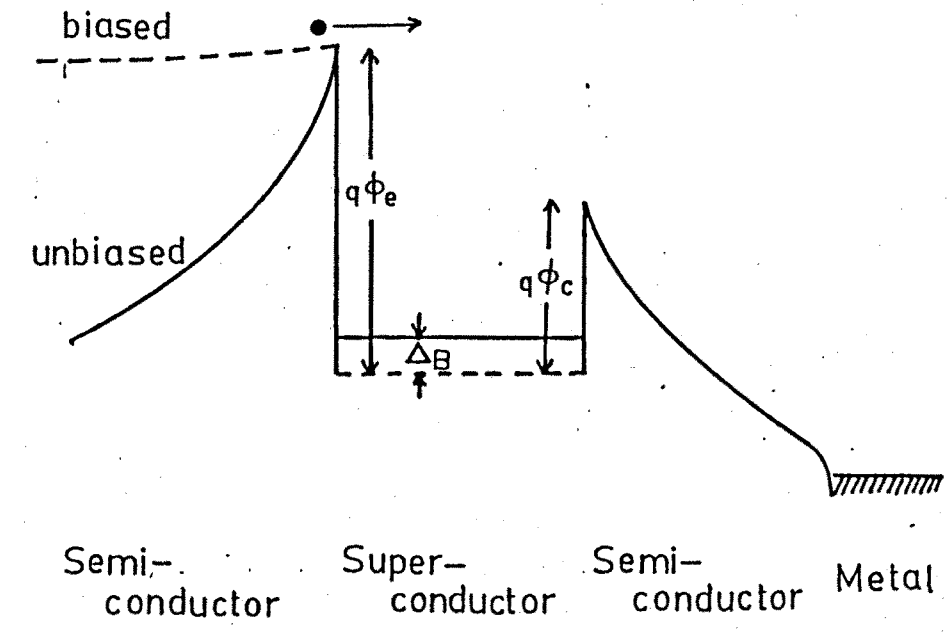


図２．１　超伝導ベースホットエレクトロントランジスタの構造（ａ）とエネルギーバンド図.

$$R_B = \rho \frac{N l_B}{N q t_B W_B} \qquad (2-1)$$

$$L_K = \frac{m l_B}{N q^2 t_B W_B} \qquad (2-2)$$

ここで，Nはベース超伝導体の電子密度，Nqは準粒子密度，ρは常伝導状態での抵抗率，qは電気素量，mは電子の有効質量，l_B，W_B，t_B はそれぞれベース層の長さ，幅，厚さである．（2－2）式からも判るように，L_Kは対粒子の慣性によるインダクタンスであるから非常に小さい．これに対してR_Bはかなり大きな値となる．なぜならばベース抵抗R_Bは準粒子に基づくものであり，極低温では電子のほとんどがボーズ凝縮しているため（2－1）式において$Nq << N$となるからである．　したがって，実際L_KはほとんどR_Bを短絡することになる．また，L_Sはベース回路の自己インダクタンスである．

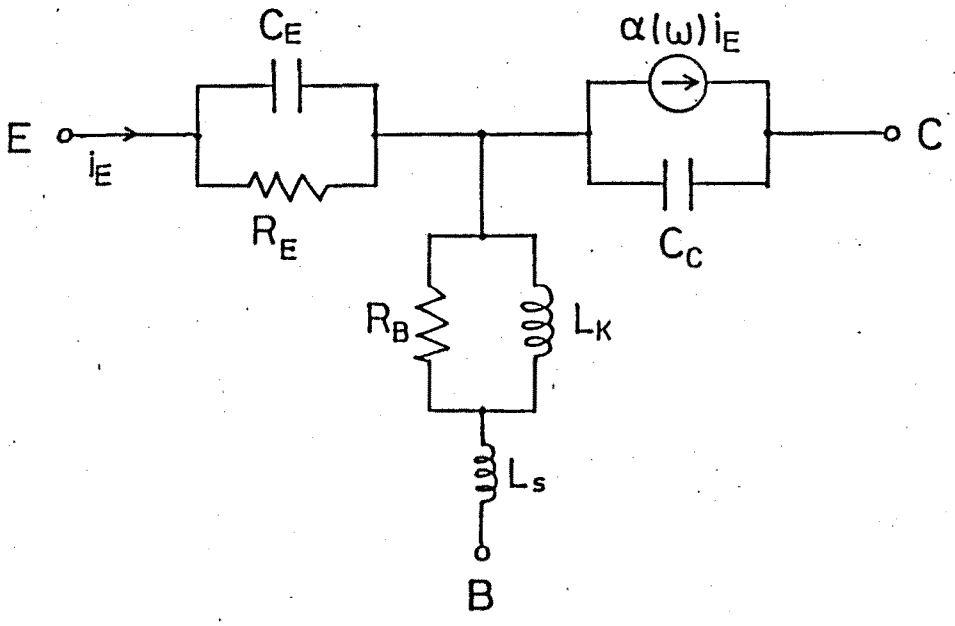


図２．２　Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの高周波等価回路．

エミッタ抵抗R_E，エミッタ容量C_Fはそれぞれショットキ接合の順方向抵抗，容量である．C_Eは順方向容量であるから通常の空乏層モデルは適用できず，多数キャリヤの空間分布を考慮したモデルによって計算されなければならない．その結果，C_E，L_Dは次式で与えられる．

$$C_E = \frac{\sqrt{2}\,\varepsilon_S S}{L_D} \qquad (2-3)$$

$$L_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon k_B T}{q^2 N_D}} \qquad (2-4)$$

ただし，ε_Sはエミッタ半導体の誘電率，Sは接合部面積，k_Bはボルツマン定数，Tは温度，N_Dはエミッタ半導体のドナ密度である．

コレクタ容量C_Cは半導体バリヤによる容量で，並行平板モデルを用いて計算できる．また，$\alpha(\omega)$はベース接地電流増幅率で，次式で与えられる．[11]

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{\exp(-j\omega\tau_C)\sin(\omega\tau_C)}{(1+j\omega\tau_E)\,\omega\tau_C} \qquad (2-5)$$

ここで ωは角周波数，α_0は直流に対するベース接地電流輸送効率$\tau_E = R_E C_E$，τ_C＝コレクタバリヤ中のキャリヤの走行時間である．

以上の等価回路を用いて高周波トランジスタの性能指数の一つであるユニラテラルパワーゲインを次に求める．Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴのユニラテラルパワーゲインは次式で与えられる．[11,12]

$$U = \frac{|\alpha(\omega)|^2\left(1+\dfrac{1}{\omega^2\tau_j{}^2}\right)}{4\tau_{BC}\omega\left[-\mathrm{Im}(\alpha(\omega)) + \dfrac{\omega R_E C_C}{1+\omega^2\tau_E{}^2}\right]} \qquad (2-6)$$

ただし，

$$\tau_j = \frac{\dfrac{L_K^2 / R_B}{1+\omega^2 (L_K/R_B)^2}}{L_S + \dfrac{L_K}{1+\omega^2 (L_K/R_B)^2}} \qquad (2-7)$$

$$\tau_{BC} = C_C \frac{\left\{ L_S + \dfrac{L_K}{1+\omega^2 (L_K/R_B)^2} \right\}^2}{\dfrac{L_K^2 / R_B}{1+\omega^2 (L_K/R_B)^2}} \times \left[1+\omega^2 \left\{ \frac{\dfrac{L_K^2 / R_B}{1+\omega^2 (L_K/R_B)^2}}{L_S + \dfrac{L_K}{1+\omega^2 (L_K/R_B)^2}} \right\}^2 \right] \qquad (2-8)$$

このユニラテラルパワーゲインが初めて１となる点がそのデバイスの最大発振周波数を与える．（２－６）式を用いて，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴのユニラテラルパワーゲインを計算した．選択材料については後で詳しく述べるが，ここではエミッタ半導体としてｎ－ＧａＡｓ（$N_D = 2\times10^{18}$ ／ｃｍ^3），ベース超伝導体にＮｂまたはＮｂＮ，コレクタバリヤ半導体にＩｎＳｂを仮定した．各種パラメータはエミッタ電流１ｍＡ付近で動作するとして決定した．α_Bを０．８とし，デバイスサイズは接合面積４μｍ^2，ベースの大きさ２μｍ×１０μｍ，ベース膜厚１０ｎｍ，コレクタ膜厚１００ｎｍとした．更に，コレクタバリヤ中でのホットエレクトロンは電子の飽和速度（２X１０^{7}ｃｍ／ｓ）で走行するとして，走行時間τ_Cを決定した．図２．３にR_Bをパタメータとした計算結果を示す．

６００ＧＨｚにわたって大きなゲインを示してのが判る．またＮｂよりもＮｂＮのほうがより大きなゲインを示している．これはＮｂＮのＴｃがＮｂに比べて高いためエネルギーギャップ△が大きいく，したがって準粒子抵抗R_Bが２６ＧΩ

とＮｂの２０ＭΩに比べてかなり大きくなっているためである．即ち，カイネティックインダクタンスL_Kの効果が顕著になったためである．約６００ＧＨｚの点でＵ＝１となり，この点がＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの最大発振周波数を与える．比較のためにベース材料をＡｕ，およびＧａＡｓを用いた場合の計算結果を曲線ｃ，ｄに示したが，Ｕ＝１となる点は前者で２００ＧＨｚ後者で１０ＧＨｚ付近となり，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴのカットオフ周波数よりかなり劣っていることが明かとなった．またＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの計算結果では６００ＧＨｚで一端ｌｏｇＵが負になるがそれ以後正負を繰り返している．この結果は，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴのカットオフ周波数は，もはや回路中の時定数により決定されるのではなく，電子の走行による位相のずれで決定されることを意味している．ベース中の電子の走行時間は数フェムト秒と極めて小さく，そのカットオフ周波数f_Tはコレクタバリヤ中での電子の走行時間τ_cに強く依存することが考えられる．そこでその走行時間に伴うカットオフ周波数の変化を求めた．この走行時間の変化は，コレクタ膜厚を変えることによって得られる．その結果を図２．４に示す．τ_c が減少するに従って，f_T が増大していることが判る．即ち，ベースコレクタ間でのトンネルによる漏れ電流が問題にならない限りベース層を薄くすればよいことになる．そこで得られるf_T は２ＴＨｚ以上にも達するものが得られる．

しかしながら以上の結果に対して本質的にカットオフ周波数を制限するその他の要素が存在する．それは周波数の増大にともない，フォトンエネルギーが超伝導エネルギーギャップを越えるものになり，対粒子を破壊し始める．そのためそれ以上の周波数では超伝導状態が維持できなくなり，即ち，その点がＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの最大発振周波数を与えるものとなる．この周波数は，Ｎｂでは７００ＧＨｚ程度でありＮｂＮでは１２００ＧＨｚ程度である．これは超伝導体の転移温度が高ければ高いほど大きくなることから，より転移温度の高い材料の導入が望ましいことを意味している．

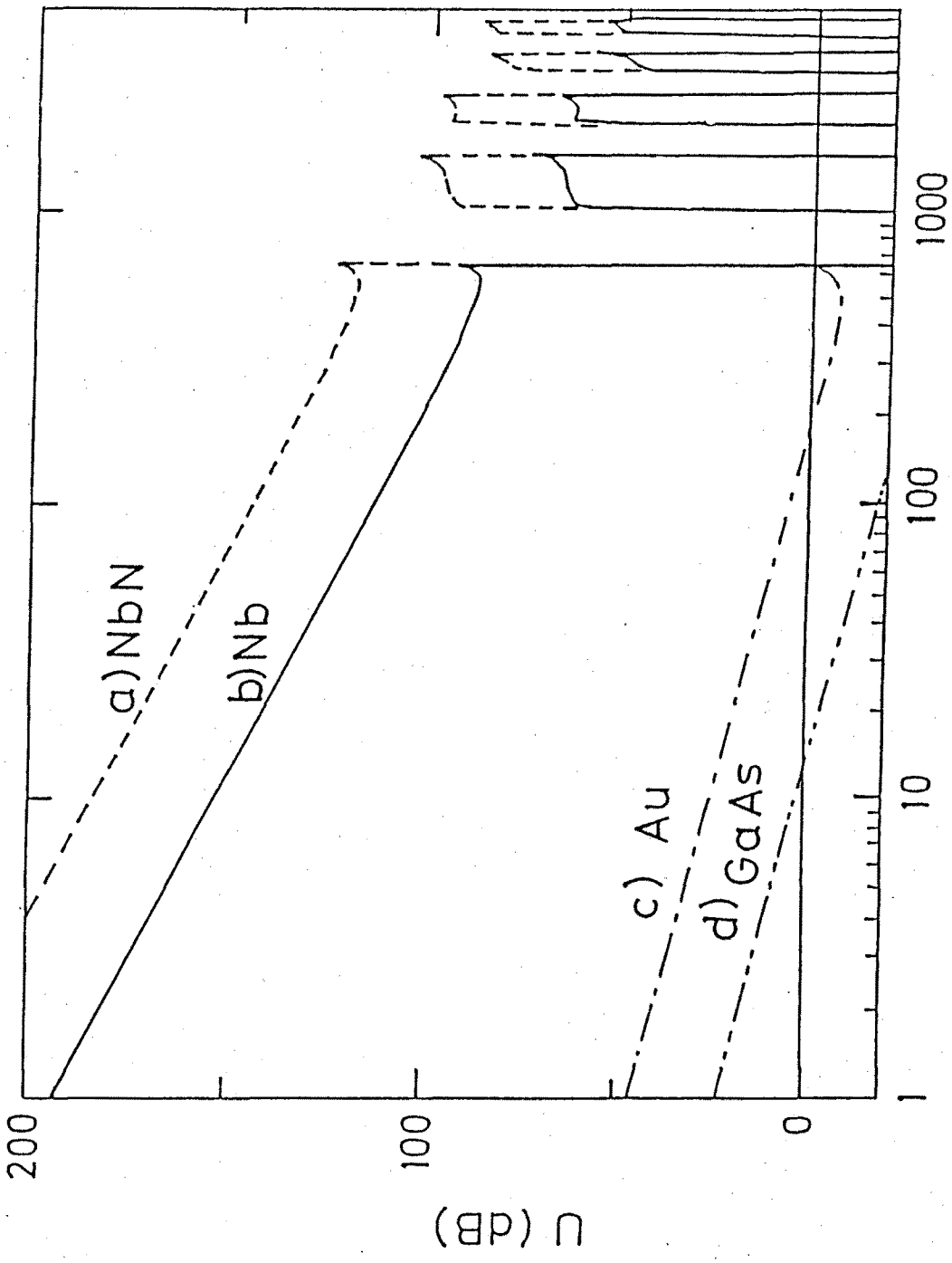


図２．３　ユニラテラルパワーゲインＵの周波数依存性.

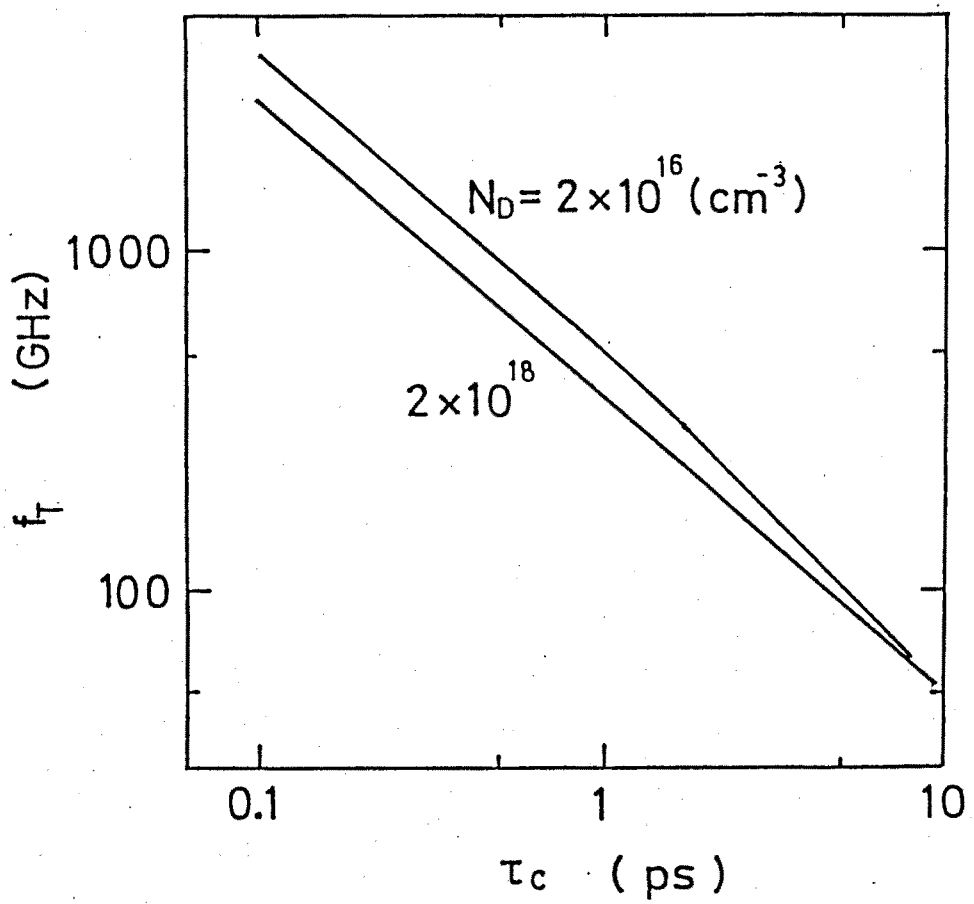


図２．４　最大発振周波数f_Tのτ_c依存性．N_DはＧａＡｓエミッタのドナ密度．N_Dの効果は顕著ではない．

§２．２．４　ホットエレクトロン輸送特性

前節でＳｕｐｅｒ－ＨＥＴが超伝導ベースを有するが故に究極とも言える優れた高周波特性を示す可能性があることを明らかにした．本節では，デバイスの基礎的な部分に目を向け，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴにおけるホットエレクトロン輸送特性について論じる．優れた高周波特性が期待されるＳｕｐｅｒ－ＨＥＴであるが，電流輸送効率が低くゲインが得られないようでは現実的なデバイスとはなり得ない．また従来のＭＢ－ＨＥＴがその低電流輸送効率のために実用化に至らなかったことから，高電流輸送効率を有するＳｕｐｅｒ－ＨＥＴをいかに実現するかを理論的に求めることは不可欠な検討課題である．ここでは，ＭＢ－ＨＥＴと比較しながら輸送効率の向上に適した材料選択について議論する．

メタルベースホットエレクトロントランジスタにおいて電流輸送効率を制限していた要素は以下のものである．

（ｉ）　金属／半導体コレクタ界面での量子力学的反射
（ｉｉ）　金属／半導体界面でのポーラオプティカルフォノン散乱に基づくホットエレクトロン緩和
（ｉｉｉ）　ベース金属中でのホットエレクトロン緩和

ここで注意する点はＳｕｐｅｒ－ＨＥＴは低温での動作を是認していることから，エネルギーギャップの小さな化合物半導体を用いるなど材料の選択範囲が広げられていることにある．それでは以下各項目について検討を加える．

ベース金属中から電子がコレクタ半導体に入射する時，電子の速度が著しく変化するために電子波は界面で量子力学的な反射（ＱＭＲ）をうける．これに基づく損失は数１０％に達するとされており，[10]ＭＢ－ＨＥＴの性能を評価するときの重要な要因となっている．このことはＳｕｐｅｒ－ＨＥＴにおいても同様である．しかしこの効果は材料の組合せに大きく依存し，材料選択範囲の広いＳｕｐｅｒ－ＨＥＴでは有利である．ＱＭＲを小さくするためには有効質量が小さく，またバリヤハイトの小さな材料を用いることが必要である．そこでそのような材料としてはＩｎＳｂが挙げられる．ＩｎＳｂはエネルギーギャップが小さいために室温ではコレクタ材料としては有効ではないが，低温動作では十分半導体バリヤとして用いることができる．

そこで具体的にこの量子力学的力学的透過率（ＱＭＴ）をＭａｃＣｏｌｌモデルを用いて計算してみた．[10]エミッターコレクタ間のショットキ障壁はＭａｃＣｏｌｌモデルを用いて図２．５のように書ける．超伝導体－半導体界面を原点に，半導体内部の方向にｘ軸をとると，半導体中でのポテンシャルＷ（ｘ）は

$$W(x) = W_B - \frac{q^2}{16\pi\varepsilon x} - q\ x \qquad (2-9)$$

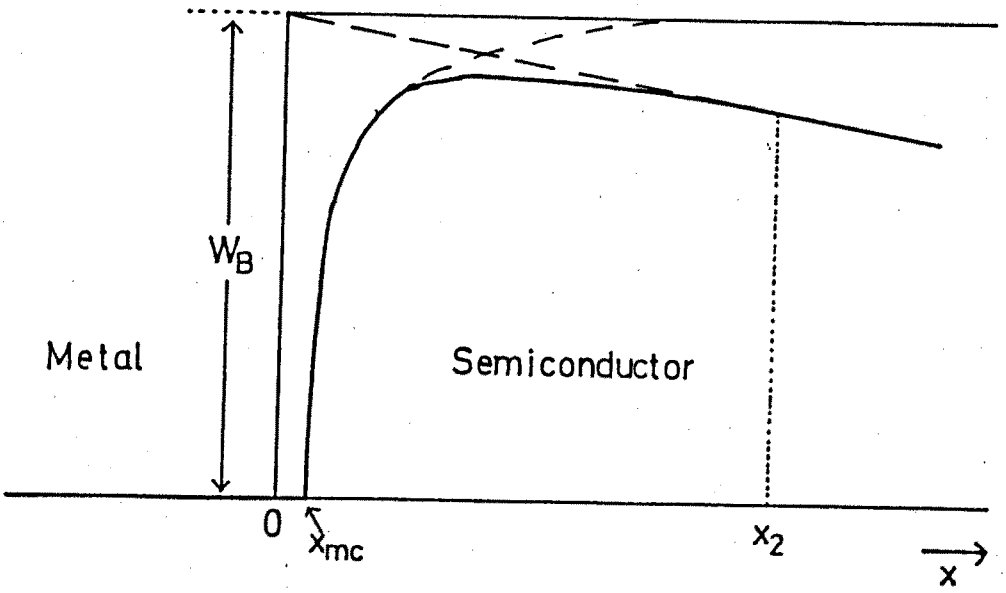


図２．５　金属・半導体界面付近のポテンシャル障壁.

で与えられる．ただし，W_Bはショットキ障壁の高さ，εは半導体の誘電率，　は外部から与えた電界である．また，ＭａｃＣｏｌｌモデルにおける半導体と超伝導体のポテンシャルのつなぎ目x_{mc}は，

$$x_{mc} = \frac{q^2}{16\pi\varepsilon W_B} \qquad (2-10)$$

で与えられる.

このようなポテンシャルのもとで，次のシュレディンガー方程式解く.

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{\hbar^2}{2m}[E - W(x)] = 0 \qquad (2-11)$$

ただし，$\hbar = h/2\pi$：hはプランク定数，Eは電子のエネルギーである．ここで電子の波動関数Ψを　Ⅰ）超伝導体中（$x < x_{mc}$），ⅠⅠ）遷移領域（$x_{mc} \leqq x \leqq x_2$），ⅠⅠⅠ）半導体バルク中（$x > x_2$）に分けて考えると，各領域で波導関数は次のように書ける.

I） $x < x_{mc}$

$$\Psi_I(x) = \frac{A\exp\left(i\int_{x_{mc}}^{x} k_1 dx\right) + B\exp\left(-i\int_{x_{mc}}^{x} k_1 dx\right)}{\sqrt{k_1}} \qquad (2-12)$$

II） $x_{mc} < x < x_2$

$$\Psi_{II}(x) = C\Psi_1 + D\Psi_2 \qquad (2-13)$$

III） $x > x_2$

$$\Psi_{III}(x) = \frac{F\exp\left(i\int_{x_2}^{x} k_2 dx\right)}{\sqrt{k_2}} \qquad (2-14)$$

ここで，A，B，C，D，Fは定数で，またk_1，k_2は次式で与えられる．

$$k_1 = \frac{\hbar}{2m_1} E \qquad (2-15)$$

$$k_2 = \frac{\hbar}{2m_2} [E - W(x)] \qquad (2-16)$$

ただしm_1，m_2はそれぞれ超伝導体中，半導体中の電子の有効質量である．

また関数Ψ_1，Ψ_2については次の初期条件を満たすものとする．

$\Psi_1(x_{mc}) = 1$，　$d\Psi_1/dx\ _{x=x_{mc}} = 0$

$\Psi_2(x_{mc}) = 0$，　$d\Psi_2/dx\ _{x=x_{mc}} = 1$

Ψ_I　Ψ_{II}　Ψ_{III}　は次の境界条件を満たさねばならない．

$$x = x_{mc}\text{で} \qquad \Psi_I = \Psi_{II}, \quad \frac{1}{m_1}\frac{d\Psi_I}{dx} = \frac{1}{m_2}\frac{d\Psi_{II}}{dx}$$

$$x = x_2\text{で} \qquad \Psi_{II} = \Psi_{III}, \quad \frac{d\Psi_{II}}{dx} = \frac{d\Psi_{III}}{dx}$$

求めるべき量子力学的力学的透過率α_B（ＱＭＴ）は

$$\alpha_B = \left|\frac{F}{A}\right|\frac{m_1}{m_2}$$

で与えられる．

具体的に，Ｎｂ－Ｓｉ，Ｎｂ－ＧａＡｓ，Ｎｂ－ＩｎＳｂの組合せについて求めた計算結果を図２．６に示す．ここで計算には表２．１，２．２に示す材料パラメータを用いた．図では横軸にショットキバリヤの上端から測った電子のエネルギーを示している．ＩｎＳｂを用いた場合，入射電子エネルギーE_xの広い範囲において９０％以上の透過率を示し，E_xが約０．１５ｅＶの点でα_Bがほぼ１００％にも達している．これはこの状態で超伝導ベース中と半導体中でのホットエレクトロンの速度が整合しているからである．ＧａＡｓではE_xの大きなところでＩｎＳｂの場合を越える結果が得られている．しかしＧａＡｓ自身ショットキ障壁として約０．９ｅＶ程度を有するためエミッタ材料としてはその障壁が１．４ｅＶ以上を持つことが要求される．一方ＩｎＳｂは約０．２ｅＶの障壁を持つのでエミッタとしては０．４－１．０ｅＶのショットキ障壁が望まれる．前者のエミッタ候補としてはＧａＰ等のショットキ障壁の非常に大きなものが挙げられ，後者では種々の半導体（ＩｎＰ，ＧａＡｓ等）を用いることができる．ところで現在精力的に研究されているＳｉを用いた場合では，図から明らかに，α_Bは極めて小さいものであり，高々７０％であることから従来のＳｉを用いたＭＢ－ＨＥＴの電流輸送効率が低い値に留まっていることがうなずける．

ここでの透過率はすべて電子のコレクタ界面での１回の反射に対するものである．実際にはベース層が極めて薄いのでコレクタ側で反射された電子がエミッタ界面で再び反射されるので，透過率は更に大きくなる．なおこの計算においては

表２．１　計算に用いた半導体の物質定数

半導体	ＩｎＳｂ	ＧａＡｓ	Ｓｉ
有効質量	０．０１３６	０．０６８	０．９８
光学誘電率	１５．６８	１１．６	１１．５
静電誘電率	１７．８８	１３．５	１１．９
ポーラオプティカル	２４．８１	９２．０	３４．０
フォノンエネルギー（ｍｅＶ）			
ショットキ障壁（ｅＶ）	０．２	０．９	１．２

表２．２　計算に用いたＮｂの物質定数

デバイ温度（Ｋ）	２７５
ｂ（ｍｅＶ）	４．０
フェルミエネルギー（ｅＶ）	１５．５６
電子密度（10^{23}／cm^3）	２．７
イオン密度（10^{22}／cm^3）	２．２

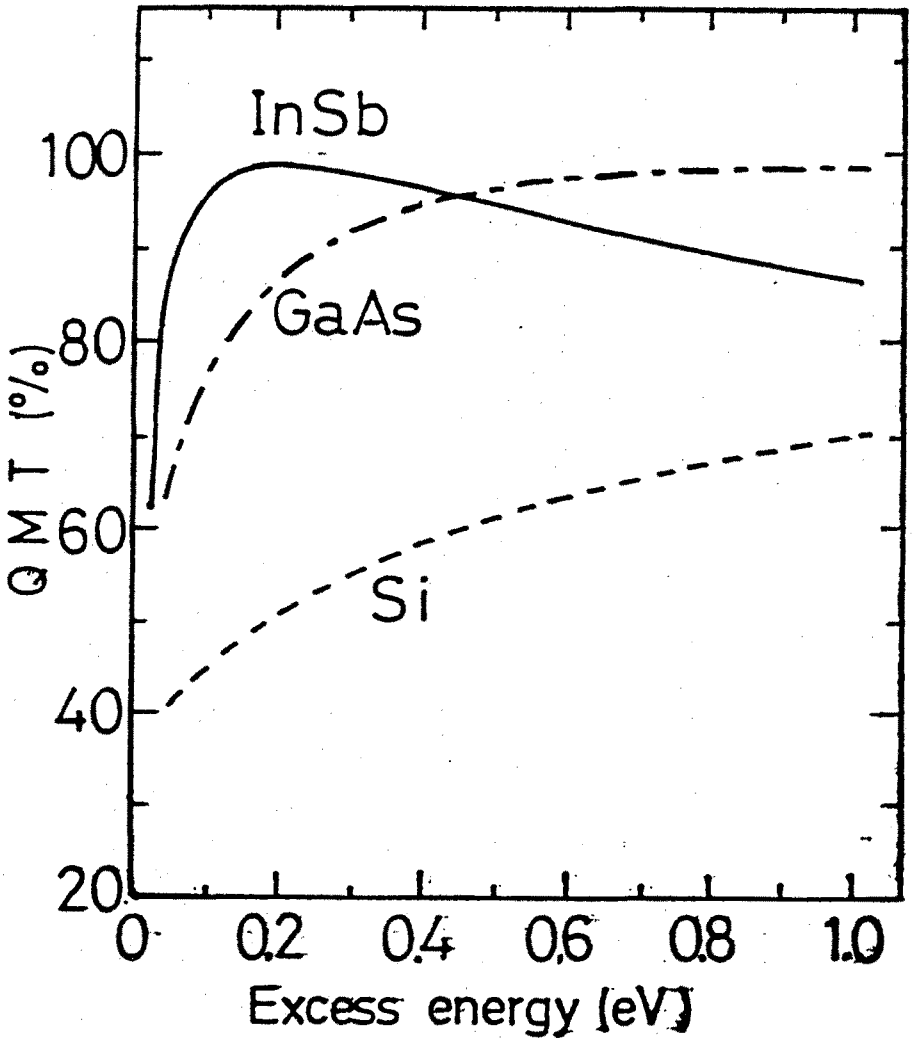


図２．６　Ｎｂ／半導体界面での量子力学的透過率.

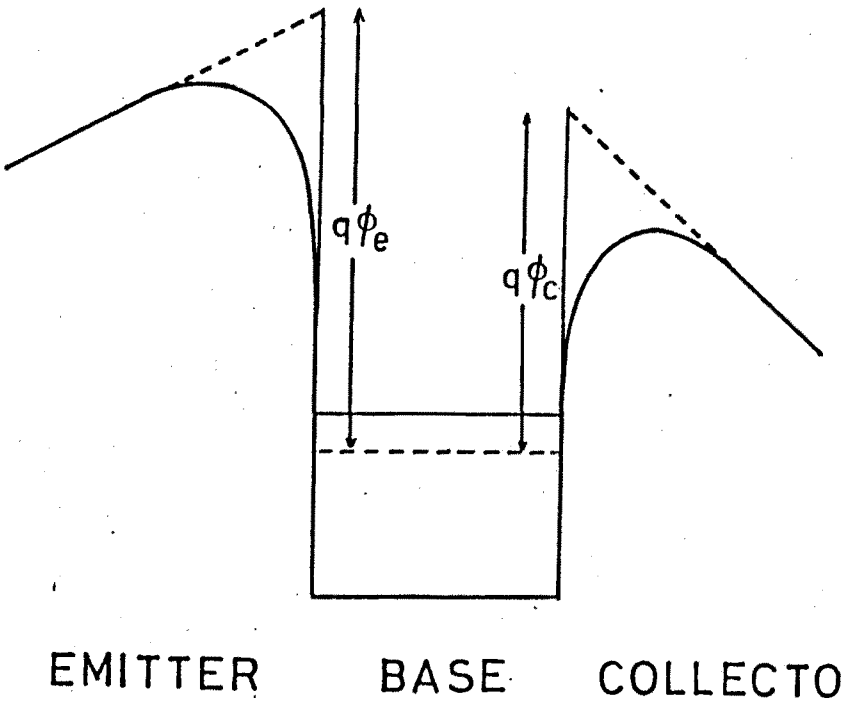


図２．７　鏡像力を考慮したショットキ障壁．ｑφｅ，ｑφｃは
それぞれエミッタとコレクタのバリヤハイト．

有効質量はすべてΓ点での値を使用しており，nonpalaboliciyを考慮していない．

次に，ＭＢ－ＨＥＴにおいて電流輸送効率を制限しているもう一つの要因であるポーラオプティカルフォノンによるホットエレクトロンの緩和について議論する．エミッタ，コレクタ界面のショットキバリヤのポテンシャルは，現実には図２．７のように鏡像力の効果で大きく変化している領域（－５ｎｍ）があり，ここでのポーラオプティカルフォノン散乱による損失は大きく，４０％程度にまで達するとされている．[13]このことはＳｕｐｅｒ－ＨＥＴにも同様にあてはまる問題である．しかし，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴが低温で動作することを考えると，ポーラオプティカルフォノン散乱の様子も大きく変わることが予想される．ここではポーラオプティカルフォノン散乱によって決まるホットエレクトロンの半導体中での平均自由行程を計算し，この領域での損失を考慮する．

Ｃｏｎｗｅｌｌの表式に従えば，ポーラオプティカルフォノンの衝突時間τ_{op}は次式で与えられる．[14]

$$\frac{1}{\tau_{op}} = \frac{mV}{2\pi\hbar k}\left[\int_{\beta}^{\alpha} |(k+q|H_{op}|k)|^2 q\,dq + \int_{-\beta}^{\alpha} |(k-q|H_{op}|k)|^2 q\,dq\right] \quad (2-20)$$

ここで　$\alpha = k\sqrt{1+\hbar\omega_l/E} + k$，$\beta = k\sqrt{1+\hbar\omega_l/E} - k$，である．ただし，k，qはそれぞれ電子，フォノンの波数ベクトル，mは電子の有効質量，Vは体積，$h\omega_l$はポーラオプティカルフォノンのエネルギー，Eは電子のエネルギーである．$|(k\pm q)|H_{op}|k)|^2$は，電子－フォノン相互作用の行列要素で，次式により与えられる．

$$|(k+q)|H_{op}|k)|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 eE_0}{Vmq^2} Nq \quad (2-21)$$

$$|(k-q)|H_{op}|k)|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 eE_0}{Vmq^2} (Nq-1) \quad (2-22)$$

ここで，

$$eE = \frac{me^2\hbar\omega_p}{\hbar}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) \quad (2-23)$$

ただし，ε_0 は静電誘電率，ε　は光学的誘電率で，またeは電気素量である．

（２－２０）式を用いて，ＧａＡｓ，ＩｎＳｂについて，４．２Ｋでのポーラオプティカルフォノン散乱に基づく平均自由行程を求めた．その結果を図２．８に示す．横軸はフェルミ準位から測った電子のエネルギーである．ＧａＡｓ，ＩｎＳｂいずれも１００ｎｍ以上の平均自由行程を持ち，問題となる領域が５ｎｍ以下であることから，これらの材料を用いればポーラオプティカルフォノンによる散乱が無視できるといって良い．

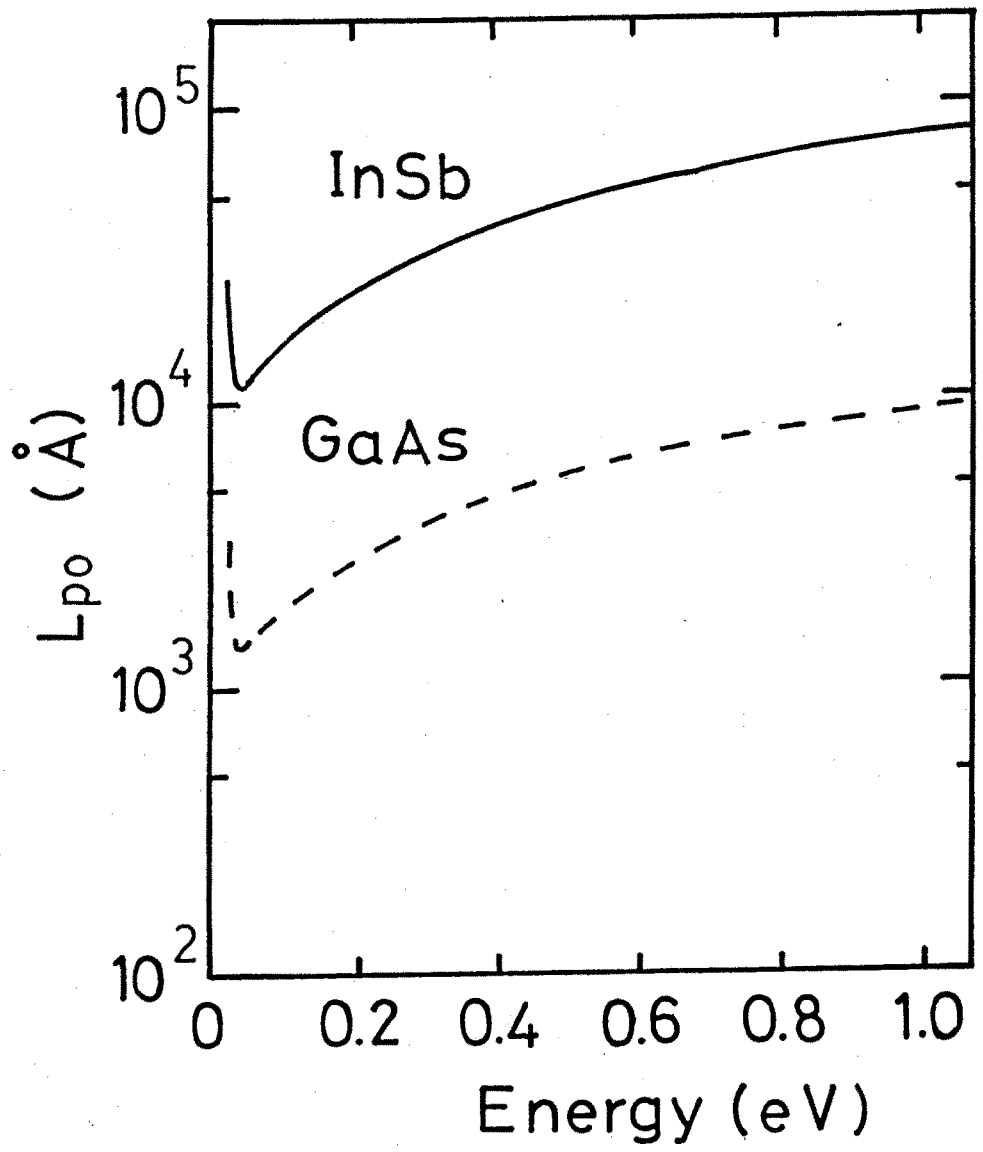


図２．８　ポーラオプティカルフォノン散乱に基づくホットエレクトロンの平均自由行程．材料はＩｎＳｂ（実線）とＧａＡｓ（破線）．温度は４．２Ｋである．

次に，ベース領域でのホットエレクトロンの緩和について考慮する．ホットエレクトロンに対する主な散乱機構は，電子－フォノン散乱及び電子－電子散乱である．その他の格子欠陥や結晶粒界との衝突は考えられるが，材料が理想的であるとして，ここでは考慮にいれない．

電子－フォノン相互作用によるホットエレクトロンの緩和時間τ_{e-p}は，超伝導体に対するボルツマン方程式[15]を線形化し，準粒子及びフォノンの分布関数を零と近似することによって次式が得られる．

$$\frac{1}{\tau_{e-p}} = b\frac{2\pi}{3\hbar}(k_B\Theta_D)^3 \qquad (2-24)$$

ここでk_Bはボルツマン定数，Θ_Dはデバイ温度，bは相互作用定数で，上の表式は電子のエネルギーが$k_B\Theta_D$以上の時のみ有効である．Nbについて上式により，電子－フォノン散乱による平均自由行程Lpを計算すると，約14nmとなる．

また，電子－電子散乱による平均自由行程LeはQuinnの表式によれば次式で与えられる．[16]

$$Le = \frac{14.6E_F^{5/2}\beta^{3/2}}{\tan^{-1}(\beta^{-1/2}) + \beta^{1/2}/(1+\beta)} \times \frac{1+E_i/E_F}{E_i} \qquad (2-25)$$

$$\beta = (4/9\pi)^{1/3}(r_s/\pi) \qquad (2-26)$$

E_Fはフェルミエネルギー，E_iはフェルミ準位から測った電子のエネルギー，r_sは金属中で電子一個の占める体積を有する球の半径をボーア半径を単位として表した値である．

（2－25）式を用いて計算した電子のエネルギーE_iに対するLeを図2．9に示す．Lpに比べかなり大きな値となるが，エネルギーの増大にともなって指数

関数的にＬｅは短くなる．それでも現在考慮すべき平均自由行程は２００ｎｍ以上ある．しかし一回の電子－電子散乱によるホットエレクトロンのエネルギー損失は非常に大きく約２／３Ｅｉにものぼる．従ってその影響は大きく，考慮しなければならない要素である．

以上ベース領域でのホットエレクトロンの緩和について論じてきたが，最後に上記の要素を考慮してモンテカルロシュミレーションを行い実際のデバイスにおける電流輸送効率を求めた．

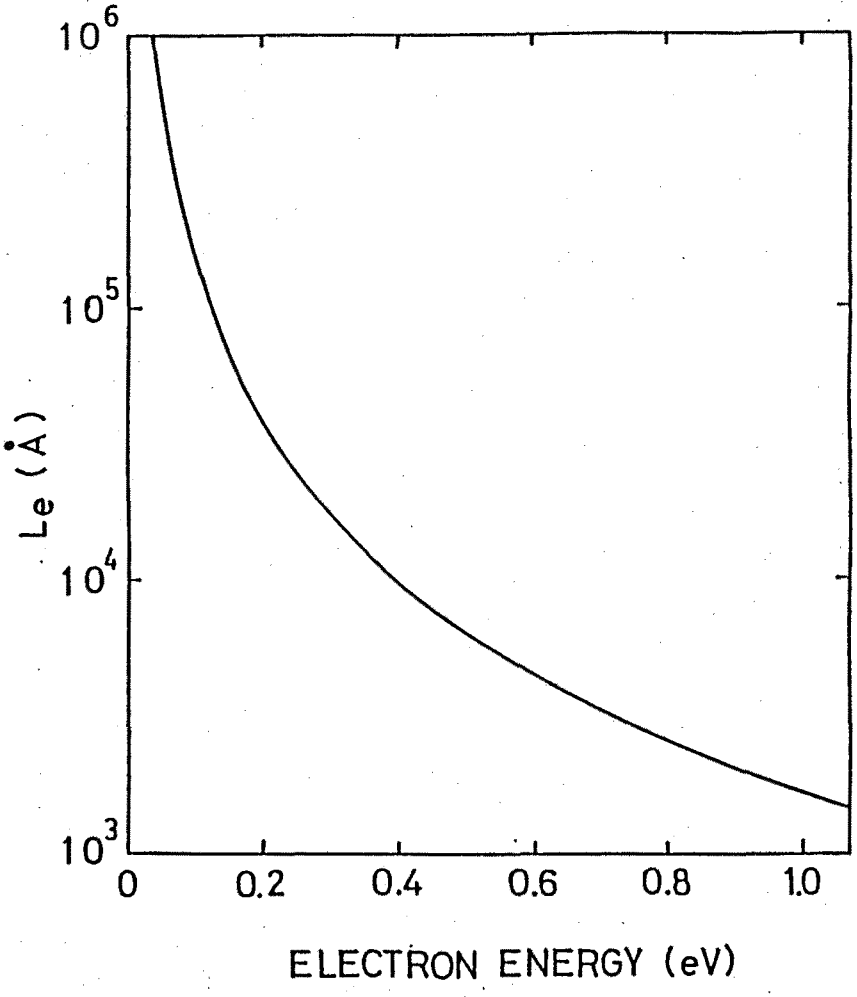


図２．９　電子－電子散乱に基づくホットエレクトロンの平均自由行程．材料はＮｂ．

シュミレーションを行う構造としては，超伝導ベースにＮｂ，コレクタ半導体材料としてＩｎＳｂ，エミッタ材料としては一例としてＧａＡｓを想定した．この時，入射ホットエレクトロンエネルギーＥｉが０．９ｅＶとし，コレクタバリヤハイトを０．２ｅＶと仮定した．以下にシュミレーションモデルを示す．

a） Ｎｂ中における平均自由行程はＬｐ＝１４ｎｍ，Ｌｅ＝２００ｎｍと一定である．

b） 入射エネルギーは０．９ｅＶで，初速度は界面に垂直な方向（ｘ方向）のみを持つ．

c） コレクタ障壁の高さは０．２ｅＶとし，ｘ方向のエネルギーが０．２ｅＶを越えるものがコレクタに達する．

d） 一回の電子－フォノン散乱において失われる電子のエネルギーは２／３$\hbar\omega_D$（ ０．０１６ｅＶ）である．

e） 一回の電子－電子散乱で失われるエネルギーは，２／３Ｅｉｅ Ｖである．

f） フォノン散乱による電子の散乱方向はｄ）の条件を満たしながらフォノンの最大波数q_D以下の波数を有するフォノンとランダムに散乱することで決まる．

g） 電子散乱による散乱方向は球面上への等確立散乱で決まる．

以上のモデルを用いてモンテカルロシュミレーションを行った．その結果得られた電流輸送効率を図２．１０に示す．横軸にはベース層の厚みをとった．実線は全体の輸送効率を示し，波線は散乱を全く受けずに輸送されるバリスティックな成分を示している．バリスティック輸送は平均自由行程の影響を反映し急激に減少するが，全体の輸送効率の減少はそれほど顕著ではない．これはエミッタとコレクタのショットキ障壁の差が大きく，多くの散乱を受けてもベース層に緩和しないからである．実際のＳｕｐｅｒ－ＨＥＴにおいてＮｂ層の厚みを１０ｎｍ以下とすることが可能であるので，輸送効率としては９７％程度が期待されることになる．またＮｂＮを用いた場合はベース層の厚みは更に２　３ｎｍまで薄くすることができるのでこの効率は更に増加するものと考えられる．ここでは量

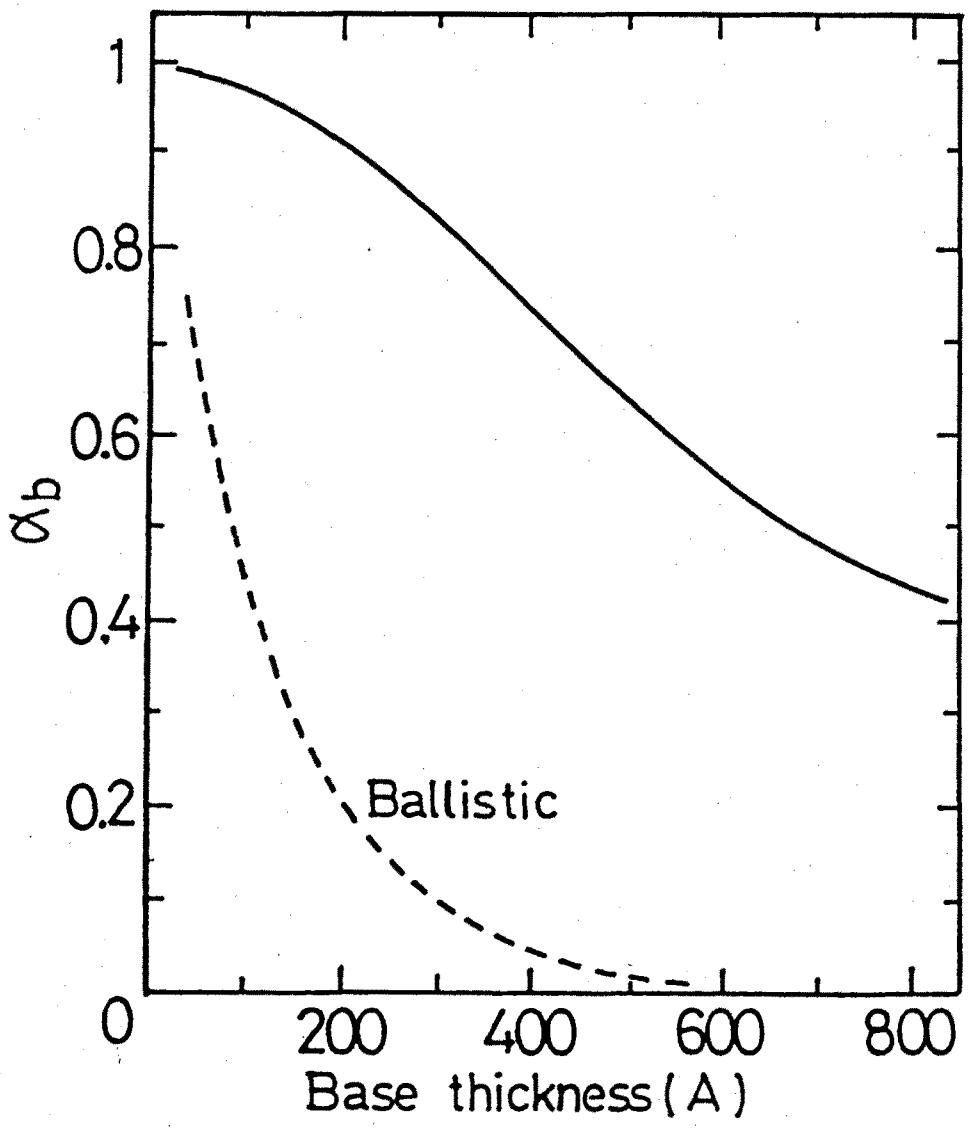


図２．１０　モンテカルロシュミレーションにより求めた電流輸送効率（実線）．破線は輸送効率のバリスティックな成分を示している．

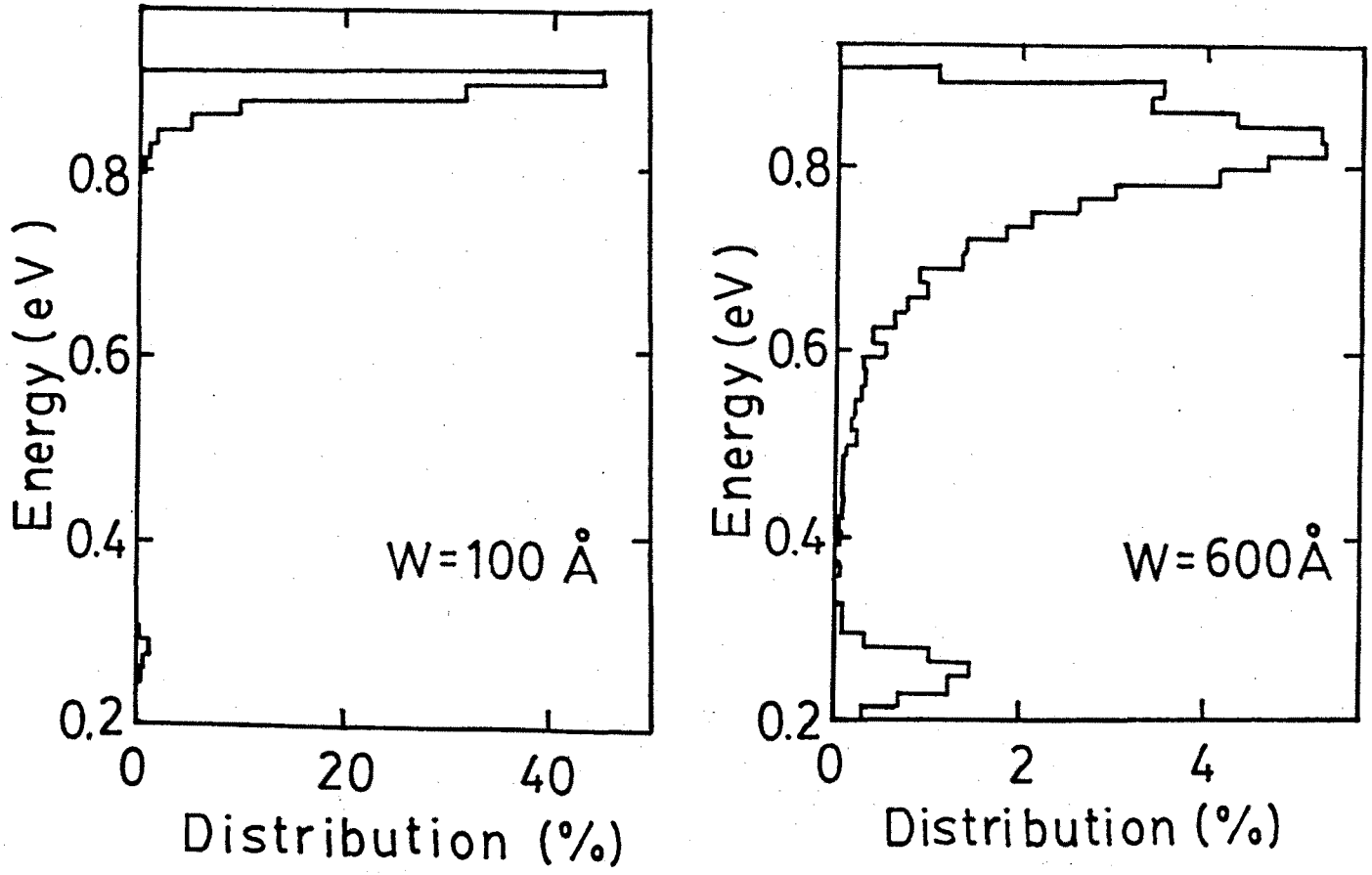


図２．１１　コレクタ内に到達したホットエレクトロンのエネルギースペクトル．
（ａ），（ｂ）はそれぞれベース膜厚Ｗが１０ｎｍと６０ｎｍ．

子力学的反射を考慮していなかったが，ベース膜厚１０ｎｍのものでコレクタに達した１０％の電子が量子力学的反射を受けると仮定した場合の輸送効率においても９６％が期待されることが示された．

次にベース膜厚１０，６０ｎｍのとき，コレクタに達したホットエレクトロンのエネルギースペクトルを図２．１１に示す．縦軸は電子のエネルギーで，横軸は注入電子数に対する透過電子数の割合である．膜厚１０ｎｍの時は電子のほとんどはエネルギー範囲０．８－０．９ｅＶの狭い範囲に分布しており，電子のほぼバリスティックな輸送が実現されることがうかがえる．一方，膜厚６０ｎｍのものではその分布は広がり，また電子－電子散乱によりエネルギーの低い部分にも多く存在していることが判る．

以上Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴにおけるホットエレクトロン輸送について調べてきたが，次に実際のデバイス化における問題点について議論することにする．

２．２．５　デバイス化への検討

前節までにＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの理論的検討を行ってきた．その結果ＩｎＳｂはコレクタ半導体材料として極めて優れた特性を有することが明かとなった．一方エミッタ半導体材料にはＳｉ，ＩｎＰ，ＧａＡｓなど種々の材料が想定される．量子力学的反射の検討からその効果を最も少なくするためにはショットキバリヤとして約０．４ｅＶを持つものを選ぶことが望ましいことが明かとなっている．このような材料は組成比を変えることによって障壁高さを変化させることのできるＩｎＧａＡｓが最も適していると考えられる．ベース材料としては安定に超薄膜化が可能であり，しかも超伝導転移温度のより高いものが望ましい．その候補としてはＮｂＮが挙げられるが，将来的には超薄膜酸化物高温超伝導体の導入が不可欠であろう．

以上のデバイス設計でＩｎＧａＡｓ／ＮｂＮ／ＩｎＳｂの構造が現状で最も望ましいことが明かとなった．しかし実際のデバイスの試作においてはその作製の容易さが要求される．その意味において，エミッタにはＧａＡｓ，ベース層にはＮｂ材料の導入でデバイス作製の第一段階としては充分であると考えられる．実際，モンテカルロシュミレーションでも示されたようにその構造における電流輸送効率が９６％も期待されるからである．

実際のデバイスにおける問題点がもう一点存在する．それは超伝導体の非平衡状態である．超伝導体に外部から電子（準粒子）が注入された場合，準粒子の蓄積と対粒子の破壊により超伝導特性が劣化し，その蓄積が大きくなれば超伝導状態から常伝導状態に移ってしまう．この非平衡状態については付録で詳しく議論するが，ここではデバイス動作との関係について考察する．

Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴは，電流輸送型デバイスであるのでベース層から注入電子（準粒子）をできるだけ多くコレクタ層に引き抜くように設計されている．従って，１００％の電流輸送効率があれば，非平衡状態の問題は完全に免れるといって良い．しかしながら，実際のデバイスではその様な状態は実現され得ない．即ち，重大な非平衡状態に陥らないように常に注意を払う必要がある．以下では，注入電流密度に対する超伝導エネルギーギャップの変化を見ることでデバイス動作の環境について検討する．

簡単のために，注入されたホットな準粒子のバンド内緩和に伴う，準粒子の生成消滅を無視する．このときエミッタ電流注入時のベース超伝導体の超伝導エネルギーギャップΔ（Ｊ）は，平衡状態の超伝導エネルギーギャップΔ（０）で規格化して，次式で近似される．[17]

$$\Delta(J)/\Delta(0) = 1 - \frac{\tau_{eff} J (1-\alpha)}{4 N(0) \Delta_0 q d} \qquad (2-27)$$

ただし，ｑは電気素量，ｄはベース層の厚さ，Ｊはエミッタ電流密度，αはベース接地電流増幅率，Ｎ（０）は単一スピンに対するフェルミエネルギーでの状態密度，Δ_0 は絶対零度での平衡状態の超伝導エネルギーギャップ，τ_{eff} は有効再結合時間である．注入したエミッタ電流密度に対する超伝導エネルギーギャップの変化を図２．１２に示す．電流輸送効率の増加にともなって非平衡状態は形成され難くなっていることが明かである．αが０．９５ではこの図に示す範囲においてΔ（Ｊ）はあまり変化していないことから，理想的輸送効率を示す限り動作電流密度としては１０ＫＡ／ｃｍ^{2}以上でも良いことになる．しかしこの状態はαに大きく依存しており，その値が０．８程度に低迷する場合には注意を払う必要がある．

また動作電流密度に関しては，もう一点注意すべき問題がある．それはこのデバイスにおける電力の消費はジュール熱に基づくものであり，その場合シンプルヒーティングにより素子温度が上昇し超伝導性が破壊される．しかしこの問題に関しては，著者らは実験的にその許容電流密度を求め，５ＫＡ／ｃｍ^2 程度までなら問題ないことを見いだしている．

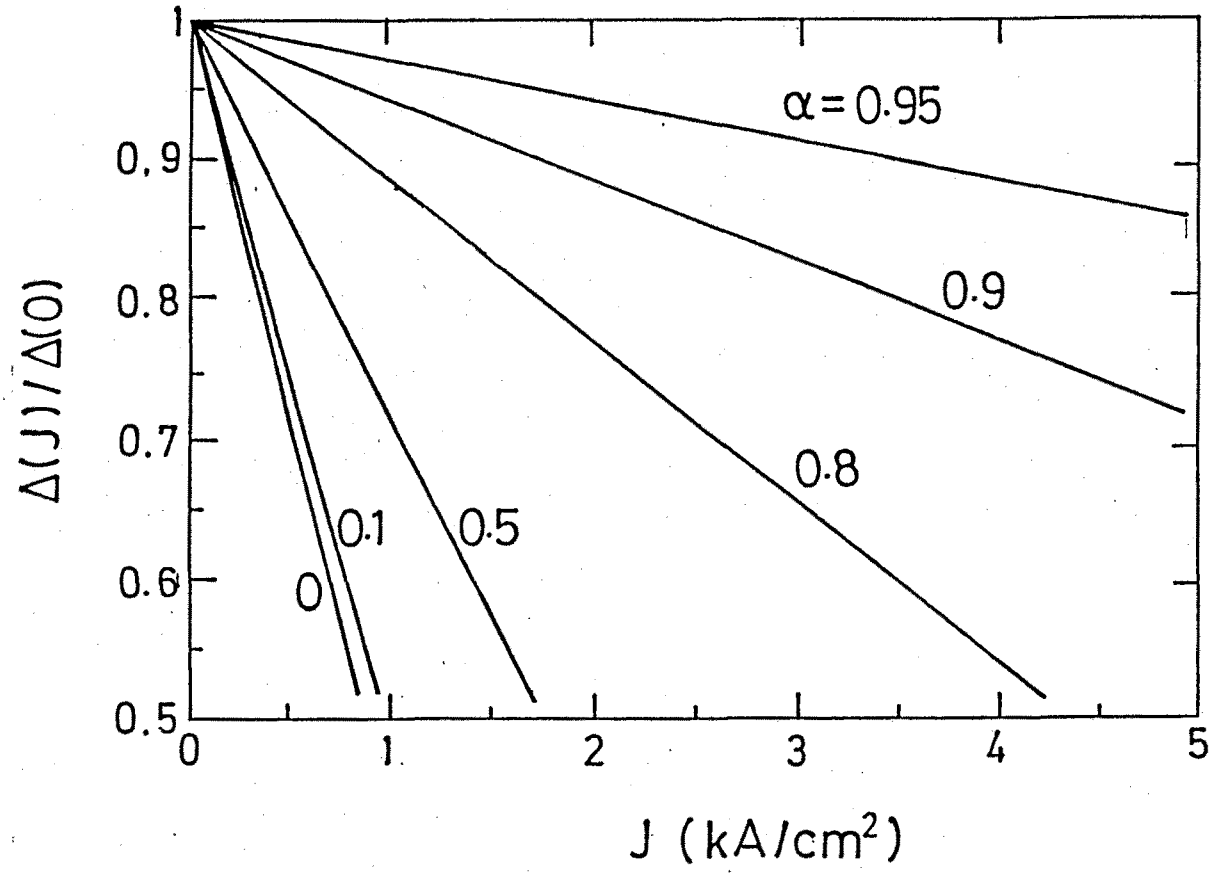


図２．１２　注入電流に伴う非平衡状態の発生．

§２．２．６　まとめ

本節においてＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの性能を理論的に評価し，以下の事が明かとなった．

（１）　超伝導ベースのカイネティックインダクタンスの効果により，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴは究極的とも言える優れた高周波特性を示す．その最大発振周波数はＮｂＮベースで１ＴＨｚ以上に及び，より超伝導転移温度の高い材料の導入によりさらに優れた特性が期待される．

（２）　ＩｎＳｂはＳｕｐｅｒ－ＨＥＴのコレクタ半導体材料として優れた特性を示す．ＭＢ－ＨＥＴで問題となっていた量子力学的反射の影響は小さく，低温において非常に長いホットエレクトロン平均自由行程を有していることから高電流輸送効率の実現に極めて適したコレクタ材料である．

（３）　ＧａＡｓ／Ｎｂ（１０ｎｍ）／ＩｎＳｂ構造より成るＳｕｐｅｒ－ＨＥＴはベース接地電流輸送効率９５％以上を有することがモンテカルロシュミレーションにより示された．

§２．３　超伝導ベースホットエレクトロントランジスタの試作

§２．３．１　まえがき

本節では，前節の理論的設計指針を受け　ＧａＡｓ／Ｎｂ（　或は　ＮｂＮ）／ＩｎＳｂ構造のＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの作製について述べる．作製に対して問題となるのは，上記の積層構造をいかに実現するかである．少なくとも現時点では，理想的結晶成長が困難であるため，単結晶ＧａＡｓ基板上に多結晶超伝導薄膜を形成し，更にスパッタリング法によりＩｎＳｂコレクタを形成した．　このように作製したＩｎＳｂ膜の特性には不明な点が多い．そこでまずスパッタ成膜したＩｎＳｂの特性を示し，ついで素子作製及びその基礎特性について明らかにしていく．

§２．３．２　Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの作製

ＩｎＳｂ膜の形成はｒｆダイオードスパッタ装置を用いて行った．スパッタターゲットはノンドープＩｎＳｂ多結晶（１．０６－２．２５×10^{15} cm^{-3}，ｎ－ｔｙｐｅ　ａｔ　７７Ｋ）を用いた．まず，成膜されたＩｎＳｂの特性について示す．薄膜成膜時の条件を表２．３に示すがこの時のＩｎＳｂの結晶性は非晶質に近いものであった．特性を評価するため図２．１３に示すＮｂ／ＩｎＳｂ／Ａｕ構造の接合を形成した．Ｎｂはスパッタ法により成膜し，接合形状はその表面を陽極酸化することにより設定した．またＡｕ電極は真空蒸着法によった．

表２．３　ＩｎＳｂの成膜条件

残留ガス圧	＜３×10^{-5}Ｐａ
雰囲気ガス	Ａｒ
ガス圧	５．６Ｐａ
ｒｆ電力	３０Ｗ
ｒｆ周波数	１３．５６ＭＨｚ
成膜速度	２０ｎｍ／ｍｉｎ
基板温度	室温

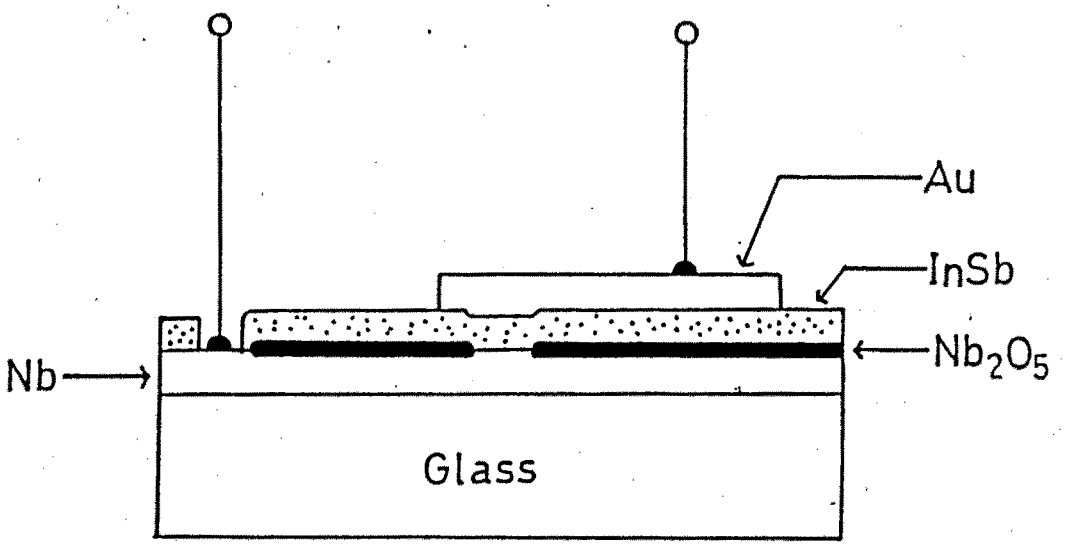


図２．１３　ＩｎＳｂの特性評価用素子断面図.

ＩｎＳｂ膜厚９０ｎｍ，接合面積２×１０$^{-5}$ｃｍ^{2}としたときのＩｎＳｂバリヤ抵抗の温度依存性を図２．１４に示す．低温になるにともない抵抗は増大し，１５０Ｋ以前に十分なバリヤとして動作していることが判明した．輸送効率ならびに高周波特性の観点からはＩｎＳｂ膜の膜厚は薄い方が好ましい．そこで次に種々の膜厚の接合を準備し，その室温と４．２Ｋにおける抵抗を求めた．その結果を図２．１５に示す．膜厚６０ｎｍ以上のものは４．２Ｋで高い抵抗値を示し，実際のＳｕｐｅｒ－ＨＥＴのコレクタバリヤに応用することが可能である．しかし３０ｎｍのＩｎＳｂでは抵抗が低く４．２Ｋにおいてもバリヤとして動作しない．これは，上部電極であるＡｕ膜を形成する際，放射熱によりＡｕとＩｎＳｂの合金化が進行したためと考えられる．更に上記構造（ＩｎＳｂ膜厚６０ｎｍ）の広い電圧範囲での電流電圧特性を求めた結果を図２．１６に示す．測定は４．２Ｋで行った．特性では順方向で０．２　０．３ｅＶの立ち上がりを示しショットキ接合に近いものであった．

以上スパッタ成膜したＩｎＳｂの特性を示してきたが上記の方法でコレクタバリヤとして導入が可能であることが明かとなった．そこで次に実際の素子作製方法について示す．

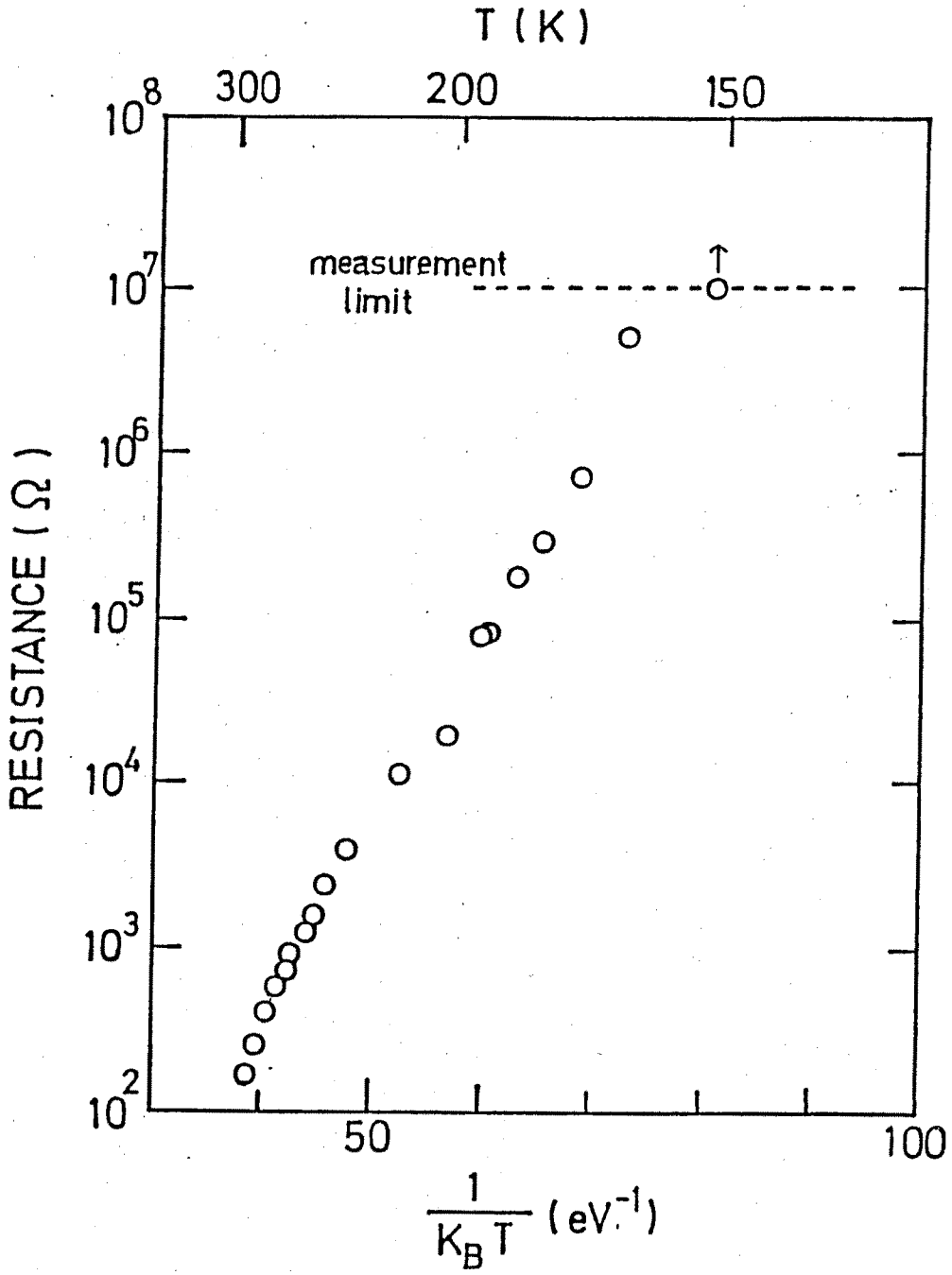


図２．１４　ＩｎＳｂバリヤ抵抗の温度依存性.

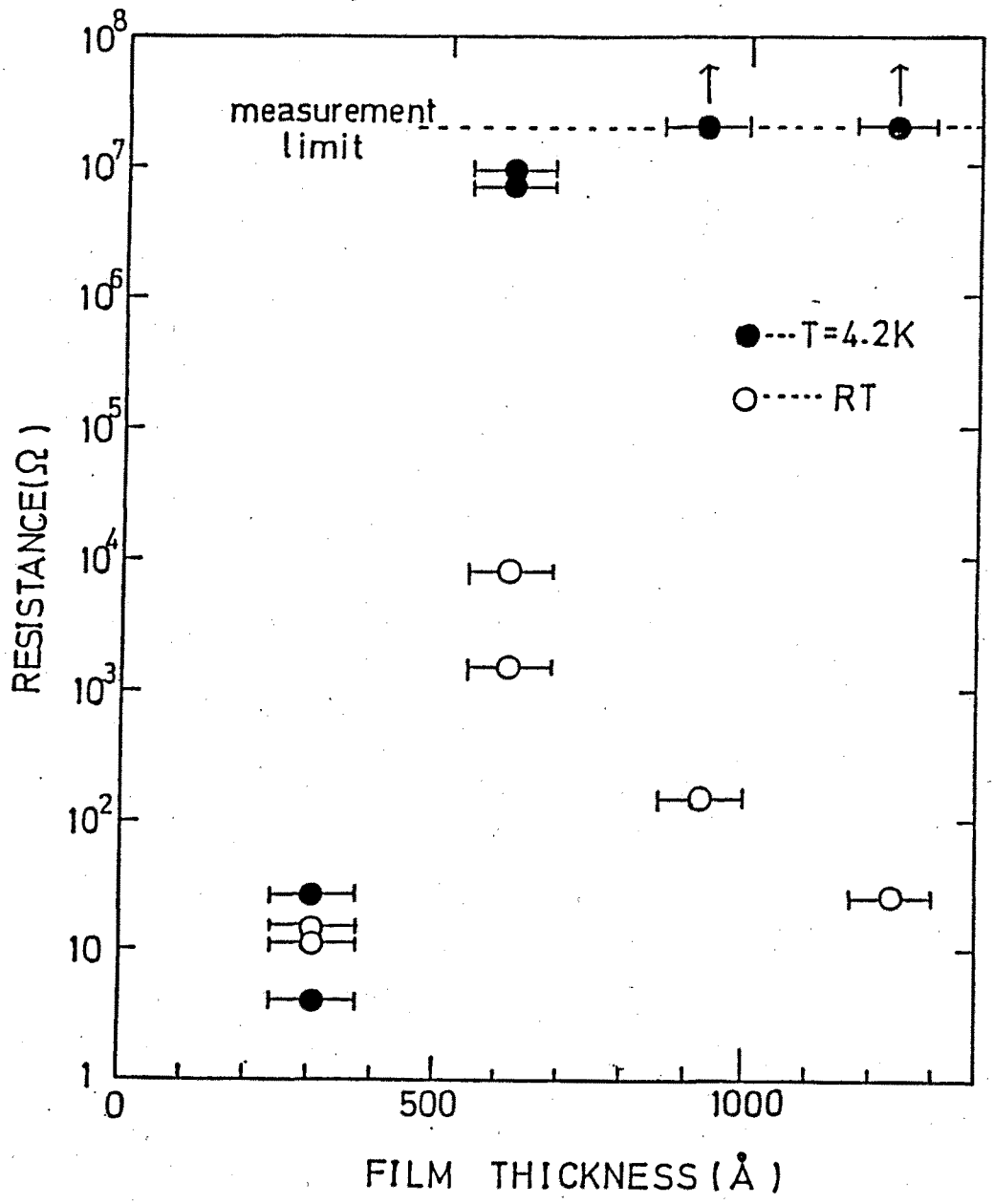


図２．１５　ＩｎＳｂバリヤ抵抗の膜厚依存性.

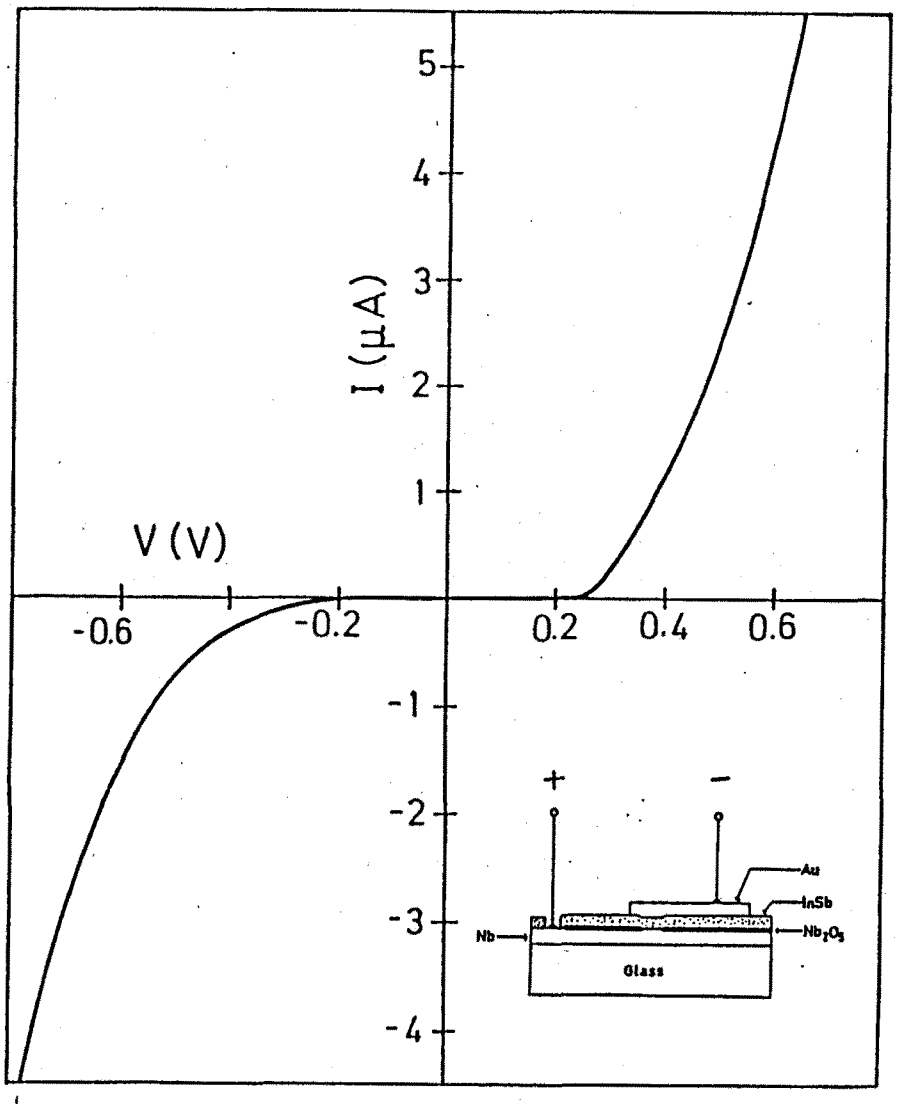


図２．１６　Ｎｂ／ＩｎＳｂ／Ａｕ接合の電流－電圧特性.

試作されたＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの構造を図２．１７に示す．基板には（１００）n^+－ＧａＡｓ（$2\times10^{18}cm^{-3}$）を用いた．まずバックコンタクトとしてＡｕＧｅＮｉを蒸着した後，水素雰囲気中３８０度でアニールを施した．次に，表面をＢｒメタノールによりメカノケミカルに研磨した後，陽極酸化により接合面積$5\times10^{-5}cm^2$のエミッタ形状を作製した．以上のように準備された基板上に膜厚１０－６０ｎｍのＮｂベース層をスパッタ成膜した．なお，成膜に先立ち，スパッタ装置のチャンバーおよび基板ホルダーの約１時間のベーキングを行っている．この結果，成膜前の残留ガス圧は8×10^{-6}Ｐａと比較的良好な状態であった．Ｎｂベースの成膜条件は表２．４に示す．

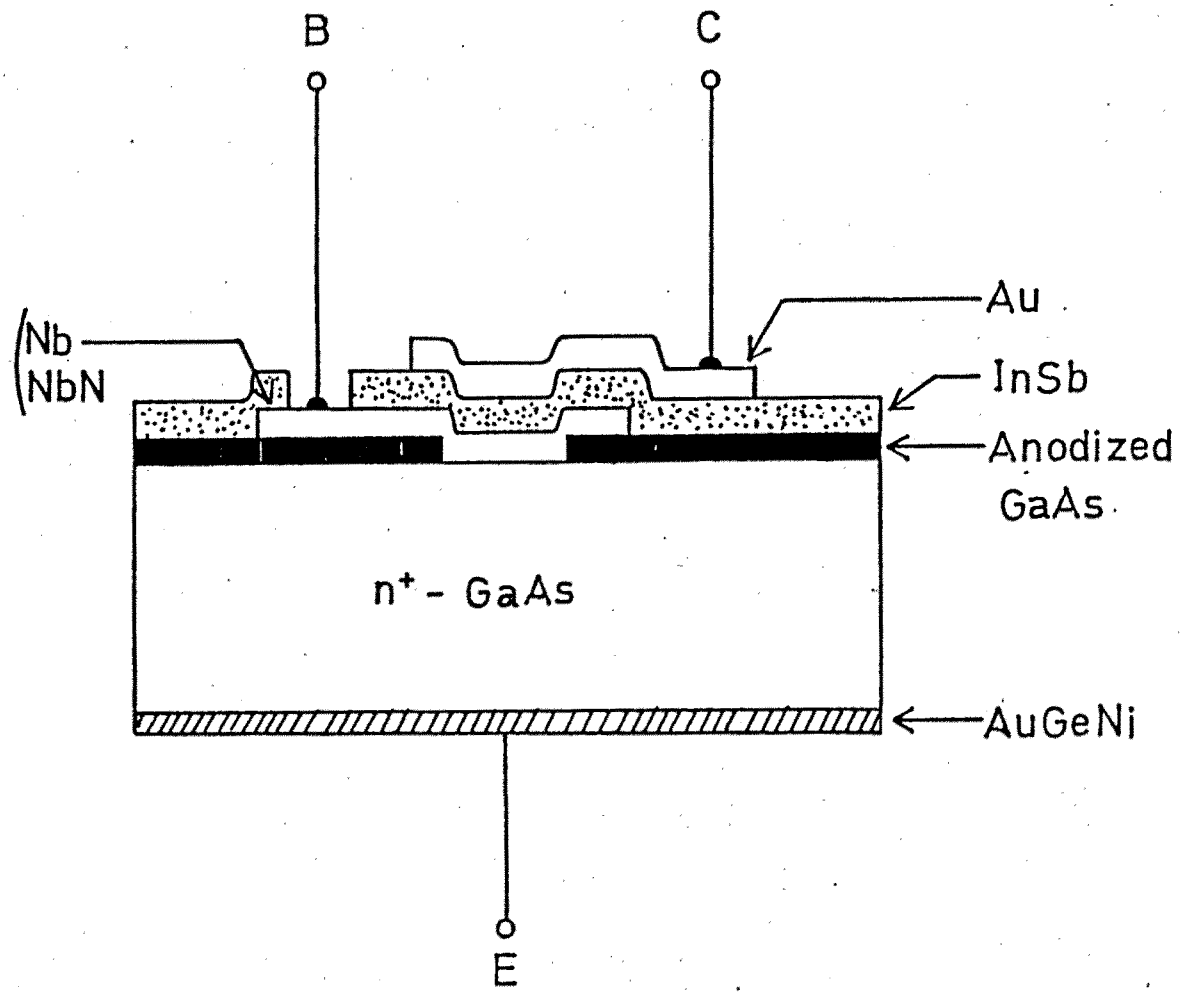


図２．１７　試作されたＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの素子断面図．

ベース層のパターニングは，マスクとしてＡＺ１３５０Ｊレジストを用い，ＣＦ$_4$ガスによる選択ドライエッチングにより形成した．ＧａＡｓの陽極酸化層ha，Ｎｂに比べエッチングレートが非常に遅い．従って，このドライエッチングは陽極酸化層に達したところで止まるため，ベース層のパターニングは容易であった．ついでレジストを除去した．

Ｎｂ上のＩｎＳｂの成膜に先立ち，Ｎｂ表面を逆スパッタにより清浄化を行った．その後，ｉｎ－ｓｉｔｕにＩｎＳｂ層を６０　９０ｎｍの膜厚で成膜した．最後にＡｕ電極を形成した．この時，電極のパターン形成はリフトオフ法によった．またＮｂに代わるベース層としてＮｂＮの導入も同時に図った．ＮｂＮ層の形成は（Ａｒ，N_2）混合ガス中でＮｂターゲットをスパッタリングする反応性スパッタ法によった．この時の成膜条件を表２．４に示す．なお接合面積はＮｂの場合に比べ約３０倍の素子を試作した．この理由については，次節で述べる．

このように作製されたＳｕｐｅｒ－ＨＥＴをＴＯ－５トランジスタヘッダに固定し，２０μｍＡｕワイヤを用いて配線した．測定は，すべて液体Ｈｅ中４．２Ｋで行った．

表２．４　Ｎｂ及びＮｂＮの成膜条件

材料	Ｎｂ	ＮｂＮ
残留ガス圧（Ｐａ）	$<8\times10^{-6}$	$<8\times10^{-6}$
雰囲気ガス	Ａｒ	Ａｒ（９０%）＋N_2（１０%）
ガス圧（Ｐａ）	５．６	５．６
ｒｆ電力（Ｗ）	１００	１００
成膜速度（ｎｍ／ｍｉｎ）	１２	８
基板温度（度）	８０	１５０

§２．３．３　試作素子の基本特性

試作されたＳｕｐｅｒ－ＨＥＴのベース接地電流電圧特性の一例を図２．１８に示す．これは膜厚６０ｎｍのＮｂＮベースを有するもので，エミッタ電流I_Eの増加にともなってコレクタ電流I_Cが明らかに増加している．即ち，トランジスタ動作が確認された．またベース・コレクタ電圧V_{BC}が零及び負の点においても電流輸送が確認されたことから，ホットエレクトロンの準バリスティック輸送が実現されているものと考えられる．またトランジスタカーブの飽和している点から，この時のベース接地電流輸送効率は，６０％にまで達していることが判る．

一方，Ｎｂベースを用いたもので得られた最大ベース接地電流輸送効率は８０％にまで達した．しかしその輸送特性はエミッタ電流に大きく依存し，電流の増加にともなって輸送効率は急激に減少した．その様子を図２．１９に示す．これは，V_{BC}＝６０ｍＶとした時，エミッタ電流に対するコレクタ電流をプロットしたものある．図中斜めの破線で示したものは，I_C/I_Eで与えられるベース接地電流輸送効率が１００％，１０％，１％．．．となる点を結んだものである．この結果では，輸送効率はエミッタ電流の小さなところでは６０－８０％に達するものの，電流の増加にともなって，急激に減少している．一方接合面積の大きな素子では，その効果が確認されなかった．即ち，これはＩｎＳｂバリヤの小さな空間電荷制限電流に起因していると思われる．[18]今回使用したＩｎＳｂ膜は結晶性が非常に悪く多くのトラップが膜中に存在しているからである．従って，ＩｎＳｂの膜質改善はＳｕｐｅｒ－ＨＥＴ実現に関して不可欠な問題である．

以上，試作素子の基礎特性について述べてきたが，特性のばらつきは極めて大きいものであった．しかし電流輸送効率が６０－８０％に達するものが一部でも得られたことは，今後の作製条件の改善により実用的Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴの実現が可能であることを示しており極めて重要な結果が得られたといえよう．次に，得られた実験結果がどの程度理論に従うかをモンテカルロシュミレーションと比較することにより検討してみる．

前節で得られた実験結果は再現性に乏しく，データのばらつきも非常に大きいものであった．ここでは，試作されたＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの各ベース膜厚に対して得られた最大輸送効率の値とモンテカルロシュミレーションの結果との比較を図２．２０に示す．シュミレーションの結果と実験データは半定量的に一致して

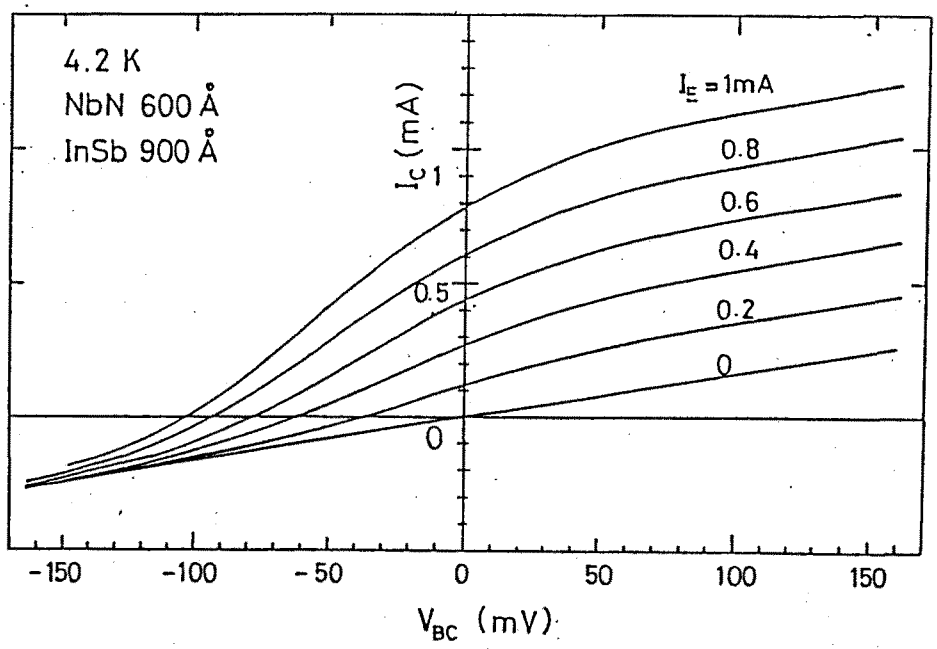


図２．１８　Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴのベース接地電流－電圧特性.

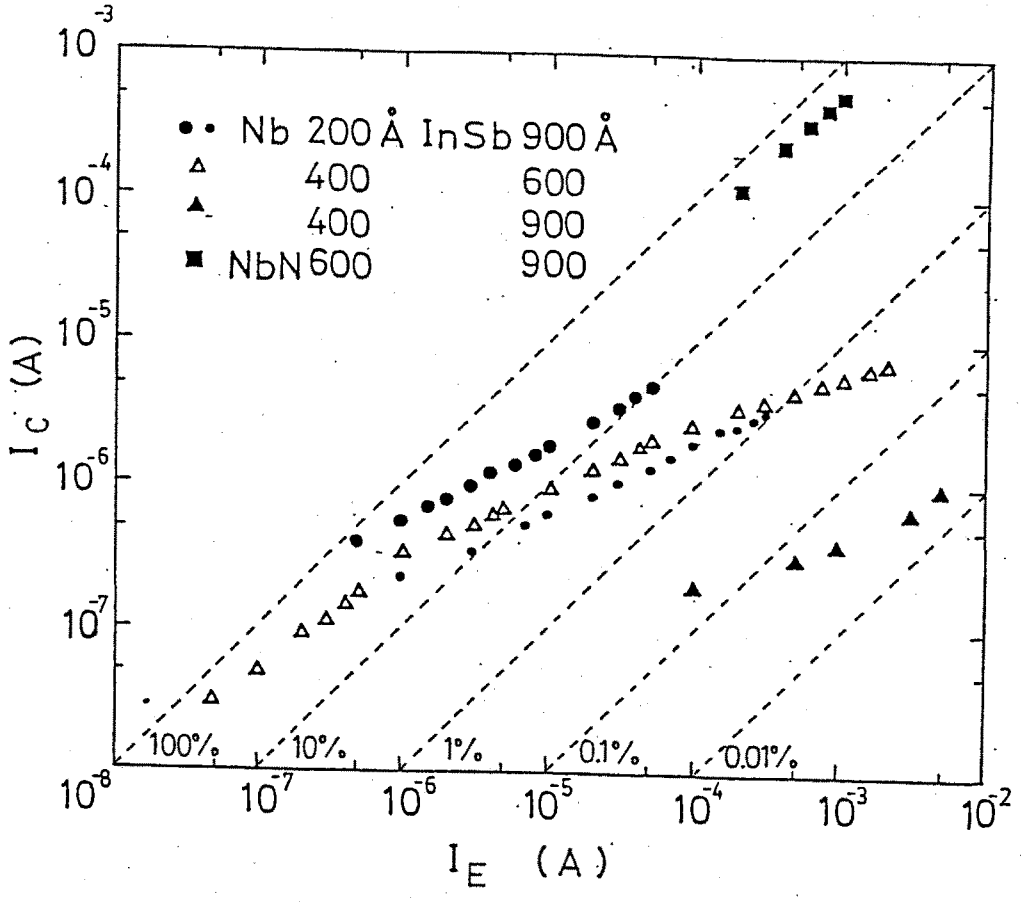


図２．１９　コレクタ電流とエミッタ電流の関係.

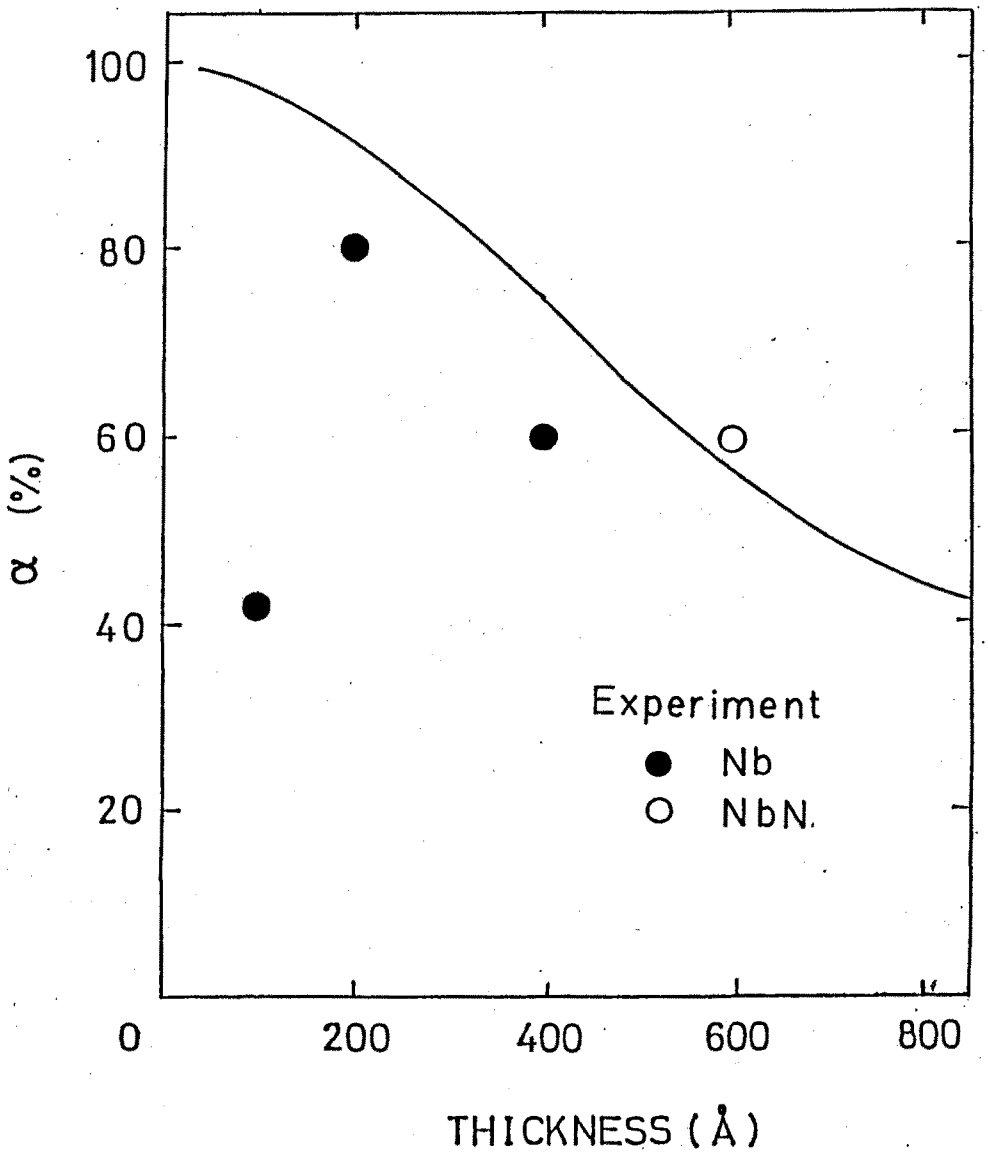


図２．２０　測定値とモンテカルロシュミレーション
の結果との比較.

おり，驚くべきものである．このことは，試作素子が確かに理論的に予測したものに近い動作をしており，また作製プロセスの改善により，再現性良く動作させることが可能であることを示唆している．またＮｂＮを用いた場合，シュミレーションよりも大きな値を示している．これはまずＮｂとパラメータが違うためであることが考えられるが，その他に結晶性の違いも重要な要因であろう．ＮｂＮはその成長の際，基板に垂直な柱状グレインを形成し易く，この場合の電流輸送の方向と一致することから，Ｎｂに比べ高電流効率が得られ易いのかも知れない．いずれにせよ，もはやデバイスの結晶性を無視した特性の議論はできなくなった．そこで２．４節では超伝導材料の結晶性に目を向けた電子輸送特性の評価を行うことにする．

§２．３．４　まとめ

本節では前節で理論的に設計されたＧａＡｓ／Ｎｂ（或は ＮｂＮ）／ＩｎＳｂ構造より成るＳｕｐｅｒ－ＨＥＴを試作し次の結果を得た．

（１）　Ｎｂベースを用いた試作素子においてトランジスタ動作を確認し，最大ベース接地電流増幅率０．８を得た．ＮｂＮベースＳｕｐｅｒ－ＨＥＴにおいても同様にトランジスタ動作を確認した．

（２）　得られたベース接地電流輸送効率はモンテカルロシュミレーションの結果と半定量的に一致した．

§２．４　Ｎｂ超伝導ベース中における
ホットエレクトロンの平均自由行程

§２．４．１　はじめに

半導体と金属は非常に反応性に富むことが，近年のＳｉ上のメタルシリサイドの研究を通じて明かとなってきた．そこで今回のようにＧａＡｓ上に高融点金属であるＮｂの結晶成長を行った場合，まず成長初期段階においてはＮｂとＧａＡｓの反応層が形成され，ついでＮｂの微粒子層ができ，最後に自然配向を有する健全なＮｂ層が形成されることが考えられる．前者の反応層や微粒子層が現実に存在しているのかまた存在するとしてどの様な状況にあるのかは全く不明である．従って，作製されたＮｂベース中で果たしてホットエレクトロンがどの様に輸送されるかを見極めることは，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴ実現には不可欠な要素である．そこで本節では，前節で試作したＳｕｐｅｒ－ＨＥＴのコレクタ部分を，バリヤハイトの大きな材料で置き換えることによってＮｂベース中でのホットエレクトロンのバリスティックな輸送について詳しく調べる．

§２．４．２　平均自由行程の測定方法

Ｎｂベース中におけるホットエレクトロンの輸送特性を評価するため，ホットエレクトロンのバリスティック輸送成分の平均自由行程を求めた．その測定に使用したＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの構造を図２．２１に示す．ここではＩｎＳｂに変えて膜厚１０ｎｍのα－Ｓｉをコレクタバリヤとして用いた．α－ＳｉはＩｎＳｂより高いショットキバリヤハイトを持っているためコレクタ側へ進入するホットエレクトロンはバリスティック或は準バリスティックな成分のみである．素子の作製方法は以下に示す．

前節のＳｕｐｅｒ－ＨＥＴと同様にＧａＡｓ基板を用意し，膜厚１０　１２０ｎｍのＮｂをスパッタ成膜する．Ｎｂ表面を逆スパッタにより清浄化した後α－Ｓｉ層を形成し，Ａｕ電極を選択的に蒸着する．全ての層を形成した後CF_4により図に示す構造にエッチングする．この結果得られるベース・コレクタ間抵抗は４．２Ｋにおいて十分大きいものであった．しかし室温においては，熱励起された電子のトンネルにより大きな漏れ電流を示した．そこで室温においては，図２．

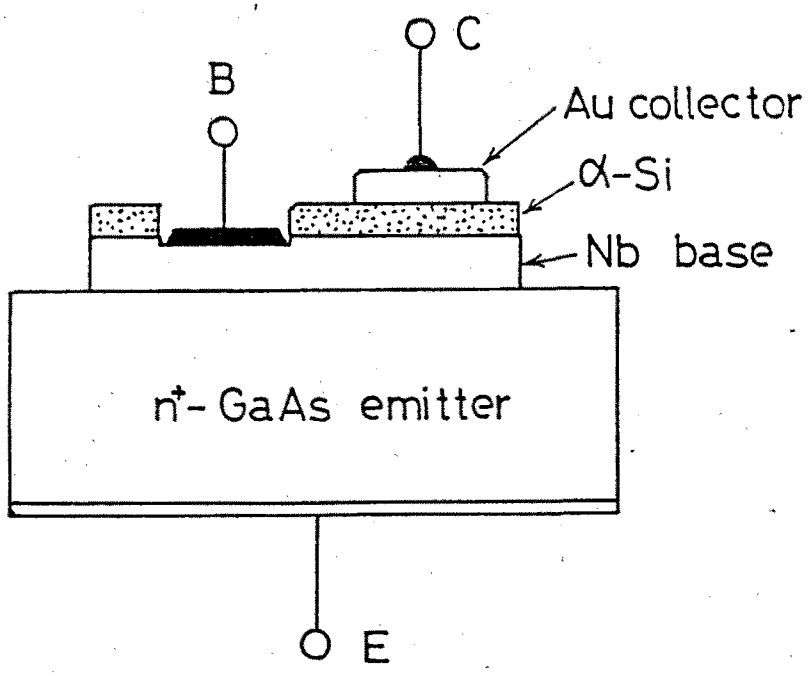


図２．２１　ホットエレクトロンの平均自由行程
測定用素子断面図（低温用）．

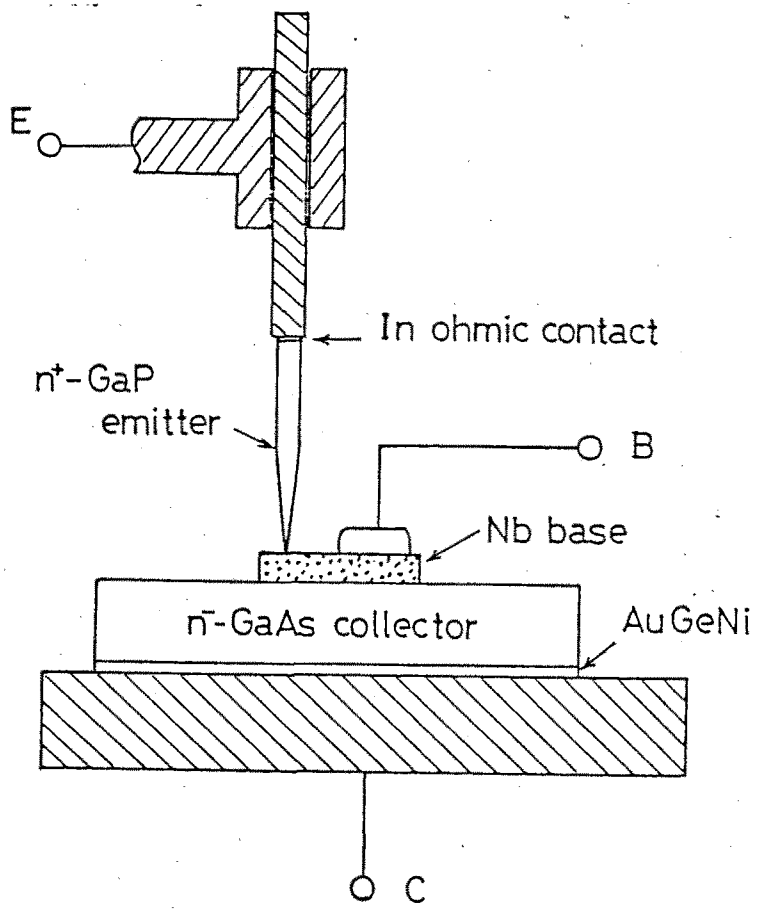


図２．２２　ホットエレクトロンの平均自由行程
測定用素子断面図（室温用）．

２２に示す構造を導入することにより平均自由行程を求めた．[19]即ち，エミッタとしては，n^+－ＧａＰ，コレクタとしてn^-－ＧａＡｓを用いた．この構造は逆にＧａＰのフリーズアウトのため極低温では動作しなかった．

§２．４．３　測定結果及び検討

まず室温でベース膜厚に対する電流増幅率の変化を求めた結果を図２．２３に示す．膜厚が１２ｎｍ以上のところでは増幅率は指数関数的に減少し，図に示した破線から求められる平均自由行程は４ｎｍと非常に短いものであった．また膜厚の薄いところ（１２ｎｍ以下）では特性の劣化が確認された．これは膜の成長をこのように薄いところで止めたときの膜の結晶性や一様性に問題があるからであろう．

次に液体ヘリウム中での測定結果を図２．２４に示す．図から明らかに，ｌｎ（I_C/I_E）とベース膜厚との関係に直線性は見られなくなっている．これは平均自由行程L_Bが膜厚依存性を持っていることを意味している．そこで各点での傾きより求めたL_Bとベース膜厚との関係を図２．２５に示す．また同時に膜厚に対するＮｂのエネルギーギャップの変化も図中に示している．膜厚８０ｎｍ以上の領域ではほぼ安定したエネルギーギャップと約１００ｎｍの平均自由行程を示している．しかしながらそれ以下では平均自由行程は急激に変化している．膜厚が薄くなるにつれて減少する両者の傾向は酷似している．更に，膜厚に対するＮｂ膜の電子密度の変化をホール測定により求めた結果を図２．２６に示す．これら一連の結果は，Ｎｂを成膜する際，成長初期段階においてホットエレクトロンのバリスティック輸送を妨げる結晶性の極めて悪い層が形成されていることを示している．従って，理想的Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴを実現するためには半導体基板上における良質の超伝導薄膜の形成，即ち，エピタキシャル成長技術の開発が不可欠である．

以上Ｎｂベース中のホットエレクトロンの平均自由行程を求めてきた．ここではその測定値と理論値を比較してみる．L_Bは一般的に次式で与えられる．

$$L_B^{-1} = L_e^{-1} + L_p^{-1} + L_i^{-1} \qquad (2-28)$$

ここでL_e，L_p，L_iはそれぞれ電子－電子散乱，電子－フォノン散乱，およびその他の不純物や格子欠陥による散乱によって決まる平均自由行程である．L_eはすでに示したように（２－２４）式で与えられる．E_i＝０．３，０．５，０．９ｅＶとして求めた結果を図２．２７に示す．L_pは（２－２４）式で決定されるものはエネルギーの損失にほとんど影響を与えないものであった．ここでは，抵抗値から判断されるL_pについて検討した．またL_iの影響は無視しておく．抵抗率で決まるL_pは次式で与えられる．

$$L_p = \frac{(2E_F m)^{1/2}}{n q^2 \rho_p} \qquad (2-29)$$

ただしE_Fはフェルミエネルギー，ｍは有効質量，ｎは電子密度，ｑは電気素量，ρ_pはフォノン散乱で決まる抵抗率である．ρ_pはＧｒｕｎｅｉｓｅｎの公式により次のように書ける．[12]

$$\rho_p = A T^5 \int_0^{\Theta / k_B T} \frac{x^5}{(1-e^{-x})(e^{x}-1)} dx \qquad (2-30)$$

ここでＴは温度，Ａは定数である．

３００ＫにおけるNb膜の比抵抗１６$\mu\Omega$ｃｍを用いてＡを見積ると，Ａ＝７．８８×10^{-17} Ωｃｍ／K^5を得る．この数値を用いてL_pを求めた結果を図２．２６に示す．

図２．２７には測定結果を●で示している．Nbが健全と思われる膜厚の点で観測された平均自由行程はE_iが０．９ｅＶで求めたものに比較的近い値を示している．ところがNb層が薄い状態での値はこの結果からでは説明されない．従って，やはり計算で省略したL_iの効果によるものと考えられる．一方，室温付近ではL_pが平均自由行程を決める主要因である．この値がL_iと同等かそれ以下であるために図２．２３にみられる直線性が得られていると考えられる．

以上の結果から，作製条件の改善により，ホットエレクトロンの平均自由行程が少なくとも１００ｎｍ或はそれ以上の状況を実現することが可能となるであろう．

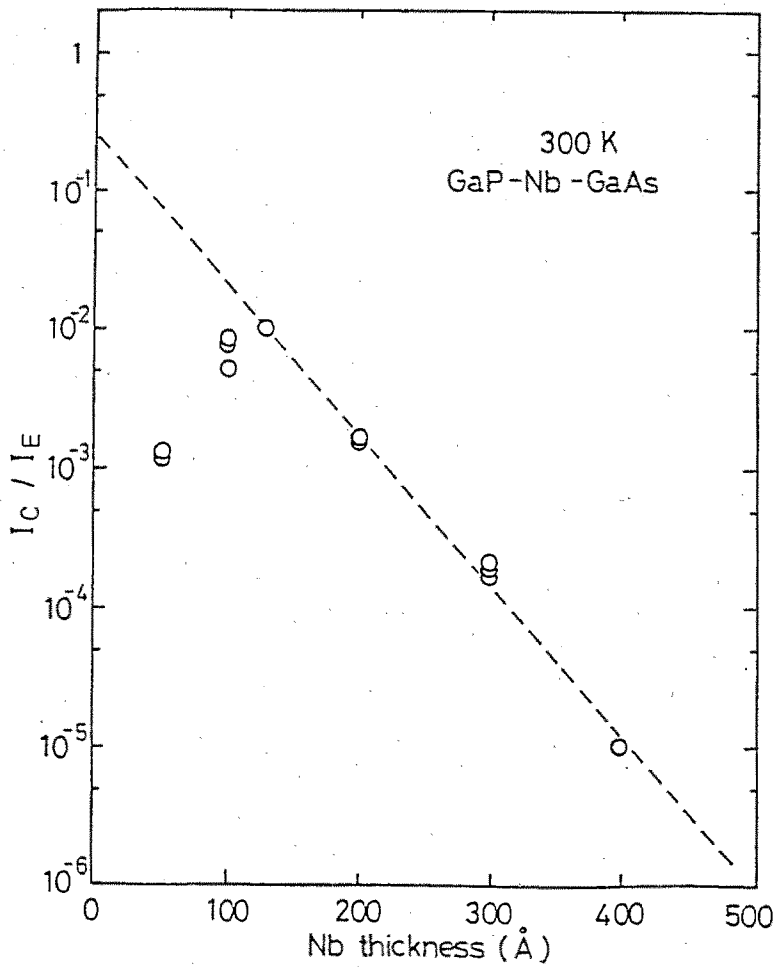


図２．２３　電流輸送効率のＮｂ膜厚依存性．（室温）

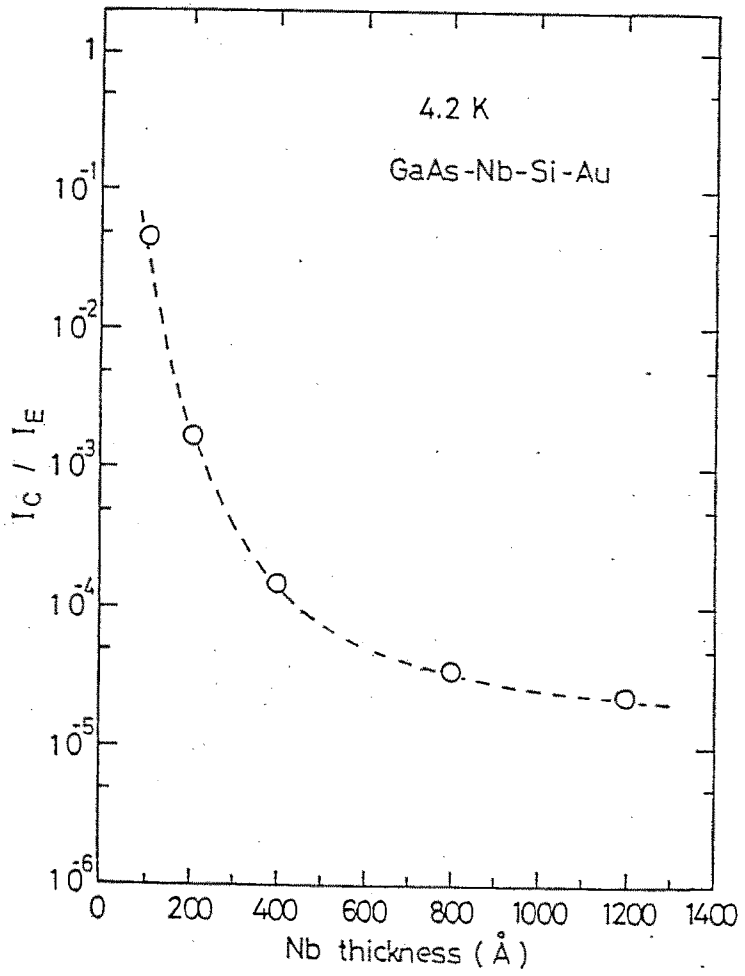


図２．２４　電流輸送効率のＮｂ膜厚依存性．（４．２Ｋ）

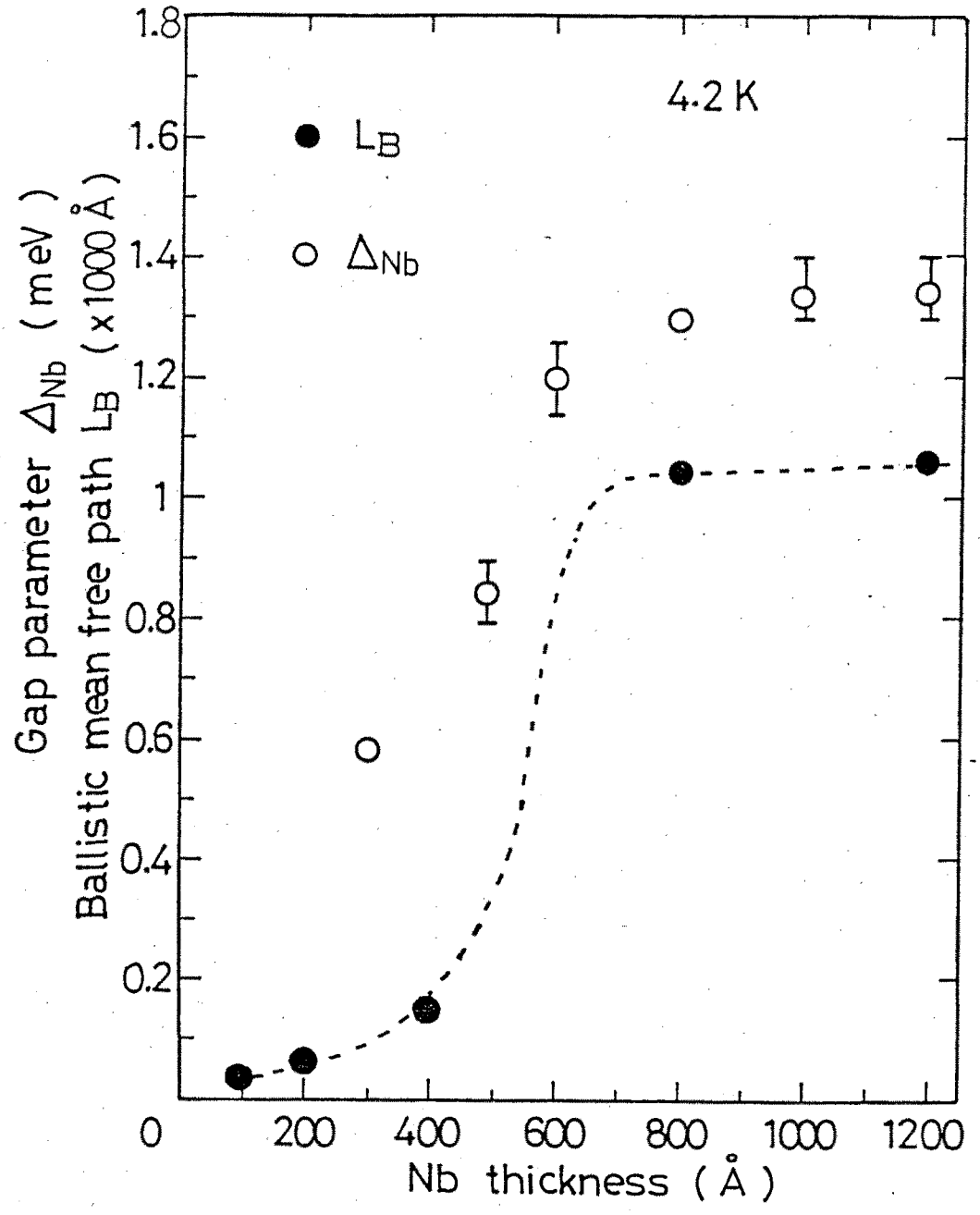


図２．２５　バリスティック平均自由行程L_BとエネルギーギャップΔ_{Nb}のＮｂ膜厚依存性.

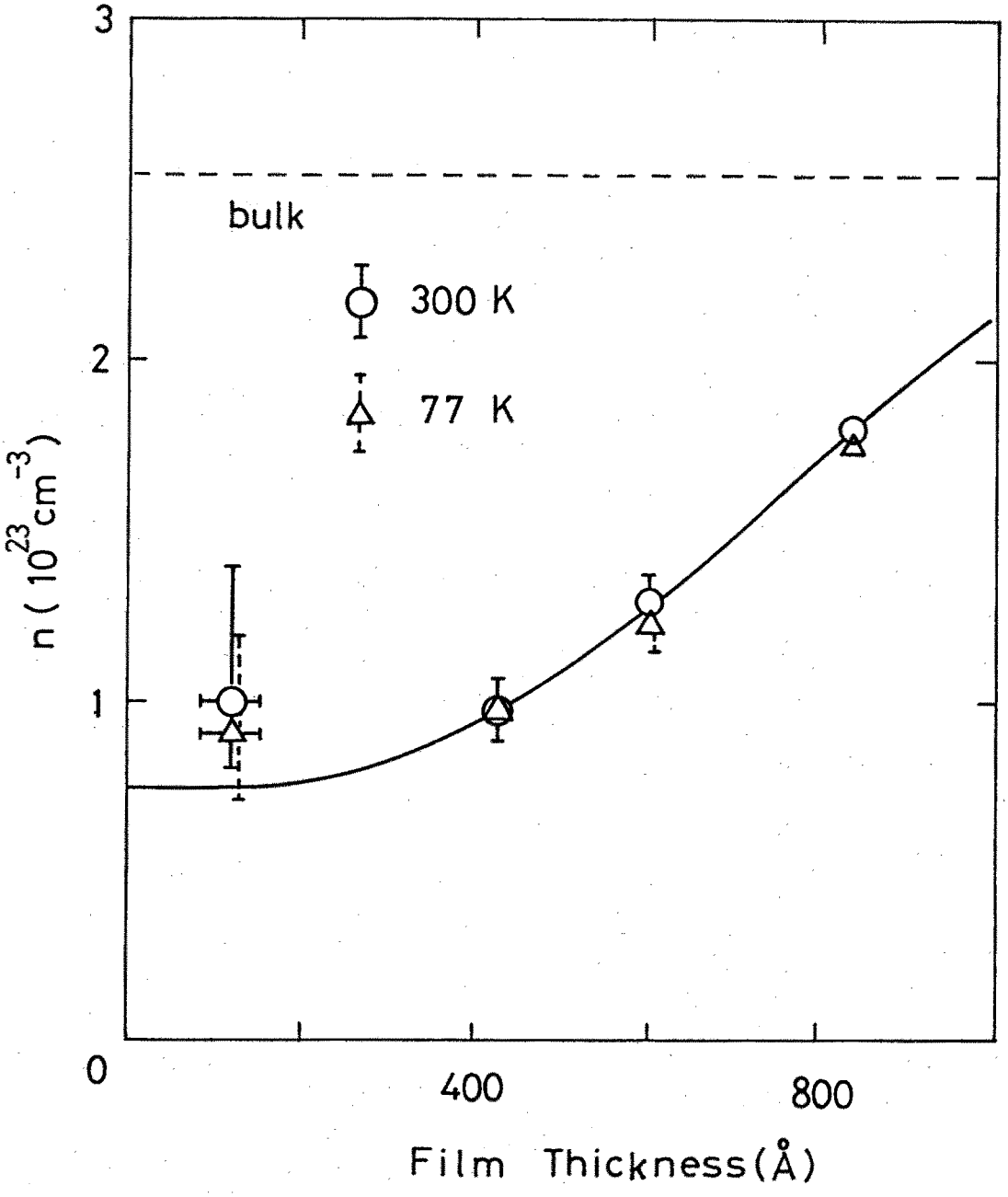


図２．２６　電子密度の膜厚依存性．破線はバルク値を示す．

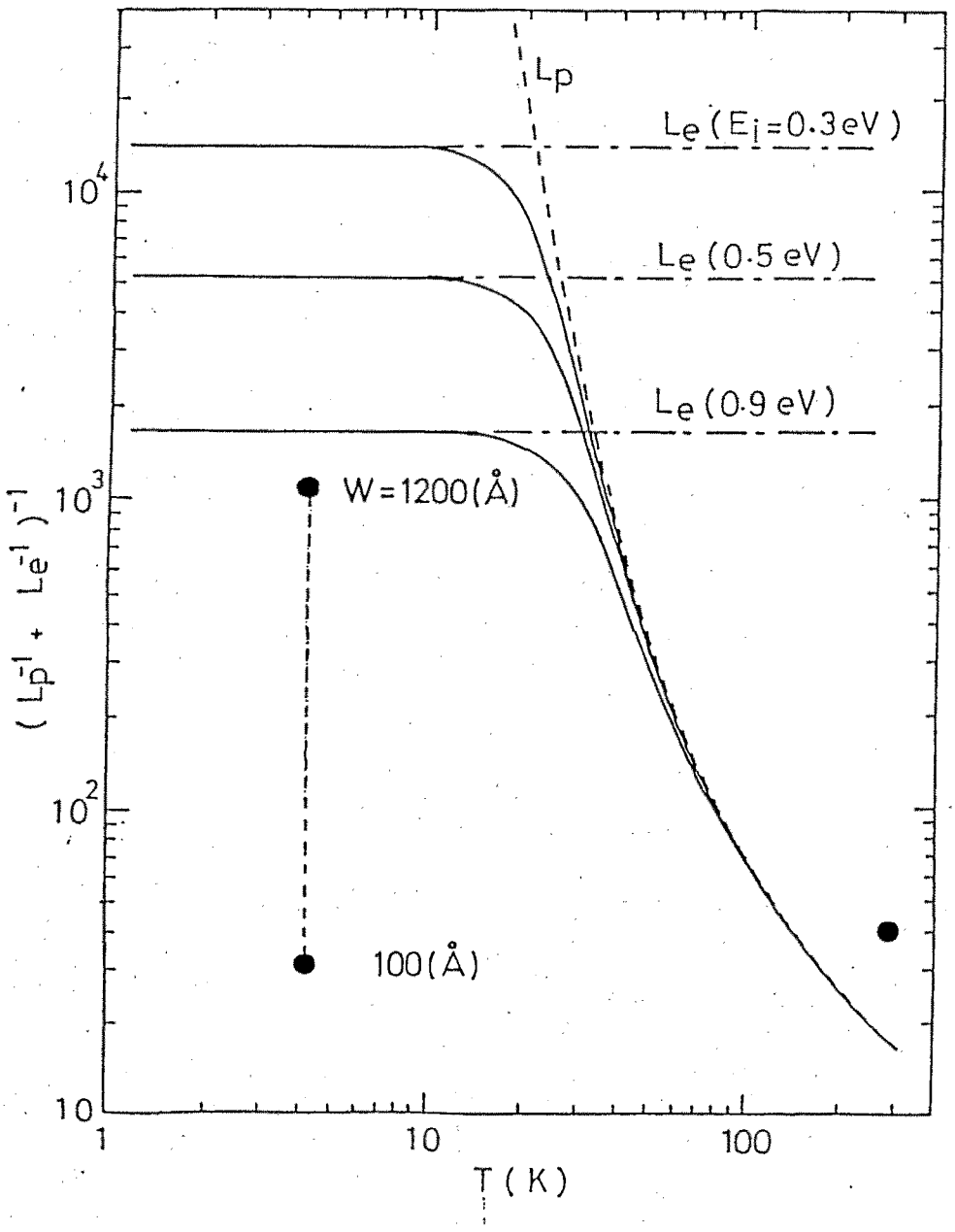


図２．２７　平均自由行程の温度依存性．●は実験値を示す．

§２．４．４　まとめ

スパッタ成膜したＮｂベース中におけるホットエレクトロンのバリスティック平均自由行程を求めた．その結果，以下のことが明かとなった．

（１）　極低温（４．２Ｋ）で求めた平均自由行程はＮｂ層の膜厚に大きく依存した．膜厚が８０ｎｍ以上ではその値は１０７ｎｍに達するが，４０ｎｍ以下の状態では数ｎｍと極めて短くなることが判明した．

（２）　上記測定結果のうち膜厚が厚い状態では，低温では電子－電子散乱，そして室温では電子－フォノン散乱を考慮した計算により説明されるが，超薄膜状態の平均自由行程はその他の要因によって決まっていることが明かとなった．

§２．５　結言

本章では，超伝導ベースホットエレクトロントランジスタについて述べた．この構造は半導体－超伝導体－半導体接合により構成されている．このデバイスの高周波特性は極めて優れており，最大発振周波数は１ＴＨｚ以上にまで及ぶことが理論的に予測された．望ましい材料がＧａＡｓ／Ｎｂ　（ｏｒ　ＮｂＮ）／ＩｎＳｂで，９５％を越える電流輸送効率が期待されることが理論的に示された．上記の構造でデバイスを試作し，トランジスタ動作を確認した．そのとき最大ベース接地電流増幅率は０．８にまで達した．また実験値とモンテカルロシュミレーションの結果は半定量的に一致した．更に詳しくホットエレクトロンの輸送特性を評価するためにスパッタ成膜されたＮｂ中のホットエレクトロンのバリスティック平均自由行程を求めた．その結果，膜厚の薄い状態ではＮｂの結晶性が悪く，ホットエレクトロン輸送を妨げていることが明かとなった．

以上Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴは優れたデバイスであることを指摘したが，その開発には理想的超伝導体／半導体の積層構造の作製が不可欠であることが判明した．更に，高性能かつ実用的なものを求めるには，よりＴｃの高い超伝導材料の導入が図られるべきであることも併せて指摘した．

参考文献

1) J.P.Spratt,R.F.Schwarz, and W.M.Kane: Phys.Rev.Lett.,6(1961)341.

2) S.M.Sze,C.R.Crowell,G.P.Carey, and E.E.Labate:
J.Appl.Phys., 37(1966)2690.

3) J.R.Hayes,A.F.J.Levi, and W.Wiegmann: Phys.Rev.Lett.,54(1985)1750.

4) A.F.J.Levi,J.R.Hayes,P.M.Platzmann, and W.Wiegmann:
Phys.Rev.Lett.,55(1985)2071.

5) H.Kroemer: Proc.IEEE,70(1981)13.

6) S.Muto,K.Imamura,N.Tokoyama,S.Hiyamizu, and H.Nishi:
Electron.Lett., 21(1985)555.

7) M.Heiblum,D.C.Thomas,C.M.Knoewdler, and I.Nathan:
Appl.Phys.Lett.,47(1985)1105.

8) M.Heiblum,M.I.Nathan,D.C.Thomas, and C.M.Knoedler:
Phys.Rev.Lett.,55(1985)2200.

9) J.C.Hensel,A.F.J.Levi,R.T.Tung, and J.M.Gibson:
Appl.Phys.Lett.,47(1985)151.

10) C.R.Crowell and S.M.Sze: J.Appl.Phys.,37(1966)2683.

11) D.J.Frank.M.J.Brady, and A.Davidson:
IEEE Trans.Magn.,MAG-21(1985)721.

12) S.M.Sze: "Physics of Semiconductor Devices",
(John Wily & Sons.Inc.,N.Y.1969).

13) C.R.Crowell and S.M.Sze: Solid-State Electron.,8(1965)976.

14) E.M.Conwell: "High Field Transport in Semiconductor",
(Academic Press Inc.,N.Y.1967).

15) J.J.Chang and D.J.Scalapino: Phys.Rev.B.15(1977)2651.

16) J.J.Quinn: Phys.Rev.126(1962)1453.

17) H.Akoh and K.Kajimura: Phisica(Utrecht).,B107(1981)537.

18) M.A.Lampert and P.Mark: "Current Injection in Solid",
(Academic Press Inc., N.Y.1970).

第3章　金属系超伝導薄膜

§３．１　緒言

良質な超伝導体－半導体接合の実現は超伝導３端子素子開発につながる重大な研究ターゲットである．第２章で示したごとく電子の輸送は，薄膜の結晶状態に極めて敏感だからである．これは半導体上に超伝導薄膜を成膜した場合，界面付近には合金化層および微結晶層が存在し，その不純物及びグレインバウンダリーに基づく散乱が大きく寄与しているためと考えられる．これらの問題を解決するためには半導体基板上の超伝導薄膜ヘテロエピタキシャル成長技術の開発が不可欠である．そこで本章では，半導体基板上の超伝導薄膜のエピタキシャル成長について論ずる．　Ｎｂ或はＮｂＮは良好な超伝導材料でもあり，また高融点金属でもある．金属と半導体の組合せは，非常に反応性に富んでいることが近年明かとなってきた．Ｓｉ／金属シリサイド接合の研究はその利点を生かして行われているものである．[1-3]またＧａＡｓ上のＮｉ層の形成などにおいてもその反応性の豊かさが報告されている．[4,5]一方，ＭＢＥ成長技術の進展にともない，超高真空（ＵＨＶ）装置を駆使し，現在ＧａＡｓ基板上の金属薄膜のエピタキシャル成長に関する研究が精力的に行われている．[6-8]その結果，Ａｌの単結晶成長や，Ｍｏのエピタキシャル成長が実現されている．　その研究の一貫としてＥｉｚｅｎｂｅｒｇらはＧａＡｓ基板上のＮｂ薄膜のエピタキシャル成長について報告している．[9]これはその物理的興味のみならず，ＭＢ－ＨＥＴへの応用，ＧａＡｓＭＥＳＦＥＴにおけるゲートメタル抵抗の低減を目的としている．しかし，上記の研究はまだ緒についたばかりであり，ＧａＡｓ以外の基板ではまだ報告例はなく，またＧａＡｓ上においてもそのバファー層のＭＢＥ成長とそれに続くＵＨＶ装置でのｉｎ－ｓｉｔｕのメタル成長が要求されている．

本章では，まず様々な化合物半導体上でのＮｂ薄膜ヘテロエピタキシャル成長法について示す．つぎに半導体基板上でのＮｂＮ薄膜のエピタキシャル成長について論ずる．ＮｂＮはＮｂよりＴｃが高く，デバイス応用の観点からはより望ましい材料であるが，その成長法そしては，一般に反応性スッパタリング法が用い

られているため，基板に対するダメージが大きくエピタキシャル成長は困難であった．そこでバファー層として超薄膜ＭｇＯ層を導入することにより，ＮｂＮのエピタキシャル配向が得られるに至った．更に，ＮｂＮと同様のＢ１構造を持ち，バルク状態ではＮｂＮよりも高いＴｃを有するＮｂC_xN_{1-x}薄膜の形成を試み，Ｔｃの改善を得られたので本章で合わせて示すことにする．

§３．２　化合物半導体基板上における Ｎｂ薄膜のエピタキシャル成長

§３．２．１　まえがき

これまでにＧａＡｓ基板上の金属膜膜エピタキシャル成長は，　Ａｌ，Ｆｅ，Ｍｏ，Ｎｂなどの例が報告されている．[6-9]しかしそれ以外の化合物半導体基板上での報告例はまだない．本節ではＧａＡｓのみならずＩｎＳｂなど極めて融点の低い基板を用いてエピタキシャル成長を試みている．用いる基板は，ウェファー表面をＮｂ成長前にｉｎ－ｓｉｔｕでの水素プラズマクリーニングにより清浄化を行ったもので，[10]もはや半導体バファー層のＭＢＥ成長を必要とすることはなくなった．しかもその処理温度は室温であり，低温化が望まれる金属－半導体の組合せには極めて有効なプロセスとなった．またＮｂ膜の成長にはインタラプト電子ビーム蒸着法を導入している．[11]それではまずエピタキシャル成長実験に先立ち，その重要な要素である格子整合条件について検討し，次にＮｂ薄膜のエピタキシャル成長及び水素プラズマクリーニングの効果について述る

§３．２．２　格子整合条件

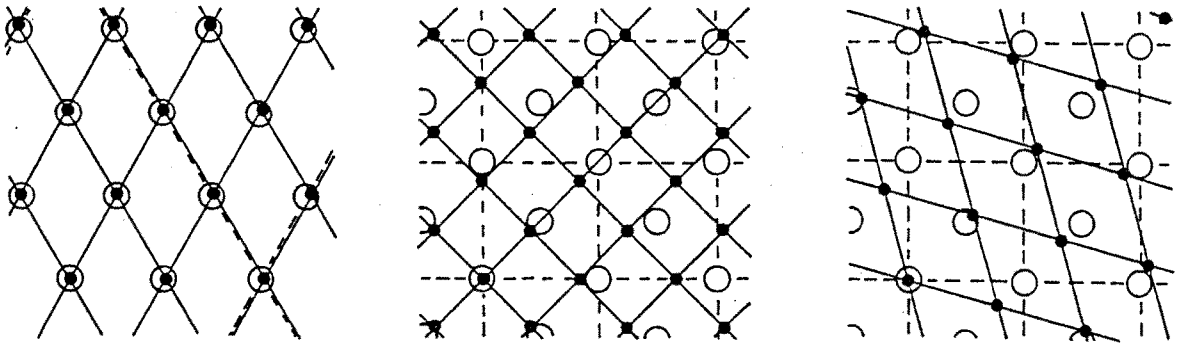
ヘテロエピタキシャル成長の成否を決定する要因として基板と堆積膜の格子不整合が挙げられる．ここではＮｂと種々化合物半導体との格子整合の様子を調べ，エピタキシャル成長の可能性について議論する．デバイス応用の観点から求められる化合物半導体は，ＧａＡｓ，ＩｎＰ，ＩｎＳｂなどである．表３．１にそれらの格子定数とその値をＮｂの格子定数（a_{Nb}＝０．３３００ｎｍ）で規格化したものを示す．またＧａＡｓについては堆積膜がＭｏ（a_{Mo}＝０．３１５０ｎｍ）の場合も合わせて示している．この表から重要な情報として次の点が挙げられる．

表３．１　Ⅲ－Ⅴ化合物半導体の格子定数

半導体	格子定数	堆積物	格子定数比
ＧａＡｓ	０．５６５４	Ｎｂ	１．７１３
		Ｍｏ	１．７９５
ＩｎＰ	０．５８６９	Ｎｂ	１．７７８
ＩｎＳｂ	０．６４７９	Ｎｂ	１．９６３

まず，Ｎｂ／ＩｎＳｂではＩｎＳｂの格子定数がＮｂのそれの約２倍になっており，結晶面のとり方では比較的良い整合を取り得ると思われる．　また，Ｍｏ／ＧａＡｓとＮｂ／ＩｎＰでは格子定数の比がほぼ一致していることから両者同様なエピタキシャル関係が得られると考えられる．なお，（１００）ＧａＡｓ上での（１１１）Ｍｏのエピタキシャル成長が報告されており，ＩｎＰ上でのエピタキシャルＮｂは（１１１）配向を示すことが想定される．

次に，実際に半導体の結晶格子にＮｂの結晶を重ね合わせたものを図３．１に示す．図３．１（ａ）はＩｎＳｂ（１１１）面上にＮｂ（１１１）面が成長した場合で，その格子ミスマッチは約２％とその他の組合せに比べて比較的小さな関係になっている．しかしながら，ＩｎＳｂは極めて低い融点を持つ材料でもある．従って，Ｎｂのような高融点金属が積層された場合，合金化が容易に発生することが考えられ，そのエピタキシャル成長には困難が予想される．図３．１（ｂ）にはＧａＡｓ（１００）面上にＮｂ（１００）面を４５度回転させたものを示しており，このエピタキシャル関係は既に確認されている．しかし，格子ミスマッチは１７％にも達しているにもかかわらず，エピタキシャル成長することは驚くべき結果である．更に，図３．１（ｃ）に示すＭｏ（１１１）／ＧａＡｓ（１００）も確認されており，ＩｎＰ（１００）上のＮｂ成長もこの関係になると考えられるが，この場合は，かなりのミスマッチに加え，ミスフィットが多数存在する．従って，ＩｎＰ上でＮｂがどのようなエピタキシャル配向を示すか興味深いところである．



(a) (111)Nb/(111)InSb　(b) (100)Nb/(100)GaAs　(c) (111)Mo/(100)GaAs

図３．１　半導体基板上のエピタキシャル金属格子位置関係．（ａ）●：Ｎｂ，○：ＩｎＳｂ，（ｂ）●：Ｎｂ，○：ＧａＡｓ，（ａ）●：Ｍｏ，○：ＧａＡｓ．

以上格子整合の観点から半導体基板上におけるＮｂ薄膜のエピタキシャル成長の可能性を検討してみたが，実際に成長に際しては，基板表面の再配列や成長初期段階における疑似的構造の発生など種々の要因が複雑に絡み合って成長するはずである．特に，これら金属／半導体ヘテロ構造では，理論で説明できない成長例も多く，また半導体上の金属成長に関する結晶成長学的研究はまだ緒についたばかりであるので，多くの事例の抽出が必要である．

§３．２．３　薄膜成長方法

Ｎｂ薄膜の作製には図３．２に示す電子ビーム蒸着装置を用いた．成膜時における到達真空度は，３．０×１０$^{-7}$Ｔｏｒｒ以下であった．装置内には，ＲＦ電極を設け，またＲＨＥＥＤ装置により成膜後，ｉｎ－ｓｉｔｕに結晶表面を評価できるようにした．成膜速度は，０．０３－０．１ｎｍ／ｓｅｃとした．基板温度は１００°Ｃから４５０°Ｃの範囲で最適化を試みた．実際の成膜には上記装置を用いてインタラプト電子ビーム蒸着法を導入した．これは，Ｎｂの連続成長を避け，３０秒間シャッターを開け，３０－６０秒間シャッターを閉じ，そのプロセスを繰り返し，所望の膜厚を得る方法で，３０ｎｍ－２７０ｎｍのＮｂ膜を成膜した．これはまず蒸着ソースからの輻射熱による基板表面の温度上昇を防ぎ，また基板表面に到達したＮｂ原子にマイグレーション時間を与えるためである．このような成膜を間断的に行う方法は，超伝導材料のエピタキシャル成長には極

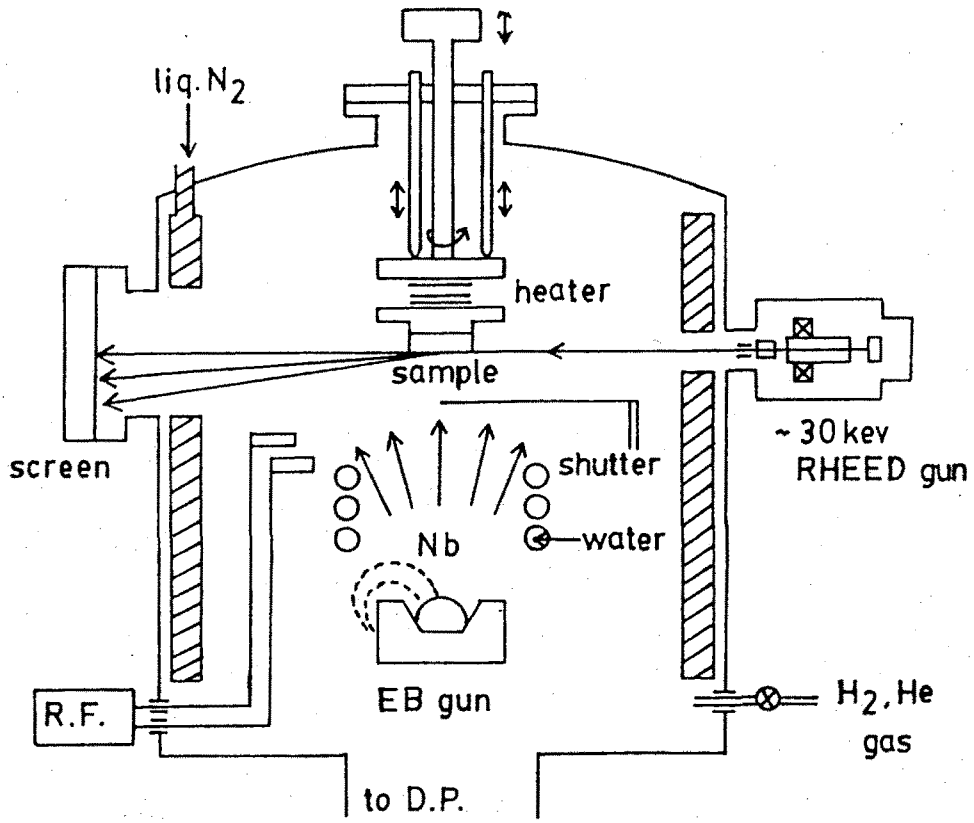


図３．２　Ｎｂ薄膜作製用電子ビーム蒸着装置.

表３．２　水素プラズマクリーニングの条件

雰囲気ガス	H_2
ガス圧	０．０６Ｔｏｒｒ
ｒｆ電力	８０Ｗ
ｒｆ周波数	１３．５６ＭＨｚ
処理時間	０－２．０ｈｒ
基板温度	室温

めで有効であった．このことは後で述べるが，ＮｂＮのエピタキシャル成長にも威力を発揮している．

用いた半導体基板は，　（１００）ＧａＡｓ，（１００）ＩｎＰ，（１００）$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$，及び（１１１）Ａ面ＩｎＳｂである．ＧａＡｓ，ＩｎＰはＢｒ－メタノールを用いてメカノケミカルに鏡面研磨し，エタノールおよび蒸留水によりリンスした後，２０％ＨＦで２分間エッチングを施した．ＩｎＳｂはすでに鏡面研磨されたものを，$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$は（１００）ＧａＡｓ上に常圧ＭＯＣＶＤ法によって作製されたものを，２０％ＨＦで同様に２分間のエッチングを施した．それら基板をチャンバー内に導入し，2×10^{-7}Ｔｏｒｒまで真空に引い後，Ｎｂの成膜に先立ち，水素プラズマを用いて表面の清浄化を計った．プロセス条件は表３．２に示すが基板温度が室温であることに注目すべきである．即ち，このプロセスにより種々半導体の表面が清浄化されるならば，この金属エピタキシャル成長に有効であるのみならず，あらゆる応用面で興味深いプロセスとなる．

作製したＮｂ薄膜の評価は，Ｘ線回折，ＲＨＥＥＤ観察，オージェ電子分光などを用いた．

３．２．４　Ｎｂ薄膜のエピタキシャル配向

作製したＮｂ薄膜の自然配向及び各基板上でのエピタキシャル配向をＸ線回折で求めた．Ｘ線源としては，Ｃｕ－Ｋα線を用いた．まずＧａＡｓ表面を陽極酸化することによりアモルファス状態にし，その上にＮｂの成長を行った．膜厚５０ｎｍのものを基板温度Ｔｓ２６０°Ｃで成膜したときのＸ線回折パターンを図３．３（ａ）に示す．約３８度のＮｂのスペクトルが現れているが，これはｂｃｃ構造Ｎｂの（１１０）面からの回折に対応している．即ち，成膜されたＮｂは（１１０）の自然配向を有することが判明した．なお，その他に約３２度と５８度にピークが見られるが，これは前者が（１００）配向ＧａＡｓの（２００）面回折を示し，後者が漏洩Ｘ線回折Ｃｕ－Ｋβによる ＧａＡｓの（４００）面からの回折に対応している．

次に（１００）ＧａＡｓ表面にプラズマクリーニングを６０分間施した後に基板温度２６０°Ｃで成膜したもののＸ線回折パターンを図３．３（ｂ）に示す．

図では明らかに３８度のピークはほぼ消滅し，新たに約５６度にピークが現れている．このピークは，（１００）配向Ｎｂの（２００）面からの回折に対応している．即ち，ＧａＡｓ（１００）面上に（１００）配向Ｎｂがエピタキシャル成長していることを示している．この結果はＥｉｚｅｎｂｅｒｇらの結果と一致しているが，水素プラズマクリーニングを導入することにより，ＧａＡｓウェファーに直接Ｎｂのエピタキシャル成長が成された点は極めて意義深いものと考えられる．次に基板温度を２０５°Ｃに下げ，他の条件を保った状態で成膜したときのＸ線回折パターンを図３．３（ｃ）に示す．この時，基板温度の低下により再び自然配向を示した．そこで次にエピタキシャル成長の基板温度依存性を求めた．エピタキシャル成長の評価は次式にしたがって決めた．

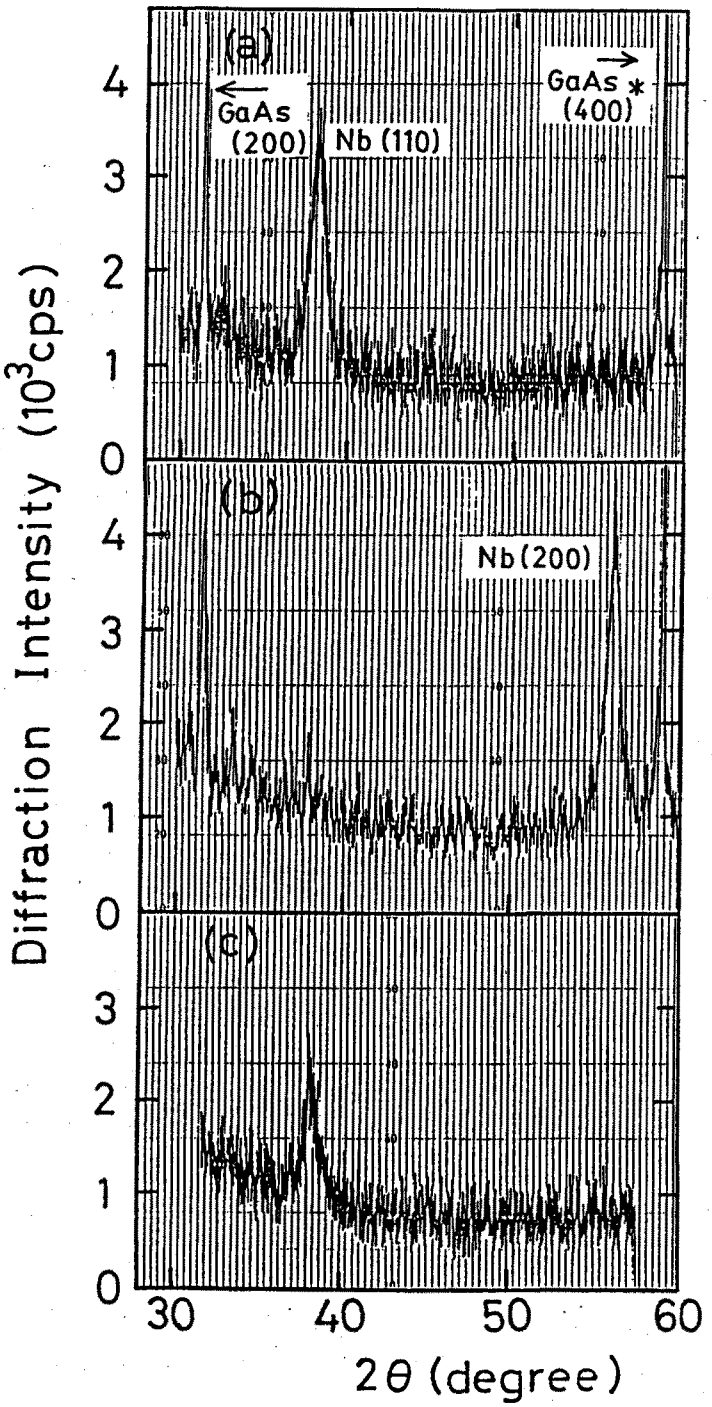


図３．３　Ｎｂ薄膜のＸ線回折パターン．
（ａ）非晶質基板上，T_s=260℃，
（ｂ）ＧａＡｓ基板上，T_s=260℃，
（ｃ）ＧａＡｓ基板上，T_s=205℃．

$$[\text{エピタキシャル配向率}] = \frac{I_{200}}{I_{110} + I_{200}} \qquad (3-1)$$

ここで，I_{110}，I_{200}はそれぞれ３８度と５６度におけるＸ線回折の強度を示す．基板温度に伴うエピタキシャル配向率の変化を図３．４に示す．基板温度約２４０℃からエピタキシャル成長が始まり，約２６０℃でほぼ完全なエピタキシャル配向を示している．この結果，今回の成膜方法ではエピタキシャル成長にはこの温度以上での成膜が必要であることが判明した．しかしながら，基板温度２７０℃以上では成長した膜の一部に表面のモフォロジーが悪化している様子が確認さ

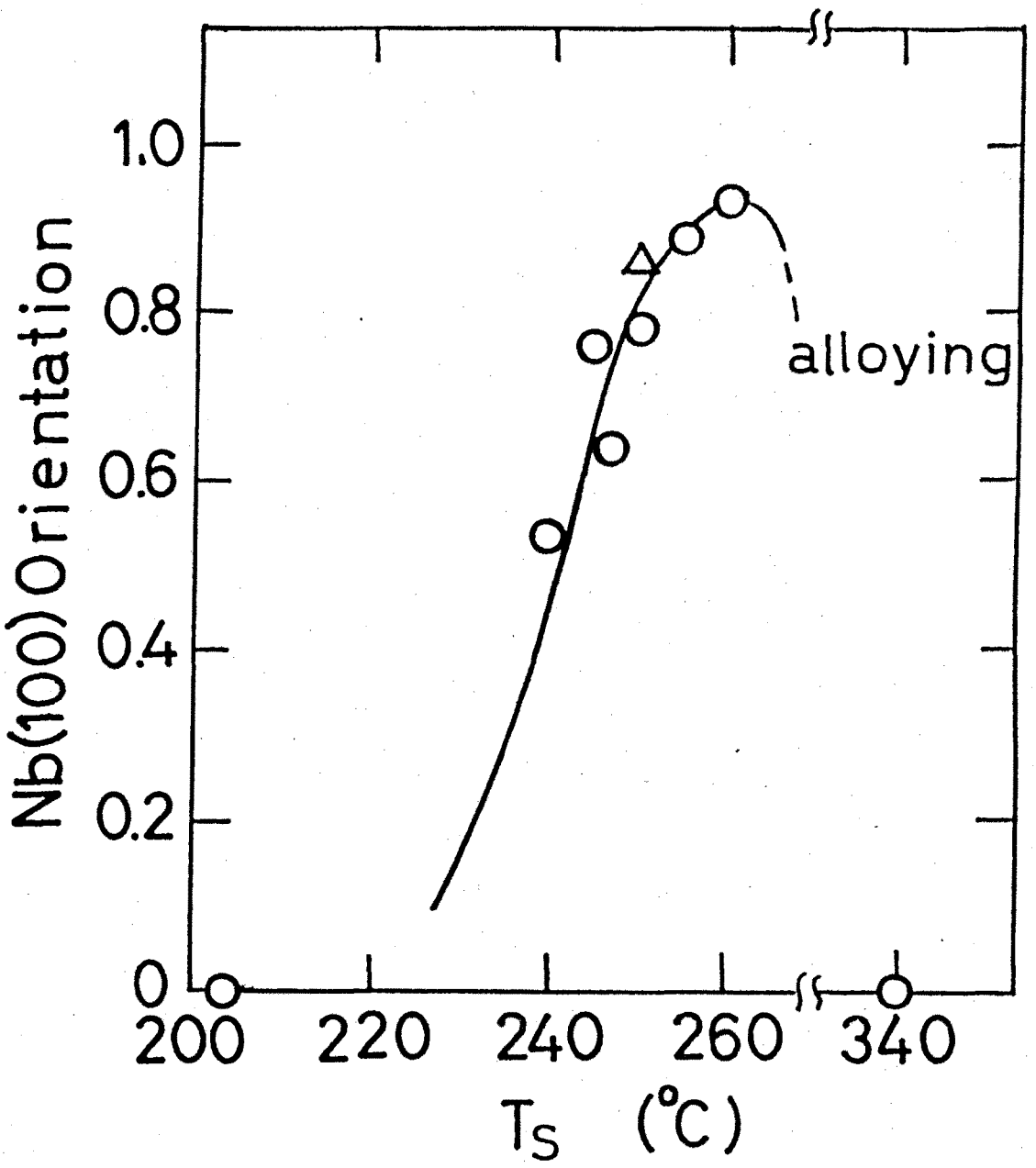


図３．４　基板温度とエピタキシャル配向率の関係．

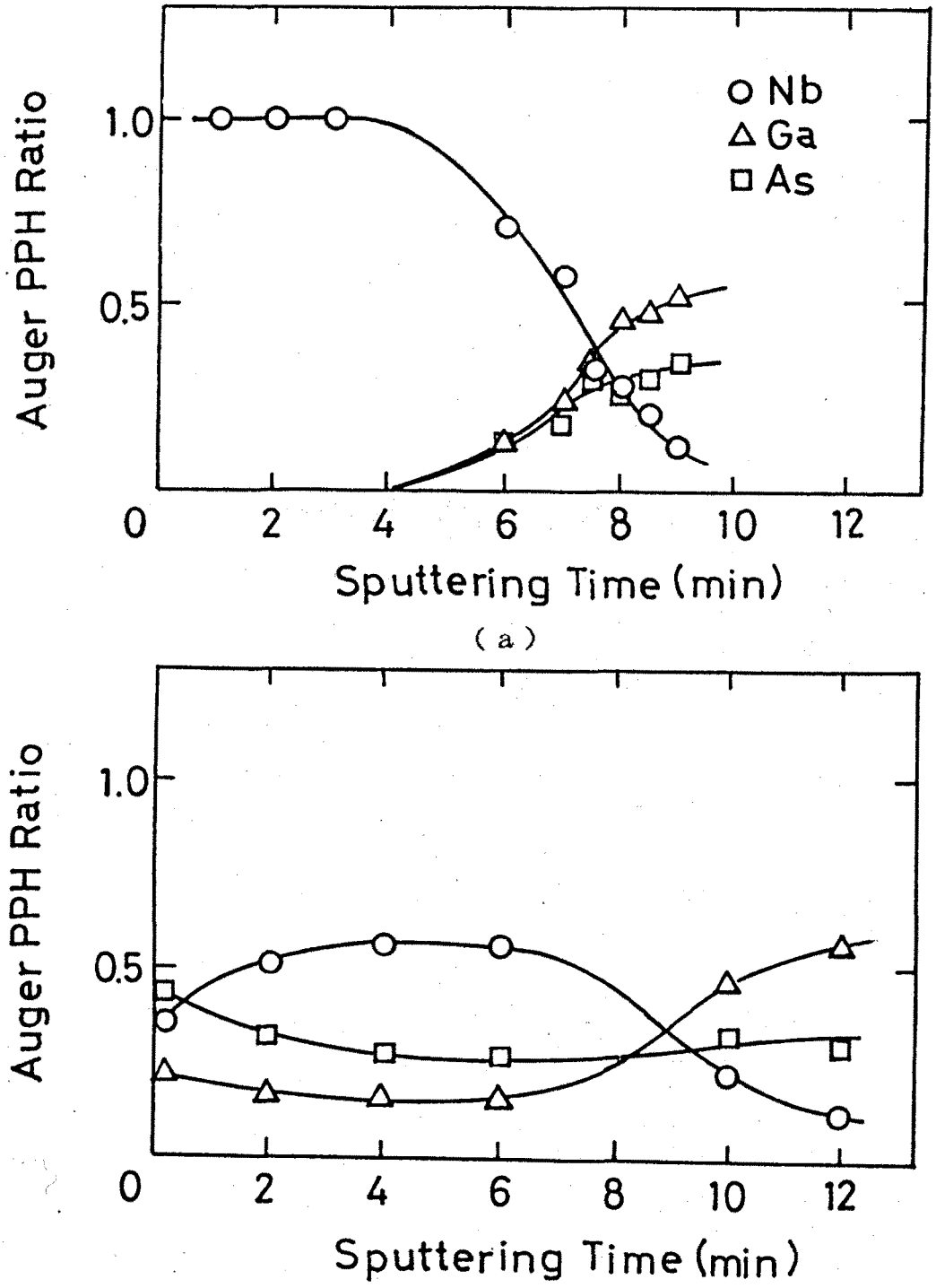


図３．５　ＡＥＳによるＮｂ／ＧａＡｓ界面の評価．Ｎｂ膜厚は約２５ｎｍ．基板温度は，２６０℃（ａ）と４１５℃（ｂ）である．

れ，基板温度３４０℃では合金化がかなり進行し，もはやエピタキシャル配向は示さなくなった．以上のようにこのエピタキシャル成長に許される基板温度範囲は極めて狭く，化合物半導体上における高融点金属のエピタキシャル成長の困難さが窺われる．なお合金化の様子をＡＥＳ分析を用いて調べてみた．基板温度２６０℃と４１５℃で成膜したときのＡＥＳデプスプロファイルを図３．５に示す．（ａ）では比較的シャープな界面を示しているが，（ｂ）ではＡｓ，Ｇａ原子がＮｂ表面まで析出してきており，完全に反応している様子が判る．

Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴへの応用の観点から，基板にＩｎＳｂを用いた場合が最も興味深いところである．更に格子整合条件で議論したように（１１１）ＩｎＳｂ上の（１１１）Ｎｂの成長は格子不整合が比較的小さく，エピタキシャル成長が期待される組合せでもある．しかしながらＩｎＳｂの融点は５２５℃とＧａＡｓの１２３８℃に比べて極めて低く，合金化が容易に発生すると考えられる．実際，熱放散の悪い基板ホルダーを使用した場合，室温における成膜ですら明かな合金化が確認された．そこで基板温度の安定化を計った基板ホルダーを用いて成膜実験を行った．プラズマクリーニングを３０分間施した後，基板温度２００℃で成膜したときのＮｂ薄膜のＸ線回折パターンを図３．６に示す．ピークが５６度にみられることから，（１１１）ＩｎＳｂ上ですらエピタキシャルＮｂは（１００）配向を示すことが判明した．この結果は，後で示すＲＨＥＥＤ観察によっても明かとされている．これは驚くべき結果であり，半導体基板上の金属エピタキシャル成長が単に格子の不整合に依存したものではないという重大な情報をもたらしている．従って，この組合せの成長では基板表面のリコンストラクション（超構造）や成長初期段階におけるＮｂ，Ｉｎ，Ｓｂの３元系化合物の疑似的構造の有無など，更に詳しい実験的研究，及び界面のエネルギーの検討など理論的研究が必要であろう．いずれにせよ本実験でＩｎＳｂのような低融点半導体基板上で高融点金属であるＮｂのエピタキシャル成長が確認されたことは，結晶成長学的にみても興味深く，またＳｕｐｅｒ－ＨＥＴなどの応用面からも極めて意義のある成果が得られたことを意味する．

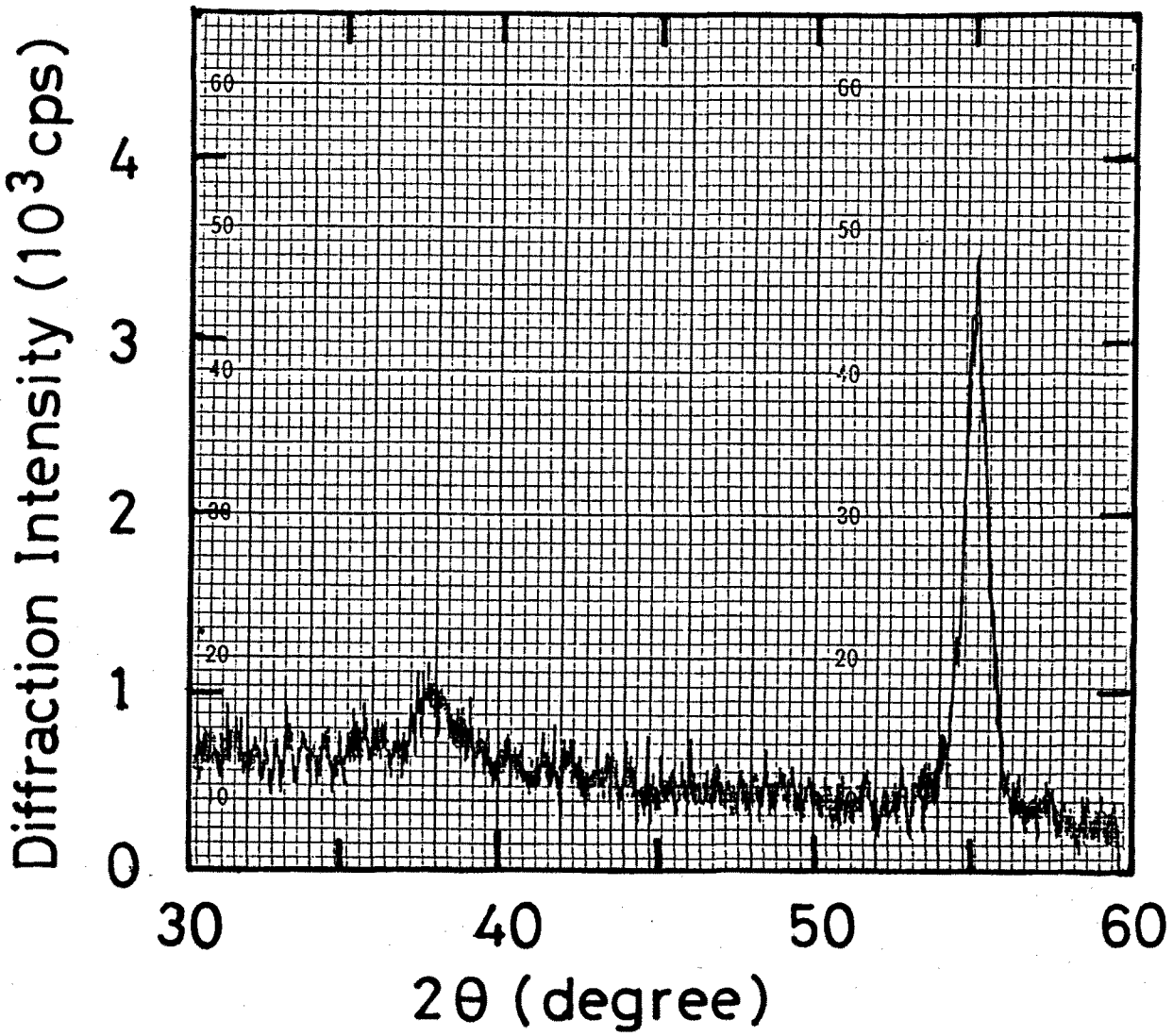


図３．６　Ｎｂ薄膜のＸ線回折パターン．（１１１）ＩｎＳｂ基板上．

次に，ＩｎＰ（１００）面上での同様な成長実験を行った．その結果を図３．７に示す．エピタキシャル配向率が，約６０％のＮｂ薄膜の（１００）成長が確認された．（１００）ＩｎＰ上での成長は格子不整合の様子が（１１１）Ｍｏ／（１００）ＧａＡｓの組合せに近いことからＮｂ（１１１）配向成長が期待されることを先に指摘した．しかし，結果はＩｎＳｂ上でのごとくその推論は当てはまらなかった．おそらく，ＧａＡｓ／Ｎｂと同様な関係（図３．１（ｂ））で成長しているのであろう．

最後に，（１００）$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$基板上での成長実験を行った．３元化合物上での金属エピタキシの報告例はまだなく，格子定数がＧａＡｓとほとんど同一とはいえ，表面の構造や化学的性質は相当異なるので，同様な条件で形成されるかどうかは興味深いところである．６０分間のプラズマクリーニング処理の後，基板温度２５０℃で成膜したときのＸ線回折パターンを図３．８に示す．約５６度にピークがみられ，ＡｌＧａＡｓ上においてもエピタキシャルＮｂ薄膜の形成が可能であることが判明した．しかも，ＧａＡｓの場合とほぼ同一に条件でエピタキシャル成長したことは，驚くべき結果である．なぜなら，表面の構造や化学的性質も異なると考えられるので，当然成膜条件も変わると思われたからである．

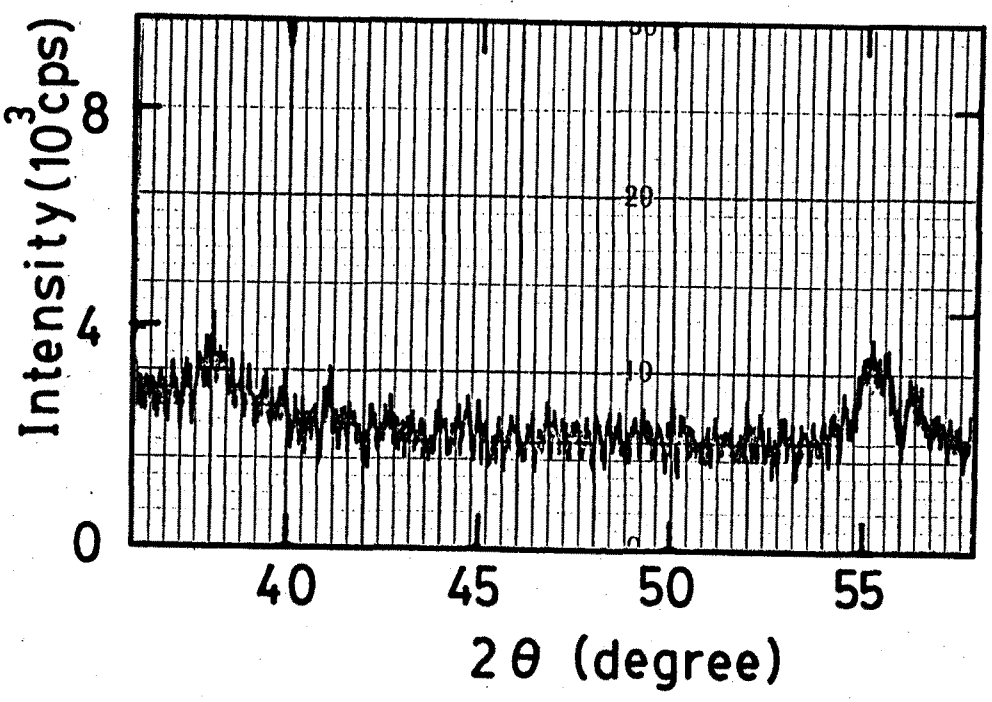


図３．７　Ｎｂ膜膜のＸ線回折パターン．（１００）ＩｎＰ基板上．

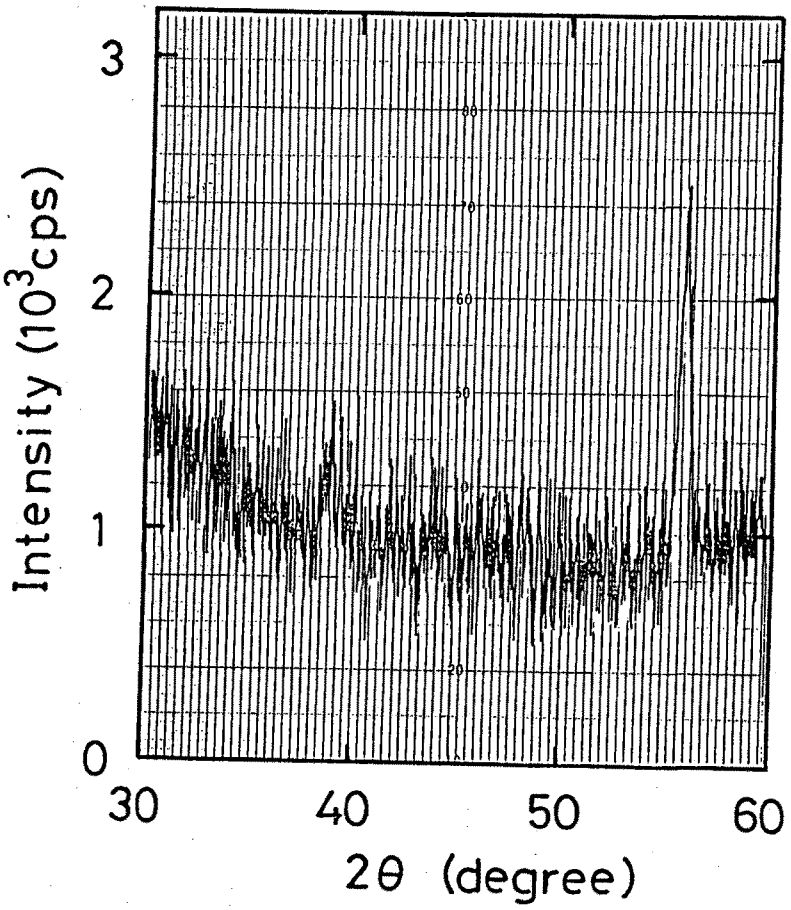


図３．８　Ｎｂ薄膜のＸ線回折パターン．（１００）
$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$基板上．

§３．２．５　エピタキシャルＮｂのＲＨＥＥＤ観察

化合物半導体基板上に成膜されたＮｂがエピタキシャル配向を示すことが見いだされたが，ＩｎＳｂ基板上ではまったく予想に反した成長を示している．そこで次に，エピタキシャル成長の実証を得るためにＲＨＥＥＤ観察を行った．（１１１）ＩｎＳｂ上に約４ｎｍの膜厚のＮｂを成長したときのＲＨＥＥＤパターンを図３．９に示す．ここでＲＨＥＥＤ加速電圧は２５ｋＶ，ビーム進入角は１－２°とした．（ａ）および（ｂ）はビーム入射方向がそれぞれ，（１００）配向Ｎｂの［００１］および［０１２］方位に対応している．回折スポットの位置関係から，Ｎｂが（１１１）ＩｎＳｂ上でエピタキシャル成長していることが実証された．更に，約１００ｎｍの膜厚で成膜したときのＲＨＥＥＤパターンを図３．

１０に示す．（ａ）および（ｂ）はビーム入射方向がそれぞれ［００１］，［０１１］方位に対応している．この時エピタキシャル成長している領域に加え，リングパターンがみられることからエピタキシャル成長していない領域も発生していることが明かである．またこのリングパターンで最も強い強度で示されているのはＮｂの（１１０）配向に対応している．即ち，（１１０）自然配向Ｎｂが部分的に成長を始めていることが判る．実際，このリングパターンは，エピタキシャル成長しなかったときのＲＨＥＥＤパターン（図３．１１）に対応している．

Ｎｂ薄膜がエピタキシャル成長していることが明かとなったが，（１００）ＮｂがＩｎＳｂ（１１１）面上でどのような関係を持っているかは極めて興味深い．そこで成長初期段階のＲＨＥＥＤ観察を行った．まず，クリーニング直後のＩｎＳｂ表面のＲＨＥＥＤパターンを図３．１２（ａ）に示す．これは（１１１）ＩｎＳｂに対してビーム方向を［１０１］方位に取ったものであり，比較的良好は清浄表面が得られている．しかし，清浄な点以外にも新たなスポット（図中矢印で示す）が見られる．残念ながら，表面が３次元的な構造をしているため，このシグナルがどのような表面再配列に対応しているかは，これだけの情報では不十分で，決定できない．この表面に膜厚で約１．５ｎｍに対応するＮｂを成膜した時のＲＨＥＥＤパターンを図３．１２（ｂ）に示す．パターンがストリーク状になってきておりＩｎＳｂ［１０１］方位に対してＮｂ［００１］方位が成長していることが判る．しかしその他にも先に示した再配列に対応した原子上でもＮｂが成長している様子（図中矢印で示す）が観測されたが，これが今回のエピタキシャル成長に関与しているかどうかは不明である．以上の結果から，エピタキシャル関係としては図３．１３に示す関係が得られた．なお，ＩｎＳｂの方位に対しては［１１０］，［１０１］などの決定は行っていないため，この関係に対して±６０°の回転したものがさらに考えられる．

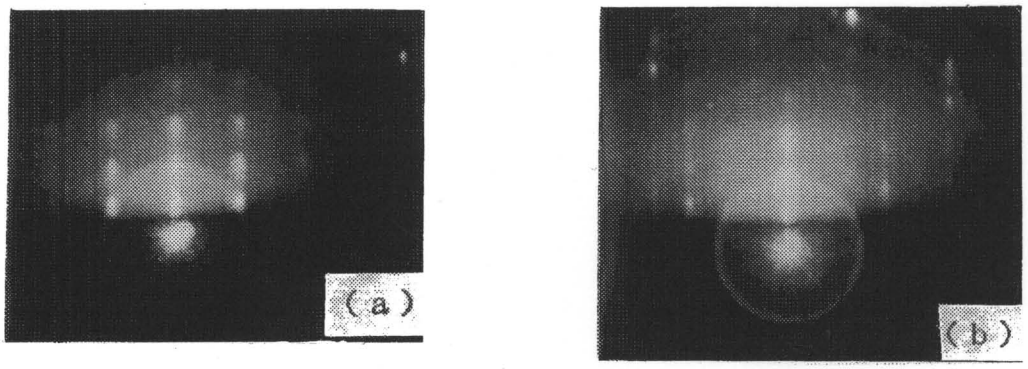


図３．９　Ｎｂ（１００）面からのＲＨＥＥＤパターン．電子線入射方向は，
（ａ）［００１］，（ｂ）［０１２］．膜厚は４ｎｍ．

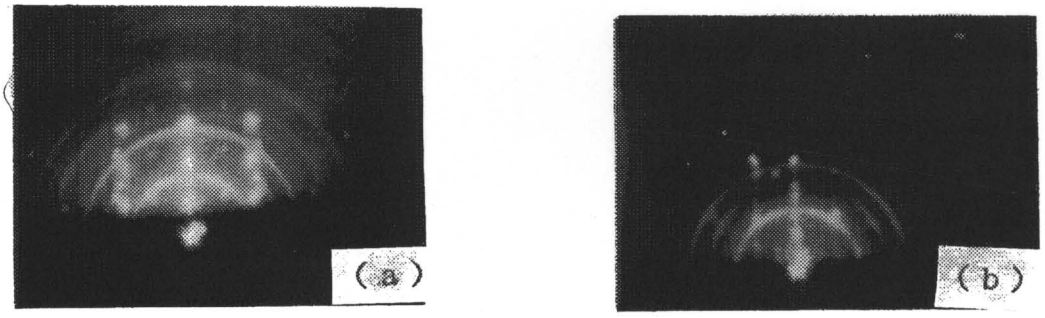


図３．１０　Ｎｂ（１００）面からのＲＨＥＥＤパターン．電子線入射方向は，
（ａ）［００１］，（ｂ）［０１１］．膜厚は１００ｎｍ．

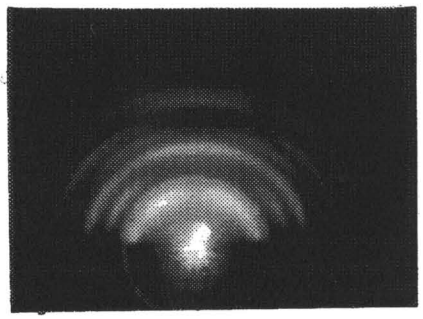


図３．１１　自然配向ＮｂからのＲＨＥＥＤパターン．

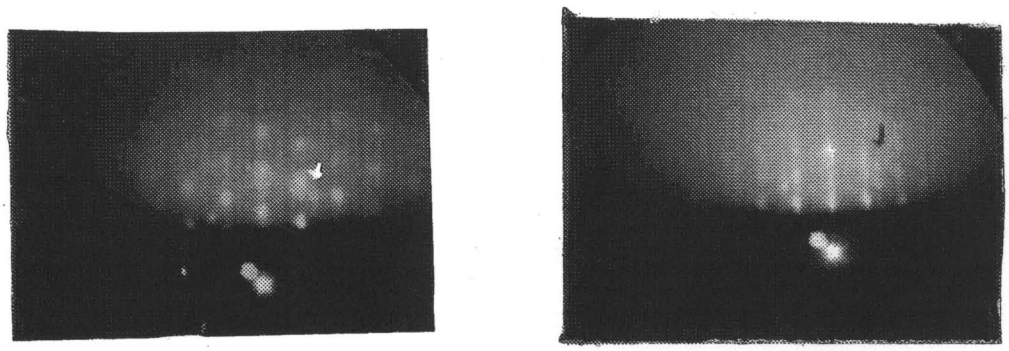


図３．１２　（ａ）プラズマクリーニング後のＩｎＳｂ（１１１）面，および（ｂ）その基板上にエピタキシャル成長したＮｂ（１００）面からのＲＨＥＥＤパターン．　（ｂ）においてＮｂ膜厚は約１．５ｎｍで，ＩｎＳｂからの像も同時に見られている．電子線入射方向は，Ｎｂ［０１１］，ＩｎＳｂ［１０１］．

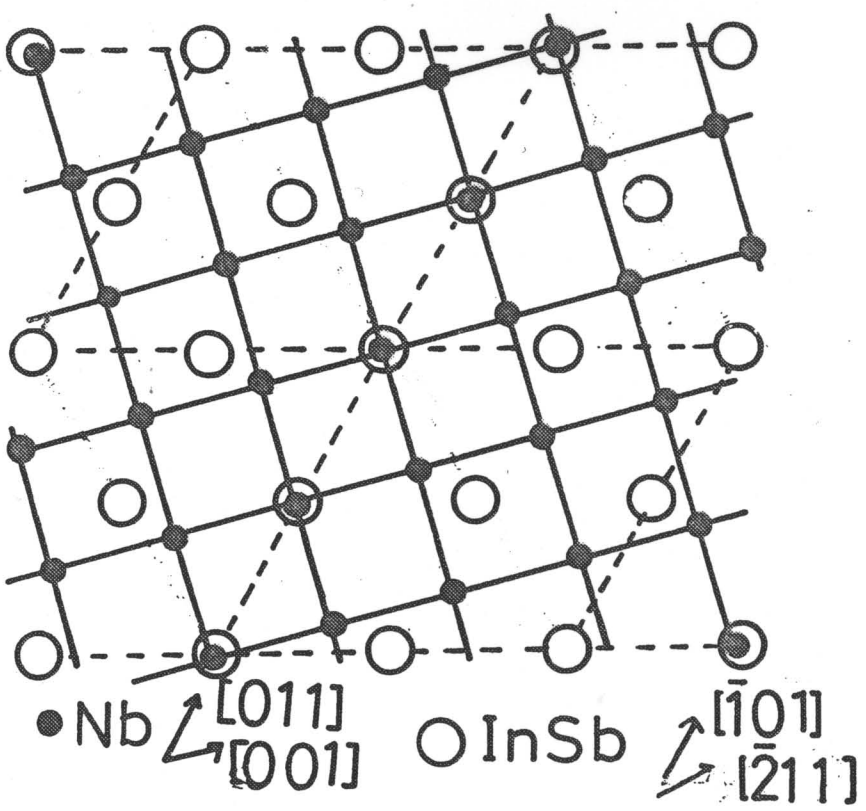


図３．１３　エピタキシャルＮｂと（１１１）ＩｎＳｂの格子位置関係．

§３．２．６　基板表面の水素プラズマクリーニングと
そのエピタキシャル成長への影響

ここでは室温における水素プラズマクリーニング効果について詳しく述べる．まずＸ線回折から得られるエピタキシャル配向率を用いて論ずる．図３．１４にＧａＡｓ（１００）面上にＮｂ薄膜を成膜した時のエピタキシャル配向率を示す．クリーニング時間（横軸）の増加に伴って，エピタキシャル配向率が上昇し，約６０分のところで清浄表面が得られていると思われる．しかし，それ以上に時間を延ばしたところでは，逆に劣化が始まっている．そこでこの様子を，ＲＨＨＥＤを用いて観測した．ただし，チャンバーの状態を変えたため少し条件がそれとは，ずれている．その結果を，図３．１５に示す．メカノケミカル研磨後のＧａＡｓ基板ではハローパターンが観測され，表面が酸化層に覆われていることが示されている．この表面に２０分間のプラズマクリーニングを施すことにより，ハローパターンが消失し，清浄表面が得られた．更にクリーニング時間を４０分，１２０分と増加するに従い，リングパターンが示されてきた．即ち，表面になんらかの多結晶生成物が形成されたことを意味している．実際，その表面を顕微鏡観察したところ図３．１６に示すように生成物が確認された．この結果は，Ｎｂのエピタキシャル成長と定性的に一致した．この原因として，以下の過程が考えられる．水素ガスとしては，純度が４Ｎのものを用いたため多量の不純物が混入していると考えられる．表面酸化層の除去には，この影響は少なく，水素プラズマにより清浄化が進行するが，酸化層が総て除去された段階で，アクティブな半導体表面がその不純物（特にH_2O）と反応し，なんらかの結晶を形成するのではないかと考えられる．そこで次にその水素ガスをパラディウムを用いた純化器を通して同様な実験を行った．３０分と１５０分間のクリーニングを施した結果を図３．１７に示す両者とも比較的良好な清浄表面を示し，上記の仮説が裏付けられたものと考えられる．なお，１５０分間のクリーニングではＩｎＳｂで観測されたように新たなスポットが観測された．

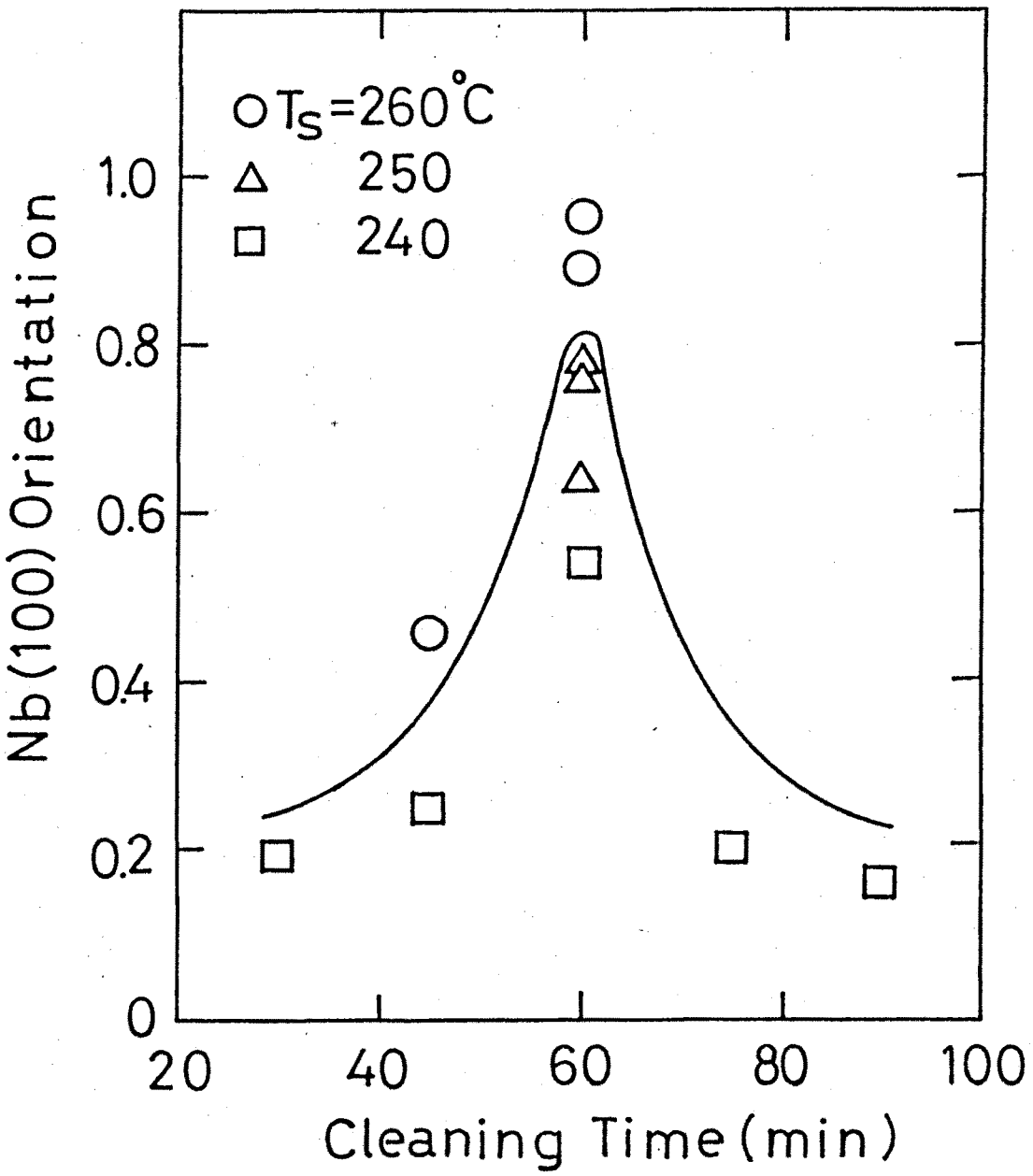


図３．１４　水素プラズマクリーニング時間とエピタキシャル配向率の関係．クリーニング処理温度は室温であり，図中○，△，□は，Ｎｂ成膜時の基板温度がそれぞれ２６０℃，２５０℃，２４０℃のものである．

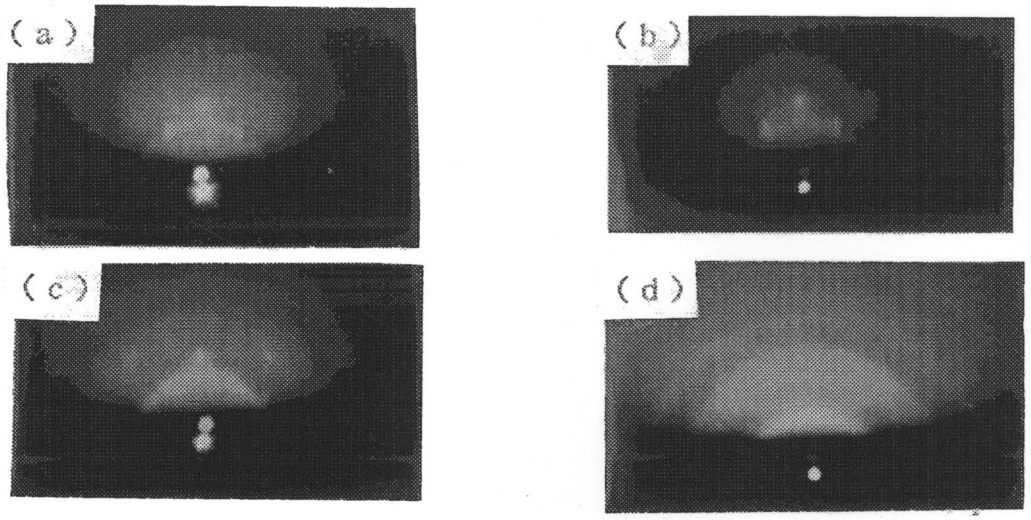


図３．１５　水素プラズマクリーニングに伴うＧａＡｓ（１００）面からのＲＨＥＥＤ像の変化．（ａ）０分，（ｂ）２０分，（ｃ）４０，（ｄ）１２０分のクリーニング処理を施した．電子線入射方向はＧａＡｓ［０１１］．

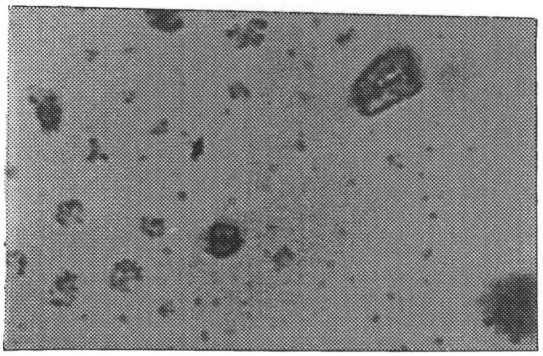


図３．１６　過剰クリーニング後の表面写真．

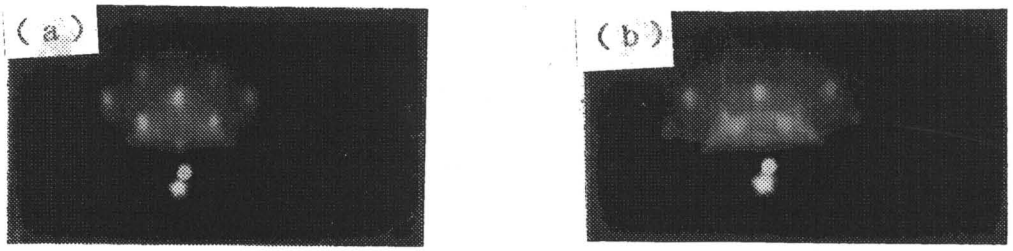


図３．１７　高純度水素ガスによるプラズマクリーニング後のＧａＡｓ（１００）面からのＲＨＥＥＤ像．（ａ）３０分，（ｂ）１５０分の処理を施した．水素ガスはパラジウム純化器を用いて高純度化した．

§３．２．７　まとめ

インタラプト電子ビーム蒸着法と基板表面の室温水素プラズマクリーニングを導入し，化合物半導体基板上でのＮｂ薄膜ヘテロエピタキシャル成長を試み以下の結果を得た．

（１）　（１００）ＧａＡｓ，$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$，ＩｎＰ　および（１１１）ＩｎＳｂ基板上において（１００）配向Ｎｂ薄膜のヘテロエピタキシャル成長が可能であることを明らかにした．

（２）　（１１１）ＩｎＳｂ基板上に成膜されたＮｂ薄膜のＲＨＥＥＤ観察を行い，そのエピタキシャル関係が（１００）Ｎｂ∥（１１１）ＩｎＳｂかつ［００１］Ｎｂ∥［１０１］または［１１０］ＩｎＳｂであることを明かにした．

（３）　室温における水素プラズマクリーニングが，種々半導体基板表面の清浄化に有効であることを見いだした．

§３．３　超薄膜ＭｇＯ層をバファー層とした半導体基板上のエピタキシャル配向ＮｂＮ薄膜の成長

§３．３．１　まえがき

ＮｂＮはＮｂより超伝導転移温度が高く，またＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの高周波特性もより大きな最大発振周波数が期待される材料である．そこで前節で示したＮｂのように，半導体基板上でのＮｂＮのエピタキシャル成長が可能ならばより望ましいベース材料の候補となるであろう．しかし，ＮｂＮ薄膜の作製は一般的にＮｂターゲットを（Ａｒ，N_2）混合ガス中でスパッタリングする反応性スパッタ法が用いられている．スパッタ成膜は，第２章で示したごとく，基板との反応層や成長初期段階における微結晶を形成し易い．これがＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの輸送効率の改善を妨げる大きな要因であることは既に述べてきた．そこでここでは半導体とＮｂＮスパッタ膜の間にバファー層を導入することにより，エピタキシ

ャルＮｂＮの成長を試みた．すなわちバファー層に用いる材料上でＮｂＮのエピタキシャル成長が可能で，その材料を超薄膜状態に作製してもそのエピタキシが維持されるならば半導体基板上に直接エピタキシャル成長したものとほとんど等価なものになると考えられる．

バファー層としてＭｇＯを導入した．ＮｂＮは（１００）ＭｇＯ基板上において（１００）配向でエピタキシャル成長することが知られており，[12]また比較的容易にスパッタ成膜できるからである．ここで問題となるのは，ＭｇＯと基板半導体の反応を防ぐこと，またＮｂＮのエピタキシャル成長膜を得ながらＭｇＯ層を超薄膜の状態にすることである．ここでは，まず半導体基板上のＭｇＯ層の成膜条件を明らかにし，超薄膜ＭｇＯ上でのＮｂＮのエピタキシャル成長を試み，最後にその応用に関する検討を加える．[13]

§３．３．２　格子整合条件

良好な（１００）配向ＭｇＯを得るためには，それが半導体基板上でエピタキシャル成長することが望ましい．そこでまずその可能性を調べてみた．表３．３に半導体の格子定数およびその値をＭｇＯの格子定数（a_{MgO}＝０．４２１ｎｍ）で割ったものを示す．ここで得られる情報としてＭｇＯ／ＩｎＰまたはＧａＳｂの組合せでは，ａ／a_{MgO}の値が約$\sqrt{2}$に近いことである．そこでＭｇＯが４５度回転した組合せでは，格子不整合が約１．４％と比較的小さなものが得られる．しかし，残念ながら，ＭｇＯがＢ１構造であるため，図３．１８（ａ）に示すごとく多くのミスフィットを含んでいる．従って，その他の組合せでも同様であることから，半導体基板上のＭｇＯエピタキシャル成長は困難が予想される．

一方，ＮｂＮの格子定数は０．４３９ｎｍとＭｇＯのそれと近い値を示し，構造も同じＢ１構造であることから比較的整合はとれている（図３．１８（ｂ））．そこでＭｇＯがエピタキシャル成長しなくとも自然配向で（１００）を示せば，その基板上ではエピタキシャル成長する可能性がある．この場合，半導体からみれば，多結晶の状態であるので，全体としてはエピタキシャル配向を示すのみであるが，Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴなどの基板に対して垂直方向の電流輸送を問題にする限り有効な材料成長法と考えられる．

表３．３　半導体の格子定数とそのＭｇＯとの格子定数の比.

半導体	格子定数	格子定数比
ＧａＡｓ	０．５６５４	１．３４３
ＩｎＰ	０．５８６９	１．３９４
Ｓｉ	０．５４３１	１．２９０
ＩｎＳｂ	０．６４７９	１．５３９
ＧａＳｂ	０．６０９５	１．４４７
ＣｄＴｅ	０．６４７７	１．５３８

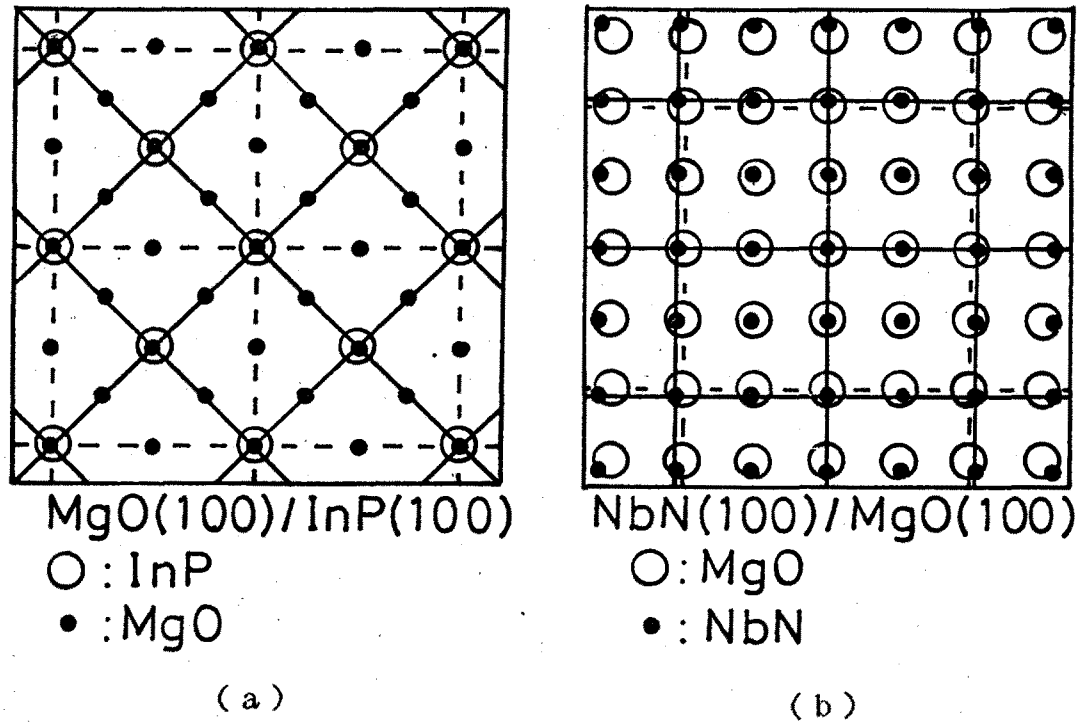


図３．１８　ＩｎＰ上のＭｇＯ（ａ）およびＭｇＯ上のＮｂＮ（ｂ）の格子位置関係.

§３．３．３　実験方法

半導体基板としては，（１００）Ｓｉ，ＧａＡｓ，及びＩｎＰを用いた．鏡面研磨された基板を２０％ＨＦによりその表面の酸化層を除去した後，エタノールおよび蒸留水でリンスし，窒素ガスで乾かしたのものをチャンバー内に導入した．ＭｇＯ薄膜の成長はｒｆダイオードスパッタリング法によった．純度９９．９９％のＭｇＯターゲットを用いて，純度９９．９９９％Ａｒガス雰囲気中でスパッタ成膜した．その条件を表３．４に示す．なお，成膜に先立ち３０分間のチャンバーおよび基板ベーキングを行っている．

表３．４　ＭｇＯ薄膜のスパッタ成膜条件

残留ガス圧	＜５×１０$^{-6}$Ｐａ
雰囲気ガス	Ａｒ
ガス圧	５．６Ｐａ
ｒｆ電力	５０Ｗ
成膜速度	１．１ｎｍ／ｍｉｎ
基板温度	１００－３００℃

ＮｂＮの成膜は，同様のｒｆダイオードスパッタリング装置を用いた．ターゲットとしては純度９９．９９％のＮｂディスクを用い，純度９９．９９９％の（Ａｒ，N_2）混合ガス中で反応性スパッタ成膜した．作製されたＮｂＮ薄膜の超伝導特性は，成膜条件に敏感であり，放電電力が大きく，基板温度が高いものがよりよい超伝導特性を示す．しかしながら，放電電力の増大や基板温度の上昇は，用いる基板であるＭｇＯ／半導体接合にダメージを与えることになるであろう．そこでここでは表３．５に示すように放電電力と基板温度はダメージを与えない程度のものを選んだ．実験に用いるＮｂの膜厚は９０ｎｍと固定した．このときＮｂＮ薄膜のＴｃは１４．５Ｋであった．またスパッタ前の残留ガス圧は，ＭｇＯの時と同様であった．

表３．５　ＮｂＮ薄膜の成膜条件

雰囲気ガス	Ａｒ＋３．５％N_2
ガス圧	３．５Ｐａ
放電電力	５０Ｗ
成膜速度	３．０ｎｍ／ｍｉｎ
基板温度	２００℃

ＮｂＮ薄膜の作製には，インタラプトスパッタ法を用いた．これはインタラプト電子ビーム蒸着法と同様に，成膜を間断的に行うもので，この効果は具体的に後で述べるが，エピタキシャル成長には極めて有効であった．ここでは３分間成膜した後，３分間シャッターを閉じ，以後それを繰り返すプロセスを取った．

§３．３．４　半導体基板上のＭｇＯ薄膜の成長

図３．１９にＭｇＯ薄膜のＸ線回折パターンを示す．これはＳｉ基板上に膜厚６０ｎｍのＭｇＯを成長したもので，約４３度にピークが見られる．これは（１００）配向ＭｇＯの（２００）面回折に対応している．しかしながら，回折パターンはブロードな半値幅を示しているので，結晶性は良好なものではない．これは，成膜条件として，基板温度を低くかつ放電電力を小さくしているからであろう．比較的膜厚の厚いＭｇＯをスパッタ成膜したものは（１００）の自然配向を示すことが報告されており，この成膜においても同様な結果が得られた．次に問題となるのは，ＭｇＯの膜厚を極端に薄くした場合である．この場合，Ｘ線回折による評価は無力となるが，超薄膜ＭｇＯ上に成膜したＮｂＮの配向を調べることにより，そのレプリカとして評価することができよう．

次に，ＩｎＰ基板上でのＭｇＯの成膜を試みた．基板温度３００℃，２００℃，１００℃において３ｎｍのＭｇＯ薄膜を成膜したときの表面写真を図３．２０に示す．ＭｇＯ表面のモフォロジーが，基板温度に強く依存していることが明かとなった．基板温度３００℃および２００℃の場合は，その表面モフォロジーは極めて悪く，ＭｇＯと基板が反応しているものと考えられる．一方，基板温度１０

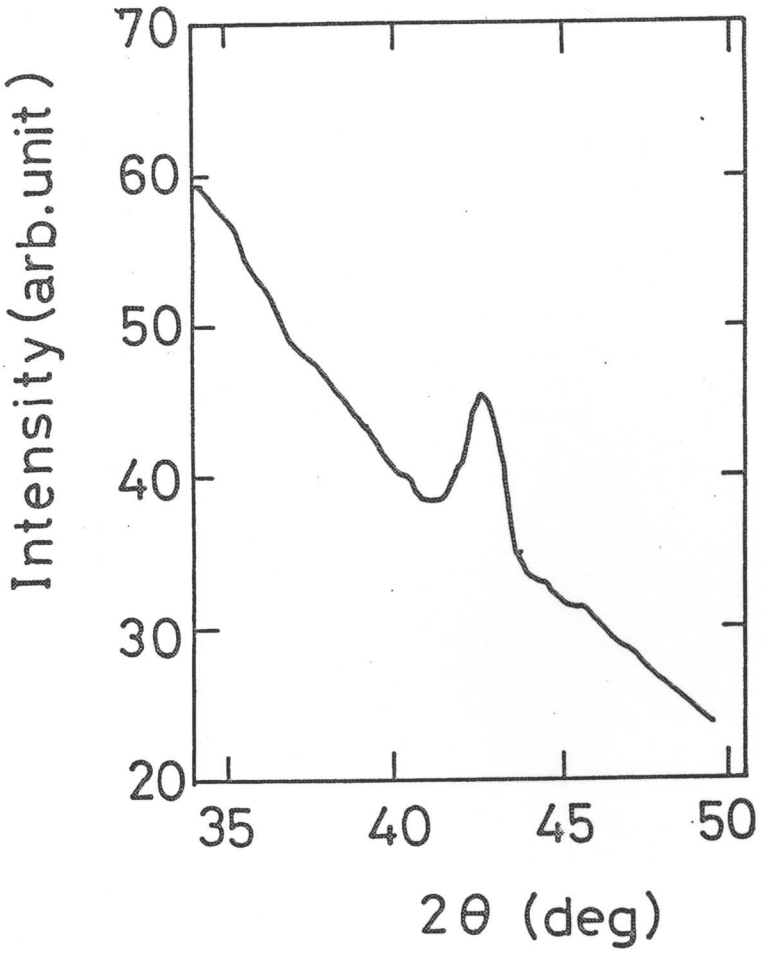


図３．１９　ＭｇＯ薄膜のＸ線回折パターン．

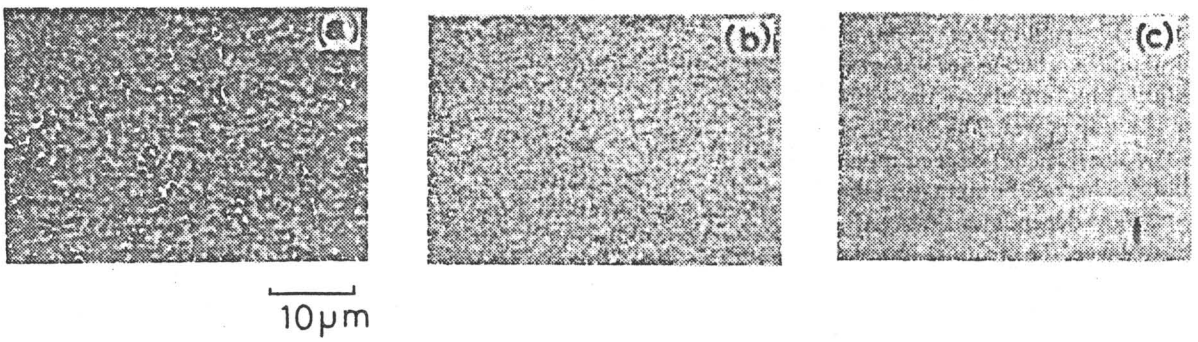


図３．２０　ＩｎＰ基板上にＭｇＯ薄膜を形成したときの表面写真．基板温度は（ａ）３００℃，（ｂ）２００℃，（ｃ）１００℃，ＭｇＯの膜厚は３ｎｍである．

０℃では，鏡面状態が得られた．次に，この条件でＭｇＯ膜厚を４０ｎｍとしたところ，直径２－４μｍの析出物が多数確認され，基板温度１００℃ですらＭｇＯと基板が反応していまった．膜厚を厚くすることで反応が顕著になったことから，スパッタリング時間の増大にともない基板表面の温度が上昇したためではないかと考えられる．そこでＭｇＯ薄膜の作製にもインタラプトスパッタリング法を導入してみたところ４０ｎｍの成膜でも鏡面状態が得られた．このことから，半導体上でのスパッタリングによるＭｇＯの成長は反応層を形成し易いことが明かとなった．

§３．３．５　エピタキシャル配向ＮｂＮ薄膜の作製

（１００）ＭｇＯ基板上で（１００）配向ＮｂＮがエピタキシャル成長することが知られている．膜厚６０ｎｍのＭｇＯ上でＮｂＮがエピタキシャル成長する様子を図３．２１に示す．ＭｇＯ上（ａ）ではＮｂＮのＸ線回折パターンは，約４１度に強いピークを示し，これはＢ１構造ＮｂＮの（１００）配向（２００）面回折からのシグナルである．また４３度に小さく見えるピークはＭｇＯのものである．一方，（ｂ）は非晶質基板上に成膜したときのもので，約３５度に見られるピークはＮｂＮの（１１１）配向に基づくものである．即ち，ＮｂＮは自然配向として（１１１）配向を有し，（１００）ＭｇＯ上では（１００）エピタキシャル配向を示した．

次に，ＭｇＯバファー層の超薄膜化を試みた．ＮｂＮ薄膜のエピタキシャル成長の評価はＮｂの場合と同様に，次式にしたがって求めた．

$$[\text{エピタキシャル配向率}] = \frac{I_{200}}{I_{111} + I_{200}} \qquad (3-2)$$

ここで，I_{111}，I_{200}はそれぞれ３５度と４１度におけるＸ線回折の強度を示す．図３．２２にＮｂＮのエピタキシャル配向率のＭｇＯ膜厚依存性を示す．Ｓｉ基板上においては，僅か０．５ｎｍに対応するＭｇＯバファー層の導入に対しても，ほぼ完全なエピタキシャル配向を示したことは，驚くべき結果である．この厚みでは，今回作製している超伝導体／絶縁体／半導体接合の電気的特性は，ほぼ超

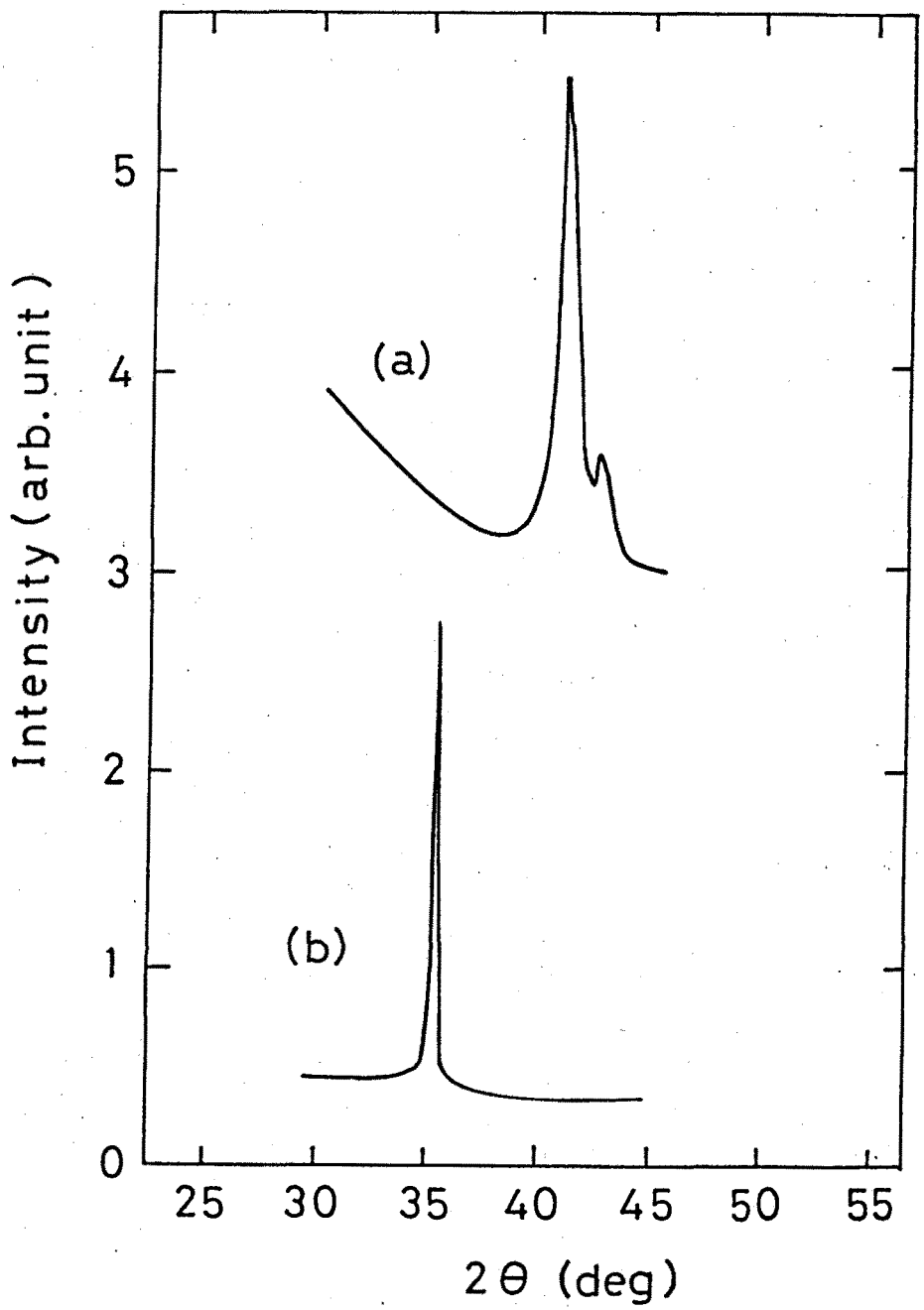


図３．２１　ＮｂＮ薄膜のＸ線回折パターン．（ａ）エピタキシャル配向ＮｂＮ，（ｂ）自然配向ＮｂＮ．

伝導体／半導体接合に近いものが得られるであろう．一方，ＧａＡｓ，ＩｎＰ基板上では３ｎｍ以下のＭｇＯ層ではエピタキシャル配向がまったく得られなかった．この原因としては，先に示したようにＭｇＯ成膜時に基板と反応しているためであると考えられる．即ち，３ｎｍ以下の膜厚では，その表面における結晶が，（１００）配向ＭｇＯではなくなっているのであろう．　以上のようにエピタキシャル配向率としては良好な結果が得られた．しかしながら，その結晶性を調べたところ，ＭｇＯの膜厚が薄くなるに連れて，ＮｂＮの結晶性が悪化していることが判明した．その様子を，図３．２３に示す．ＭｇＯの薄膜化にともなって，エピタキシャル配向の回折強度が，明らかに小さくなってきている．これは，超薄膜のＭｇＯ自体の結晶性が，基板との反応等の問題により，悪影響を及ぼしていると考えられる．従って，ＮｂＮの結晶性の向上には，超薄膜ＭｇＯの成長方法を改善する必要があるであろう．

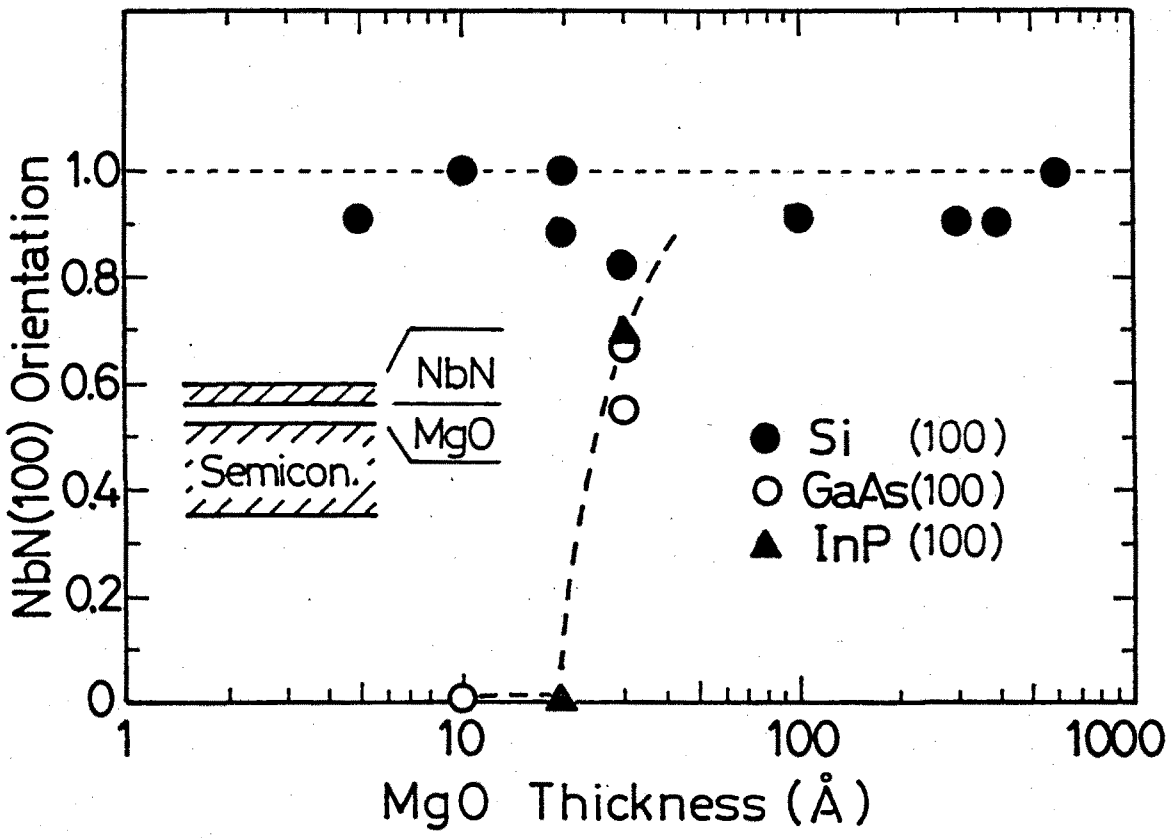


図３．２２　ＮｂＮエピタキシャル配向率のＭｇＯバッファー層膜厚依存性．

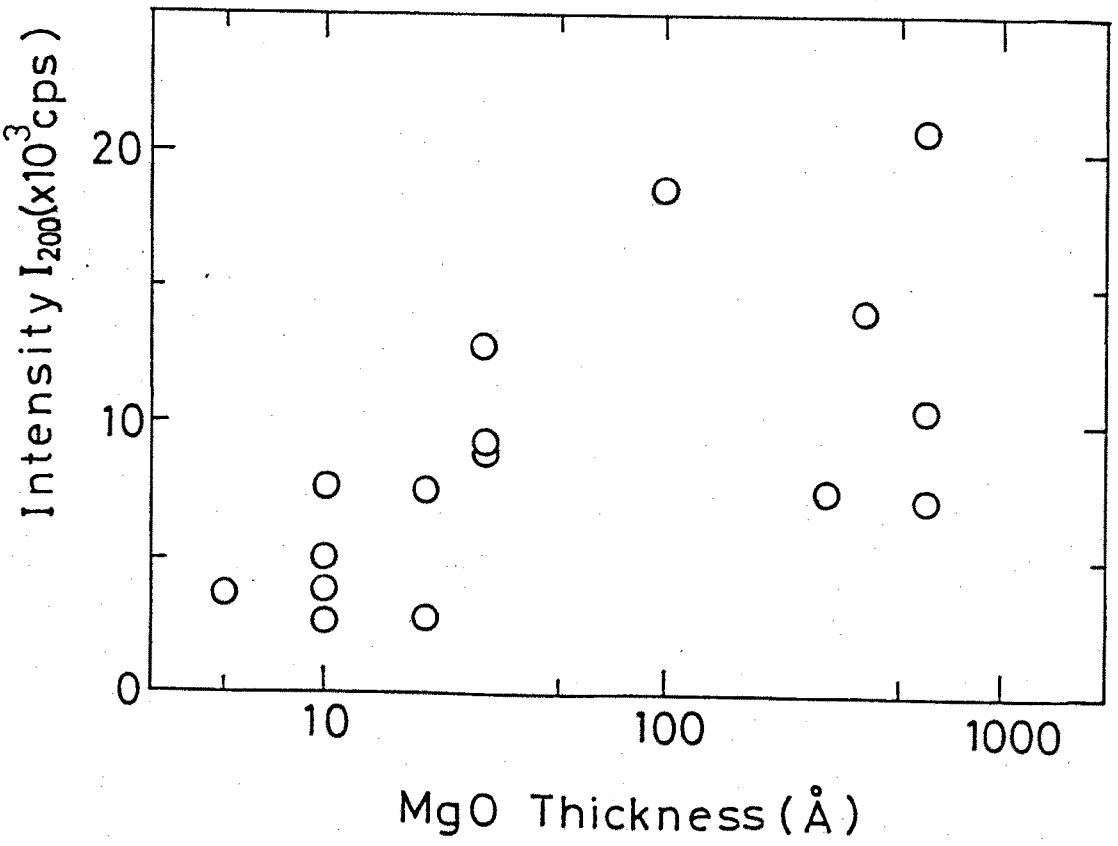


図３．２３　エピタキシャル配向ＮｂＮ薄膜におけるＸ線回折強度のＭｇＯバッファー層膜厚依存性.

次に，僅か０．５ｎｍのＭｇＯ上でＮｂＮがエピタキシャル配向を示すことについて検討を加える．これは一つには，ＭｇＯのＳｉ上でのエピタキシャル成長に起因していることが考えられる．そこで次に，同様な実験をSiO_2基板上で試みた．基板は，Ｓｉ表面を酸素中，約１０００℃で１時間アニールすることにより準備した．ＭｇＯ層をその基板上に１ｎｍ成膜し，更にＮｂＮを成長した結果，エピタキシャル配向が得られた．このことは，ＭｇＯはＳｉ上にエピタキシャル成長しているのではなく，超薄膜の状態においても自然配向として（１００）配向を示すことを意味している．即ち，ＮｂＮのエピタキシャル配向はＭｇＯの自然配向に起因していることが判明した.

以上，ＮｂＮのエピタキシャル配向性成長について述べてきた．次に，今回使用したＮｂＮのインタラプトスパッタリングの効果について述べる．ＮｂＮ薄膜をインタラプトスパッタリングにより作製したときと，通常の連続スパッタリン

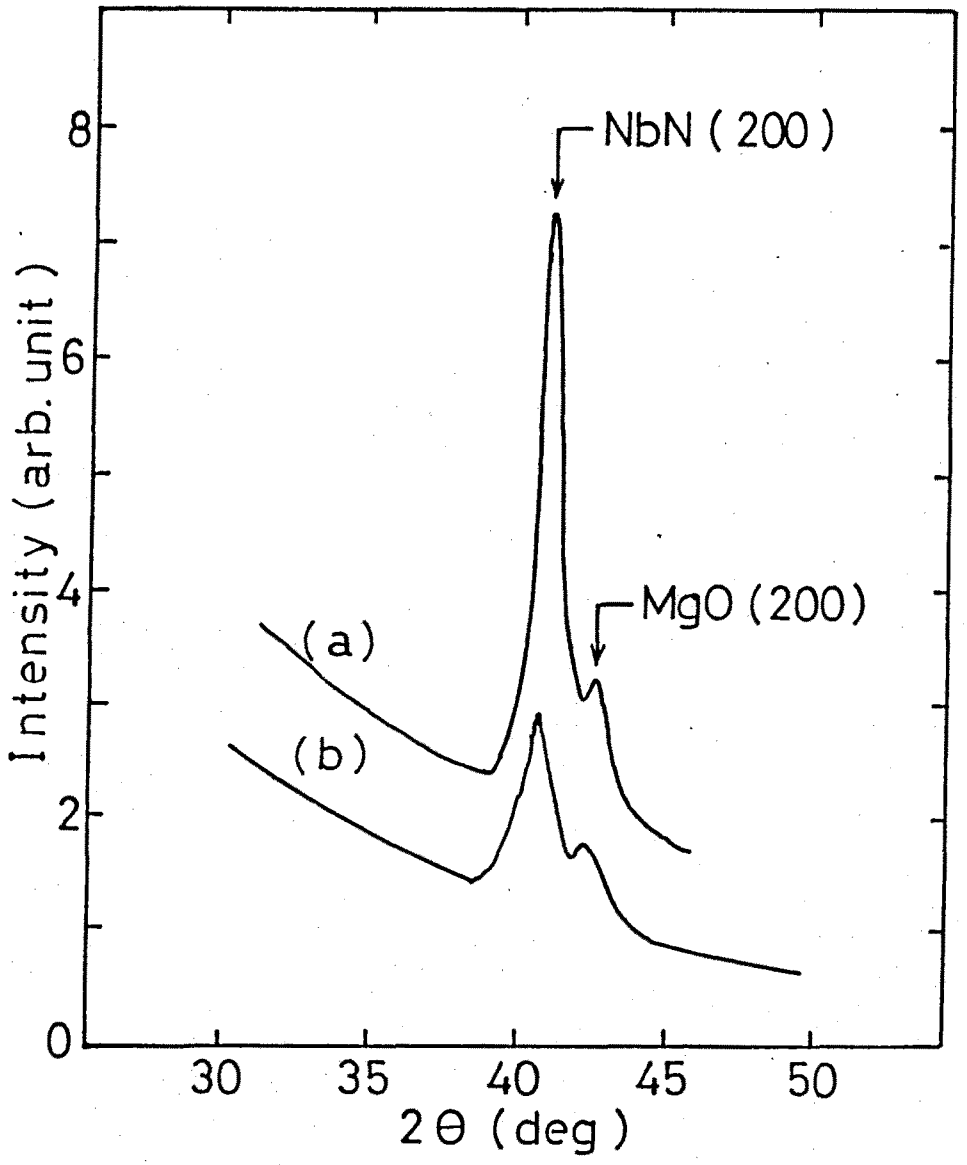


図３．２４　エピタキシャル配向ＮｂＮのＸ線回折パターン．（ａ）インタラプトスパッタリング法による成膜，（ｂ）通常の連続スパッタリング法による成膜．

グにより作製したときのX線回折パターンの違いを図３．２４に示す．明らかに，前者の方法で作製されたものは，回折強度が強く，そのスペクトルの半値幅（Full Width at Half Maximum，ＦＷＨＭ）が小さな値になっている．即ち，結晶性が大幅に改善されている．図３．２５には，ＭｇＯの膜厚を薄くしたときのＦＷＨＭの変化を示している．ＦＷＨＭの値は，インタラプト法の場合，ＭｇＯの膜厚に関係なくほぼ一定で，その値も連続法の約１／２である．また，ＭｇＯの膜厚が，３ｎｍ以下では連続法ではエピタキシャル配向が得られないことに注目すべきである．即ち，連続法では，基板表面の温度上昇など深刻な問題を引き起こしていることが明かとなった．

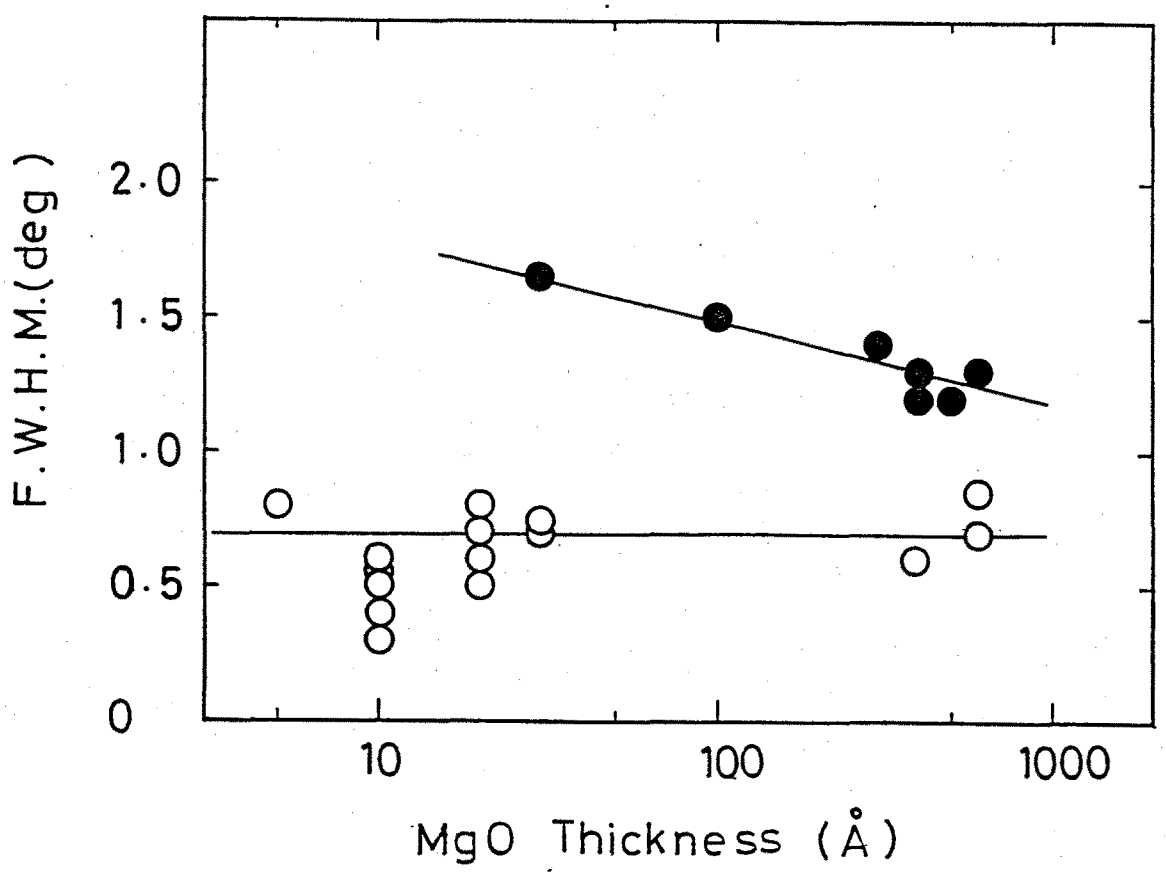


図３．２５　ＦＷＨＭのＭｇＯバッファー層膜厚依存性．

§３．３．６　ＮｂＮ／ＭｇＯ／Ｓｉ構造の応用

ＮｂＮは，超伝導体でもあり，高融点金属でもある．そこでこの構造は，金属／絶縁体／半導体（ＭＩＳ）トンネルショットキダイオードへの応用が可能である．直径１００μｍにＮｂＮ電極を形成し，その室温における電流－電圧特性を求めた．その結果を図３．２６に示す．ここではＭｇＯの膜厚をパラメータとしている．破線は理論的に求めた計算結果である．ＭＩＳトンネルショットキダイオード特性は次式で与えられる．[14]

$$I = SAT^{*} \exp(-a_T \phi^{1/2} d) \exp(-q\phi_B / kT) \times [\exp(qV / nkT) - 1] \qquad (3.3)$$

ここで，Ｓは接合面積，Ａ*は実効的リチャードソン定数，Ｔは温度，a_Tは１．０２５，$q\phi$は絶縁層の実効的バリヤハイト，ｄはその膜厚，$q\phi_B$はショットキバリヤハイト，ｋはボルツマン定数である．ショットキバリヤハイトを０．６ｅＶ，ＭｇＯの実効的バリヤハイトを２．８ｅＶと仮定し，ｎ値をｄ＝０のときのもの用いた．またＭｇＯの膜厚としては，１．０，２．０，３．０ｎｍに対して０．８，１．８，２．８を代入した．これはＮｂＮの成膜に先立ち，ＭｇＯの表面を逆スパッタクリーニングしており，それによって実際の膜厚が０．２ｎｍ程度減少することが考えられるからである．以上の仮定にしたがって求めた計算結果は，実験値に比較的一致した．このことから，この構造はＭＩＳトンネルショットキダイオードとして動作しており，その応用が可能であると思われる．

その他の応用研究として，図２．２７に示す構造でＮｂＮがエピタキシャル配向を示すかどうかを調べた．これはｎ型Ｓｉの一部にＢを選択的に拡散し，ｐ型Ｓｉをパターニングした基板上でのエピタキシャル配向性ＮｂＮの成長を試みたものである．デバイス作製には，この構造の様な平坦化プロセスは極めて重要である．なぜなら，凹凸表面は，その後の薄膜作製において，ピンホールやグレインバウンダリーを形成し易いからである．そこで準備された基板に１ｎｍのＭｇＯを成膜し，その上に形成されたＮｂＮの配向を求めた．その結果，この構造においてもＮｂＮが（１００）配向を示し，ほぼ１に近いエピタキシャル配向率が得られた．

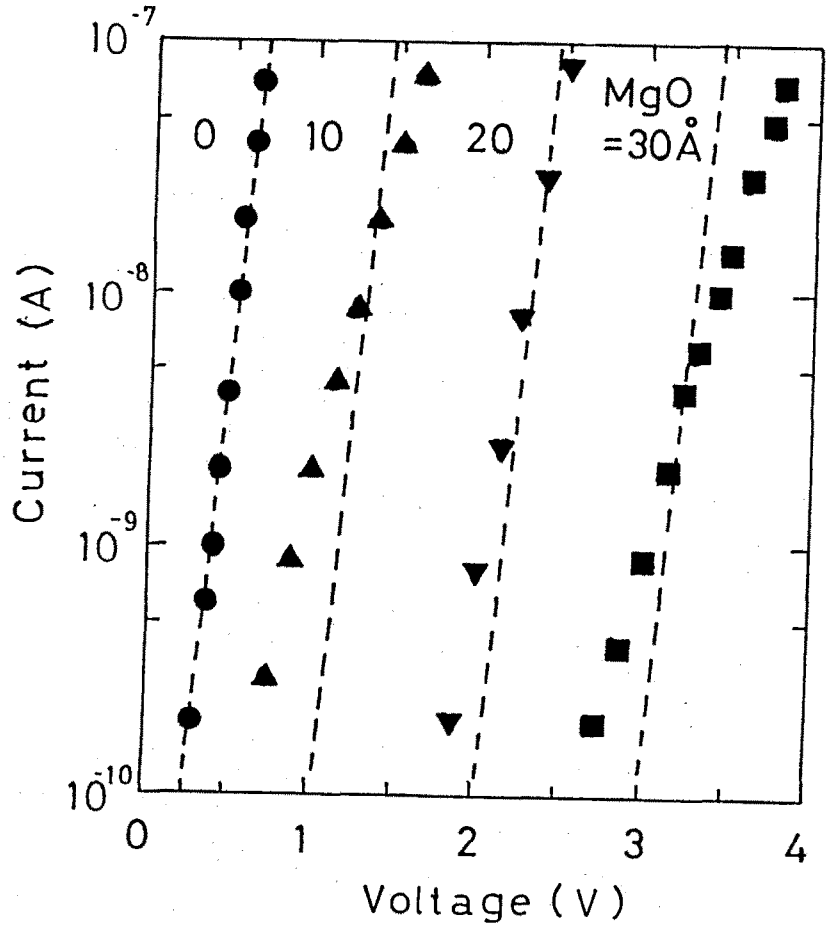


図３．２６　ＭＩＳショットキダイオードの電流－電圧特性.

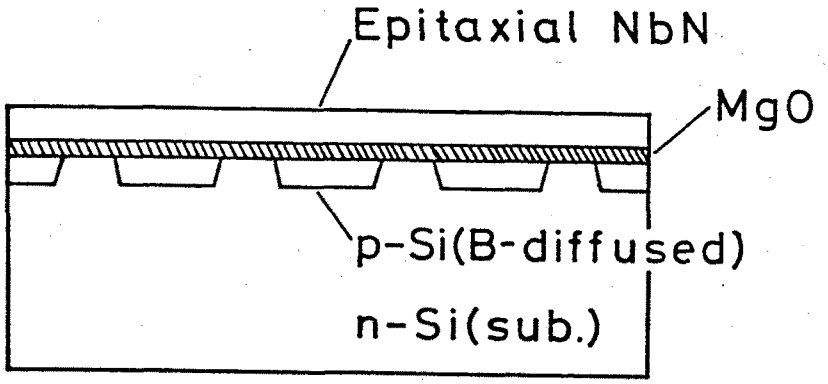


図３．２７　パターニングされたＳｉ基板上のＮｂＮエピタキシャル配向性成長.

§３．３．７　まとめ

半導体基板上でのエピタキシャル配向性ＮｂＮ薄膜の作製を試み，以下の結果を得た．

（１）　超薄膜ＭｇＯをバファー層として導入することにより，　Ｓｉ，ＧａＡｓ，ＩｎＰ基板上でエピタキシャル配向性ＮｂＮの薄膜作製が可能であることを明らかにした．

（２）　そのときのＭｇＯ膜厚はＳｉ基板上では０．５ｎｍにまで薄膜化が可能であることを見いだした．一方，ＧａＡＳ，ＩｎＰ基板上ではその膜厚が３ｎｍ以上必要であることが判明した．

（３）　このＮｂＮのエピタキシャル配向性成長の機構は，　半導体基板上のＭｇＯ（１００）自然配向性成長とその上のＮｂＮエピタキシャル成長で説明されることを明らかにした．

（４）　この薄膜作製技術の応用として，ＭＩＳトンネルショットキダイオードを作製し良好な結果を得た．

§３．４　（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いた NbC_xN_{1-x} 薄膜の反応性スパッタ成膜

§３．４．１　まえがき

NbC_xN_{1-x}（ＮｂＣＮ）はＮｂＮより高いＴｃを示し，ｘ＝０．２８のときにバルク状態で，１７．９Ｋを有している．また，構造もＮｂＮと同じＢ１構造であることから，低温で成膜が可能であるならば前節のＮｂＮに変わる材料として，期待が持たれる．ＮｂＣＮの作製に関しては，種々の成膜方法が報告されているが，[15.16]いずれも９００℃以上の非常に高い基板温度が要求されている．Ｃｕｋａｕｓｋａｓらは最近（Ａｒ，N_2，CH_4）混合ガスを用いたＮｂＮ薄膜の作製を行い，CH_4 の導入によりその転移温度が上昇することを報告している．しかし良好な特性を得るには基板温度７５０℃を必要とし，また膜中のカーボンについて詳しく議論されていなかった．[17]

本節では，（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いた反応性スパッタリング法によるＮｂＣＮ薄膜の作製方法について述べる．ここでCH_4に代えてC_2H_4を用いたのはＣに対するＨのモル比を小さくとるためである．このようなガスを用いて薄膜の作製を試みた際，水素が不純物として膜中に取り込まれる恐れがある．Ｎｂ薄膜中に水素が添加された場合，その超伝導特性が劣化することから，[18]今回C_2H_4の導入を図った．更に，成膜基板温度を２００℃とし，これまでのものより極めて低温での成膜を試みた．[19]まずここでは，作製された薄膜をＥＳＣＡにより分析し，続いて，超伝導特性並びに電子密度などの評価を行った．

§３．４．２　薄膜作製方法および評価方法

ＮｂＣＮ薄膜はＮｂＮと同様のｒｆダイオードスパッタリング装置を用いた．ターゲットはＮｂＮのときと同様で，雰囲気ガスとしてはＡｒに１０％N_2と３．５％N_2を含む２種類について行い，カーボン供給用ガスとしては，純度９９．９９％のエタンガスを用いた．成膜条件の詳細を表３．６に示す．成膜速度は，その成膜条件に依存し，５．７－９．１ｎｍ／ｍｉｎの間で変化した．カーボンを導入していないＮｂＮ薄膜では，基板温度を２００℃で最適化されたＴｃは，１０％N_2と３．５％N_2を用いたときでそれぞれ１２．５Ｋと１５．５Ｋであった．なお，成膜に先立ち，３００℃での基板加熱とチャンバーベーキングを行い，実験に使用した薄膜の膜厚は１００ｎｍ－４００ｎｍであった．

表３．６　ＮｂＣＮ薄膜の成膜条件

雰囲気ガス	Ａｒ＋N_2（１０％又は３．５％）
Ｃ供給源	C_2H_4
ガス圧	３．５－８．０Ｐａ
放電電力	１００Ｗ
成膜速度	５．７－９．１ｎｍ／ｍｉｎ
基板温度	１００－２５０℃

作製された薄膜の評価は，まず今回の作製方法ではたして膜中にカーボンが導入が可能であるか，またその量の制御が可能であるかどうか，さらにＮｂの結合状態に変化がみられるかどうかなどについてＥＳＣＡ分析を用いて調べた．次に超伝導性に及ぼす影響をＴｃの測定により求めた．更に，作製されたＮｂＮとＮｂＣＮ薄膜についてホール測定を行った．このとき使用した磁場は，５－２０ｋＧで測定電流は０．１－１０ｍＡとした．

§３．４．３　ＥＳＣＡによる評価

図３．２８に作製された膜のＣ１ｓとＮｂ３ｄのエネルギー範囲でのＥＳＣＡスペクトルを示す．（ａ）は成膜時にC_2H_4 ガスを導入していないもので，（ｂ）は５％のC_2H_4 ガスを導入したものである．Ｎｂの強度はほぼ等しいが，（ｂ）では明らかに多量のカーボンが含まれている．即ち，この成膜方法で膜中へのカーボンの導入が可能であることが判明した．なお，この測定は，５分間のＡｒビームエッチングにより表面の汚染を除去した後にｉｎ－ｓｉｔｕに測定されたもので，ＮｂＮに見られるカーボンはＥＳＣＡチャンバーの自身のコンタミネーションに基づくものである．別途おこなったＮｂＮのＡＥＳ分析の結果では，膜中にカーボンは確認されないことから，成膜時におけるカーボンの混入は１％以下であった．

カーボンの導入は可能であるが，それが窒素と置き換わっているかどうたは不明である．そこで，作製された膜中の各元素の深さ方向の分布を調べた．その結果を図３．２９に示す．　（ａ）はＮｂＮ薄膜に対するもので，（ｂ）は１％C_2H_4を導入して作製したＮｂＣＮ薄膜に対するものである．（ｂ）では（ａ）に比べ，カーボンが８％増加し，窒素が３％減少している．即ち，カーボンが窒素のサイトに一部置き換わっていることが示唆された．ＥＳＣＡチャンバーのカーボンのコンタミネーションが大きいため厳密な絶対量の評価はできないが，窒素が減少した以上にカーボンが増加しているのは，ＮｂＮ中の空孔や結晶粒界界面に進入しているためではないかと考えられる．

次に，この成膜方法で膜中のカーボン量が制御可能かどうかについて調べた．C_2H_4の導入量を０％，１％，５％と変化させたときのカーボンの検出量を図３．３０に示す．明らかに，その増加にともなって，カーボンの含有量が増加してい

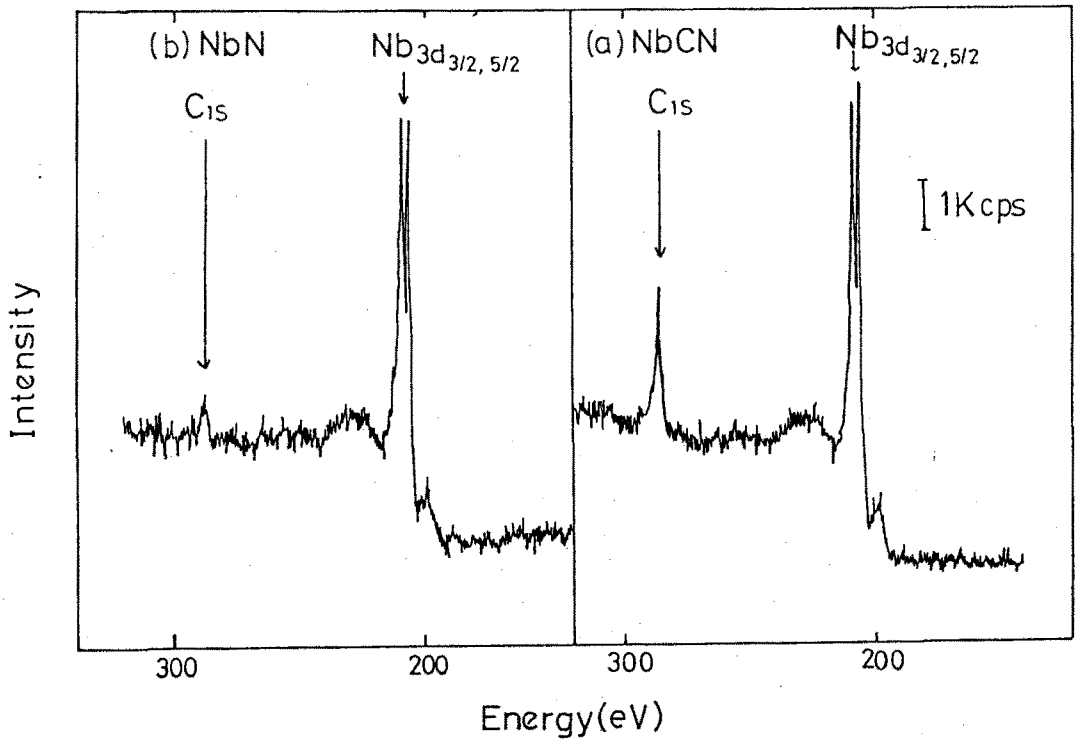


図３．２８　ＮｂＣＮ（ａ）とＮｂＮ（ｂ）のＥＳＣＡスペクトル．

る．従って，その含有量の制御が可能であることが判明した．

以上，（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いてＮｂＣＮ薄膜の作製が可能であることを示してきた．そこで，作製された薄膜の結合状態がどのようになっているかを，ＮｂのＥＳＣＡシグナルを測定することによって評価した．

図３．３１にＮｂ，ＮｂＮ，ＮｂＣＮ薄膜におけるＮｂ３ｄ領域のＥＳＣＡスペクトルを示す．ここではａｓ－ｇｒｏｗｎの表面状態［自然酸化層］（１），５分間のエッチングを施したもの（２），バルク状態までエッチングを施したもの（３）を示している．この領域ではＮｂ３ｄ5/2とＮｂ３ｄ3/2の２つのシグナルが観測されるはずである．Ｎｂ表面においては，４種のピークが観測された．２１０ｅＶと２０７ｅＶに観測されたものは，Nb_2O_5のそれに対応し，２０５ｅＶのものはＮｂＯに対応し，２０２ｅＶのものはＮｂに対応している．一方，ＮｂＮ，ＮｂＣＮではNb_2O_5とＮｂに対応するシグナルは観測されているが，ＮｂＯに対応するものは明確には見られなかった．更に，５分間のエッチングでＮｂ薄膜ではＮｂＯ層の存在が多量に観測されたが，ＮｂＮおよびＮｂＣＮでは

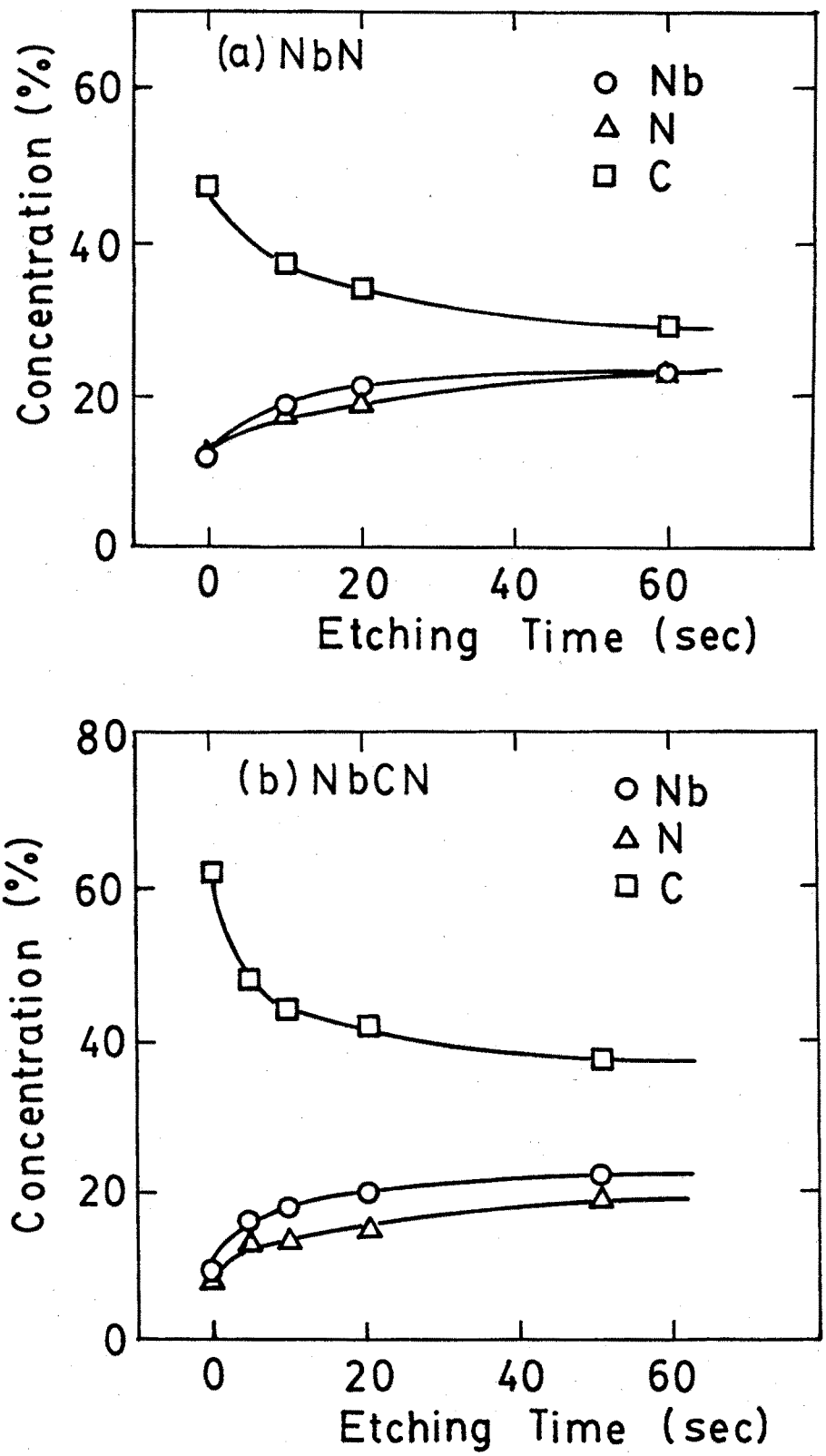


図３．２９　ＥＳＣＡによるＮｂＮ（ａ）とＮｂＣＮ（ｂ）の深さ方向の元素分析.

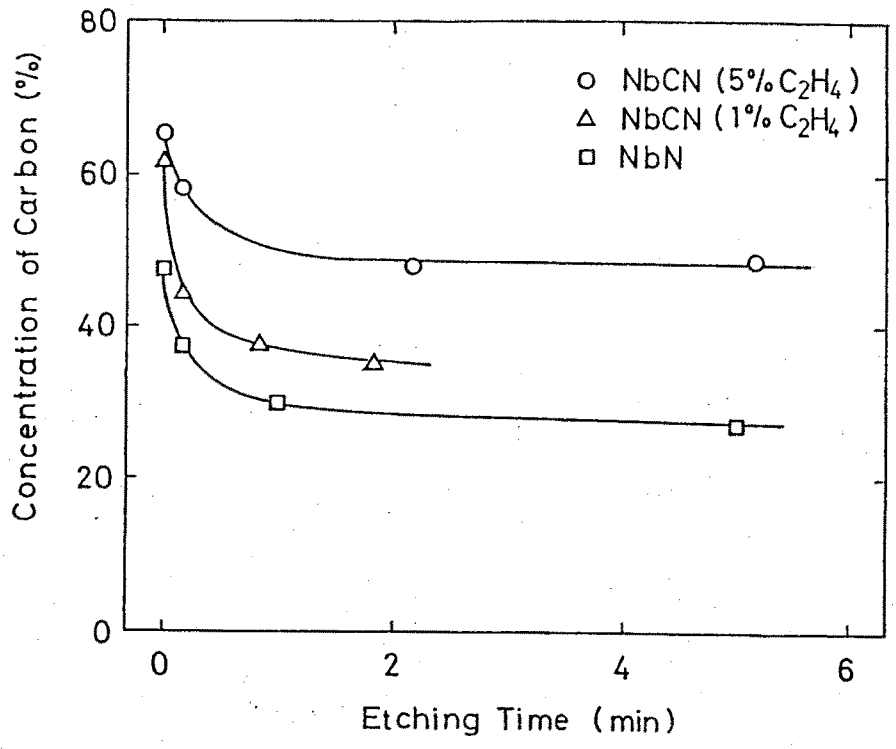


図３．３０　C_2H_4の増加に伴うＮｂＣＮ膜中のＣ含有率の変化.

その存在が確認されなかった．従って，ＮｂＮおよびＮｂＣＮ表面の自然酸化機構はＮｂの場合とは異なり，ＮｂＯ層が形成されないか，形成されたとしても非常に微量であることが判明した．また，バルク状態でのスペクトルは３者とも酷似していることから，カーボン，窒素の存在は結合状態に大きな変化はもたらさないと考えられる．しかしながら，検出されたピークエネルギーの位置には変化が観測され，ＮｂＣＮのＮｂ３$d_{3/2}$のエネルギーはＮｂのそれより０．３５ｅＶ大きく，またＮｂＮのそれより０．３ｅＶ小さいことが判明した．即ち，この反応性スパッタリング法により作製されたＮｂＣＮ薄膜において，ＣがＮｂと化学的に結合していることが明かとなった.

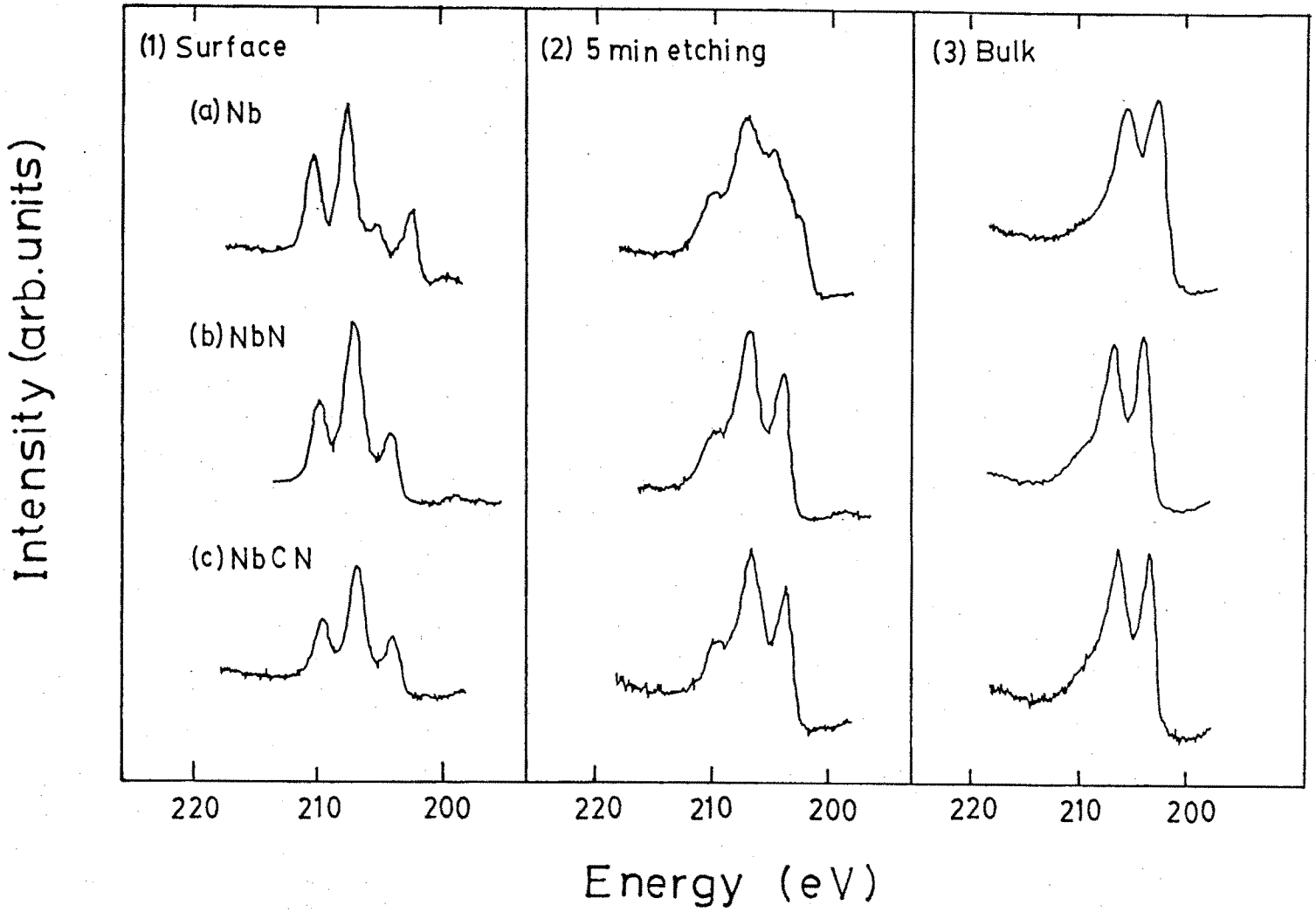


図3．31　Nb3d領域におけるNb（a），NbN（b），NbCN（c）のESCAスペクトル．（1）は表面自然酸化層，（2）は5分間のエッチング後の表面，（3）はバルク状態までエッチングを施した表面．

§３．４．４　電気的特性

ＮｂＮ薄膜のＴｃはその作製条件に大きく依存する．１０％N_2と３．５％N_2のガスを用いて，基板温度２００℃，放電電力１００Ｗで最適化をったところ，ガス圧がそれぞれ４．１Ｐａと４．０Ｐａの点で最大のＴｃを示し，それらは１２．３Ｋと１５．５Ｋであった．その最適化された成膜条件のもとでC_2H_4ガスを導入し，特性の変化を求めた．その結果を図３．３２に示す．僅かなC_2H_4ガスの導入でＴｃはそれぞれ１２．９Ｋと１５．９Ｋと上昇する結果が得られた．しかし，更にガスを増加させると，再びＴｃは減少する傾向が示された．この傾向はＣｕｋａｕｓｋａｓらの結果と同様であり，おそらく水素が膜中に取り込ま

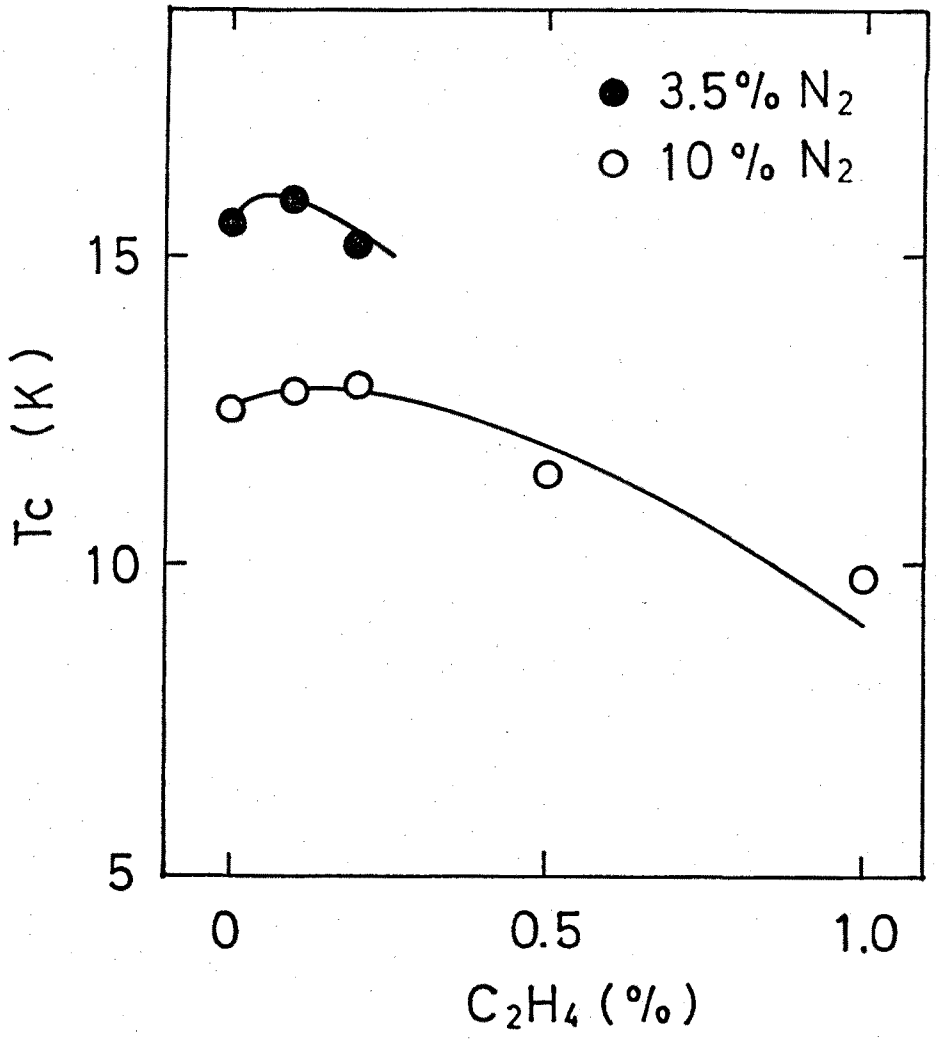


図３．３２　ＴｃのC₂H₄ 混入率依存性．

れたか，過剰なカーボンの進入により結晶構造に変化をもたらしたからであろう．しかしながら，彼らの結果ではこのＴｃを得るのに基板温度７５０℃を必要としており，基板温度の点では大きく改善できたことになる．

上記の１０％N_2 を用いて作製された薄膜の電子密度等を測定した結果を次にに示す．図３．３３（ａ）は電子密度，（ｂ）は抵抗率とホール移動度をそれぞれ示している．僅か０．１％のC_2H_4の導入により電子密度は著しく増加し，抵抗率が減少することが見いだされた．しかし，１％のC_2H_4 の混入で電子密度は低下し，抵抗率は増大し，ホール移動度も減少する結果をまねいた．この傾向はＴｃの変化に対応するものであり，過剰なC_2H_4 の導入は好ましくないことが明かとなった．

次に，NbC_xN_{1-x}（ｘ＝０も含む）薄膜は，超伝導特性以外にも興味ある特徴がある．それは抵抗の負の温度係数である．ＮｂＮ薄膜の抵抗率の温度依存性を図３．３４に示す．Ｔｃ以上の温度領域においては，温度の上昇にともなって抵抗が低下する特性がみられる．即ち，抵抗率の温度係数（ＴＣＲ）が負であることがわかる．この原因としては，ＮｂＮではグレインサイズが１０ｎｍ以下と非常に小さくまた空孔が多く存在することから，グレインバウンダリーや空孔による散乱が考えられる．しかしながら，これらの存在はその界面付近においてトラップを多量形成している可能性がある．従って，そのトラップが電子密度の温度変化をもたらし，負のＴＣＲが観測されているとも考えられる．そこで，ここでは作製されたNbC_xN_{1-x} 薄膜の電子密度およびホール移動度を室温と７７Ｋにおいて求め比較を行った．その結果を図３．３５に示す．横軸には抵抗率ρをとっている．７７Ｋでのｎおよびμ_Hの値は，室温でのそれに比べ減少していることが明かとなった．しかもその効果はρが大きくなるに連れて顕著であった．ρの増大は一つにはグレインサイズの減少を意味する．即ち，トラップが増大し，かつ粒界による散乱も増加することが考えられる．以上の結果から，負のＴＣＲは，移動度のみならず電子密度の減少によって説明されることが明かとなった．なお，図中にはＮｂに対する結果も併せて示しているが，正のＴＣＲを持つＮｂでは電子密度の変化は観測されず，移動度が増大するのみであった．　これは，Ｎｂのグレインサイズが比較的大きいことによるものと考えられる．

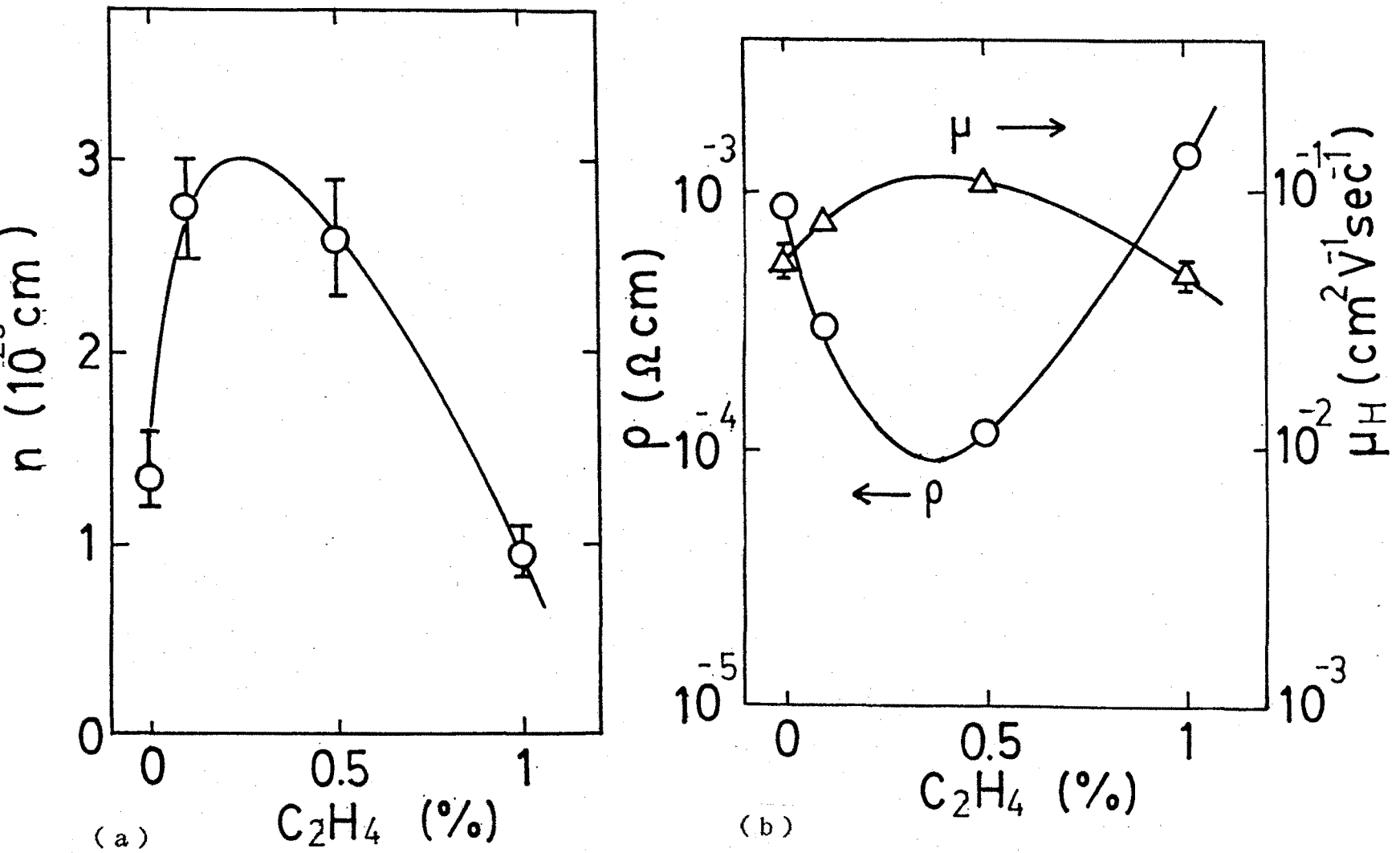


図３．３３　C_2H_4 の導入に伴う（ａ）電子密度ｎ，（ｂ）抵抗率ρおよびホール移動度の変化．

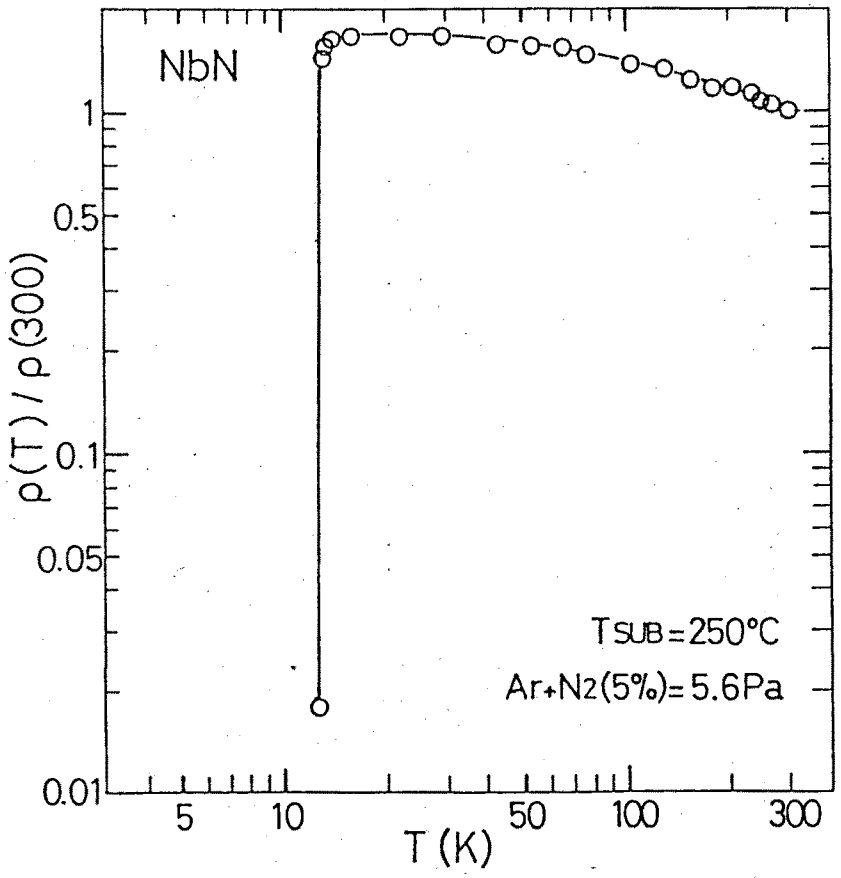


図３．３４　ＮｂＮ薄膜の抵抗率の温度依存性．縦軸は室温での値で規格化している．

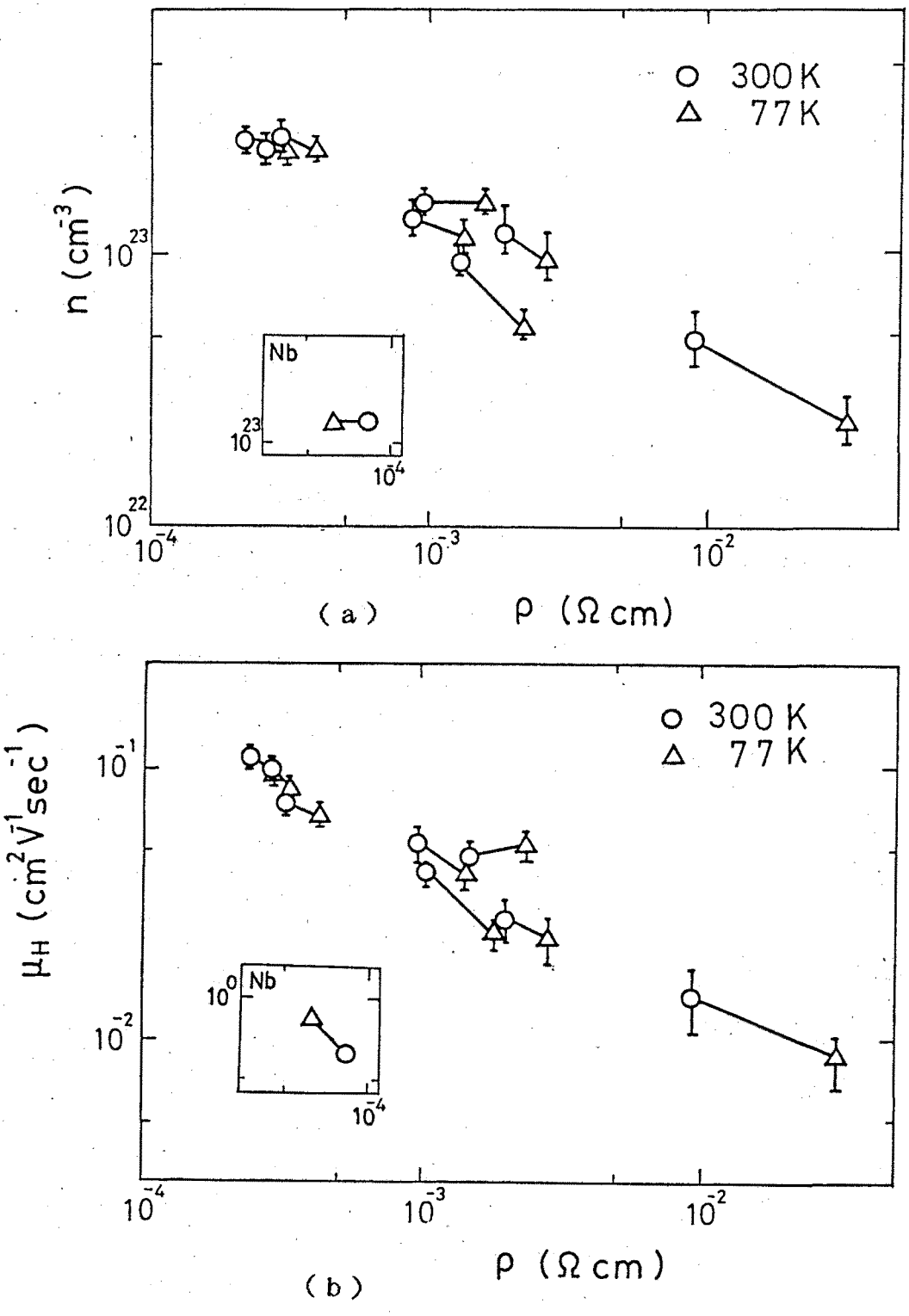


図３．３５　電子密度（ａ）およびホール移動度（ｂ）の抵抗率依存性．
○および△はそれぞれ室温と７７Ｋで測定したもの．

§３．４．５　まとめ

（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いてNbC_xN_{1-x}薄膜の反応性スパッタ成膜を試みた結果，以下のことが明かとなった．

（１）　C_2H_4ガスを用いた反応性スパッタ成膜によりNbC_xN_{1-x}薄膜の作製が可能である．

（２）　NbC_xN_{1-x}の表面の自然酸化機構はＮｂＮと同様であった．

（３）　C_2H_4ガスの導入によりＴｃが改善され，また電子密度などのパラメータに大きな変化をもたらした．

（４）　NbC_xN_{1-x}薄膜の抵抗率の温度変化は負であり，それは電子密度の減少と移動度の低下に起因する．

§３．５　結言

本章では，Ｎｂ，ＮｂＮおよびNbC_xN_{1-x}薄膜の作製方法について述べた．Ｎｂ薄膜はインタラプト電子ビーム蒸着により，（１００）ＧａＡｓ，ＩｎＰ，$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$，及び（１１１）ＩｎＳｂ化合物半導体基板上で（１００）配向ヘテロエピタキシャル成長が可能であることを示した．このとき，半導体基板表面の室温での水素プラズマクリーニングを導入し，表面の清浄化に有効であることを見いだした．次に，半導体基板上でのＮｂＮエピタキシャル配向性成長が，超薄膜ＭｇＯバファー層の導入により可能となることを明らかにした．このときＳｉ基板上ではＭｇＯ膜厚を０．５ｎｍにまで薄膜化できることを示した．またその応用例として，ＭＩＳ構造トンネルショットキダイオードを作製し良好な結果を得た．最後に，（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガス中での反応性スパッタリング法により，NbC_xN_{1-x}薄膜の作製が可能であることを示した．

参考文献

1) H.Yang and R.W.Bene: J.Appl.Phys.,59(1986)1525.

2) W.T.Lin and L.J.Chen: Appl.Phys.Lett.,46(1985)1061.

3) L.S.Hung,J.W.Mayer,C.S.Pai,and S.S.Lau: J.Appl.Phys.,58(1985)1527.

4) T.Sands,V.G.Keramidas,J.Washburn,and R.Gronsky:
Appl.Phys.Let.,48(1986)402.

5) T.S.Kuan,J.L.Freeouf,P.E.Batson,and E.L.Wilkie:
J.Appl.Phys.,58(1985)1519.

6) M.Issous,E.H.Rhoderick,and K.E.Singer: J.Appl.Phys.,59(1986)3189.

7) J.P.Harbison,D.M.Hwang,J.Levkoff,and G.E.Derkits,Jr:
Appl.Phys.Lett.,47(1985)1187.

8) J.Bloch,M.Heiblum,and Y.Komen: Appl.Phys.Lett.,46(1985)1092.

9) M.Eizenberg,D.A.Smith,M.Heiblum,and A.Segumuller:
Appl.Phys.Lett.,49(1986)422.

10) S.Fang,Q.Gao,K.Matsushita,and T.Hariu:
Tech.Report of IECE.Jpn.SSD86-51(1986).

11) M.Tonouchi,K.Hashimoto,Y.Sakaguchi,S.Kita,and T.Kobayashi:Ext.Abst.
91th Conf. Solid State Devices and Materials,Tokyo(1987)pp.171.

12) T.Yamashita,K.Hamasaki,Y.Kodaira,and T.Komata:
IEEE Trans.Magn.,MAG-21,(1985)932.

13) M.Tonouchi,Y.Sakaguchi,and T.Kobayashi: J.Appl.Phys.62(1987)961.

14) S.M.Sze:"Physics of Semiconductor Devices",
(Wiley.New York,1981) pp.546.

15) T.L.Francavilla,S.A.Wolf,andE.F.Skelton:
IEEE Trans.Magn.,MAG-17(1981)569.

16) H.Ihara,Y.Kimura,andS.Gonda: Proc.ICMC.(1982)258.

17) E.J.Cukauskas,W.L.Carter,and S.B.Qadri: J.Appl.Phys.,57(1985)2538.

18) T.Kobayash,K.Sakuta,and K.Fujisawa: J.Appl.Phys.57(1985)2583.

19) M.Tonouchi,T.Kabayashi,Y.Nakato,and H.Tsubomura:
IEEE Trans.Magn.,MAG-23(1987)1007.

第4章　酸化物系超伝導薄膜

§4．1　緒言

１９８６年，ＢｅｄｏｎｏｒｚらによりＬａ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ化合物において３０Ｋを越える超伝導特性が発見されて以来，[1]酸化物超伝導体に関する研究が精力的に開始された．１９８７年に入り，結晶構造の解明，化合物組成の最適化あるいは単結晶材料の成長など，物性的研究が急速に展開し[2-5]，K_2NiF_4構造を有する$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$において４０Ｋを越える特性を示すに至った．それに続き，Ｗｕらは$Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$セラミックにおいて７７Ｋを越え，９３Ｋに達する超伝導性を発見し，[6]全世界に強烈なインパクトを与えた．その後の研究により，この高温超伝導体の結晶構造は，図４．１に示す酸素欠損型３層ペロブスカイト構造であり，最適組成は$Y_1Ba_2Cu_3O_7$であることが判明した．[7]またＹに換えてＥｒなど磁性元素を用いてもその特性はほとんど影響を受けないことが確認され，物理的にも興味深い発見が次々に成された．[8-11]

液体窒素において超伝導状態が実現できる．このことは，工学的に極めて重要な要素である．しかしながら，エレクトロニクスへの展開においてその材料の薄膜化が不可欠である．そこで，材料の発見と同時に多くの研究者がこの問題にアプローチを始めた．[11-18]薄膜化における第一の問題点は組成の制御であった．すまわち，この４元系材料を制御し，Y_1Ba_2

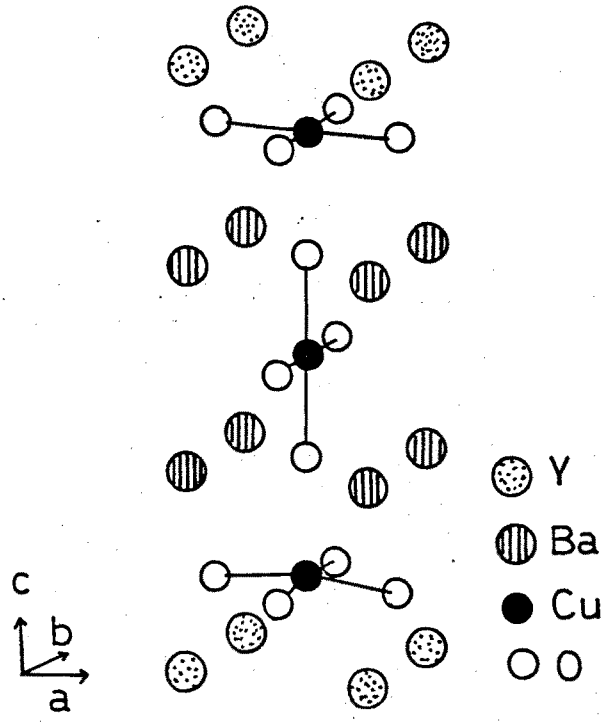


図４．１　$Y_1Ba_3Cu_3O_7$の酸素欠損型３層ペロブスカイト構造．

Cu_3O_7を実現するのは容易ではなく，特にその酸素量の制御には多くの問題を残している．また，その他の問題としては，結晶化温度である．セラミックスを用いた研究によりこの酸素欠損型３層ペロブスカイト構造を得るためには，９００℃以上でのアニールが必要とされ，成膜時に用いる基板材料の選択が難しいことである．現在，薄膜の成膜温度は徐々に下がりつつあり，６００℃程度での作製が可能に成りつつある．それでもまだ基板界面での反応などの問題が存在し，またエレクトロニックデバイスへの応用の鍵を握る半導体基板の導入には，更に大幅な低温化が要求されている．

以上，酸化物高温超伝導体の発見から，現在に至るまでの研究経過を簡単に紹介してきたが，本章では，著者らがその中で行ってきたこの材料の研究，特に高温超伝導薄膜の作製について述べる．まず，薄膜作製に先立ち，セラミックス材料を用いた酸化物超伝導体の作製条件の検討と特性評価について示す．続いて，酸化物高温超伝導薄膜の作製方法を明かにする．またそのパターニングプロセスを検討し，実際のデバイス作製に応用した結果を示す．

§４．２　酸化物高温超伝導セラミックスの作製

§４．２．１　まえがき

本節では，まず，４０Ｋ級超伝導体である$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$セラミックスの作製，[19]次いで９０Ｋ級超伝導体である$Y_1Ba_2Cu_3O_7$セラミックスの作製について述べる．[20]Ｌａ系については，Ｙ系の発見により研究期間としては短いものであった．そこでここでは$x=0.1$の場合の特性について簡単に触れるのみにする．Ｙ系では，研究を行った時点において結晶組成さえ決定されていなかった．そこでＹとＢａの比を変化させることによる特性の変化を調べ，その最適条件から結晶組成を求めている．次に，$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ セラミックスを用い，その酸素欠損δの評価を行った．[21]図４．１に示すごとく，酸素欠損型３層ペロブスカイト構造の中には酸素が７まで入りうる．しかし実際には，７より少し小さな値を取ることがＹ系化合物で知られている．更に，作製方法を換えることにより６に近い量まで減少させることができる．[22]これは主に，中心に位

置するＣｕ－Ｏの１次元チェインの酸素を取り除くことによって得られる．逆に．この条件を調べることにより，１次元チェインでの酸素の安定化条件が得られる．この１次元チェインでの酸素の結合状態は超伝導特性に顕著な効果を与え，７に近い状態では９０Ｋ級の超伝導体が形成され，６に近くなるにつれて超伝導性が破壊される．即ち，この１次元チェインにおける酸素の制御は，良質の超伝導体を得るのに極めて重要である．特にこの制御は，薄膜化には欠かせないものであることが，次節で示されている．そこで今回，Ｅｒ系化合物についてその酸素欠損の状態を詳しく評価した．これは，Ｅｒが磁性元素であり，かつ発光元素であることから，この化合物の応用範囲は広く，興味深い材料と考えられるからである．[23]最後に，この超伝導現象において非常に興味が持たれた，ジョセフソン効果について調べた結果を示す．[24]この超伝導体が発見された時点では，対粒子を形成しているか否かはまったく不明であった．そこでＡＣジョセフソン効果を調べることにより，その検討を行った結果について論ずる．

§４．２．２　$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$超伝導体の作製

ここでは，$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ とそれにＦを添加したセラミックスを作製し，Ｆの効果について調べた．ｘとして０．１を選び，La_2O_3，$SrCO_3$，ＣｕＯおよびCuF_2のパウダーを所望の組成に混ぜ，成形した後，表４．１に示す条件で固層反応によりセラミックスを作製した．超伝導特性の測定は，４×１．５×０．６mm^3の形状に切り出し，４端子法により行った．

作製されたセラミックの抵抗の温度依存性を図４．２に示す．ここでは初期に作製したＹ系化合物（$Y_1Ba_{0.7}Cu_{1.7}O_x$）も併せて示している．Ｌａ系では超伝導転移開始温度Ｔｃ,onとして３６Ｋが得られた．Ｙ系では作製条件の不備によりその温度は６３Ｋであった．Ｙ系に対する最適化は後述する．次に，Ｆ添加についての効果を表４．２に示す．僅か５％の添加でＴｃが改善されている様子が判る．更に添加した場合は再びＴｃが減少している．このようなＴｃ改善効果はＹ系でも確認された．更に，サンプル＃３－ｃでは２度目のアニールを１１７０℃とすることによりＴｃ,onとして４０Ｋが得られた．

次に，サンプル＃２－ａに対してホール測定を行った．その結果得られた電子密度と温度の関係を図４．３に示す．一般に，この高温超伝導体においてはキャ

表４．１　（$La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$の作製条件

サンプル No.	材料組成	１次アニール（°C）	２次アニール（°C）
#２－a	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$	８００	１１００
#３－a	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{3.8}F_{0.2}$	８００	１０００
#３－b	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{3.8}F_{0.2}$	８００	１１００
#３－c	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{3.8}F_{0.2}$	８００	１１７０
#４－b	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{3.6}F_{0.4}$	９００	１１００
#４－c	$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_{3.6}F_{0.4}$	９００	１２５０

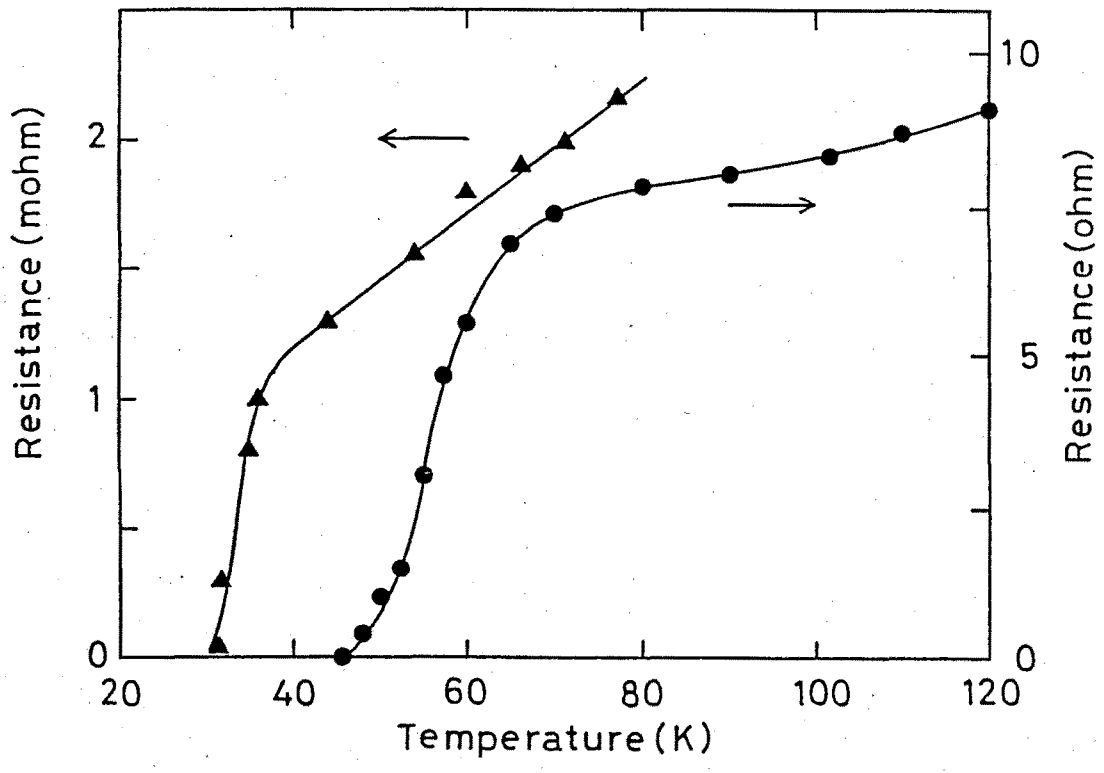


図４．２　$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$（▲）の抵抗の温度依存性．●は$Y_1Ba_{0.7}Cu_{1.7}O_x$の温度依存性．

表４．２　（$La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$の超伝導特性

サンプル No.	Tc（９０%）（K）	Tc（１０%）（K）	Tc,zero（K）	抵抗率（mΩcm）
#２－a	３６	３２	３２	１．２
#３－a	３４．８	２６．５	２５	４
#３－b	３８	３４．５	３４	２
#３－c	４０	３８	３３．５	１．４
#４－b	３６．５	３３	２８．７	２
#４－c	３１．５	３０	３０	３

リヤは正孔であることが知られている．[25]しかし今回の結果ではホール係数が負であり，キャリヤが電子であった．またその温度変化も報告されたものとは異なり，温度上昇にともなって電子密度が減少する結果が得られた．この原因としては，サンプル内の組成にかなりの分布があり，ｎ型領域が存在しているのではないかと考えられる．実際，今回の試料の　Tcは，最適化されたＬａ系材料のものより少し劣っていた．

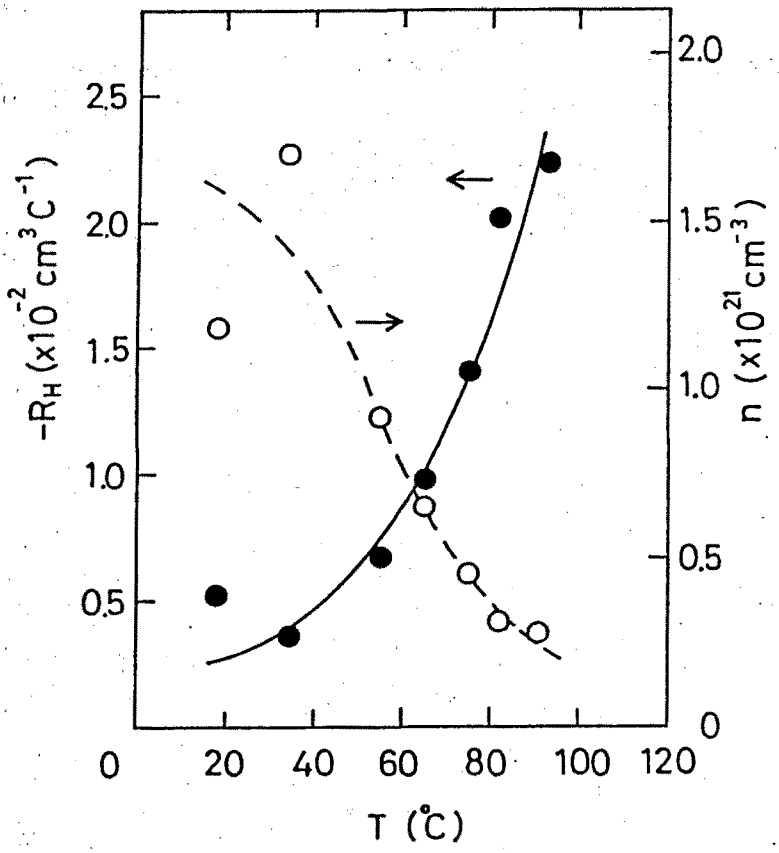


図４．３　ホール係数R_Hおよび電子密度ｎの温度依存性．

§４．２．３　$Y_{1-x}Ba_xCuO_y$超伝導体の作製

Ｙ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ化合物において９０Ｋを越える超伝導特性が報告された時点において，その最適組成などは不明であった．そこで$Y_{1-x}Ba_xCuO_y$化合物セラミックスを作製し，その特性の作製条件とｘ（０．４－０．８）に対する依存性を求めた．試料はY_2O_3，$BaCO_3$，ＣｕＯパウダーを所望の組成で固層反応させることによって準備した．まず８３５℃で２４時間焼結した後，８３５－９５０℃の範囲でアニール条件を変化させた．特性の評価は，その抵抗の温度依存性とＸ線回折パターンを求めることによって行った．

ｘ＝０．８としたときの抵抗の温度依存性を図４．４に示す．ここではアニール温度Ｔａをパラメータに取っている．約９２５℃でシャープな超伝導転移特性を示していることが判る．その前後では，超伝導転移特性が劣化しており，この傾向は全てのｘについて同様であった．ｘ＝０．６の場合についてその転移温度Ｔｃのアニール温度依存性を図４．５に示す．この結果より，ｘ＝０．６の場合では最適アニール温度が８８０℃であることが判る．そこでｘ＝０．４－０．８の範囲で，最適アニール温度を施したセラミックスのＴｃの変化と最適アニール温度を図４．６に示す．ｘの広い範囲においてゼロ抵抗温度Ｔｃ,zeroは８０－９０Ｋ

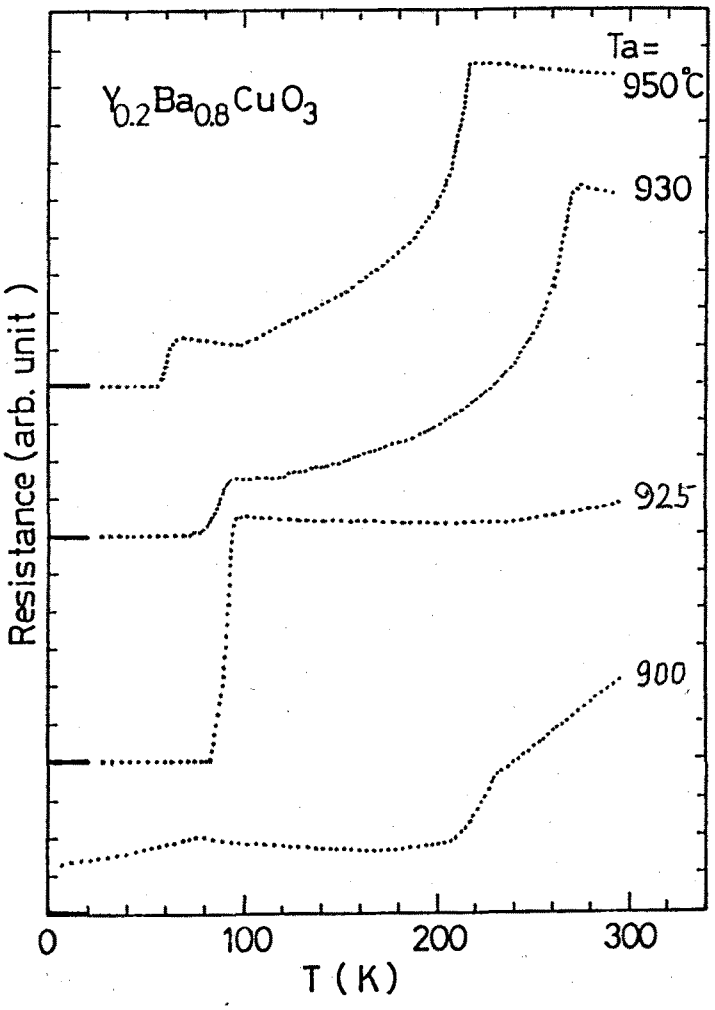


図４．４　$Y_{0.2}Ba_{0.8}CuO_y$の抵抗の温度依存性．パラメータにＴａをとっている．

の特性を示しているが，x＝0．7の時がもっとも良好な特性であることが明かである．また，最適アニールはxに比例して増大することが判明した．

次に，作製された試料をX線回折により評価した．その結果を図4．7に示す．x＝0．7近傍では単一層のペロブスカイト構造に近い回折パターンを示しており，Tcの面から判断された最適組成に一致した．一方，xの小さなものでは，約30度に異なった回折ピークが得られており，高温超伝導層でないものが形成されていることが明かである．それでも，ペロブスカイト構造に基づく回折も見られ，超伝導層が共存していることが判明した．この事実と，図4．6（a）で得られた結果から，xが最適組成より大幅にずれていても，超伝導層のネットワークが形成され，比較的良好な超伝導特性を示していると考えられる．従って，x＝0．4のような試料における超伝導層の体積は極めて小さいものであると考えられる．

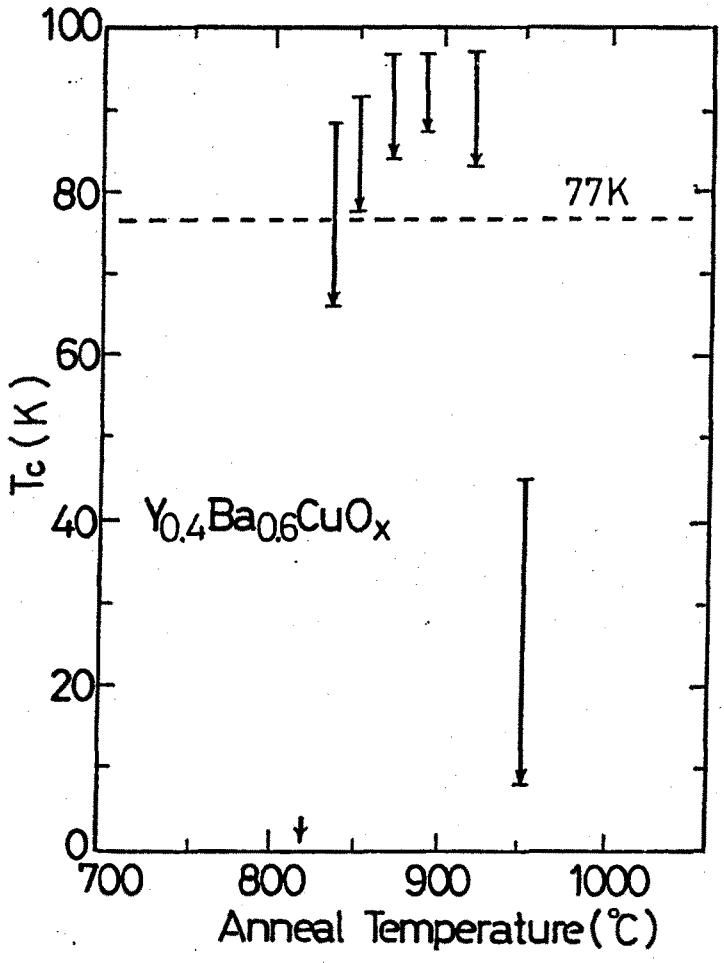
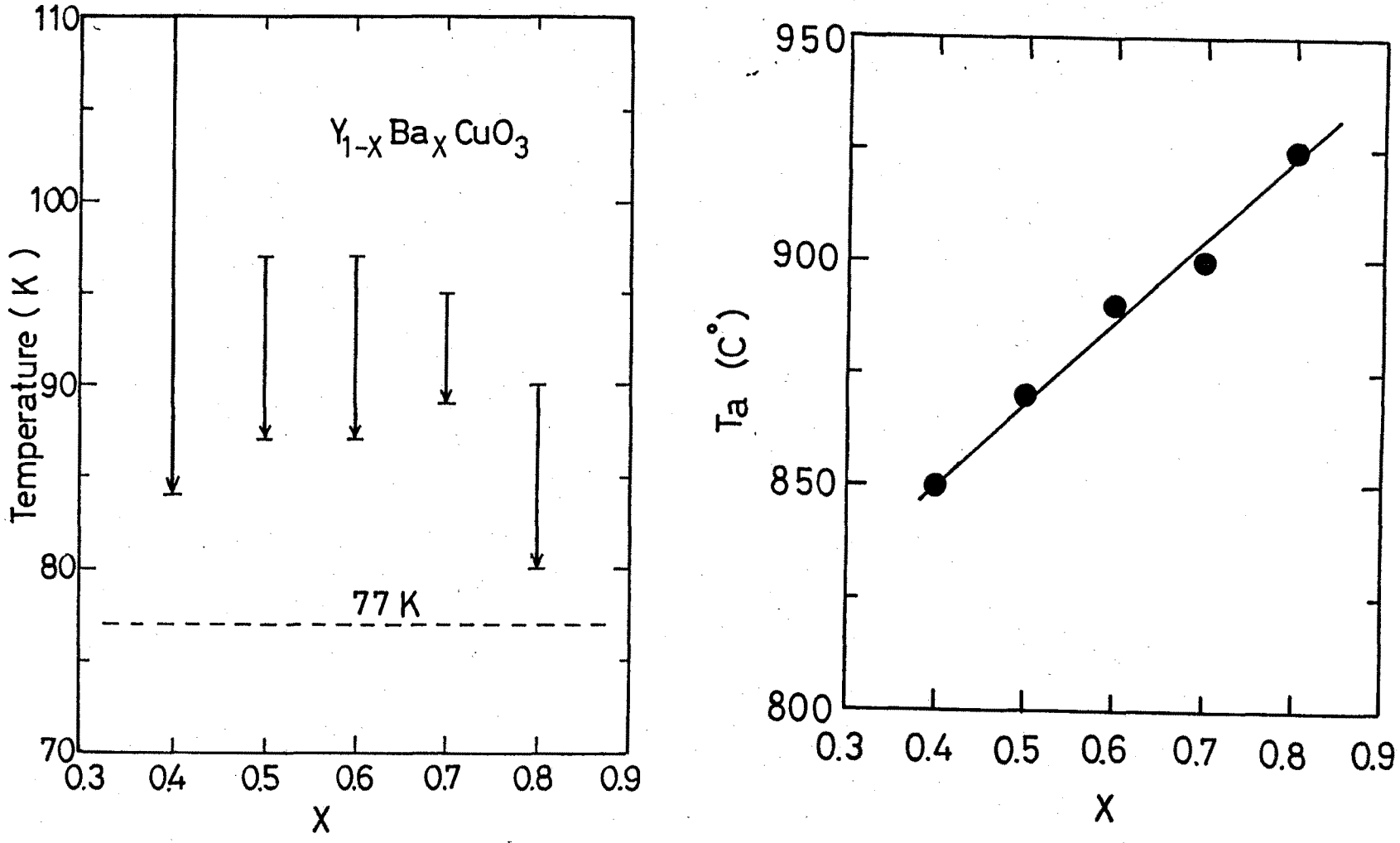


図4．5　$Y_{0.4}Ba_{0.6}CuO_y$のTcのTa依存性．

以上，Y系酸化物高温超伝導体のY，Ba，Cuの最適組成比は0．3：0．7：1であることを示してきた．その後の研究の進展により，高温超伝導層の最適組成比は$Y_1Ba_2Cu_3O_y$であることが明らかにされ，[7]比較的一致した最適組成を報告していたことを記しておく．



（a）　　（b）

図４．６　Ｔｃ（ａ）およびＴａの最適値（ｂ）のｘパラメータ依存性.

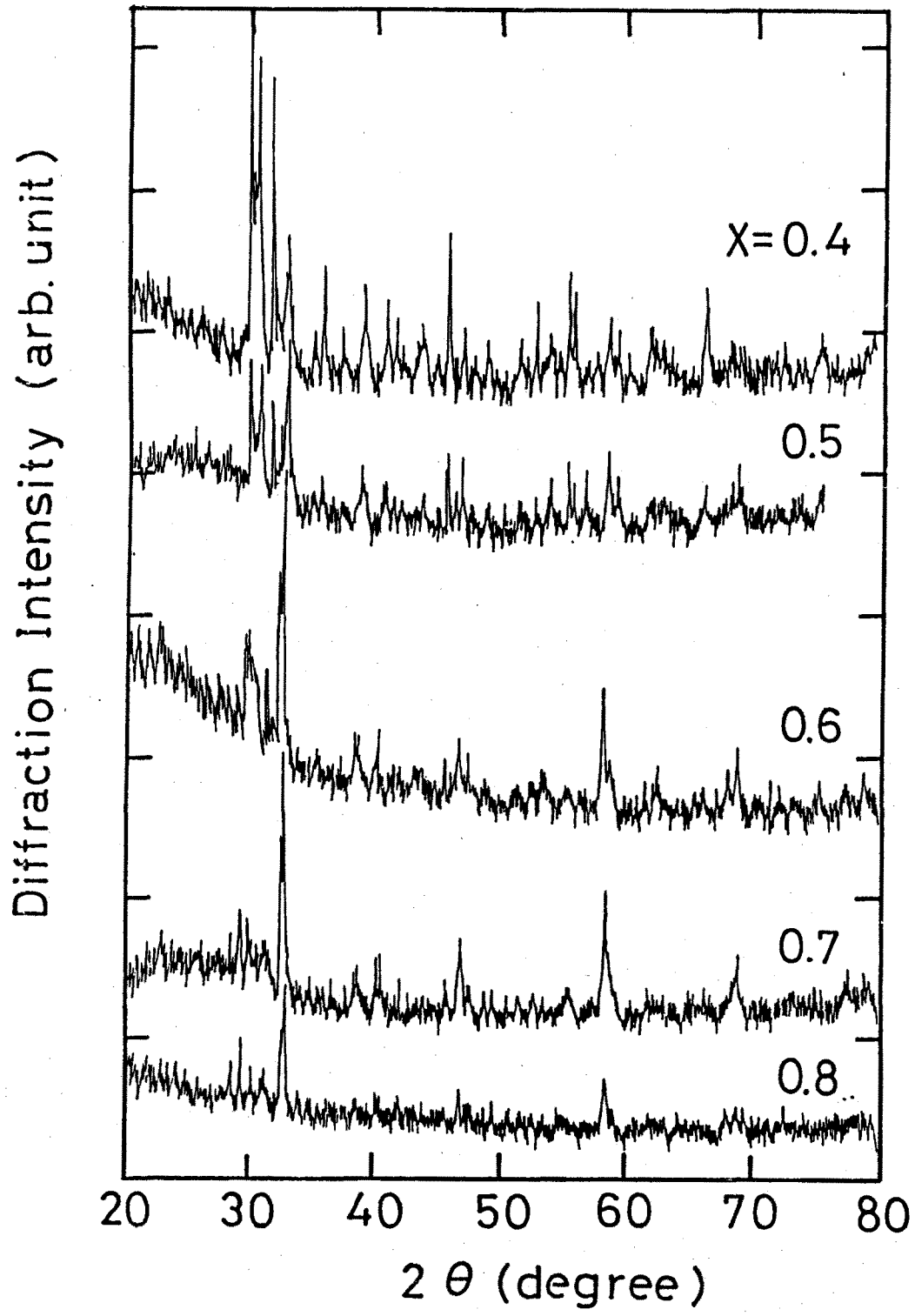


図４．７　Ｘ線回折パターンのｘパラメータ依存性.

§4．2．4　$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導体における酸素欠損の評価

酸化物高温超伝導体において酸素欠損の評価は極めて重要であることは先に指摘した．ここではＥｒ系材料を用いてその評価を行った．理想的には単位格子内には７つの酸素が入り得る．その時，結晶構造はａ，ｂ，ｃ軸の長さがそれぞれ異なる斜方晶を形成している（図４．１）．一方，Ｃｕ－Ｏ１次元チェインから酸素を抜き去ったものは，図４．８に示すごとく，ａ軸とｂ軸の長さが一致する正方晶を形成する．従って，酸素欠損の評価は結晶構造の変化から求めることができる．一方，実際の酸素量は，ヨウ素滴定法[26]或は質量欠損の測定などによって求めることができる．試料における酸素量の制御はクエンチ実験により可能であることが知られている．クエンチとは，ある所定の温度から酸素ガスを遮断した中で，急激に試料温度を下げることにより，その構造の凍結を図ることを言う．今回，この急冷法として所定温度でアニールを施しているサンプルを即座に液体窒素に浸す方法を用いた．$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ セラミックスは，以下の方法により作製した．　まず，Er_2O_3，$BaCO_3$，ＣｕＯを混合したパウダーを９２０℃２時間大気中で反応させ，十分に混ぜ合わせた後，所望の形状に成形し，９５０℃４時間酸素フロー中でアニールを施し，その後炉冷した．[27]このように作製されたセラミックスは，超伝導転移温度９１－９２Ｋを示し，そのＸ線回折パターンは，単一層の斜方晶３層ペロブスカイト構造を示した．次にこの試料を再び，酸素フロー中の炉で９５０℃４時間放置した後，所望の温

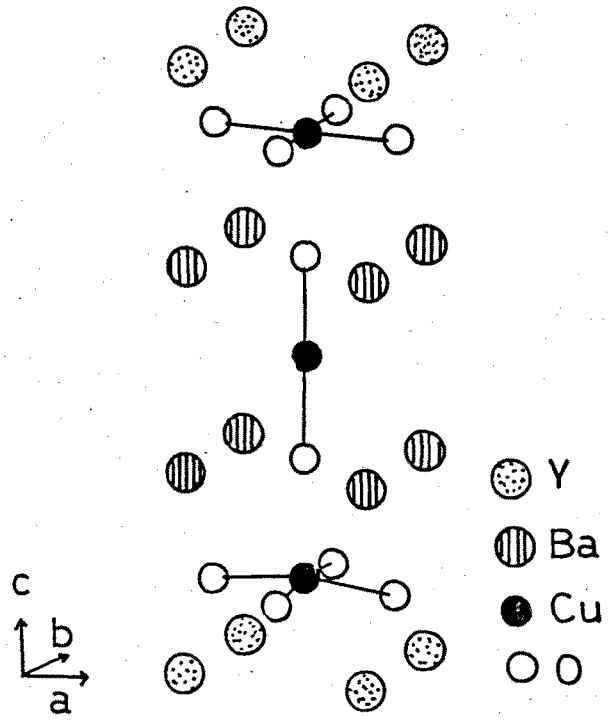
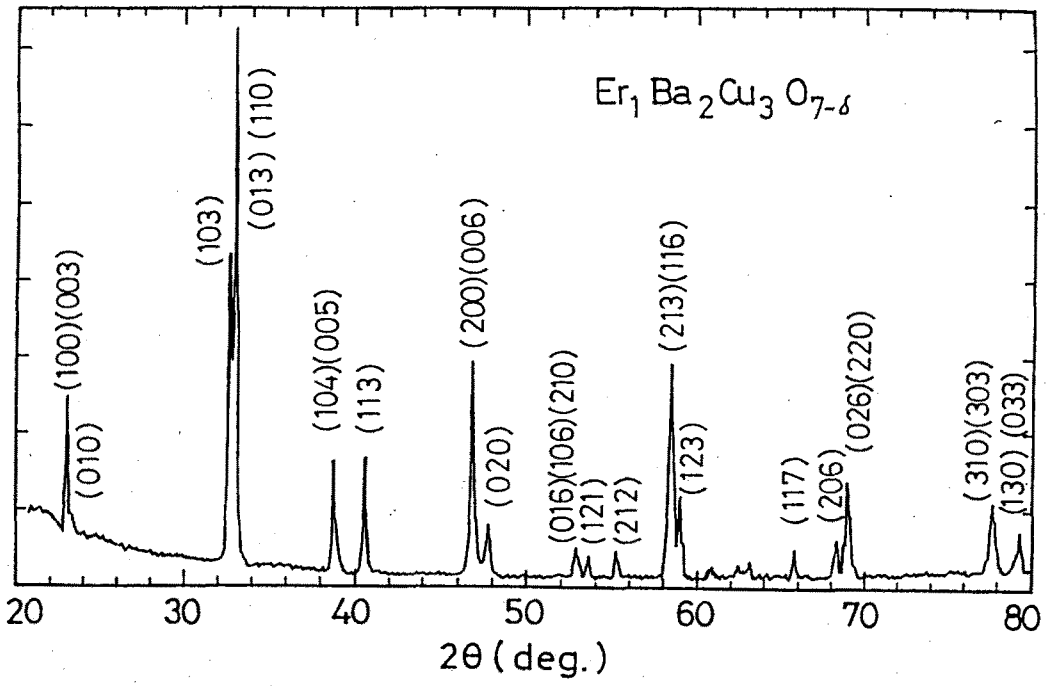


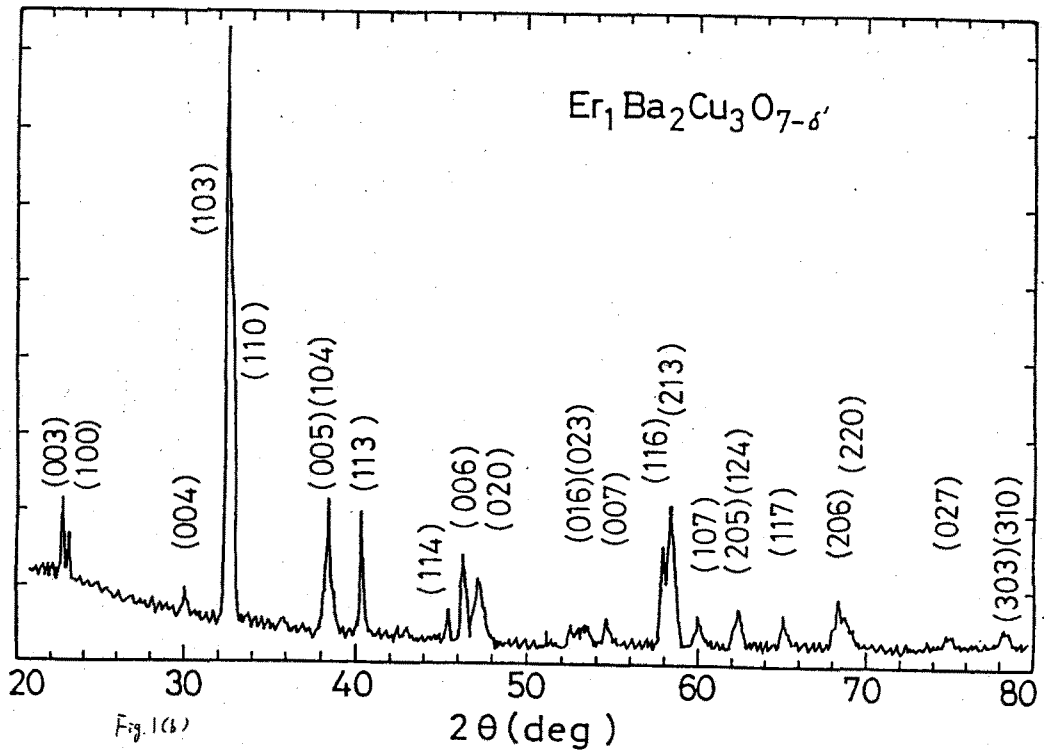
図４．８　$Y_1Ba_3Cu_3O_6$の酸素欠損型３層ペロブスカイト構造．

度まで炉冷し，素早く取り出した後，液体窒素に浸すクエンチを行った．酸素欠損の評価としては，格子定数の変化，クエンチ前後の質量変化，ヨウ素滴定による酸素量の決定，および電気的特性の変化などを検討した．

クエンチ温度を３００℃および９５０℃としたときのX線回折パターンを図４．９（ａ），（ｂ）に示す．３００℃まで炉冷したものは格子定数がａ：０．３８９０ｎｍ，ｂ：０．３８２２ｎｍ，ｃ：１．１６７ｎｍである斜方晶構造を示し，９５０℃クエンチのものはａ：０．３８６５ｎｍ，ｂ：０．３８４０ｎｍ，ｃ：１１．７６ｎｍであり，正方晶に近い結果が得られた．即ち，Ｃｕ－Ｏ１次元チェインにおける酸素がかなり除かれている状態にある．このクエンチ温度に伴う結晶構造の変化は，約３３度の回折パターンに顕著に現れる．その様子を図４．１０に示す．（１１０）に基づく回折は余り変化せず，（１０３），（０１３）に基づくものは大きく変化し，斜方晶から正方晶に近付いていることが判る．このときの格子定数の変化を図４．１１に示す．クエンチ温度３００－５００℃までは安定した斜方晶であるが，５００℃程度から変化が見られ，クエンチ温度９５０℃ではかなり正方晶に近付いていることが判る．従って，酸素の安定化温度は５００近傍にあると考えられる．そこで実際に，クエンチ処理が酸素量に及ぼす影響を調べた．まず，クエンチ前後での試料の質量変化を求めた結果を図４．１２に示す．試料の質量変化が約５００℃から急激に発生していることが判明した．この質量欠損が総て酸素の欠損に基づくものであると仮定して，酸素量ｙ＝７－δを求めた結果を図４．１３に示す．またヨウ素滴定により求めた結果も併せて示しており，両者は比較的一致していた．なお，クエンチ温度３００℃における結晶中の酸素量はヨウ素滴定法により求め，平均値として６．８５となっており，質量欠損の測定を利用する際，その基準酸素量にこの値を用いている．この結果は，実際に酸素欠損が始まる温度が約５００℃であることを示しており，結晶構造の変化に対する結果と一致した．即ち，$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 材料では，酸素の安定化温度が約５００℃に存在することが判明した．$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ および $La_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 化合物では，その安定化温度がそれぞれ５００℃と３００℃程度であり，材料に依存していることが報告されているが，[28,29] 今回の実験結果は，Ｅｒ系材料の化学的性質がＹ系のそれに極めて近いことを示唆している．



(a)



(b)

図４．９　Ｅｒ$_1$Ｂａ$_2$Ｃ$_3$ｕＯ$_{7-\delta}$のＸ線回折パターン．（ａ）および（ｂ）はクエンチ温度３００度および９５０度としたときのもの．

次に，酸素欠損が電気的特性に及ぼす影響について調べた．図４．１４にクエンチに伴う抵抗率の変化を示す．やはり５００℃程度から，抵抗の増大する様子が見られた．また超伝導特性に及ぼす影響を図４．１５に示す．クエンチ温度５００℃のものはＴc約９２Ｋの良好な超伝導特性を示しているが，クエンチ温度が６００℃のものでは転移が２段的になり２つの超伝導層が存在していることを示唆している．クエンチ温度を更に上げることによって超伝導性は更に劣化し，９５０℃クエンチではもはや超伝導転移は示さず，半導体的振舞いを示している．次に，酸素量とＴcの関係を図４．１６に示す．現在，Ｙ系において酸素欠損量に対応して，９０Ｋ級超伝導を示すオルソＩ構造と，６０Ｋ級超伝導を示すオルソＩＩ構造があり，更に酸素欠損が進めば，超伝導性を示さない正方晶構造になることが知られており，[30]図４．１６はＥｒ系においてもそのような構造が存在していることを明らかにしている．

以上，$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導体の酸素欠損を評価した結果，この系における酸素の安定化温度が約５００℃に存在することを示した．この結果は，次節で述べる高温超伝導体の薄膜化対して極めて重要は情報を与えることになる．即ち，薄膜化にともなって結晶性はち密なものになっており，酸素の供給が困難になる．そのでこの安定化温度付近において十分な酸素供給が必要になるからである．

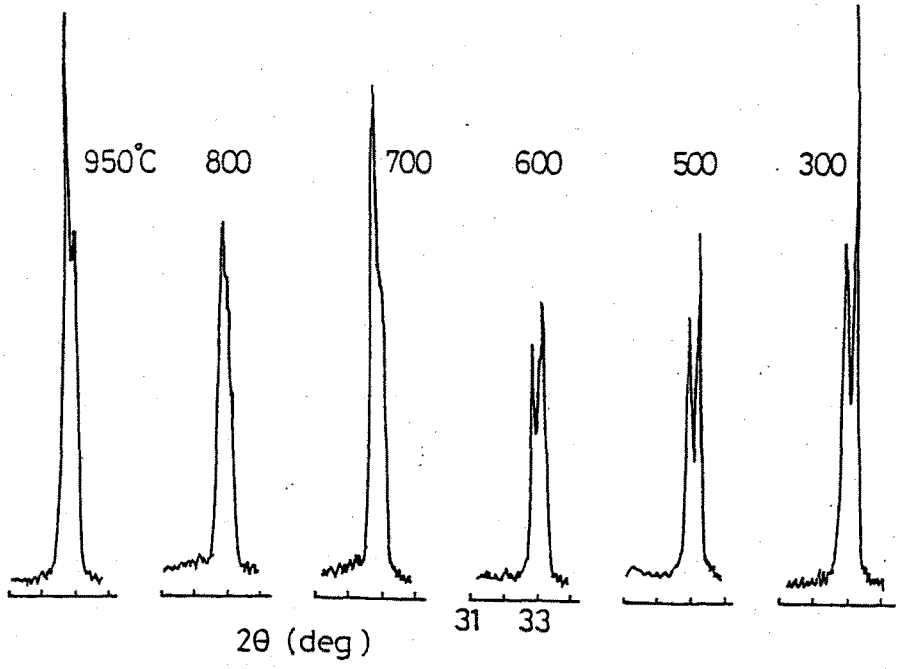


図４．１０　Ｘ線回折パターンのクエンチ温度依存性．

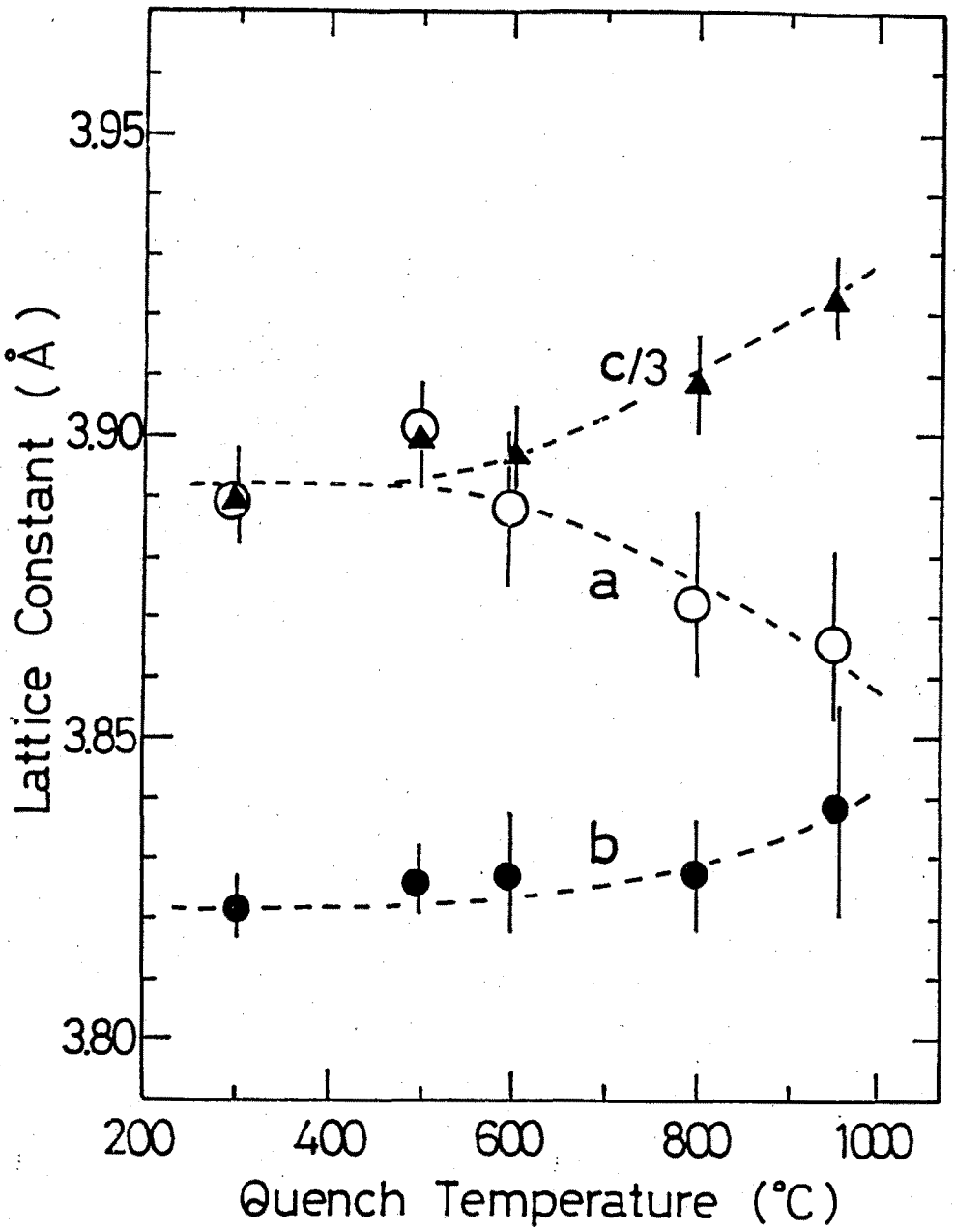


図４．１１　格子定数のクエンチ温度依存性.

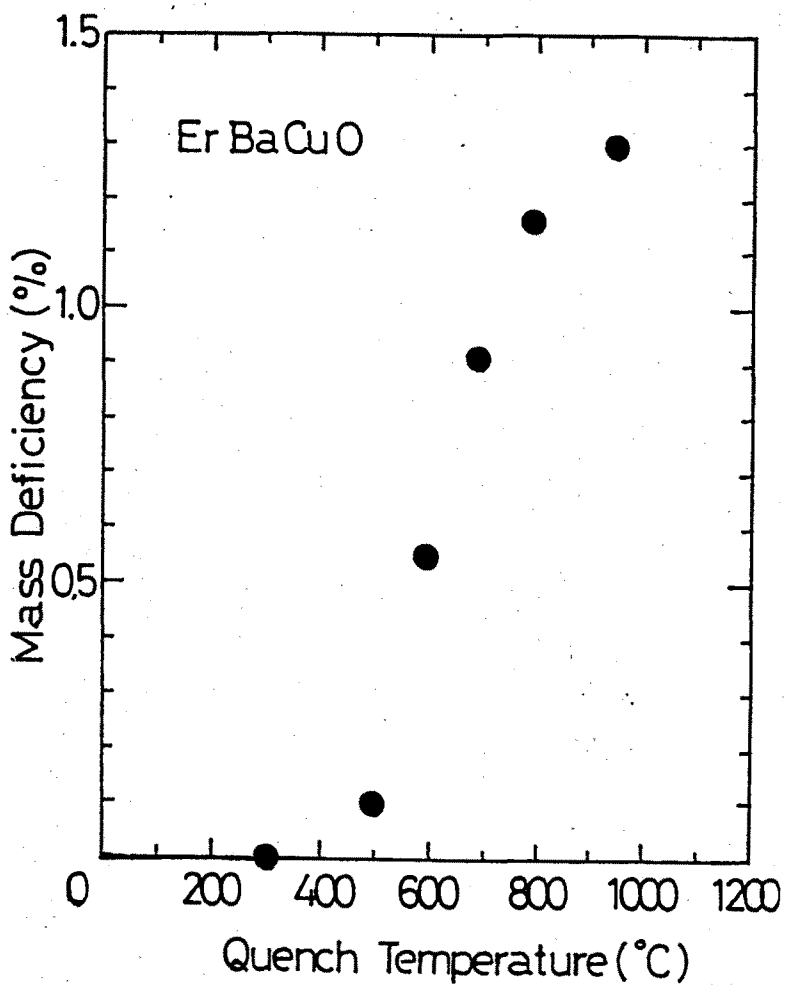


図４．１３　酸素量ｙのクエンチ温度依存性.

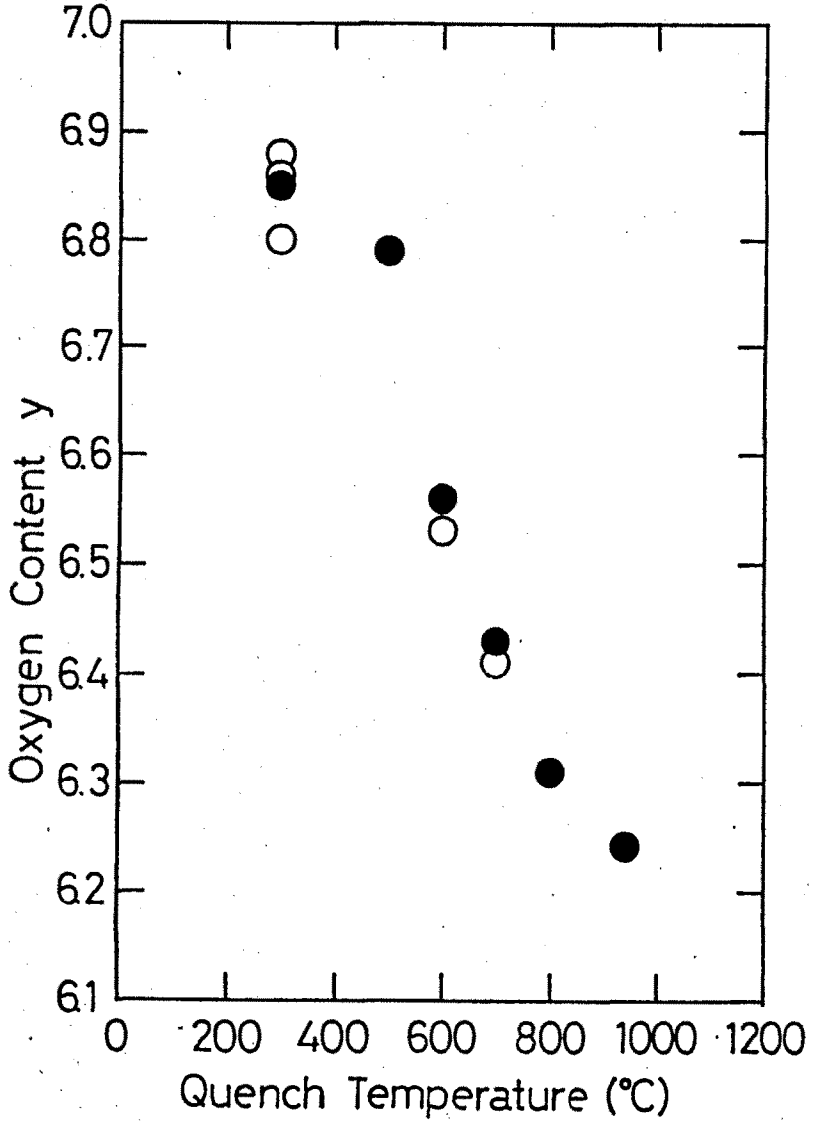


図４．１２　クエンチに伴う質量欠損.

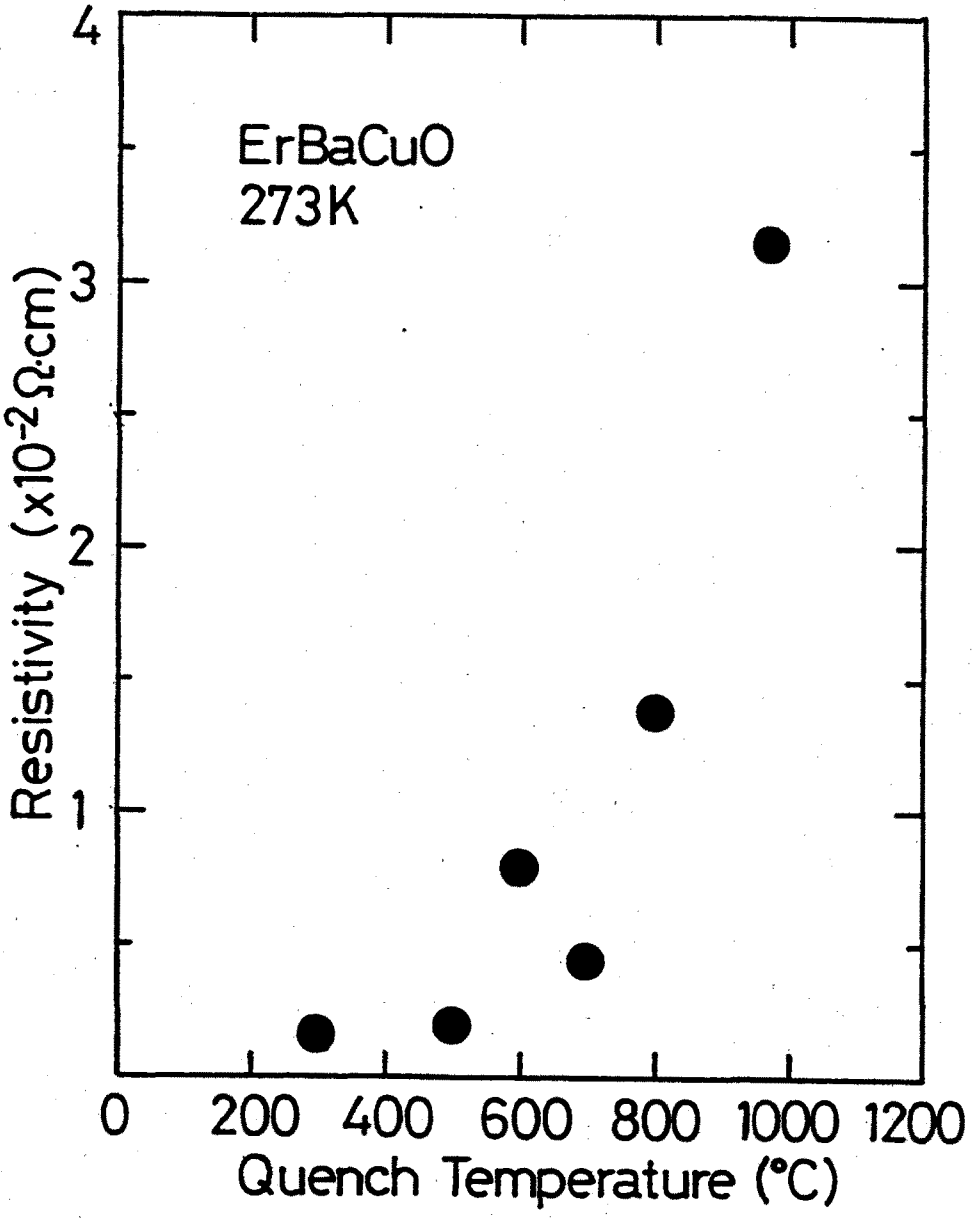


図４．１４　クエンチに伴う抵抗率の変化.
測定は室温.

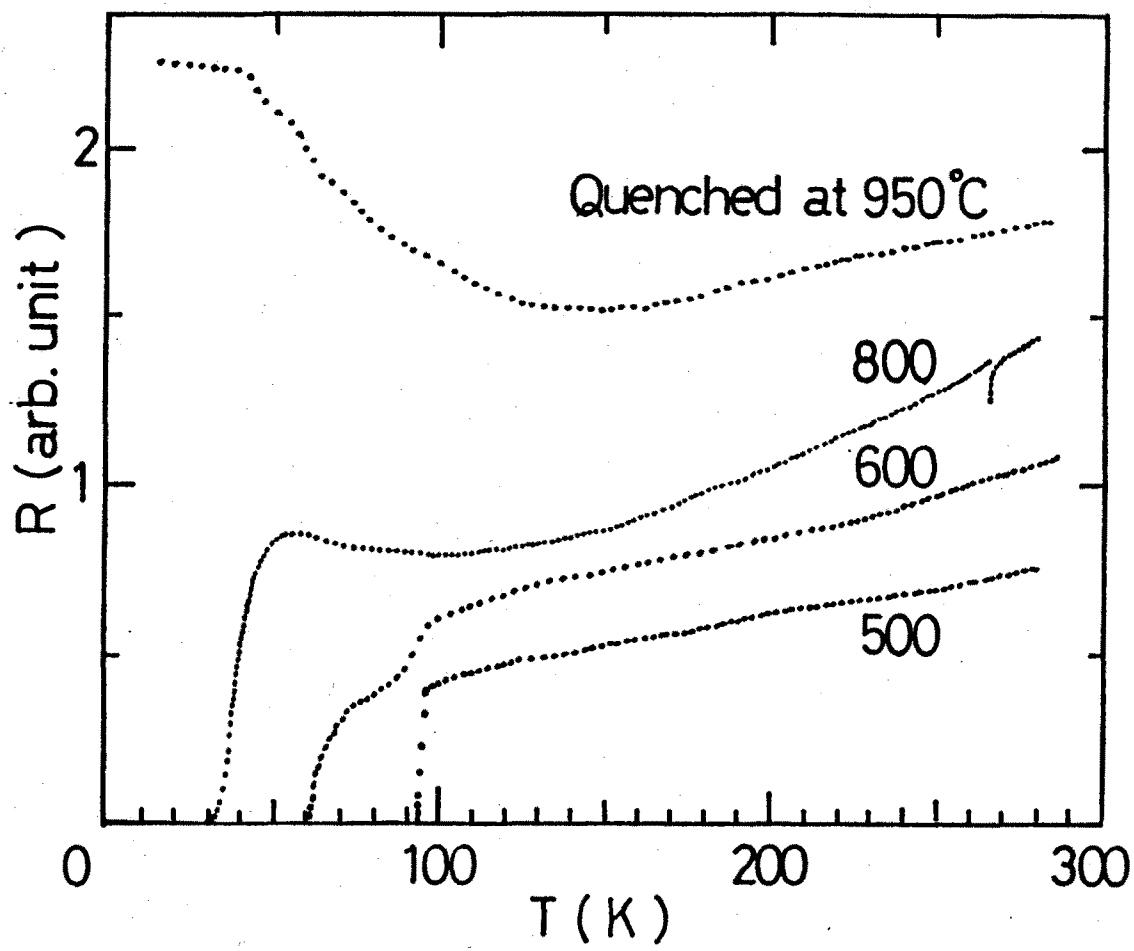


図４．１５　$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$の抵抗の温度依存性．
クエンチ温度をパラメータとしている．

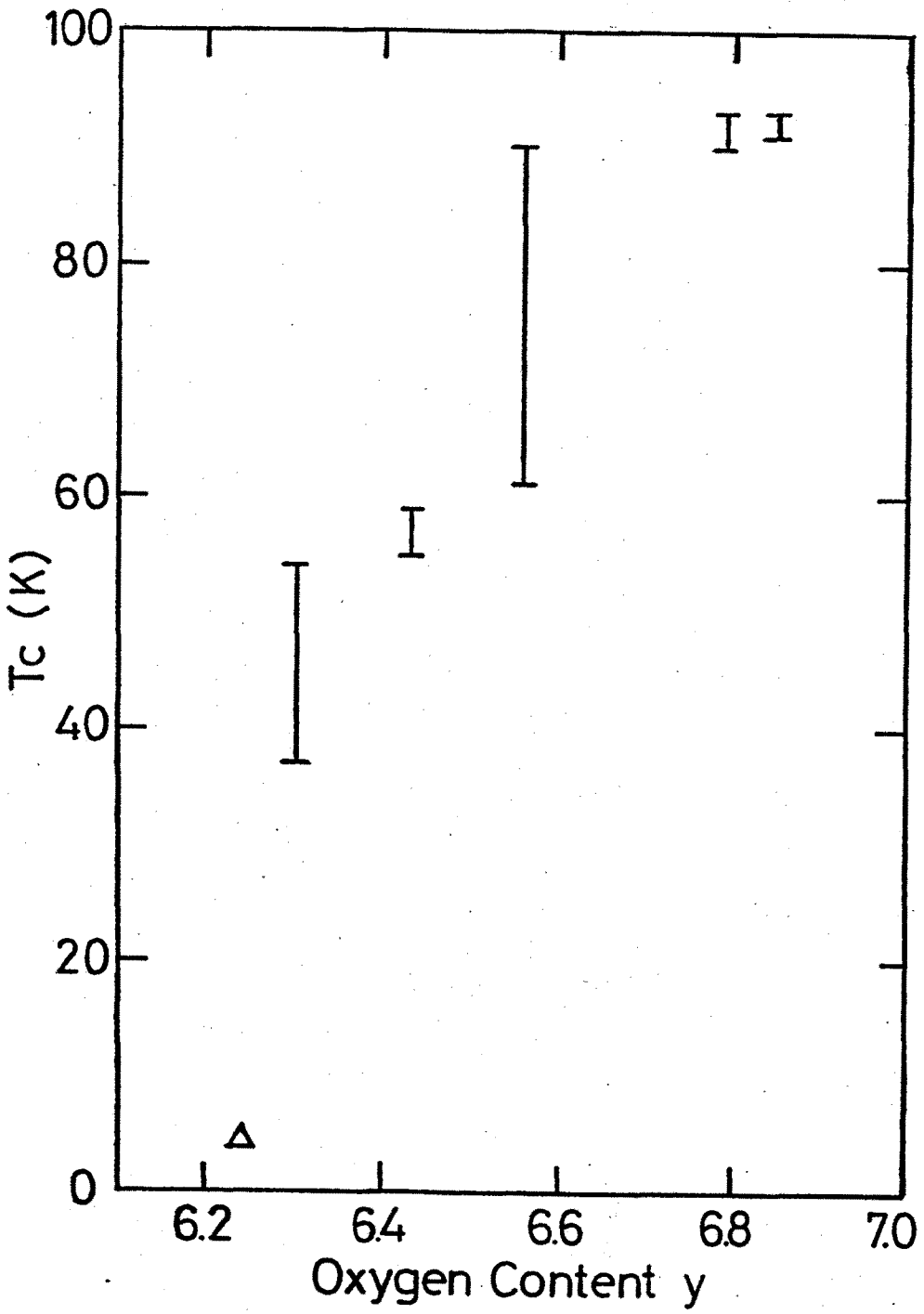


図４．１６　酸素量ｙとＴｃの関係.

§４．２．５　酸化物高温超伝導体のジョセフソン効果

酸化物高温超伝導体において，その超伝導性を担っている粒子が対粒子であるか否かは極めて重要な問題である．この問題に対してはマイクロ波照射ジョセフソン効果を確認することで回答が得られる．対粒子が存在するならばそのジョセフソン効果でみられるシャピロステップ電圧は，照射マイクロ波周波数をｆとして，（ｈ／２ｅ）ｆで与えられる．マイクロ波照射ジョセフソン効果は数例確認されているが，単一周波数での観測のみであり，[31,32]厳密に（ｈ／２ｅ）ｆ則に従っているかどうかは断定できない．そこでマイクロ波周波数を変化させたときの，ジョセフソン効果を求めた．

マイクロ波照射ジョセフソン効果は，$Y_1Ba_2Cu_3O_7$セラミックス上に，０．５ｍｍ径のＮｂワイヤーでポイントコンタクトを形成することで観測した．マイクロ波周波数としては，１４．１，２５．５，３５．０ＧＨｚを用いた．これらのマイクロ波を照射したときの電流－電圧特性の変化を図４．１７に示す．まず，マイクロ波を照射していない場合（Ｐｓ：ＯＦＦ）は，良好なジョセフソン効果が観測されている．その接合にマイクロ波を照射し，その電力をＰｓ1，Ｐｓ1と順次増加させた場合，０次シャピロステップが減少し，１次，２次のシャピロステップが明らかに観測された．この結果得られたシャピロステップ電圧の実験値を計算値と比較した結果を表４．３に示す．両者の値は極めて良く一致しており，このことから酸化物高温超伝導体中には対粒子が形成されていることが明かとなった．

表４．３　シャピロステップ電圧の観測値と計算値

周波数（ＧＨｚ）	シャピロステップ電圧（μＶ） 計算値	測定値
１４．１	２９．２	２９．５
２５．５	５２．７	５２．５
３５．０	７２．５	７２．０

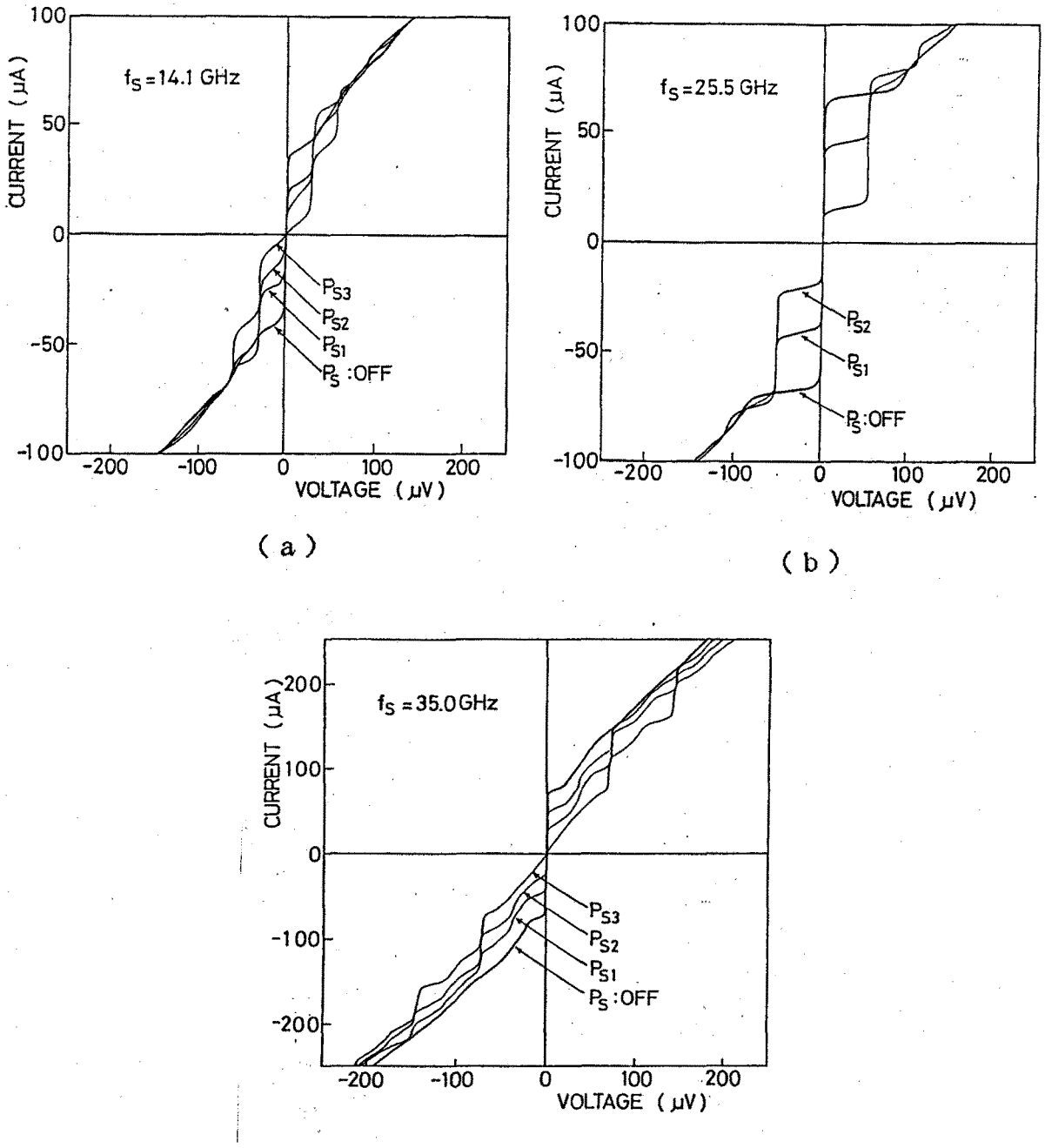


図４．１７　マイクロ波照射時のＹＢａＣｕＯ／Ｎｂポイントコンタクトの電流－電圧特性．　マイクロ波周波数は，１４．１ＧＨｚ（ａ），２５．５ＧＨｚ（ｂ）および３５．０ＧＨｚ（ｃ）．

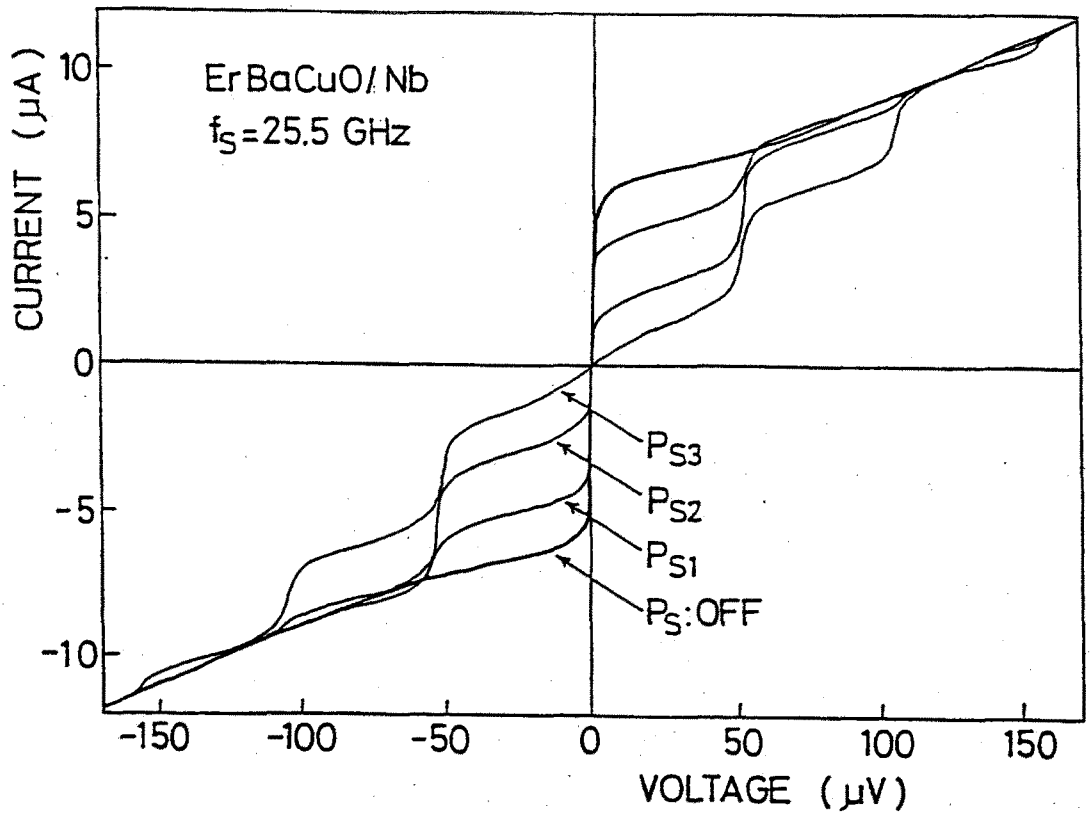


図４．１８　ＥｒＢａＣｕＯ／Ｎｂポイントコンタクトのマイクロ波照射ジョセフソン効果．マイクロ波周波数は２５．５ＧＨｚ．

Ｙ系では以上のように良好なジョセフソン接合が形成されたが，Ｅｒ系材料において同様な結果が得られるかどうかは極めて興味深いところである．そこで，$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ セラミックスを用いて同様な実験を行った．マイクロ波（２５．５ＧＨｚ）を照射したときの特性の変化を図４．１８に示す．明瞭なシャピロステップが観測され，Ｅｒが磁性元素であるにもかかわらず，マイクロ波照射ジョセフソン効果が確認された．通常，磁性元素は磁気的スピンの相互作用により，ジョセフソン効果はおろか超伝導性まで劣化させていたが，酸化物高温超伝導体では状況が大いに異なっているようである．Ｃｕ－Ｏ２次元面で伝導および超伝導電流が流れているために，Ｅｒ原子の影響が空間的に及ばないかもしれない．今後の興味ある研究課題として残しておく．

§４．２．６　まとめ

本節では，セラミックス材料を用いて酸化物高温超伝導体の諸特性を調べた結果以下の事が明かとなった．

（１）　$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$超伝導体を作製し，超伝導転移開始温度３６Ｋを示すことを確認した．またこの系へのＦ添加効果を調べ，微量のＦは超伝導特性を改善することを見いだした．

（２）　$Y_{1-x}Ba_xCuO_y$超伝導体のx依存性を求めた結果，$x=0.7$近傍に最適組成があることを見いだし，結晶構造がほぼ１：２：３層であることを明らかにした．

（３）　$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導体における酸素欠損を評価した結果，Ｅｒ系において酸素の安定化温度が約５００℃にあることを見いだした．またＥｒ系においてもＹ系と同様に斜方晶構造にオルソＩとオルソＩＩの２種の層があることを確認した．

（４）　酸化物高温超伝導体においてマイクロ波照射ジョセフソン効果を確認し，この系において対粒子が存在していることを明らかにした．また，Ｅｒ材料においても，ジョセフソン効果を確認した．

§４．３　酸化物高温超伝導薄膜の作製

§４．３．１　まえがき

酸化物高温超伝導材料はその結晶性が極めて重要である．結晶中に，Ｙ，Ｂａなどの元素が適正な位置に入る必要があり，またち密になった状態で，Ｃｕ－Ｏ１次元チェインに十分な酸素供給も必要である．このような厳しい状況を克服しながら，薄膜作製技術は急速に展開されつつある．まず，試みられた作製方法は，スパッタリング法或は電子ビーム蒸着法により，最適組成に成膜し，その後に高温でのアニールを施すことにより結晶化を図るものである．[11-18]しかしながら，この製法では，結晶粒界が多数存在し，超伝導性としては比較的良好なものが得られるものの，デバイス応用の範囲が限られてしまう．そこでエピタキシャル成

長技術の開発が不可欠となってきた．Ｍｕｒａｋａｍｉらは，（１１０）ＳｒＴｉO_3基板上のＹＢａＣｕＯ薄膜エピタキシャル成長が可能であることを報告している．[33]要求される基板温度は－６５０℃とまだまだ高い状態にあるものの，低温化が急速に進展してきている．

本節では，酸化物高温超伝導薄膜の第一の作製技術として成膜後に結晶化を図る方法について述べ，第２の方法として，この材料のエピタキシャル成長技術について明らかにする．ここでは，酸化物高温超伝導材料として，Ｙ系化合物に加え，Ｅｒ系化合物を選んだ．Ｙ系材料は，研究の中心的材料として多くのデータの蓄積があり，それらが応用面の開発並びに超伝導機構の解明につながるものとなることから，重要な研究材料である．一方，Ｅｒ系材料は，Ｅｒが発光元素であることから，超伝導材料の光学的応用をもたらす極めて興味あるものである．それでは，これらの材料の薄膜化について順次明らかにしていく．

§４．３．２　薄膜作製方法

薄膜作製に関して重要な要素となるのは用いる基板である．作製時に高い温度での処理が要求されるため，融点が高く，界面での合金化が少なく，そして比較的熱膨張率が一致していることが必要条件となる．またエピタキシャル成長に対しては格子定数の整合も重要である．表４．４に超伝導体と候補基板の膨張率お

表４．４　基板材料の線膨張率と格子定数

材料	線膨張率	格子定数（ｎｍ）		
	（10^{-6}／度）	a	b	c
ＹＢａＣｕＯ	１０－１５	０．３８９	０．３８２	１．１６７
ＭｇＯ	６．５	０．４２		
$SrTiO_3$	９．４	０．３９０		
ZrO_2	７	０．５３０	０．５２６	０．５１７
Al_2O_3	４	０．４７６		１．２９９

よび格子定数を示している．表から超伝導体に比較的近い膨張率を有しているのは$SrTiO_3$であり，次いでZrO_2である．ここでは（１１０）$SrTiO_3$およびＹで安定化したZrO_2（ＹＳＺ）を基板として用いた．薄膜の作製は次に示す２種類の方法で行った．

［成膜方法Ｉ］

ｒｆダイオードスパッタ装置を用いてＹＢａＣｕＯおよびＥｒＢａＣｕＯ化合物を成膜した．成膜条件は表４．５に示している．またターゲットは所定の組成に調整した焼結体を用いた．その組成を表４．６に示す．基板温度室温において，３－６μｍの膜厚で成膜した後，酸素雰囲気中７時間のアニールを施した．アニール後は酸素雰囲気中で徐冷した．基板はＹＳＺ基板を用いた．表面処理として，０．５μｍ径のアルミナ研磨剤で研磨した後，洗浄し，次いで大気中９００℃で焼きだした．

表４．５　成膜条件Ｉ

雰囲気ガス	Ａｒ
ガス圧	４．０Ｐａ
ｒｆ電力	１００Ｗ
成膜速度	５ｎｍ／ｍｉｎ
基板温度	室温

表４．６　ターゲット組成

堆積膜	ターゲット組成
Ｙ系	$Y_1Ba_6Cu_{10}O_x$
Ｅｒ系	$Er_1Ba_6Cu_{14}O_x$

［成膜方法ＩＩ］

ｒｆマグネトロンスパッタ装置を用いてＹＢａＣｕＯ化合物およびＥｒＢａＣｕＯ化合物のエピタキシャル成長を試みた．その成膜条件を表４．７に示す．スパッタ法としては，前章で有効であることが判明した．インタラプトスパッタリング法を用いた．このとき，１分間の成膜の後，１分間成長を止め，以後そのプロセスを繰り返した．ターゲットとしては充分に固層反応させたＹＢａＣｕＯパウダーを用いた．０．２－３．０μｍの膜厚で成膜した後，酸素を供給するため

酸素雰囲気中７５０－９００℃でアニールを施した．基板としては　（１１０）ＳｒＴｉO_3を用いた．

表４．７　成膜条件ＩＩ

雰囲気ガス	Ａｒ＋５０％O_2
ガス圧	４．０Ｐａ
ｒｆ電力	１００Ｗ
成膜速度	１３ｎｍ／ｍｉｎ
基板温度	５８０－７００℃
ターゲット	$Y_1Ba_3Cu_9O_x$
	$Er_1Ba_3Cu_9O_x$

上記の方法で作製した薄膜の評価としては，まず超伝導特性を求め，Ｘ線回折或はＲＨＥＥＤを用いてその結晶性を調べた．

§４．３．３　酸化物高温超伝導薄膜の超伝導特性

ここでは，成膜方法Ｉによる結果について述べる．この製法の場合，超伝導特性を得るには，セラミックスと同様に高温での充分な熱処理が必要である．そこでまず，最適アニール温度条件の抽出を行った．膜厚６μｍのＹＢａＣｕＯ膜を種々アニール温度Ｔａで処理したときの膜抵抗の温度依存性を図４．１９に示す．Ｔａ＝８５０℃では熱処理が不十分であり，超伝導転移は示すものの，その遷移幅△Ｔｃが極めて大きい．熱処理温度を上げることにより，特性は向上しＴａ＝９００℃の時には比較的良好なＴｃが得られているが，更に温度を上げた場合，特性の劣化が確認された．この熱処理温度とＴｃの関係を図４．２０に示す．明らかに最適アニール温度はＴａ＝９００℃近傍にある．高温側でのＴｃの劣化は，基板との反応，熱膨張率の差による薄膜の歪，或は膜中の元素分布不均一などの原因が考えられる．

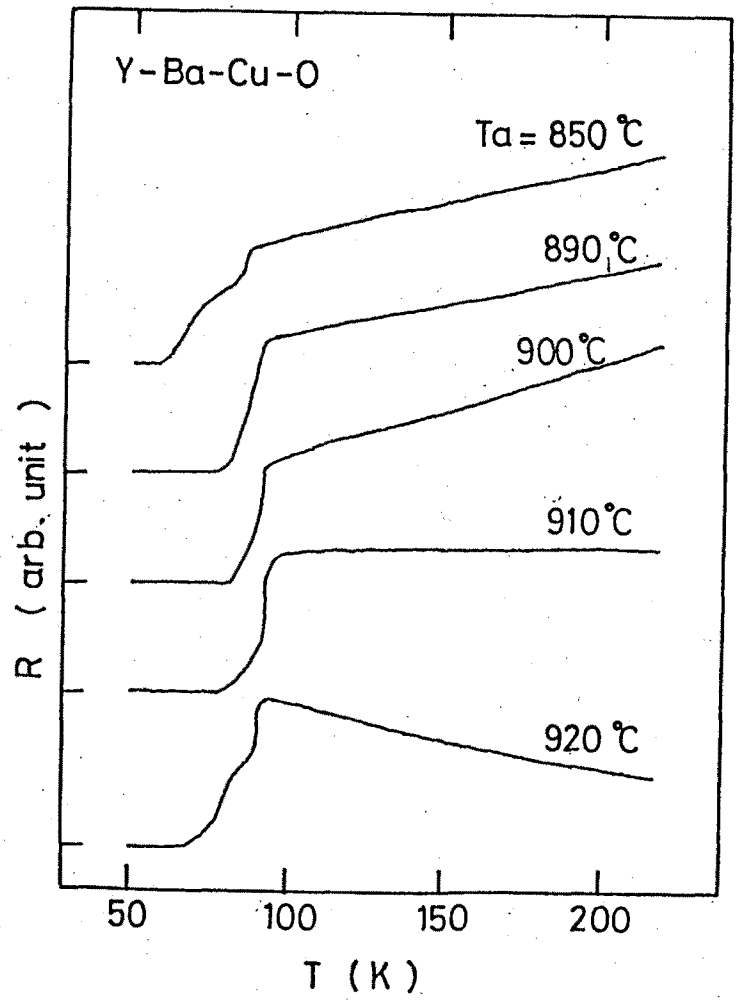


図４．１９　ＹＢａＣｕＯ膜抵抗の温度依存性．
パラメータをＴａにとっている．

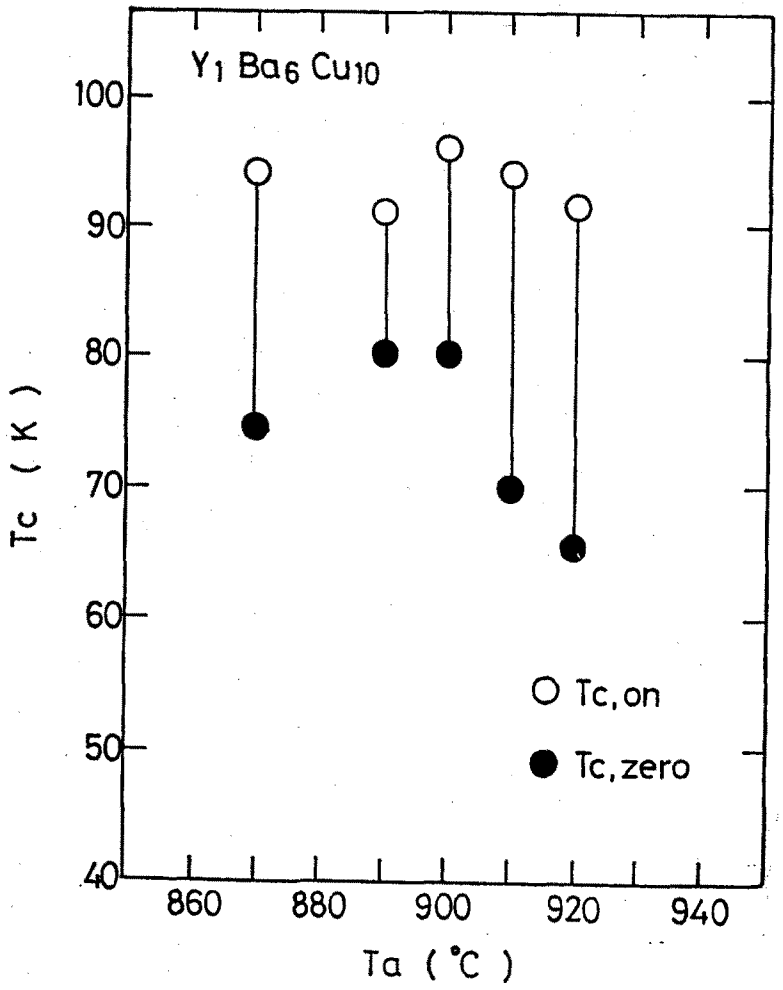


図４．２０　ＴｃのＴａ依存性．

次に，超伝導性についてもう１つの重要な要素である膜中の酸素量の制御[34]について明らかにする．その膜中の酸素量については図４．２１に示すアニールプロセスを用いて検討した．ＹＢａＣｕＯ膜としては膜厚３μｍのものを用いた．まず先に示した最適アニール温度Ｔａで熱処理を施した後，酸素供給温度Ｔｓｔまで冷却し，Ｔｓｔにおいてその温度を１時間保持した後，約１００℃まで冷却している．このＴｓｔの及ぼす影響を図４．２２に示す．２次ステップアニールを施さなかったものはゼロ抵抗温度Ｔｃ,zeroは３０Ｋ以下であった．このときＴｓｔは室温近傍にあるのと等価である．この膜に対して，Ｔｓｔを６００℃，５００℃，４００℃として熱処理を施したところ，超伝導性は順次向上した．Ｔｓｔ＝６００℃，５００℃および室温では温度の低下に伴って，抵抗が増大する半導体的特性を示しているが，Ｔｓｔ＝４００℃では金属的な抵抗の変化に変わり，Ｔｃ,zeroも急激に上昇している．ＹＢａＣｕＯ化合物の酸素安定化温度は５００℃近傍に存在することから，その温度以下でかつなるべく高温での酸素供給が重要である．即ち，酸素安定化温度以上ではＣｕ－Ｏ１次元チェインに酸素が充分供給されず，またセラミックスに比べてかなりち密な状態にあるのでその温度以下での酸素供給が十分行われる必要があることを示している．

以上の検討にしたがって，作製されたＹＢａＣｕＯ膜の超伝導特性を図４．２３に示す．Ｔｃ,zeroは３μｍ膜厚のもので８０Ｋ，６μｍ膜厚のもので８６Ｋを示し，比較的良好な結果が得られた．

磁性元素であるＥｒを含むＥｒＢａＣｕＯ化合物の成膜が可能であるかどうかは極めて興味深い．そこで次に，Ｙ系での結果を踏まえ，ＥｒＢａＣｕＯのスパッタ成膜を試みた．$Er_1Ba_6Cu_{14}O_x$ターゲットを用いて，６μｍの厚さで成膜した．Ｙ系と同様にまず最適アニール温度を求めた．図４．２４にＴａとＴｃの関係を示すが，最適温度が９００℃近傍にあることが判明した．一方，§４．２．４で示したようにＥｒ系においても酸素安定化温度が約５００℃であることから，２次ステップアニール温度Ｔｓｔを４００℃とし，Ｔａを９００℃とした場合のＥｒＢａＣｕＯ膜の超伝導特性を図４．２５に示す．Ｔｃ,zero８７Ｋを有する極めて良好な超伝導特性が得られた．即ち，Ｅｒ系材料の薄膜化はＹ系と同様に可能であることが明かとなった．

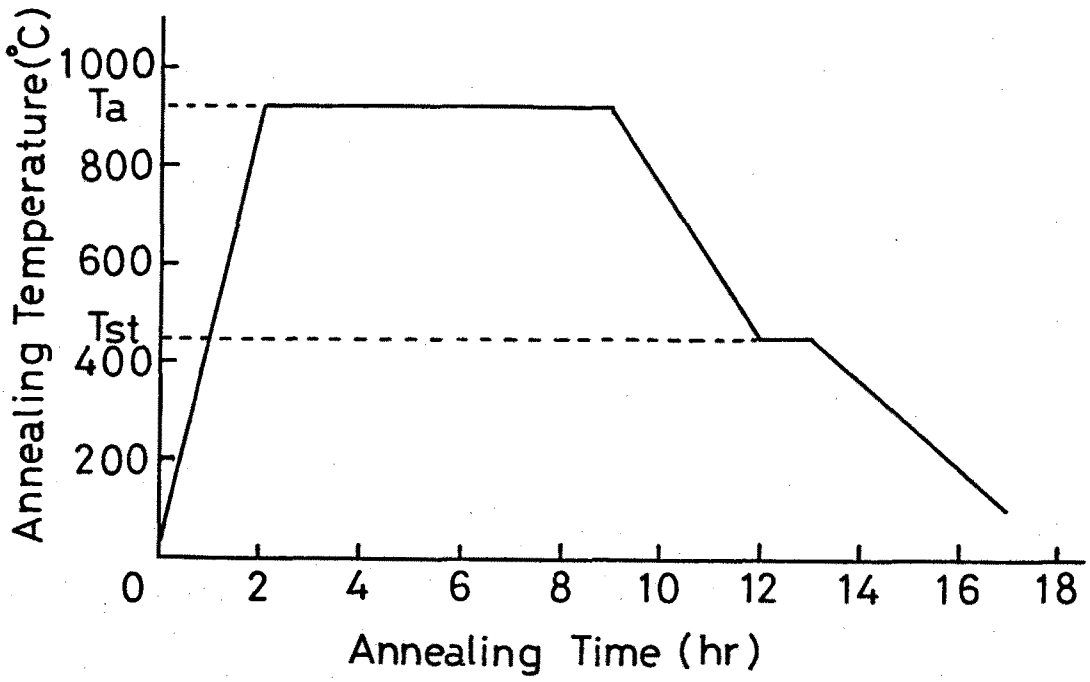


図４．２１　アニール処理温度の時間プロファイル.

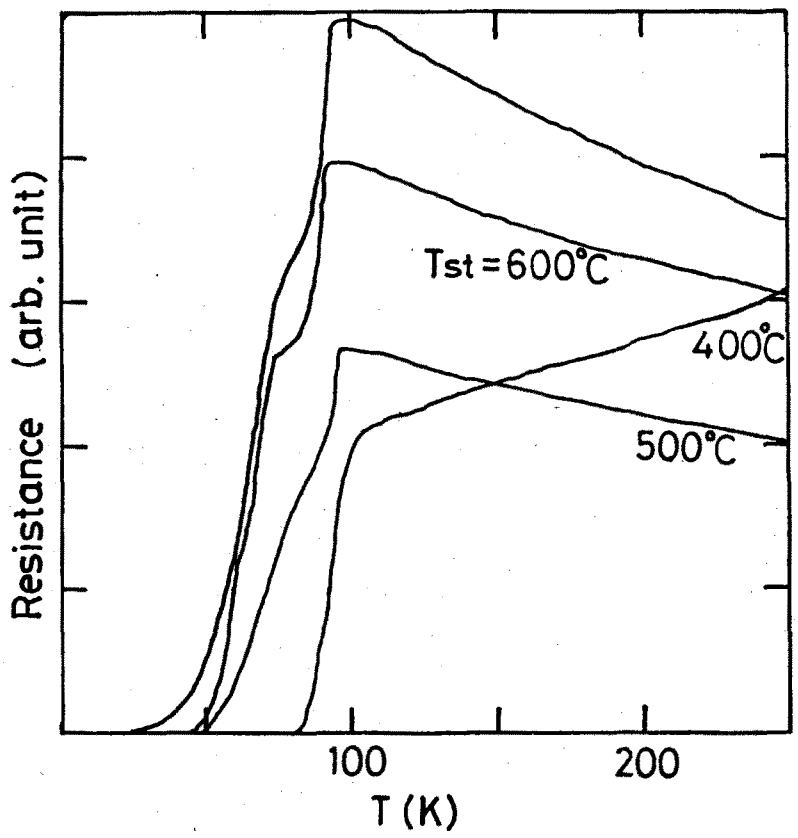


図４．２２　ＹＢａＣｕＯ膜特性のＴｓｔ依存性.

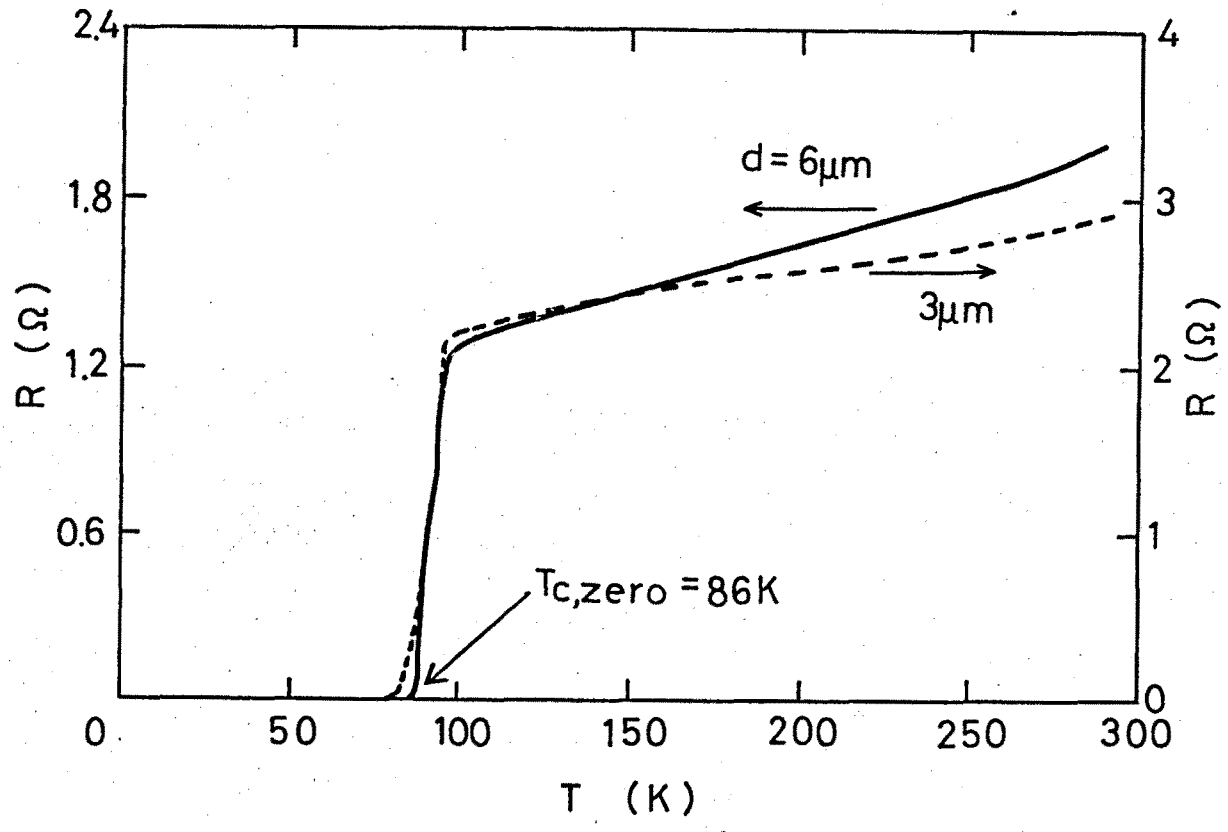


図４．２３　ＹＢａＣｕＯ膜抵抗の温度依存性．パラメータｄは膜厚．

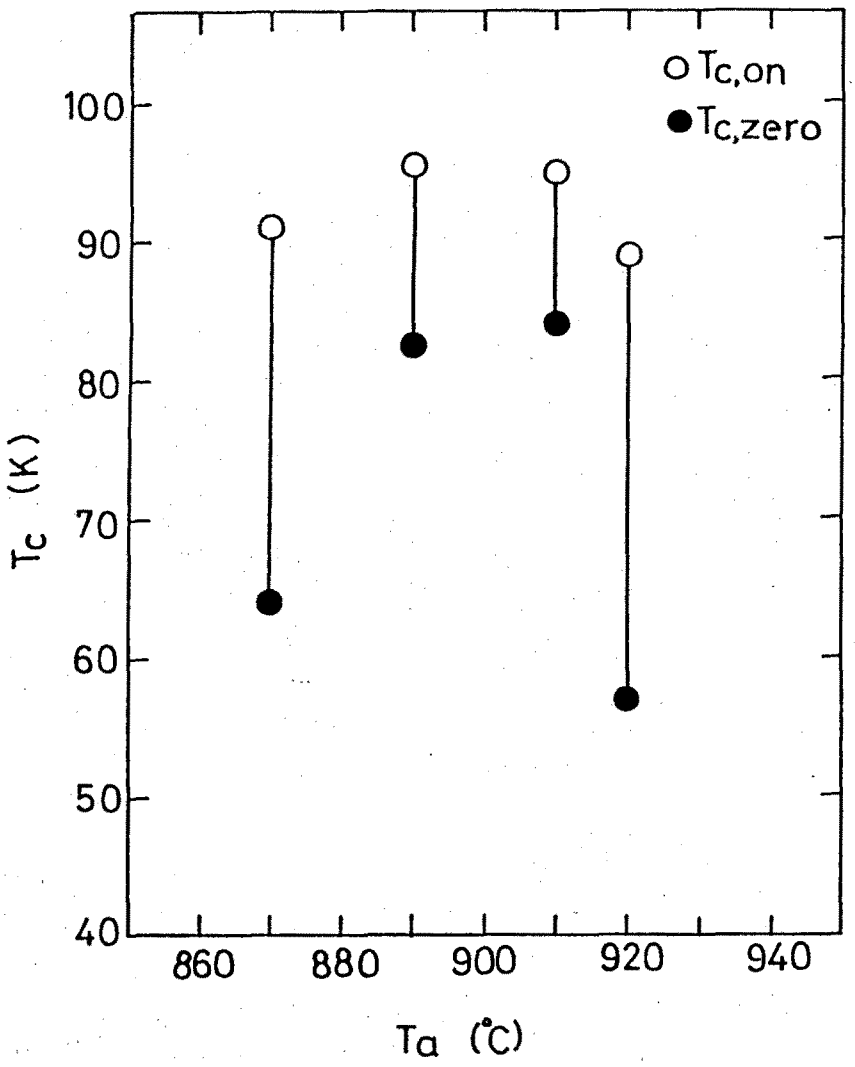


図４．２４　ＥｒＢａＣｕＯ膜のＴｃのＴａ依存性.

次に，作製された高温超伝導膜の結晶性に評価を行った．図４．２６にＥｒＢａＣｕＯ膜のＸ線回折パターンを示す．図中にその回折面を示しているが，２θ＝３６°にＣｕＯに基づくものが観測されるものの，その他は総てＥｒＢａＣｕＯペロブスカイト構造に対応し，単一層に近いものが形成されていることが判る．この回折パターンより求められる格子定数は，ａ，ｂ，ｃ軸それぞれ，０．３８８，０．３８３，１．１７０ｎｍであり，結晶構造が斜方晶酸３層ペロブスカイト構造を有していることを確認した．９００℃で熱処理を施したＹＢａＣｕＯ膜でも同様な回折パターンが得られたが，処理温度を９１０℃としたものでは，強いｃ軸配向が観測された（図４．２７）．このことから，この材料は，自然配向としてｃ軸配向膜が得られ易いと考えられる．

以上，室温での成膜の後，熱処理を施すことにより，ＹＢａＣｕＯおよびＥｒＢａＣｕＯ酸化物高温超伝導体の成膜が可能であることを明らかにした．この製法で作製したものは，無配向性およびｃ軸配向性多結晶であり，多くの結晶粒界を含むと考えられる．従って，結晶粒界を利用したジョセフソン接合の形成が可能であると考えられる．その応用例については，次節で詳しく述べることにする．しかしながら，多結晶膜ではその応用範囲が限られてしまう．そこで次に，酸化物高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長について明らかにする．

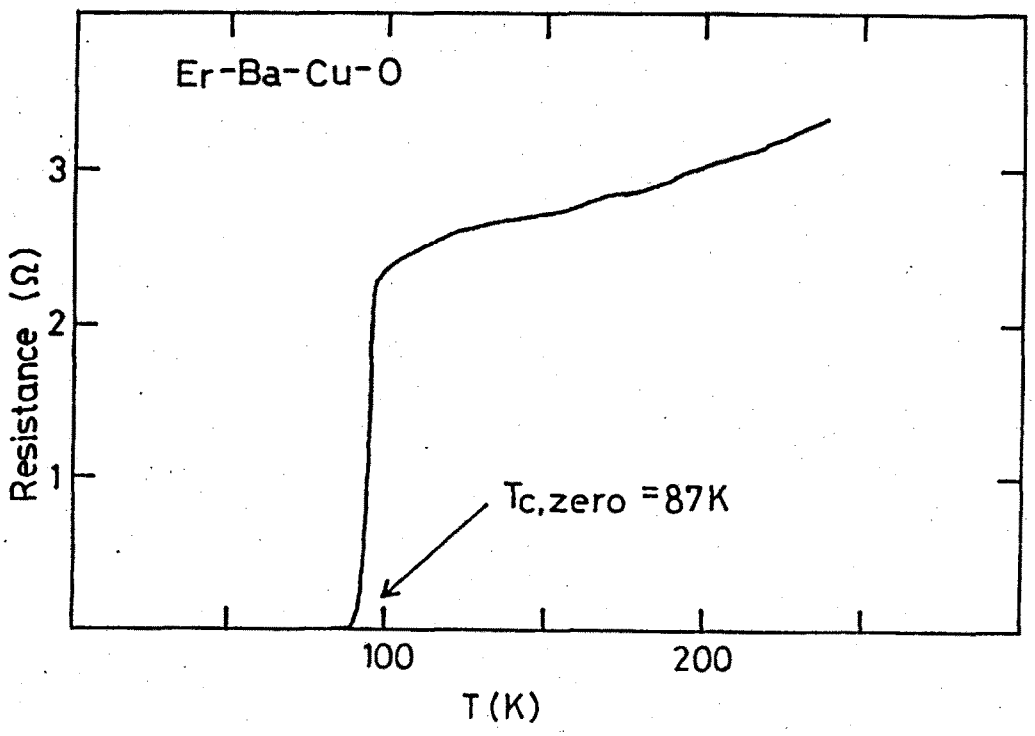


図４．２５　ＥｒＢａＣｕＯ膜抵抗の温度依存性．

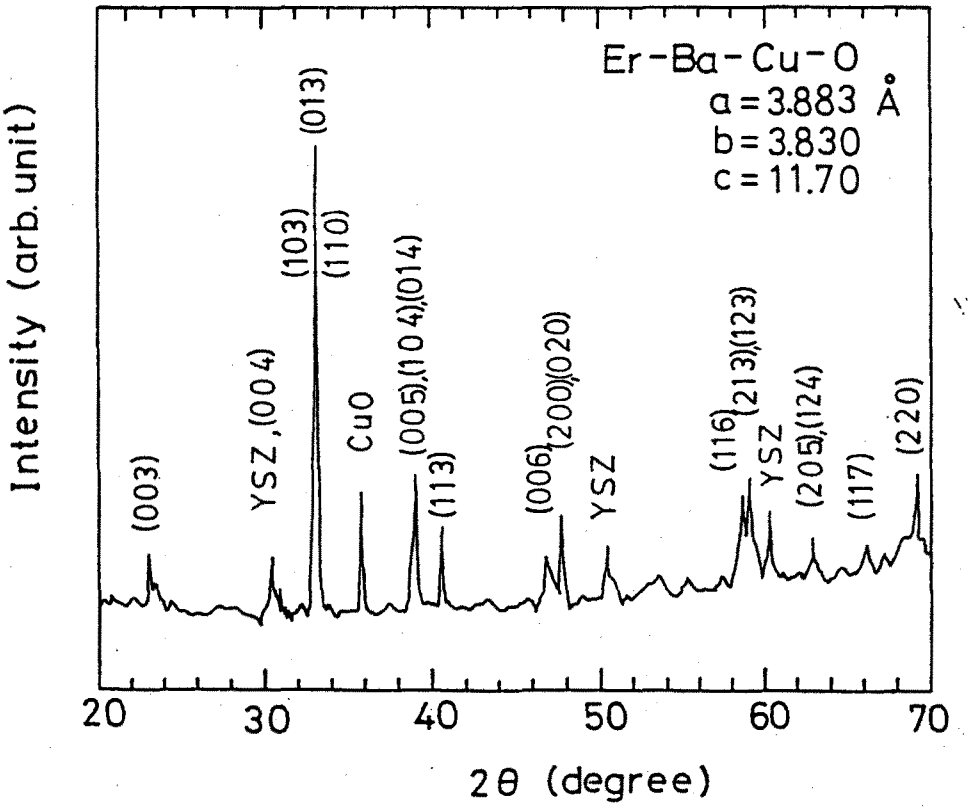


図４．２６　ＥｒＢａＣｕＯ膜のＸ線回折パターン．

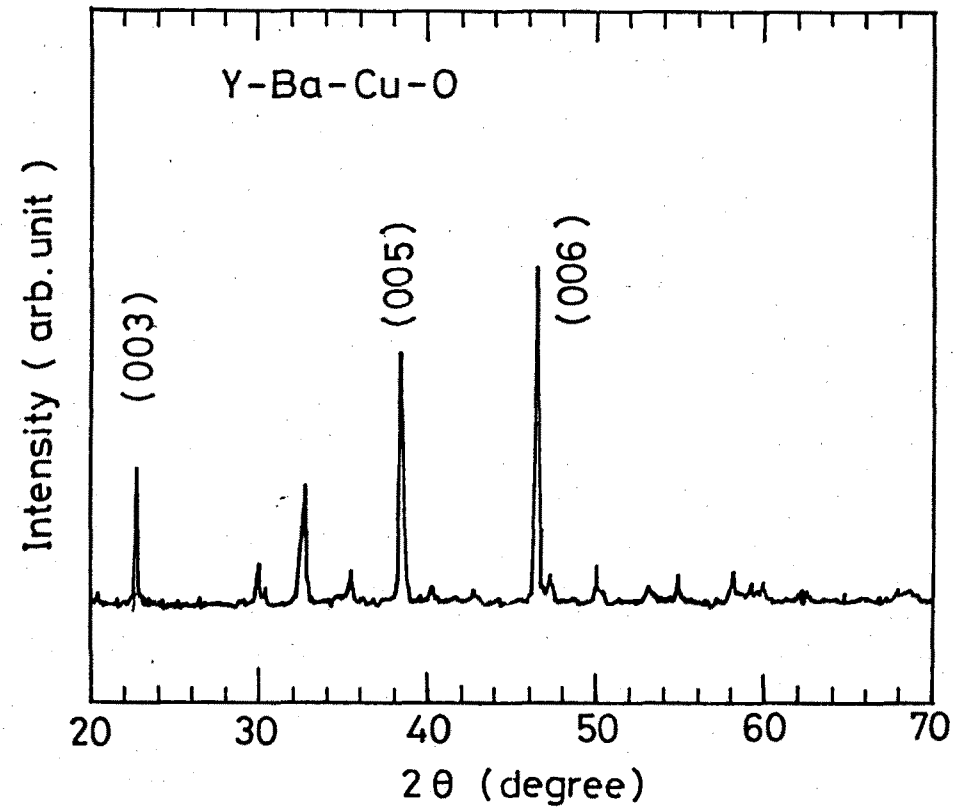


図４．２７　ＹＢａＣｕＯ膜のＸ線回折パターン．

§４．３．４　酸化物高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長

ここでは，成膜方法ＩＩによる酸化物高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長を試みた結果について論ずる．成膜に先立ち，基板とＹＢａＣｕＯの格子位置関係を検討した．$SrTiO_3$（１１０）面上に$Y_1Ba_2Cu_3O_7$（１１０）面を重ね合わせたものを図４．２８に示す．明らかに，比較的良い整合が取れていることが判る．また$SrTiO_3$（１００）面上でも$Y_1Ba_2Cu_3O_7$（１００）面の整合が取れるが，この場合は厳しい要請事項が存在する．$Y_1Ba_2Cu_3O_7$の結晶構造は図４．１で示したように，（１００）配向を示す場合，Ｙ，Ｃｕ，Ｂａ，Ｃｕ，Ｂａ，Ｃｕ，Ｙの順に原子が配列しており，エピタキシャル成長では各原子の層が大きな領域で一層ずつ成長する必要があることから，このエピタキシャル関係での実現にはＭＢＥ成長技術などが必要となって来ると考えられる．一方，$SrTiO_3$（１１０）∥$Y_1Ba_2Cu_3O_7$（１１０）の関係では，各原子が同時

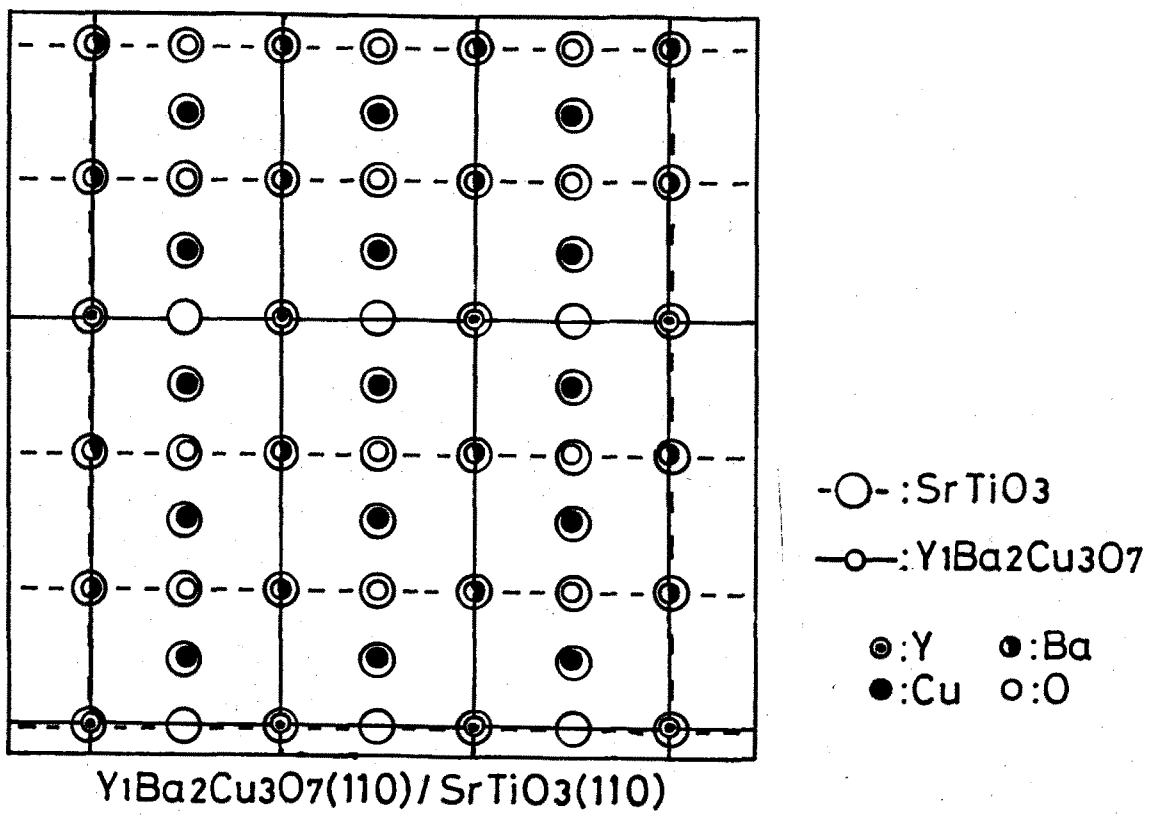


図４．２８　$SrTiO_3$（１１０）面上の（１１０）配向$Y_1Ba_2Cu_3O_7$の格子位置関係．

に基板上に達することが許されるため，条件が少し緩められることになる．従って，ここでは$SrTiO_3$（１１０）面を基板として用いた．

（１１０）$SrTiO_3$基板上に基板温度６５０℃で$Y_1Ba_3Cu_9O_x$ターゲットを用いてＹＢａＣｕＯを３μｍの厚みで成膜した．そのときのＸ線回折パターンを図４．２９に示す．基板に基づく回折ピーク近傍にＹＢａＣｕＯの（１１０）及び（２２０）面からの回折が見られている．即ち，ＹＢａＣｕＯ膜は強い（１１０）配向を示している．一方，比較のために（１００）基板上に同一条件で作製したもののＸ線回折パターンを図４．３０に示す．この場合は，ｃ軸配向に近い結果を表していることから，（１１０）面上では（１１０）ＹＢａＣｕＯがエピタキシャル成長しているものと考えられる．そこで次に，薄膜表面のＲＨＥＥＤ観察を行った．

インタラプトスパッタリング法により３００ｎｍの厚みで成膜した薄膜表面のＲＨＥＥＤパターンを図４．３１に示す．完全なストリーク状にはなっていないが明らかにエピタキシャル成長していることが確認された．（ａ）および（ｂ）はそれぞれ［１１０］，［１１２］に沿った電子ビームの入射である．３層ペロブスカイト構造を有していれば，（ａ）には更に１／３のところに長周期構造を示すパターンが現れるはずであるが，[33]残念ながらその回折は見られない．このことから，ペロブスカイト構造は有しているものの３層構造としてのエピタキシャル成長は不十分であることが判る．この原因としては，組成のづれが存在していること，および成膜速度が速すぎるためであると考えられる．以上，ＲＨＥＥＤ観察により，ＹＢａＣｕＯ薄膜がエピタキシャル成長している実証が得られた．次いで，ＥｒＢａＣｕＯも同様に作製し，そのＲＨＥＥＤパターンを求めた結果，図４．３２に示すようにエピタキシャル薄膜が得られることが判明した．

次に超伝導特性について簡単に触れておく．エピタキシャル膜のストイキオメトリがまだ最適化に及んでいないために良好な結果が得られていないあらかじめ断わっておかなければならない．膜厚３μｍのＹＢａＣｕＯ膜を８５０℃で熱処理をして，Ｃｕ－Ｏ１次元チェインに酸素を満たしてのちにＴｃの測定にはいった．Ｔｃの成膜時基板温度依存性を図４．３３に示す．この基板温度範囲において超伝導特性には大きな変化が見られなかったが，少なくとも現時点で，７２ＫのＴｃ，zeroを得るに至っている．

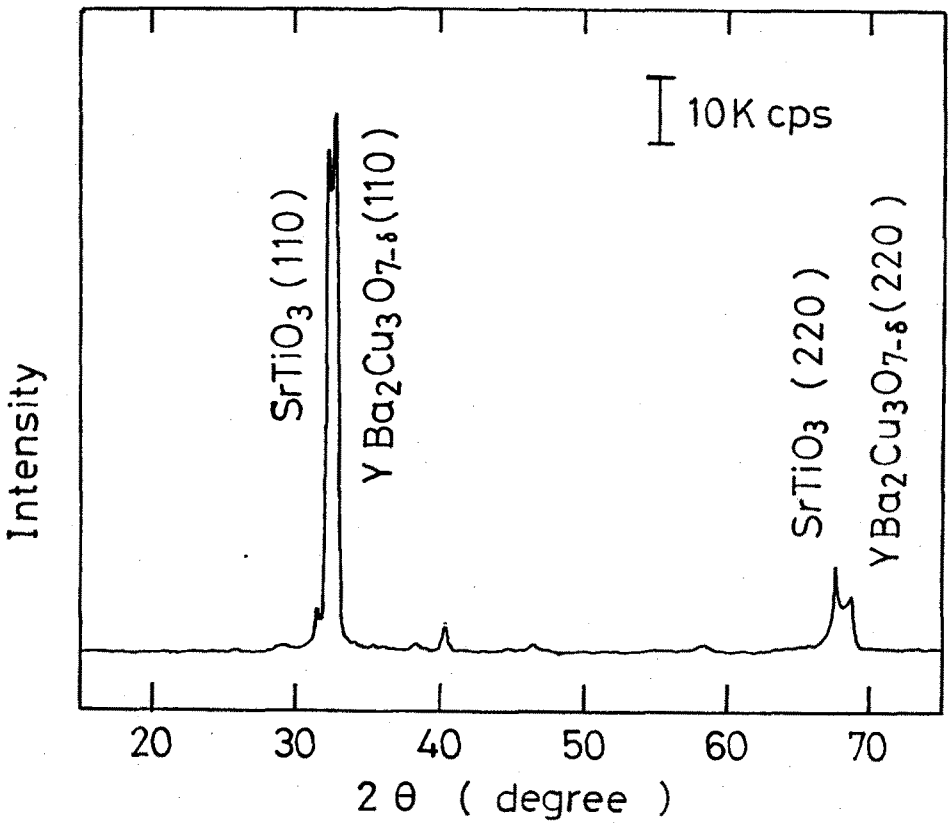


図４．２９　ＹＢａＣｕＯ薄膜のＸ線回折パターン．基板は（１１０）ＳｒＴｉＯ₃を使用．

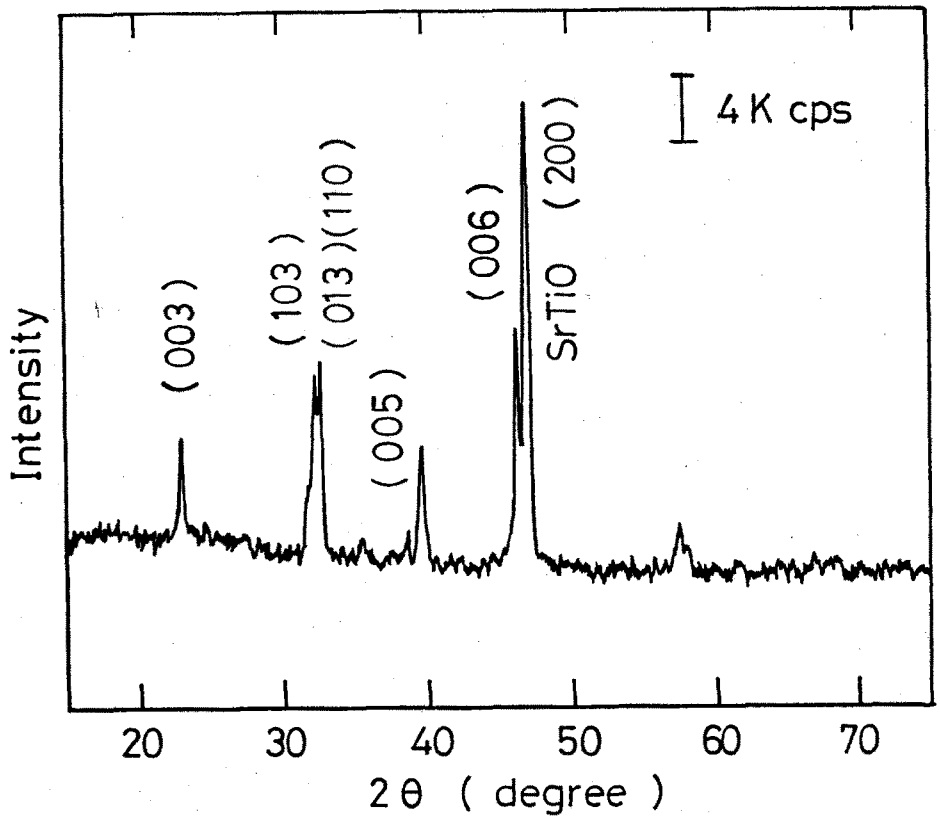
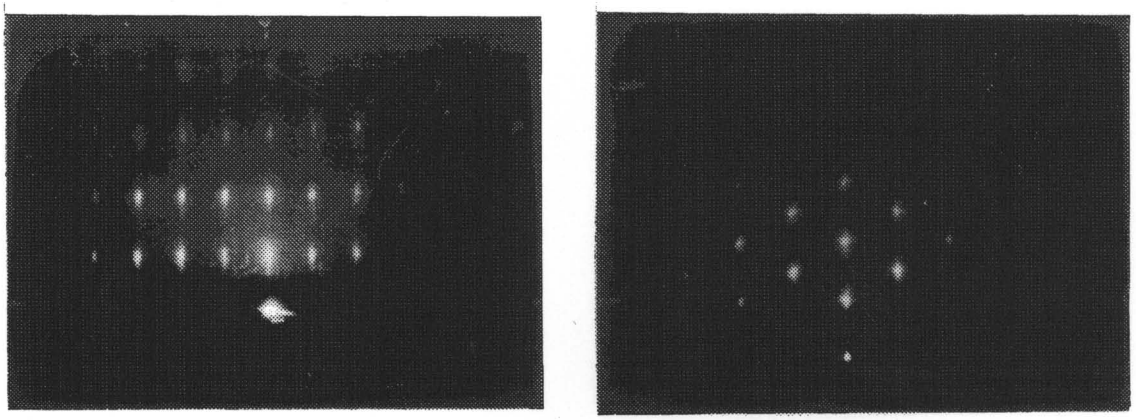


図４．３０　ＹＢａＣｕＯ薄膜のＸ線回折パターン．基板は（１００）ＳｒＴｉＯ₃を使用．



（ａ）　　（ｂ）

図４．３１　ＹＢａＣｕＯ薄膜表面のＲＨＥＥＤパターン．電子ビーム入射方向は，［１１０］（ａ）および［１１２］（ｂ）．

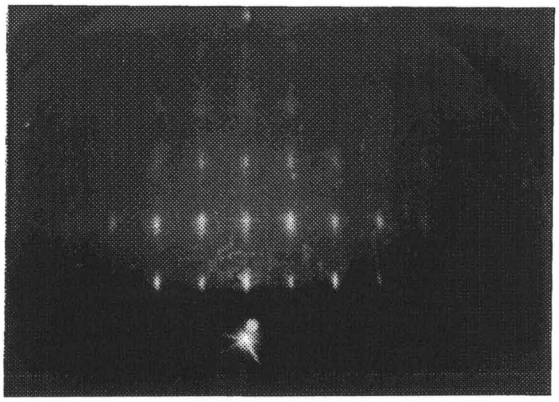


図４．３２　ＥｒＢａＣｕＯ薄膜表面のＲＨＥＥＤパターン．
電子ビーム入射方向は［１１０］．

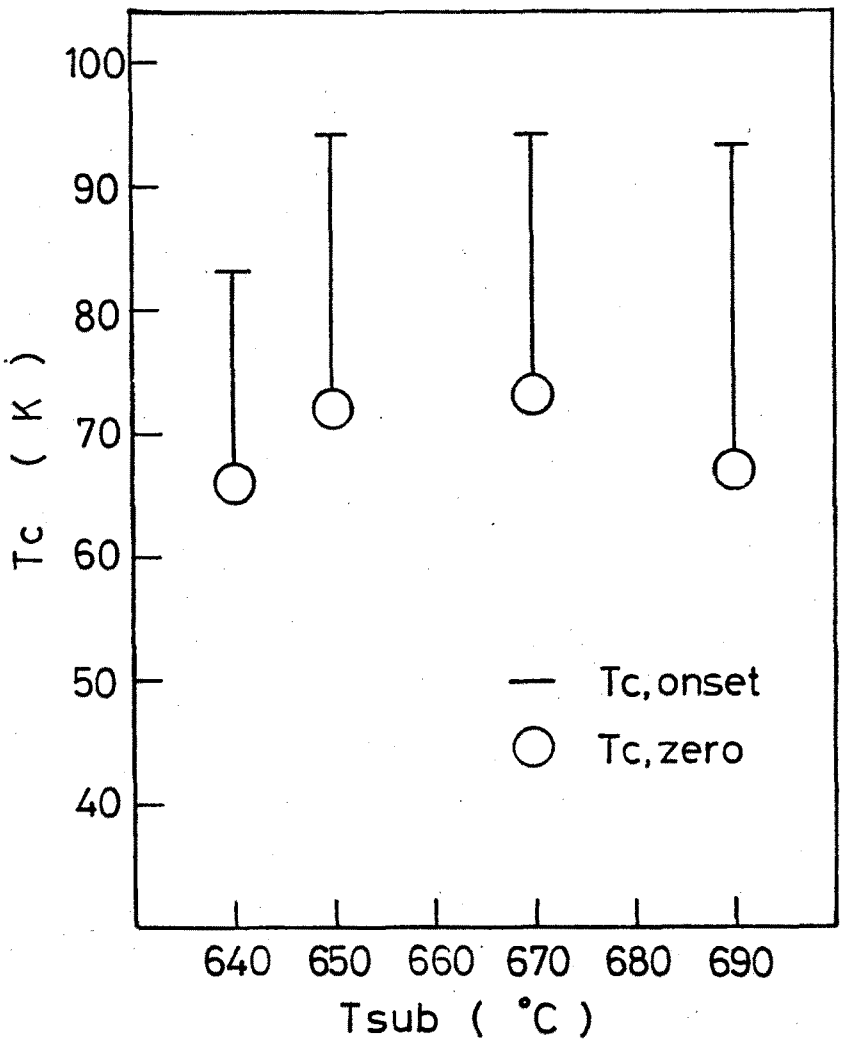


図４．３３　ＹＢａＣｕＯ薄膜のＴｃの基板温度依存性.

§４．３．５　まとめ

酸化物高温超伝導薄膜の作製を試み，以下の結果を得た.

（１）ＥｒＢａＣｕＯ酸化物高温超伝導薄膜のスパッタ成膜が可能であることを明らかにした．その時，ＥｒＢａＣｕＯ膜のゼロ抵抗温度８７Ｋを得た.

（２）酸化物高温超伝導薄膜において，その結晶性として，無配向多結晶膜，ｃ軸配向多結晶膜およびエピタキシャル膜が得られることを示した.

§４．４　酸化物高温超伝導薄膜を用いた粒界ジョセフソン接合の作製

§４．４．１　まえがき

酸化物高温超伝導薄膜の作製技術は急速に進展しつつある．次に問題となるのは，果して，液体窒素温度以上で動作可能なエレクトロニックデバイスが実現されるかどうかである．しかしながらこのステップにおいては，未解決な問題が散在している．先ずは，デバイス化プロセスである．この新しい材料系でのパターニングプロセスを確立する必要がある．次いで，デバイス応用である．この点に関しては，その用途からの要請と研究の進展によって開発が進むであろう．しかしながら，液体窒素温度以上でのデバイス動作の早急な実現は極めて重要である．そこで，現在までにセラミックを用いてその動作が確認されているジョセフソン接合の形成にこの酸化物高温超伝導薄膜を導入することは，デバイス化への第一段階として不可欠な要素である．ジョセフソン接合が形成されるならば，赤外からミリ波におよぶ広帯域センサが実現され，またデジタル応用への道が開けることになるからである．

本節では，まず酸化物高温超伝導薄膜の湿式エッチングプロセスについて述べ，次いでそのプロセスを用いて粒界ジョセフソン接合を形成し，７７Ｋ以上で動作可能であることを明らかにする．

§４．４．２　酸化物高温橋伝導薄膜のエッチングプロセス

エッチングプロセスとしては，乾式及び湿式プロセスの２種類があるが，前者では，薄膜の超伝導特性に悪影響を及ぼすため，[35,36]まだ確立されるに至っていない．ここでは，エッチャントとしてりん酸及びフェリオックス（Ｆｅｌｉｏｘ－１１５）を用いた湿式エッチングプロセスについて述べる．[37,38]これまでに，硝酸を用いた報告例はあるが，それは多結晶膜に適用できないものであった．ここで述べる２種類のエッチャントは多結晶膜に対しても良好な結果をもたらすという特徴がある．

りん酸濃度νに対する，ＹＢａＣｕＯ無配向多結晶膜のエッチング速度Ｒの変化を求めた結果を図４．３４に示す．$\nu=0.5$までの濃度では，νの増加に比例してＲが増加する結果が得られた．この関係の傾きはほぼ１であった．０．５

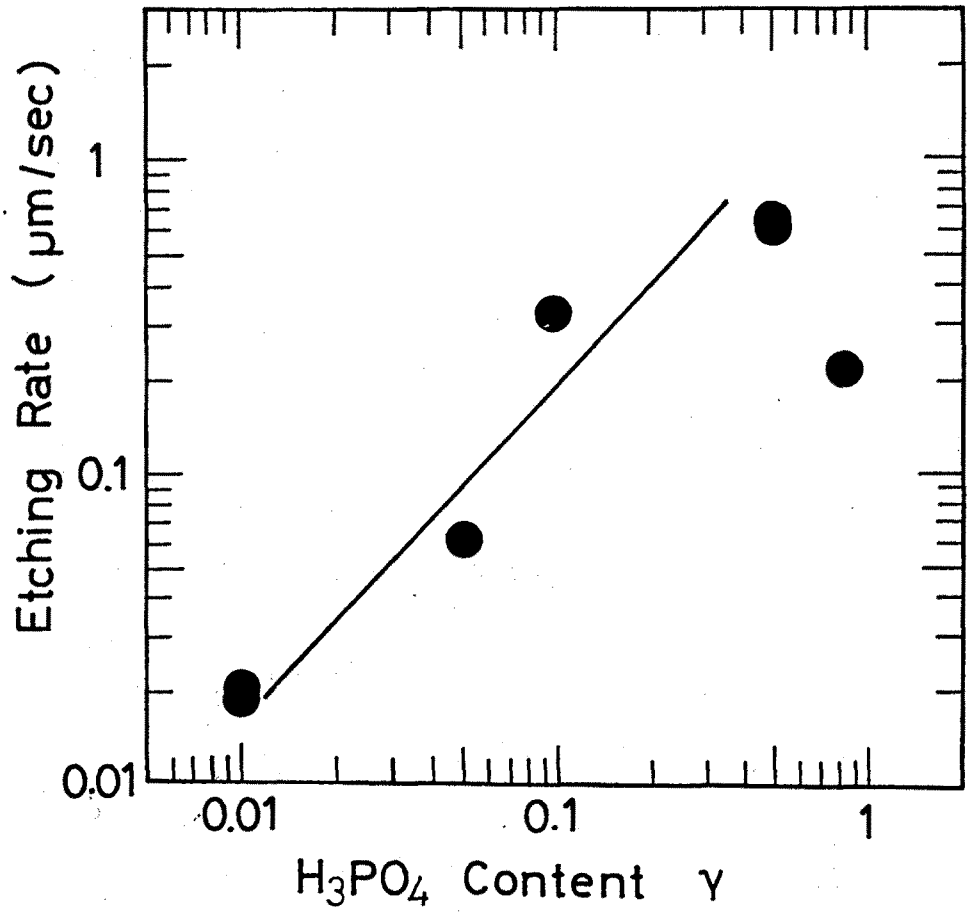


図４．３４　エッチング速度のりん酸濃度依存性.

以上では逆にＲが減少しており，これはおそらく酸化の進行速度の増大によりＹＢａＣｕＯ表面の保護層を形成するためであると考えられる．いずれにせよ，りん酸によって酸化物高温超伝導体のエッチングが可能であることが判明した．次ぎに，このプロセスにより酸化物高温超伝導薄膜の細線化が可能であるかを求めた．$\nu=0.85$のりん酸を用いて細線化を試みた結果を図４．３５に示す．この結果，厚さ６μｍのＹＢａＣｕＯ膜を幅約２μｍ，長さ５０μｍ以上までの細線化に成功した．そこで次に問題となるのは，このプロセスの超伝導特性への影響である．線幅５０μｍに加工したＹＢａＣｕＯ膜の超伝導特性を調べた結果を図４．３６に示す．パターニング前後においてゼロ抵抗温度にはまったく変化が観測されず，それどころか，超伝導転移開始温度は８６Ｋから９７Ｋに上昇する

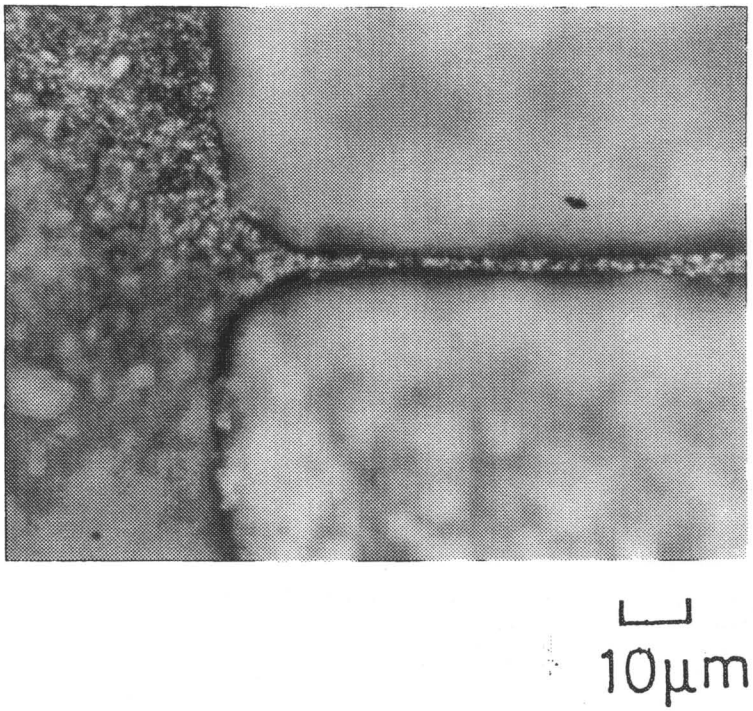


図４．３５　パターニングされたＹＢａＣｕＯ細線．

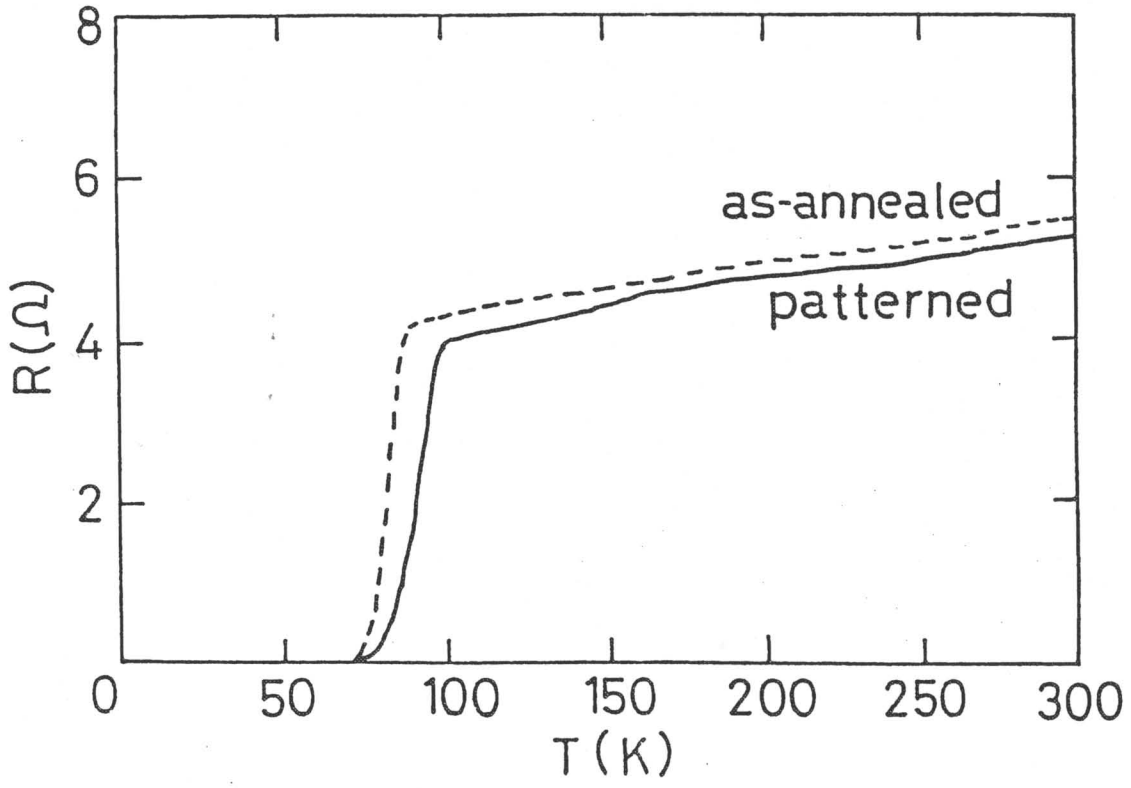


図４．３６　パターニング前後における超伝導特性の変化．
破線及び実線はそれぞれ処理前と処理後にもの．

驚くべき結果が得られた．また，４μm幅にものでもまったく劣化はみられなかった．即ち，りん酸による酸化物高温超伝導体のエッチングプロセスが極めて有効であることが判明した．超伝導性が向上する点については，処理中にグレインバウンダリーに沿った酸化が進行することが考えられる．このような効果は，酸化物超伝導体であるRb_xWO_3においても観測されているが，まだ機構は解明されていない．[39]

次に，フェリオックスを用いたエッチングプロセスについて調べた．ここでフェリオックスの導入を試みたのは，このエッチャントがアルコール溶剤に可溶だからである．水の処理は酸化物高温超伝導体に特性に悪影響を及ぼすことが知られており，パターニング時における水のプロセスを最小限に抑えること必要である．従って，このフェリオックスでエッチングが可能であるならば，有効なプロセスとなることが期待される．

フェリオックスは図４．３７に示す構造を有している．この溶液により酸化物高温超伝導体のエッチングが可能かどうかは不明である．また構造にCH_3基を持っており，通常のフォトレジストが使用できるかどうかも問題である．そこでＡＺ－１３５０Ｊレジストを用いてパターニングし，ＥｒＢａＣｕＯ膜のエッチン

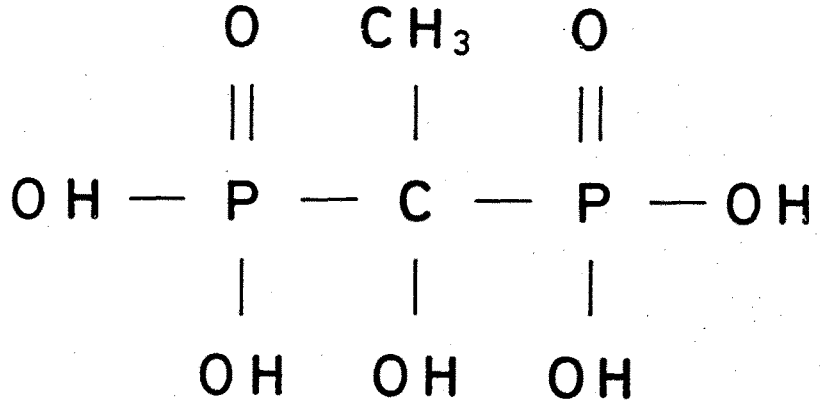


図４．３７　Ｆｅｌｉｏｘ－１１５の構造．

グを試みた結果を図４．３８に示す．これは厚さ６μｍの膜から幅２μｍを残し，厚さ２μｍのエッチングを行ったもので，フェリオックスによる酸化物高温超伝導体のエッチングが可能であり，かつ通常のＡＺレジストが使用できることを見いだした．次に，そのエッチング特性について調べた．まず，ＹＢａＣｕＯ膜についてエッチングの様子を調べた．その結果を図４．３９に示す．○は試料を溶液中で攪はんしながらエッチングしたもので，時間に対してのエッチング深さは良い直線性を示している．この結果，ＹＢａＣｕＯに対するエッチング速度は０．５５μｍ／ｍｉｎと見積られた．△は溶液中で放置したもので，時間の増加と共にエッチング深さは飽和してきている．この様子が　ｔに近いことから，このエッチングは拡散律則に基づいたものであることが判る．同様に，Ｅｒ系についてもエッチング速度を求めた．その結果を，Ｙ系と比較して図４．４０に示している．Ｅｒ系ではエッチング速度がＹ系の約２倍で，約１μｍ／ｍｉｎと判明した．そこで次に，Ｙ系とＥｒ系での活性化エネルギーの異差を求めた．エッチング速度の温度依存性を図４．４１に示す．データのばらつきは大きいが，その傾きから活性化エネルギーはＹ系で約０．３２ｅＶ，Ｅｒ系で約０．２４ｅＶと見積ら

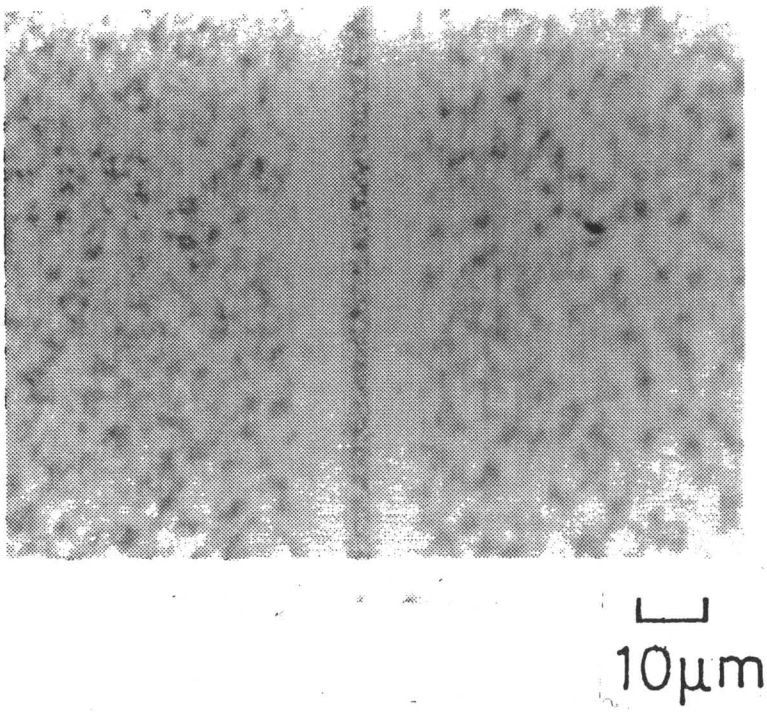


図４．３８　パターニングされたＥｒＢａＣｕＯ膜．

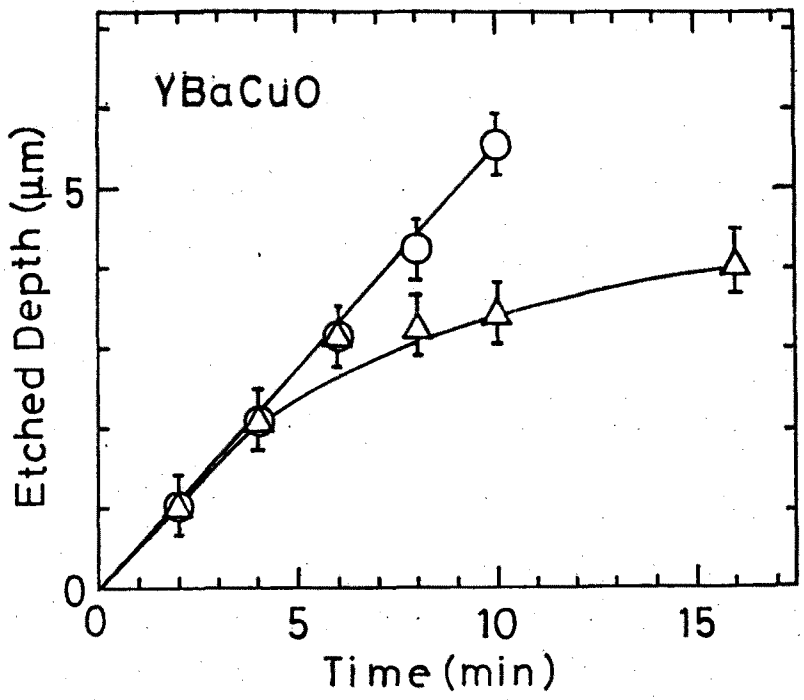


図４．３９　エッチング深さと時間の関係．○は攪はん処理を施したもの，△は施していないもの．

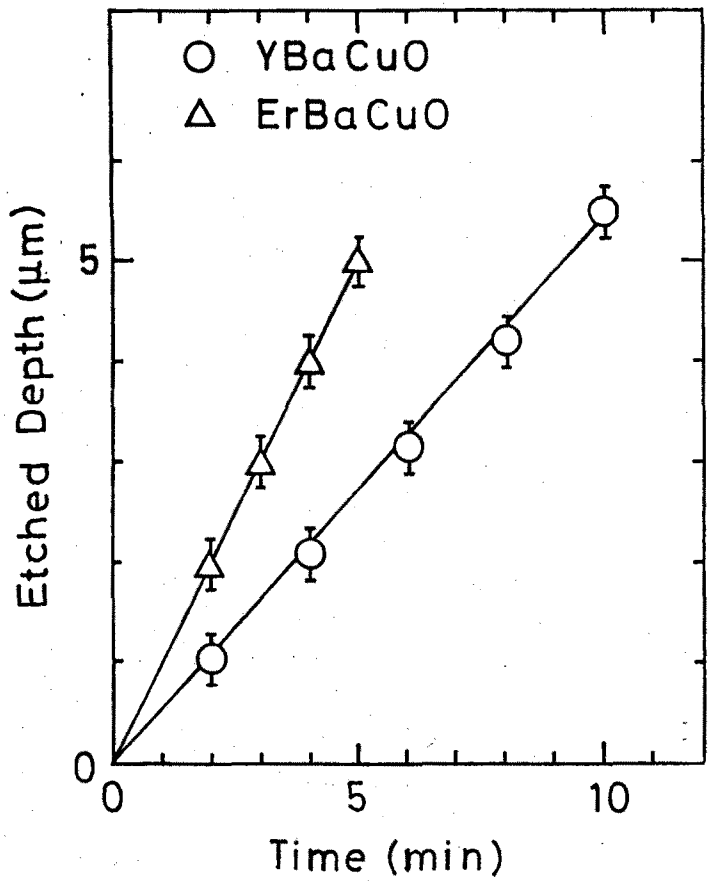


図４．４０　ＥｒＢａＣｕＯ膜のエッチング深さと時間の関係．

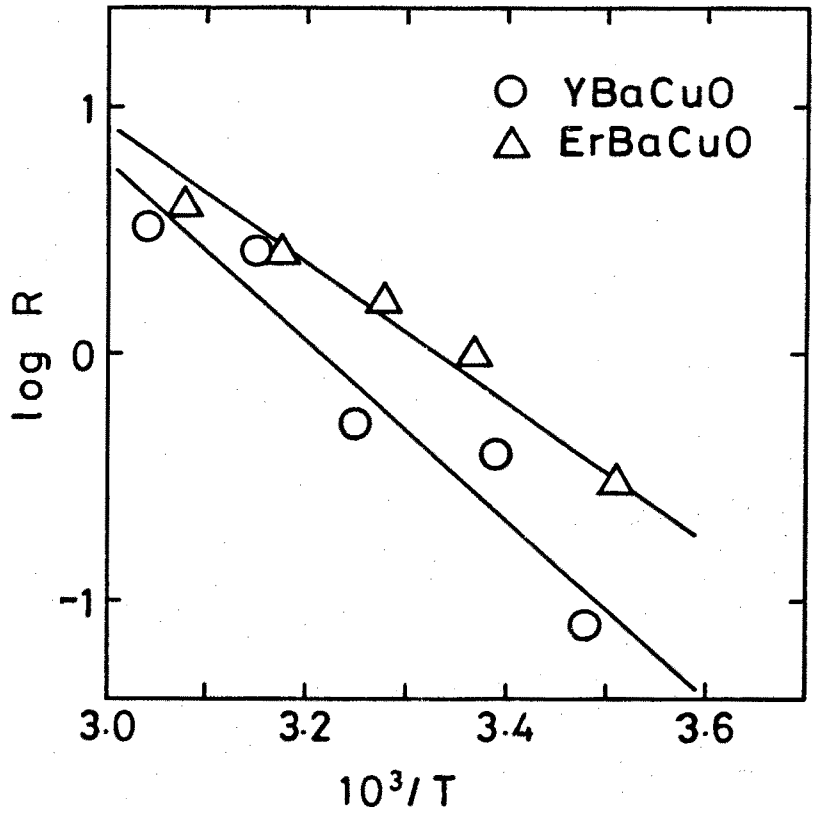


図４．４１　エッチング速度と溶液温度の関係.

れた．このようにＹ系とＥｒ系でエッチング特性に違いが確認させたことは極めて興味深い結果である．この特性の応用面も期待される．Ｙ系／Ｅｒ系超伝導体のヘテロ接合を形成した際，フェリオックス溶液の温度を低温にすれば，Ｅｒ系の選択エッチングに使用できることになる．

次ぎに，このエッチングプロセスが超伝導特性に及ぼす影響を次に調べた．図４．４２にパターニング前後における超伝導特性の変化を示している．残念ながら，２０μｍ幅にパターニングした際に，最大で４ＫのＴｃの低下が見られた．これはおそらく溶液がグレインバウンダリーに進入し一部劣化をもたらしたためではないかと考えられる．そこでグレインバウンダリーの状態を回復するためにこの劣化の生じた膜に，室温における酸素プラズマ処理を施した．[40]その処理条件

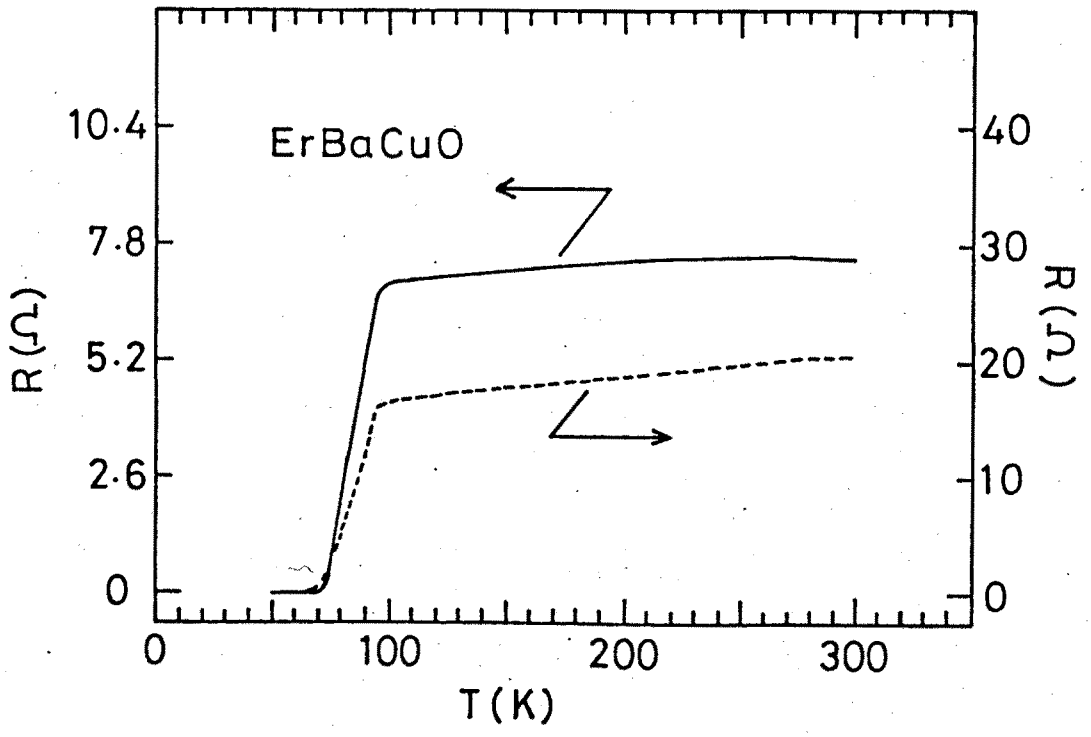


図４．４２　パターニング前後における超伝導特性の変化．実線および破線はそれぞれ処理前と処理後のもの．

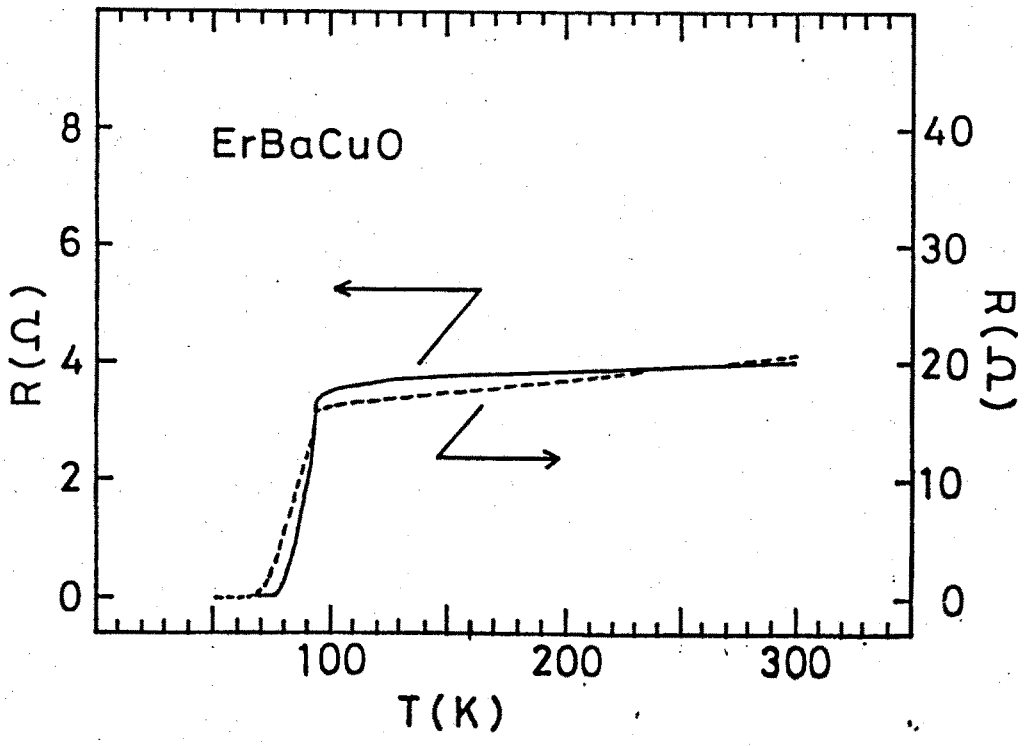


図４．４３　酸素プラズマ処理前後における超伝導特性の変化．破線および実線それぞれ処理前と処理後のもの．

は表４．８にまとめている．この条件でのプラズマ処理を施した後の特性の変化を図４．４３に示す．処理後のＴｃはパターニング前のものよりも向上し，優れた効果をもたらした．従って，この様な簡単な処理によりＴｃが回復することからフェリオックスによるエッチングプロセスも有効であることが明かとなった．

表４．８　酸素プラズマ処理条件

雰囲気ガス	O_2
ガス圧	０．１Ｔｏｒｒ
ｒｆ電力	３０Ｗ
ｒｆ周波数	１３．５６ＭＨｚ
処理時間	３０分

§４．４．３　粒界ジョセフソン接合の作製と基本特性

成膜方法Ｉで作製した膜には結晶粒界が多数存在する．この材料のようにコヒーレント長が数ｎｍと極めてものでは，グレインバウンダリーを介してジョセフソン接合が形成できる．そこで，酸化物高温超伝導膜をりん酸プロセスによりパターニングし，粒界ジョセフソン接合の作製を試みた．接合形状を幅４－１０μｍ，長さ２０－３０μｍとした素子を試作した．その素子の４．２Ｋでの電流－電圧特性を図４．４４に示す．試作素子が，良好なＤＣジョセフソン効果を示していることが判る．次にこの臨界ジョセフソン電流Ｉｃの温度依存性を求めた結果を図４．４５に示す．横軸の温度は使用したＹＢａＣｕＯ膜のＴｃ（＝８１Ｋ）で規格化している．また，縦軸はＩｃの２／３乗をとっている．４．２Ｋから７７Ｋまでの温度範囲においてＩｃ $\propto (1-T/Tc)^{1.5}$ の関係にしたがって変化していることが判る．この関係は，いわゆるブリッジタイプのものであり，粒界ジョセフソン接合は，ブリッジタイプの素子として動作していることが見いだされた．[41] また，７７Ｋにおいて７μＡのＩｃを示し，更に，膜のＴｃまで動作可能であることが判る．従って，りん酸を用いたパターニングプロセスは，デバイス作製に極めて有効である実証が得られた．

次に，上記のデバイスにおけるマイクロ波照射ジョセフソン効果を求めた．ミリ波（周波数＝３５ＧＨｚ）を照射した場合の，試作素子の電流－電圧特性を図４．４６に示す．この図において，Ｐｓ：ＯＮ，Ｐｓ：ＯＦＦはそれぞれ信号波を供給した場合としない場合を示している．また，（ａ）には信号波電力を４段階に変えたときの様子も示した（このときの数値１０－２４ｄＢは信号波電力の減衰量を相対値で示している）．図４．４６（ａ），（ｂ）ではｆｓ＝３５．０ＧＨｚに対応した定電圧ステップが明瞭に観測された．また７７Ｋ（図４．４６（ｃ））においても，そのステップは小さいながら，矢印の部分にマイクロ波照射ジョセフソン効果に対応するシャピロステップ構造が確認された．これらのステップ間隔の電圧は，理論値と良く一致しており，４．２Ｋから７７Ｋの範囲においてジョセフソン素子として動作していることが確認された．

また，ＥｒＢａＣｕＯ膜を用いて同様に粒界ジョセフソン接合の作製を試みた．この試作素子にミリ波を照射したときの電流－電圧特性の変化を図４．４７に示す．測定は４．２Ｋで行った．この場合も明瞭なシャピロステップが観測され，磁性元素を含んだＥｒＢａＣｕＯ膜もジョセフソンデバイスへの応用が可能であることが明かとなった．

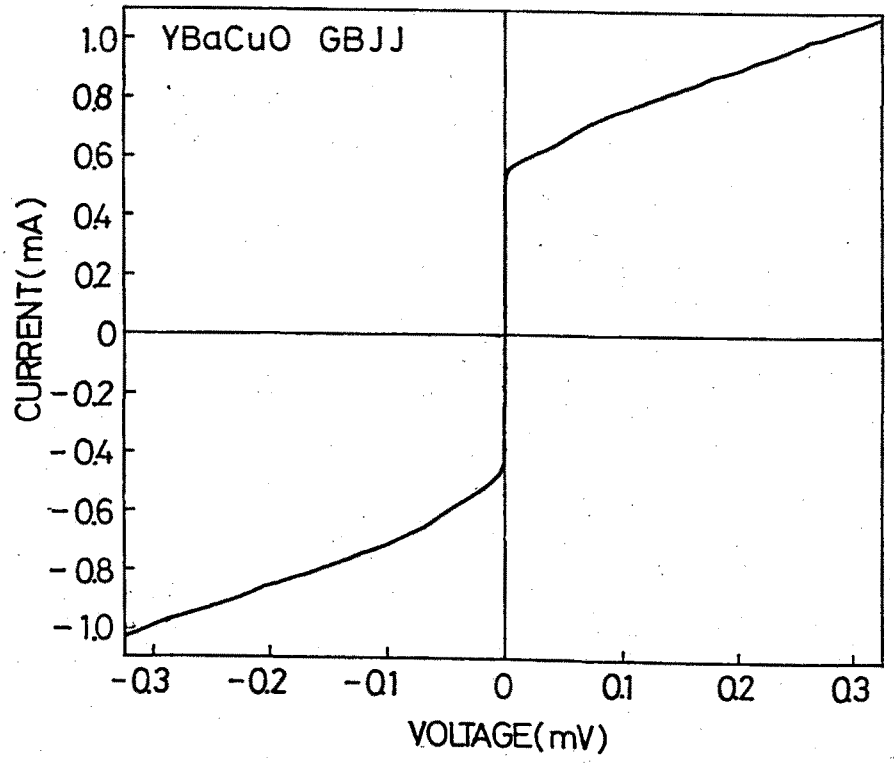


図４．４４　粒界ジョセフソン接合の電流－電圧特性．測定は４．２Ｋ．

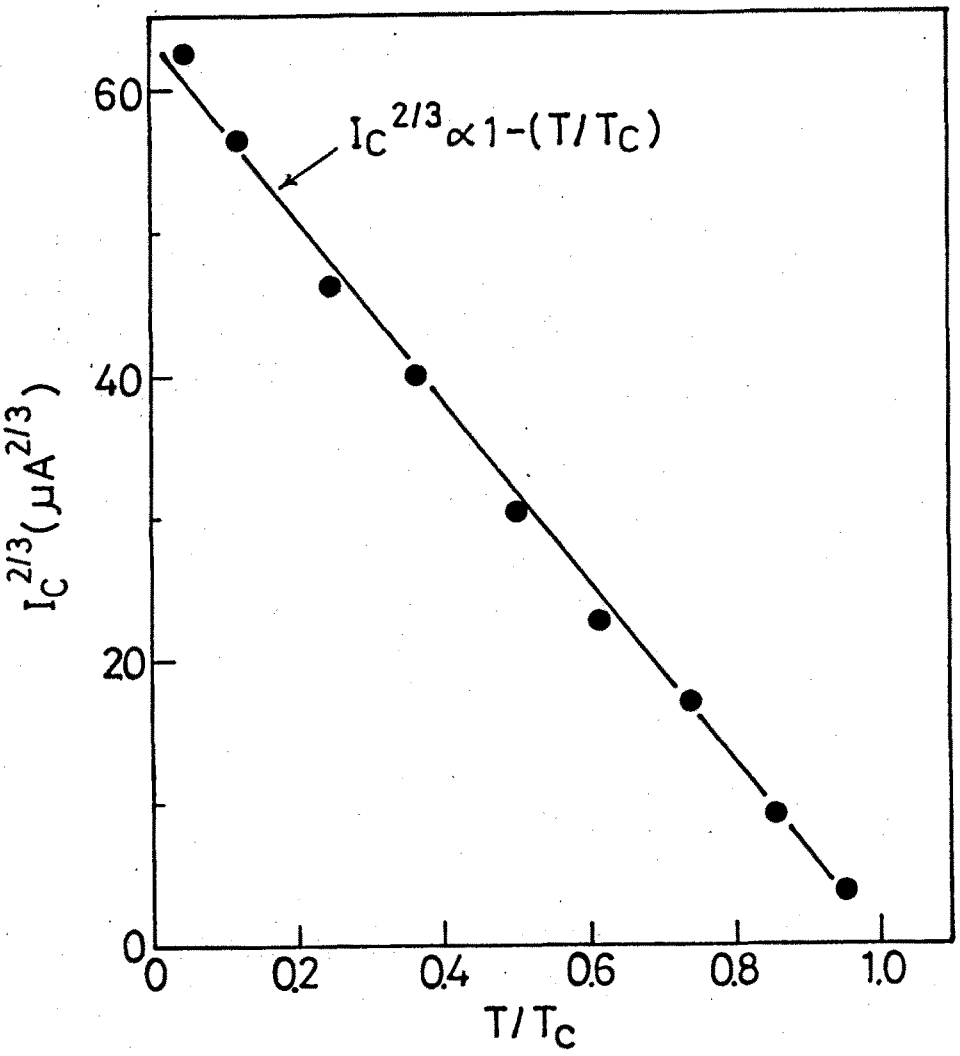


図４．４５　Ｉｃの温度依存性．実線はＩｃ∝（１－Ｔ／Ｔｃ）$^{1.5}$として計算したもの．

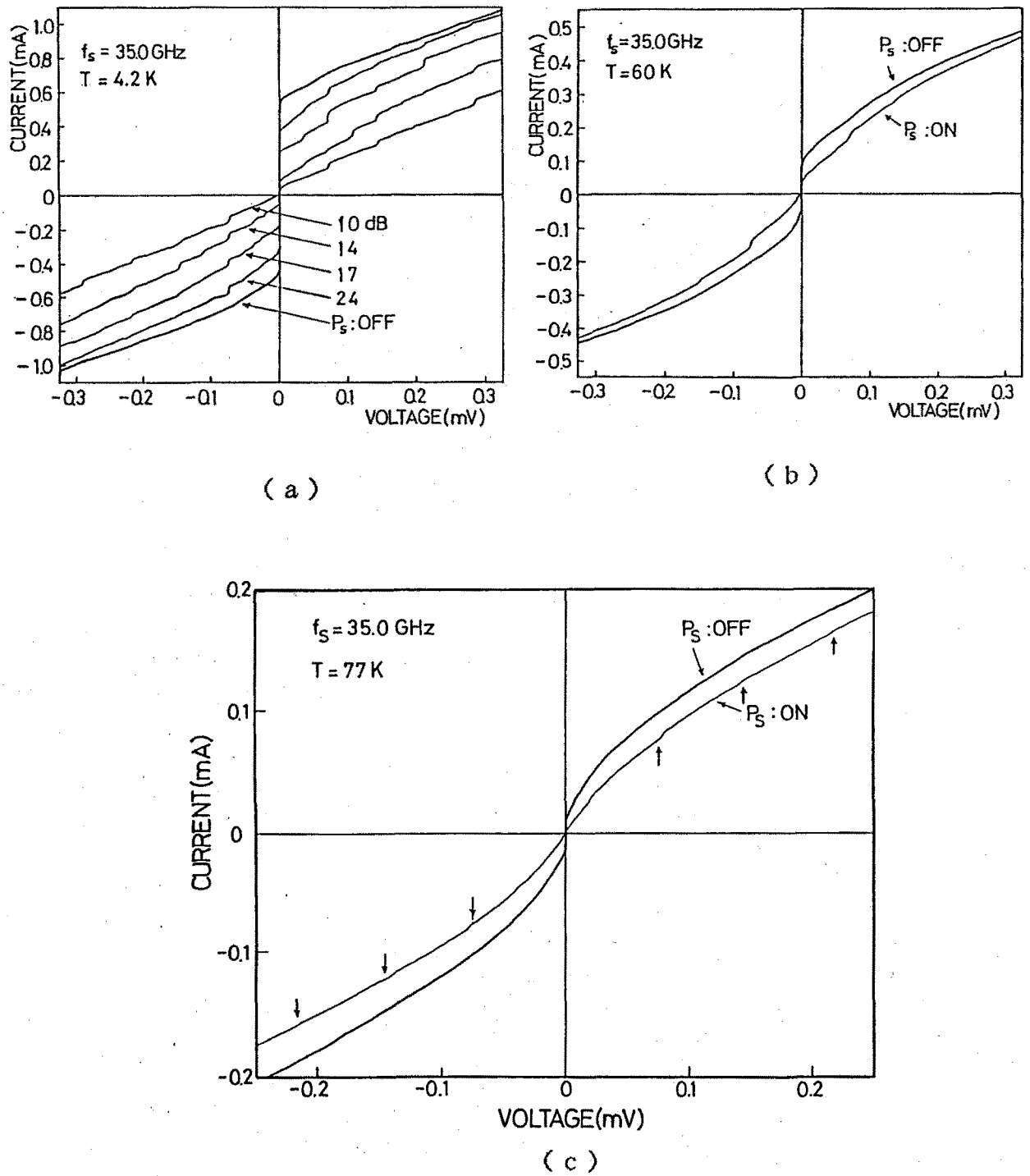


図４．４６　粒界ジョセフソン接合のマイクロ波応答．（ａ），（ｂ），（ｃ）はそれぞれ４．２Ｋ，６０Ｋ，７７Ｋで測定したもの．マイクロ波周波数は３５．０ＧＨｚ．

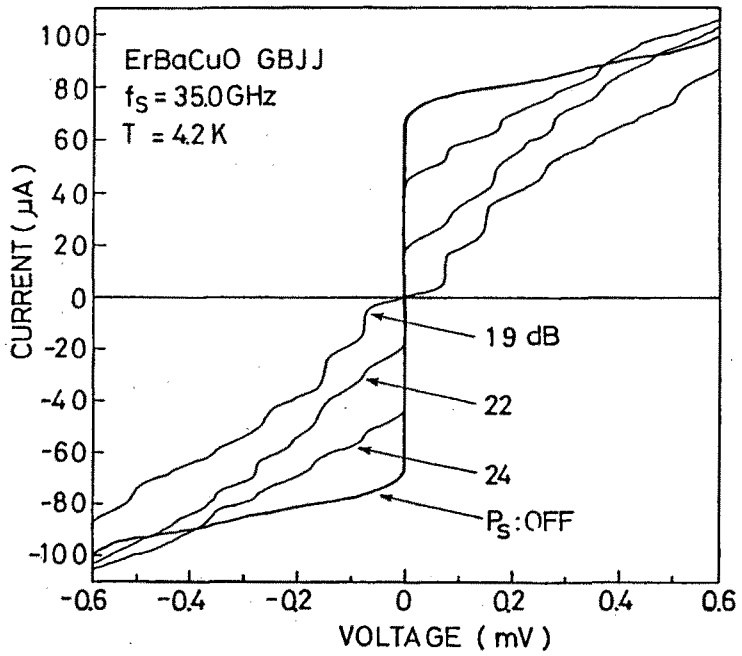


図４．４７　ＥｒＢａＣｕＯ膜を用いた粒界ジョセフソン接合のマイクロ波応答．マイクロ波周波数は３５．０ＧＨｚ．測定は４．２Ｋ．

§４．４．４　まとめ

本節では，酸化物高温超伝導薄膜のエッチングプロセスを検討し，そのプロセスによる粒界ジョセフソン接合の作製を試みた結果以下の事が明かとなった．

（１）　りん酸による酸化物高温超伝導薄膜の湿式エッチング特性は，膜の超伝導性に損傷を与えない優れたものであることを明らかにした．

（２）　Ｆｅｌｉｏｘ－１１５を用いた酸化物高温超伝導薄膜のエッチング特性を調べた結果，そのエッチングが拡散律則に基づくものであり，またＹ系とＥｒ系でそのエッチング速度が著しく異なることを見いだした．

（３）　りん酸プロセスにより，粒界ジョセフソン接合を形成し，７７Ｋ以上で動作することを確認した．

（４）　７７Ｋにおいて粒界ジョセフソン接合のマイクロ波照射ジョセフソン効果を確認した．

（５）　磁性元素を含むＥｒＢａＣｕＯ薄膜がジョセフソン素子に適用できることを明らかにした．

§４．５　酸化物高温超伝導薄膜表面のＥＳＣＡ分析

§４．５．１　まえがき

本節では，種々プロセスに伴う酸化物高温超伝導体表面の結合状態の変化をＥＳＣＡを用いて分析した結果について述べる．まず乾式エッチングプロセスの可能性を調べるために，Ａｒビームスパッタエッチングに伴う表面結合状態の変化を求めた．特に，プロセスに伴う酸素欠損に注目して結合状態を評価した．これは，既に指摘してきたように酸素欠損が超伝導特性に重大な影響を及ぼし，酸素欠損を伴わないプロセスが乾式エッチング技術の開発に不可欠であるからである．次いで，前節で示した湿式エッチングに伴う表面状態の変化について検討した．

§４．５．２　Ａｒビームスパッタに伴う表面結合状態の変化

多結晶薄膜表面の結合状態が，Ａｒビームスパッタによりどのように変化するかをＥＣＳＡを用いて調べた．ＥＳＣＡは，ＭｇＫα Ｘ線（１２５３．６ｅＶ）を用いて，残留ガス圧１．０×１０$^{-7}$Ｔｏｒｒ以下で測定した．　また，Ａｒビームスパッタリング条件は，加速電圧　０．５－２．０ＫＶ，Ａｒガス圧５．０×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒで行った．

まず，エッチングを施していない薄膜表面と，ビーム加速電圧２ＫＶのＡｒスパッタリングを施したときの表面の比較を行った．その結果を図４．４８，図４．４９，

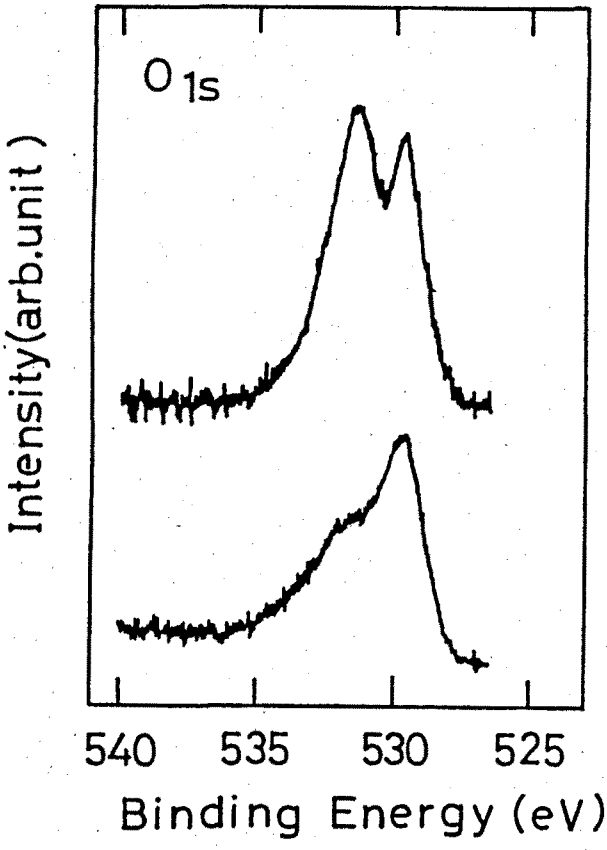


図４．４８　Ａｒビームエッチングに伴うＯ１ｓ領域のＥＳＣＡスペクトルの変化．下がエッチング後のもの．

図４．５０，図４．５１に示す．酸素Ｏ１ｓについては表面では，第１層と第３層のＣｕ－Ｏ２次元平面における○の結合状態と第２層のＣｕと上下で結合している○の結合状態が明瞭に観測されている．後者に対するものの強度は前者の１／２であるはずであるが，後者の方が大きく観測されているのは後で示すように，表面での不純物層の形成に起因すると考えられる．一方，エッチング後では逆にその強度が減りすぎており，エッチングに伴ってその部分の酸素が一部欠損してることが明かである．なお．Ｃｕ－Ｏ１次元チェインでの結合状態は，その強度が弱く，結合エネルギーの差が小さいため，これだけの情報では議論することが

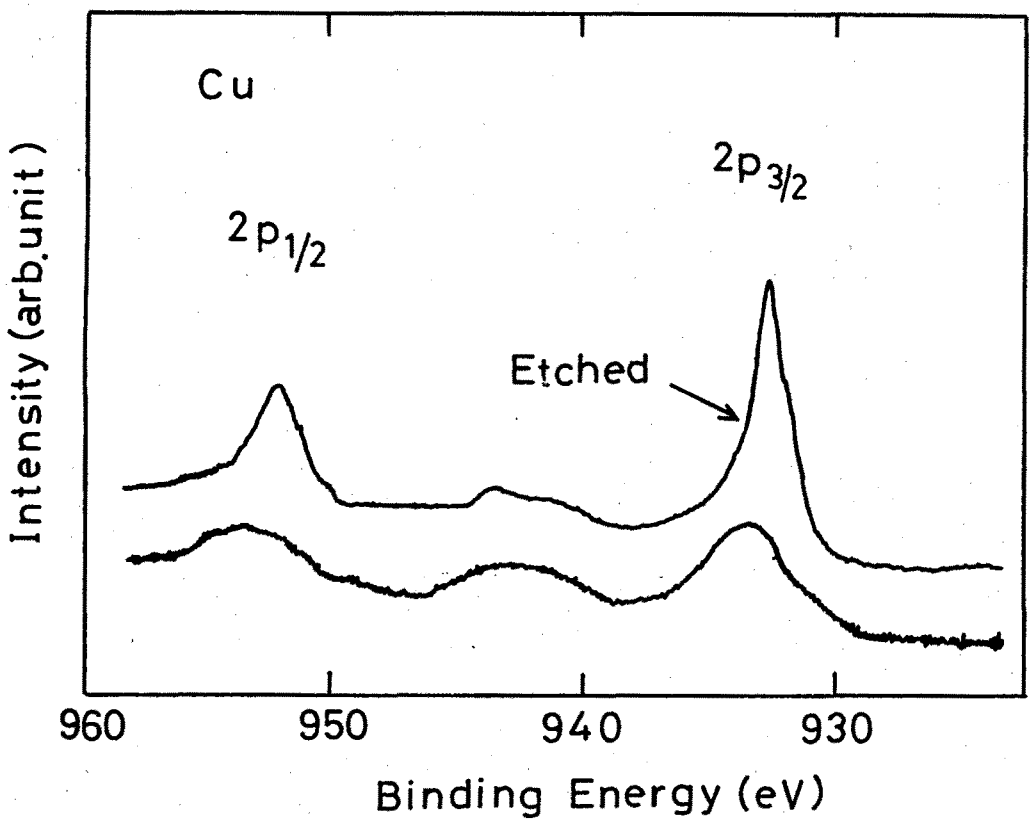


図４．４９　エッチングに伴うＣｕ２ｐ領域のＥＳＣＡスペクトルの変化．

できない．Ｃｕに関してもその表面でのＣｕ２ｐ$_{3/2}$のピークがＣｕ$^{2+}$とＣｕ$^{1+}$の間に存在しており，エッチングによって，更にＣｕ$^{1+}$側にエネルギーがシフトしている．前者は不純物層による影響であり，後者はエッチングに伴う酸素欠損に起因している．従って，ＯおよびＣｕのスペクトル変化から，２ＫＶのＡｒビームエッチングでは，重大な酸素欠損を誘発していることが明かとなった．なお，エッチング後では，その表面抵抗は極めて増大しており，やはり酸素欠損が発生したと考えられる．またその試料を４００℃，７時間のアニール処理を施しても

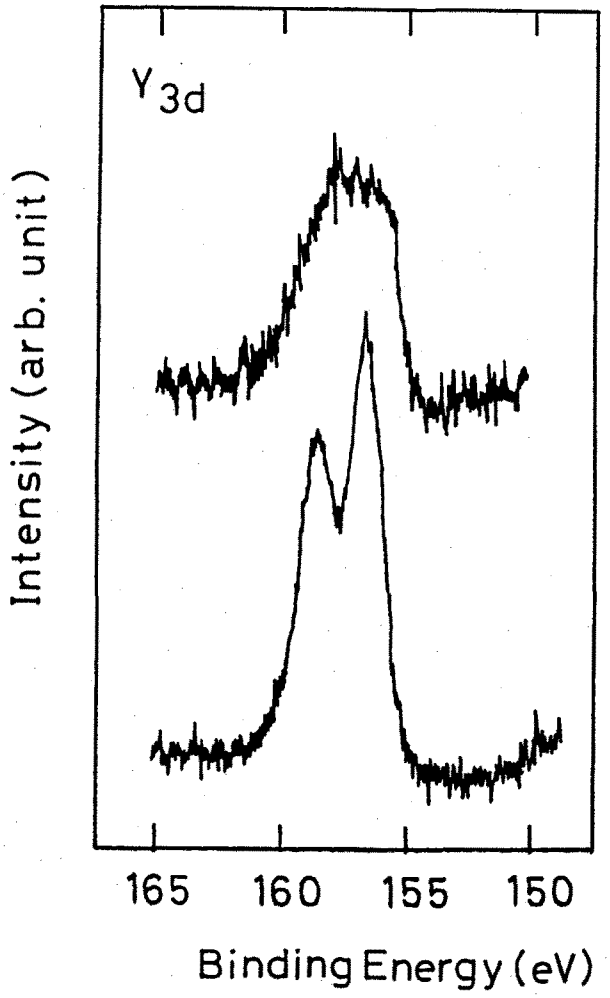


図４．５０　エッチングに伴うＹ３ｄ領域のＥＳＣＡスペクトルの変化．下がエッチング後．

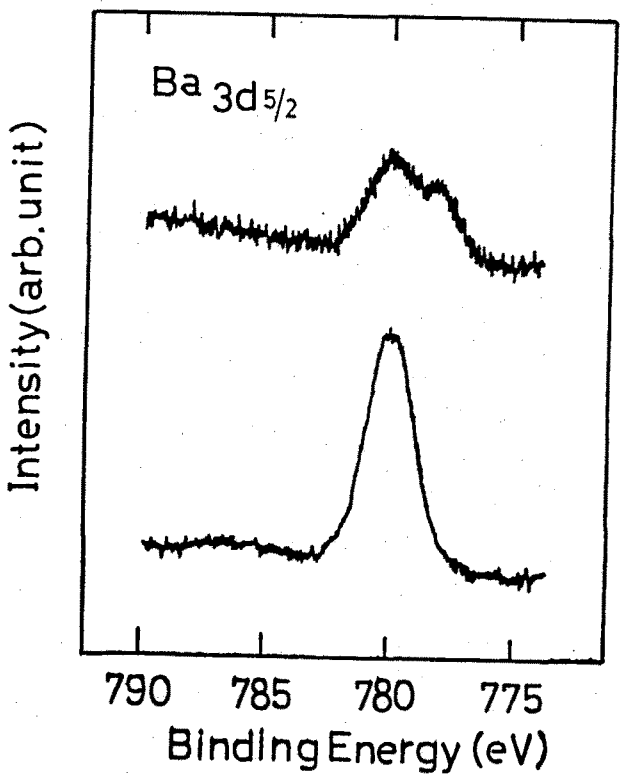


図４．５１　エッチングに伴う３ｄ$_{5/2}$領域のＥＳＣＡスペクトルの変化．下がエッチング後．

抵抗が減少しなかったことから，酸素の欠損がＣｕ－Ｏ１次元チェインからのみ発生しているものでないことが表面抵抗からも窺われる．Ｙ３ｄのスペクトルは表面ではブロードであり，エッチング後は$3d_{5/2}$と$3d_{3/2}$に対応するスプリットが明瞭になっている．またその結合エネルギーのピーク位置が，１５７．４５から１５６．４０ｅＶに変化した．後者はＹＢａＣｕＯに基づくものであることから，前者ではその他のＹ化合物が形成されていることが明かである．しかも，Y_2O_3のＹスペクトルは，ＹＢａＣｕＯと一致することから，Ｂａなどの元素と関係した結合をしているのではないかと考えられる．このことは，Ｂａのスペクトルにおいても約７７８ｅＶに不明な結合エネルギーが観測されていることでも推察することができる．エッチング後では，Ｙ，Ｂａのスペクトルがシャープになっているが，酸素欠損に起因すると思われる明確なエネルギーシフトは観測されなかった．

以上，Ｏ１ｓとＣｕ２ｐのスペクトルからＹＢａＣｕＯの酸素欠損の状態を評価できることを示した．次に，$Cu\,2p_{3/2}$の結合エネルギーに注目し，Ａｒビームの加速電圧に伴うピークエネルギーのシフトを求めた．その結果を図４．５２に示す．ここでは表面での$Cu\,2p_{3/2}$の結合エネルギー９３３．４０ｅＶからのエネルギーシフトをΔE_Bとし，比較のためにＢａ$3d_{5/3}$（表面での結合エネルギーは７７９．８５ｅＶ）についても示している．０．５ｋＶの加速電圧では，ＣｕのΔE_Bが０．３ｅＶ増加した．この点はほぼCu^{2+}に対応することから，表面での不純物層が除去され，かつ多量の酸素欠損は発生していないと考えられる．次に，加速電圧を１．０および２．０ｅＶと増加させた場合は，０．５ｅＶのときに比べ，約０．７ｅＶの結合エネルギーの減少を発生した．この点はCu^{2+}とCu^{1+}の中間に位置しており，重大な酸素欠損が生じたと考えられる．これらの結果は，Ａｒビームエッチングにおいて，その加速電圧を制御することにより，乾式エッチングが可能となり得ることを示唆しており，その開発が期待される．

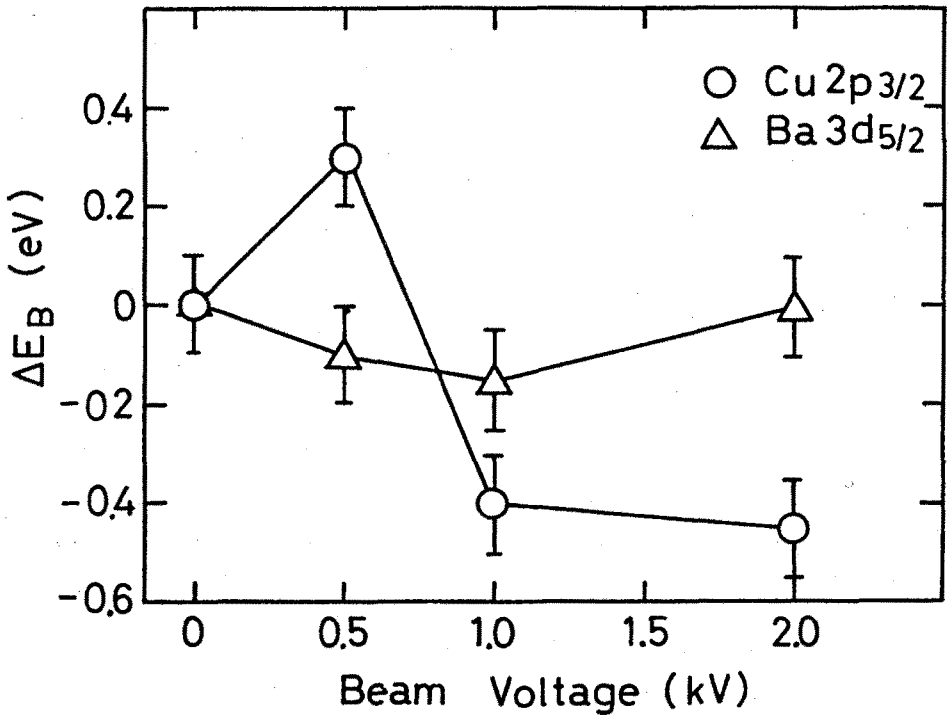
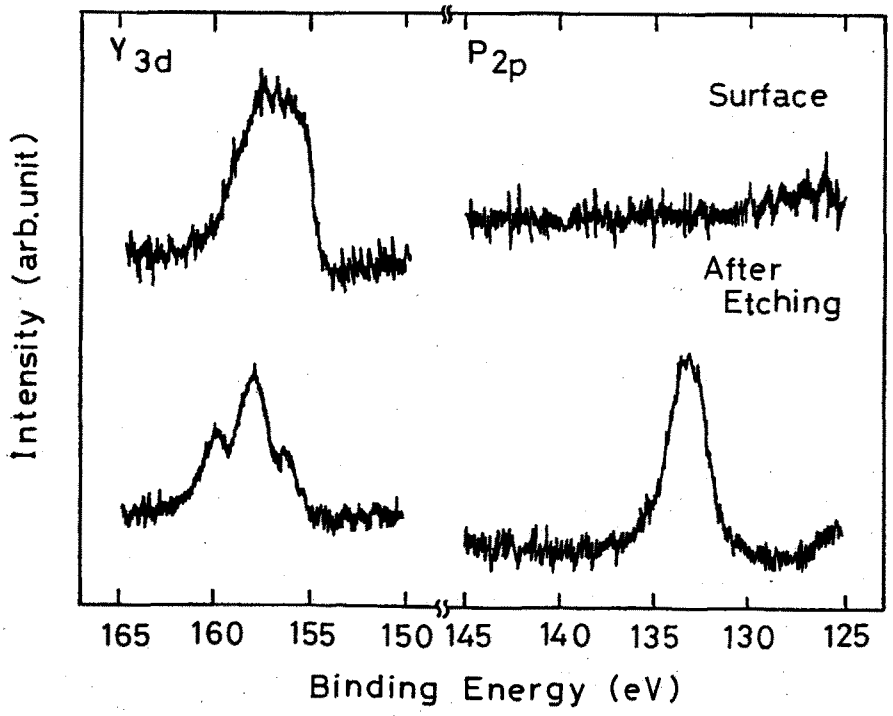


図４．５２　ビーム加速電圧とＣｕおよびＢａの結合エネルギーシフトの関係.

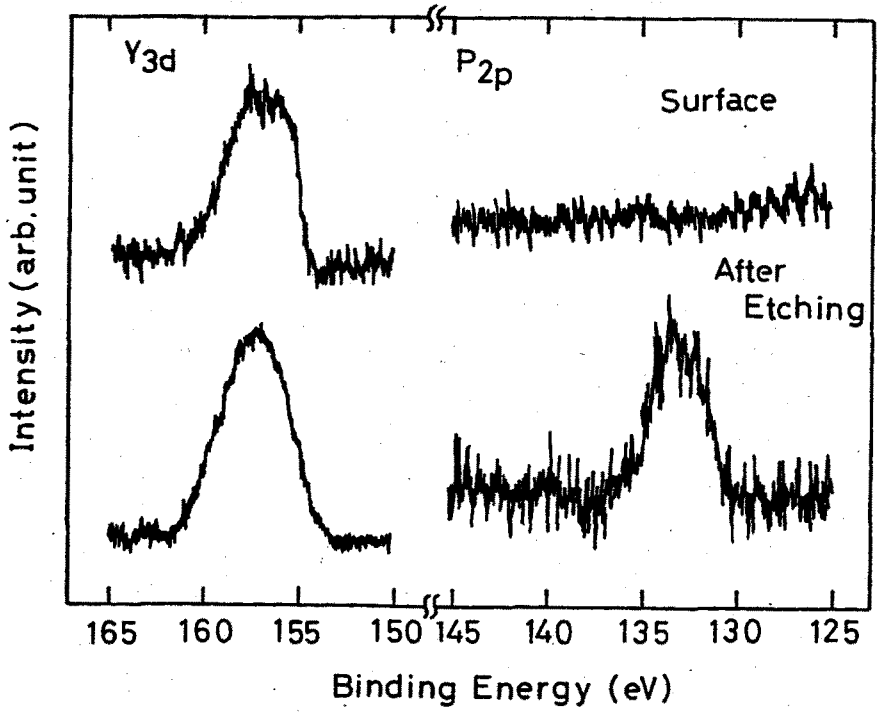
§４．５．３　湿式エッチングに伴う表面状態の変化

ここでは，湿式エッチングが如何なる反応過程で進行するのか或はエッチング後の超伝導材料表面の組成が如何に変化するものか，等の問題についてＥＳＣＡ分析を中心にして検討している.

図４．５３にフェリオックスとりん酸をそれぞれ用いてＹＢａＣｕＯ膜（膜厚６μｍ）の表面を約５００ｎｍエッチングしたものとエッチング前の表面におけるＹ３ｄとＰ２ｐ領域のＥＳＣＡスペクトルの変化を示している．フェリオックスによるエッチングではＹ３ｄ領域に３種のシグナルが観測され，エッチングに伴ってＹの新たな化合物が形成されていることが判明した．またその時，Ｐの強度が極めて強く観測された．一方，りん酸でのエッチングでは，Ｙのスペクトルに変化がみられず，Ｐの強度もフェリオックスのときに比べて１／５になっている．このことから，フェリオックスによるエッチングではＹとＰの化合物が形成されているのではないかと考えられる．更に，図４．５４に示すように，ＣｕとＢａ領域での両者のＥＳＣＡスペクトルの違いが確認された．りん酸では，Ｃｕ



（a）



（b）

図４．５３　エッチング前後のＹ３ｄおよびＰ２ｐ領域におけるＥＳＣＡスペクトルの変化．（ａ）および（ｂ）はフェリオックス，りん酸によるもの．

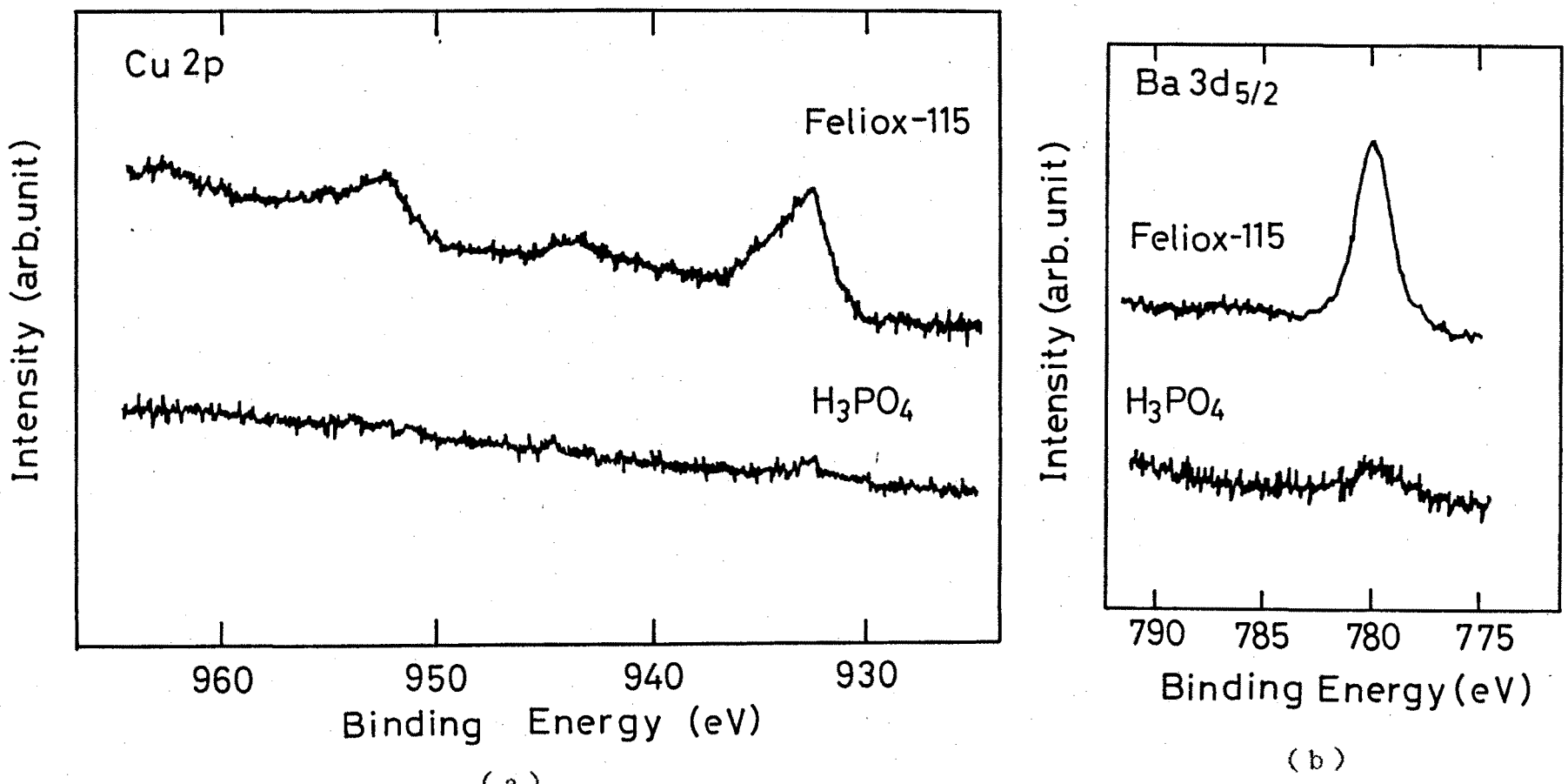


図４．５４　エッチング前後のＣｕ２ｐ（ａ）およびＢａ３$d_{5/2}$（ｂ）領域におけるＥＳＣＡスペクトルの変化.

とＢａのシグナルが殆ど観測されず，フェリオックスではそうではないことから，エッチングの機構に大きな異差が存在するものと考えられる．りん酸では，ＣｕとＢａが選択的にエッチングされ，フェリオックスではＹの化合物を形成しながら各元素が同様な速度でエッチングされていると推察できる．

§４．５．４　まとめ

本節では，種々プロセスに伴った，酸化物高温超伝導薄膜表面の化学結合状態の変化を求めた結果，以下の事が明かとなった．

（１）　Ａｒビームスパッタによる薄膜のエッチングプロセスでは，酸素欠損の状態がビーム加速電圧に著しく依存し，その条件を最適化することにより，ダメージの少ない乾式エッチングプロセスが可能となりえることを明らかにした．

（２）　りん酸とフェリオックスによる湿式エッチングでは，そのエッチング機構が異なることが明かとなった．

§４．６　結言

本章では，酸化物高温超伝導薄膜の作製について述べてきた．まず，薄膜作製に先立ち，セラミックス材料を用いて酸化物高温超伝導体の特性評価を行った．その結果，$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$は４０Ｋに及ぶ超伝導特性を有していることを確認した．次に，$Y_{1-x}Ba_xCuO_y$超伝導体のｘ依存性を求め，ｘ＝０．７近傍に最適層が存在することを明らかにした．また，$Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導体の酸素欠損の評価を行った結果，Ｅｒ系における酸素安定化温度が約５００℃に存在することを見いだした．更に，点接合ジョセフソン効果の測定によりこの酸化物高温超伝導体において対粒子が形成されていることを明らかにした．

以上の基礎データを踏まえて，酸化物高温超伝導体の薄膜化を試みた．その結果，ゼロ抵抗温度がそれぞれ，８６Ｋと８７ＫであるＹＢａＣｕＯ化合物およびＥｒＢａＣｕＯ化合物のスパッタ成膜に成功した．また，$SrTiO_3$（１１０）面上において（１１０）ＹＢａＣｕＯおよび（１１０）ＥｒＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長を確認した．

次に，酸化物高温用伝導薄膜の湿式エッチングプロセスを検討し，りん酸およびＦｅｌｉｏｘ－１１５溶液が優れたエッチャントであることを見いだした．また，後者のエッチング特性はＹ系およびＥｒ系において，大きく異なっていることを見いだした．これらのエッチング技術を用いて，酸化物高温超伝導膜を用いた粒界ジョセフソン接合を形成し，７７Ｋでの動作を確認した．

最後に，種々プロセスに伴う酸化物高温超伝導薄膜の表面状態の変化をＥＳＣＡにより分析した．その結果，Ａｒビームスパッタの加速電圧を最適化することにより，重大な酸素欠損を伴わない乾式エッチングが可能となり得ることを示唆した．

参考文献

1) T.G.Bedonorz and K.A.Muller: Z.Phys.B64(1986)189.

2) S.Uchida,T.Takagi,K.Kiatazawa, and S.Tanaka:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L21.

3) R.J.Cava,R.B.van Dover,B.Batlogg, and E.A.Reitman:
Phys.Lett.Rev.Lett.,58(1987)408.

4) Y.Saito,T.Noji,A.Endo,N.Matsuzaki,M.Katsumata, and N.Higuchi:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L491.

5) T.Hidaka,Y.Enomoto,M.Suzuki,M.Oda, and T.Murakami:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L377.

6) M.K.Wu,J.R.Ashburn,C.J.Torng,P.H.Hor,R.L.Meng,L.Gao,Z.J.Huang,
Y.Q.Wang, and C.W.Chu: Phys.Rev.Lett.,58(1987)908.

7) E.Tanaka-Muromachi,Y.Uchida,Y.Matsui, and K.Kato:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L619.

8) H.Takagi,S.Uchida,H.Sato,Y.Abe,H.Ikeda,K.Fueki,andS.Tanaka:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L601.

9) F.Izumi,H.Asano,T.Ishigaki,E.Tanaka-Muromachi,Y.Uchida,N.Watanabe,
and T.Nisikawa: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L649.

10) I.Iguchi,H.Watanabe,Y.Kasai,T.Mochiku,A.Sugishita, and E.Yamaka:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L645.

11) Y.Oda,H.Fujita,H.Toyoda,T.Kaneko,T.Kohara,I.Nakada, and K.Asayama:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1660.

12) K.Moriwaki,Y.Enomoto and T.Mirakami: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L521.

13) H.Koinuma,T.Hashimoto,T.Makamura,K.Kishio,K.Kitazawa, and K.Fuieki:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L761.

14) S.Hatta,H.Higashino, and K.Wasa: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L724.

15) M.Tonouchi,Y.Yoshizako,T.Takahashi,Y.Sakaguchi,S.Kita,Y.Fujiwara,
and T.Kobayshi: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1642.

16) P.Chaudhai,R.H.Koch,R.B.Laibowitz,T.R.MacGuire, and R.J.Gambino:
Phys.Rev.Lett.58(1987)2684.
17) C.Webb,S.L.Weng,and J.N.Eckstein: Appl.Phys.Lett.,51(1987)1191.
18) 吉迫，斗内，小林：信学技報記載予定（１９８８）２月.
19) M.Tonouchi,Y.Fujiwara,S.Kita,T.Kobayashi,M.Tanaka,and T.Yamashito:
Jpn.J.Appl.Phys.26(1987)L519.
20) M.Tonouchi,T.Kobayashi,S.Kita,R.Oshima,and Francisco E.Fujita:
Jpn.J.Appl.Phys.26(1987)L1097.
21) T.Kobayshi,T.Takahashi,M.Tonouchi,Y.Fujiwara,and S.Kita:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1381.
22) T.Kajitani,K,Oh-ishi,M.Kikuchi.Y.Syono,and M.Hirabayashi:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1144.
23) Y.Fujiwara,T.Takahashi,Y.Fukumoto,M.Tonouchi,and T.Kobayashi:
To be published in Jpn.J.Appl.Phys.,Vol26(1987)supplement.
24) S.Kita,H.Tanabe,T.Takahashi,M.Tonouchi,Y.Fujiwara,and T.Kobayashi:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1353.
25) M.Suzuki and T.Mirakami: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L524.
26) K.Kishio,J.Shimoyama,T.Hasegawa,K.Kitazawa,and K.Fueki:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1228.
27) T.Kobayashi,M.Tonouchi,S.Kita,and Y.Fujiwara: Ext.Abs.1987 Int.
Superconductivity Electronics Conf.Tokyo,1987,p229.
28) H.Sawada,T.Iwazumi,Y.Saito,Y.Abe,H.Ikeda,and R.Yoshizaki:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1054.
29) M.Izumi,K.Uchinokura,A.Maeda,and S.Tanaka:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1555.
30) T.Takabatake,M.Ishikawa,and T.Sugano:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1859.
31) T.Yamashita,A.KAwakami,t.Nishihara,Y.Hirotsu,and M.Takata:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L635.
32) J.S.Tsai,Y.Kubo,and J.Tabuchi: Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L701.

33) Y.Enomoto,T.Murakami,M.Suzuki,and K.Moriwaki:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1248.
34) 原田，藤森：第４８回応用物理学会学術講演会，
２０ｐ－Ａ－３（１９８７）．
35) A.Inam and X.D.Wu: Appl.Phys.Lett.,51(1987)1112.
36) S.Matsui,N.Takado,H.Tsuge,and K.Asakawa: Appl.Phys.Lett.,51(1988)69.
37) Y.Yoshizako,M.Tonouchi,and T.Kobayashi:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1533.
38) M.Tonouchi,Y.Sakaguchi,and T.Kobayashi:
To be published in Jpn.J.Appl.Phys.,Vol27(1988).
39) D.R.Wanlass and M.J.Sienko: J.Solid State Chem.,12(1975)362.
40) H.Tamura,A.Yoshida,S.Morohashi,N.Ohsako,and S.Hasuo: Ext.Abs. of
Int. Superconductivity Electronics Conference,Tokyo,1987,p.414.
41) G.Abraham,G.Deutscher,R.Rosenbaum,and S.Wolf:
J.Low Temp.Phys.,32(1978)853.
42) T.A.Sakai,Y.Baba,N.Masaki,and I.Takano:
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1569

第5章　結論

本章では，第２章から第４章まで各章で得た結果を総括して，本論文の結論とする．

（１）超伝導体／半導体／超伝導体積層構造よりなる超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ（Ｓｕｐｅｒ－ＨＥＴ）の特性を理論的に検討した．その結果，高周波特性が極めて優れており，最大発振周波数として１ＴＨｚを越える特性が期待できることが判明した．その最適材料を検討した結果，ＧａＡｓ／Ｎｂ（或はＮｂＮ）／ＩｎＳｂ構造は，従来のメタルベースホットエレクトロントランジスタにおける諸問題を解決し，高電流輸送効率が期待されることを示した．モンテカルロシュミレーションにより，そのベース接地電流輸送効率は１０ｎｍＮｂベースを用いた場合，９５％以上が可能となり得ることを明かとした．

（第２章）

（２）ＧａＡｓ／Ｎｂ／ＩｎＳｂおよびＧａＡｓ／ＮｂＮ／ＩｎＳｂ構造よりなるＳｕｐｅｒ－ＨＥＴの試作を行った．その結果，試作素子のベース接地電流－電圧特性においてトランジスタ動作を確認し，最大ベース接地輸送効率として８０％を得た．また，輸送効率の膜厚依存性がモンテカルロシュミレーションの結果と判定量的に一致した．しかしながら，再現性が悪く，デバイス作製技術の根本的な改善が必要であることが明かとなった．（第２章）

（３）デバイス作製技術における問題点を抽出するため，Ｎｂ薄膜中におけるホットエレクトロンの平均自由行程を求めた．その結果ＧａＡｓ基板上にＮｂ薄膜をスパッタ成膜した場合，成長初期段階においてホットエレクトロンの輸送に重大な支障をきたす反応層或は微結晶層を形成していることが明かとなった．その成長は８０ｎｍ程度までに及び，１００ｎｍ以上の成長でようやく１００ｎｍの

平均自由行程を示す良好な結晶層を形成されていることが判明した．即ち，高性能デバイスの実現には半導体上の超伝導薄膜エピタキシャル成長技術の開発が不可欠であることを指摘した．（第２章）

（４）化合物半導体基板上におけるＮｂ薄膜のエピタキシャル成長技術の開発を試みた．化合物半導体基板の室温における表面清浄化プロセスとして，水素プラズマクリーニングを導入し，またそれに続く成膜方法として，インタラプト電子ビーム蒸着法を導入し，Ｎｂ薄膜の成長を行った．その結果．ＧａＡｓ，ＩｎＰ，ＡｌＧａＡｓ（１００）面上及び，ＩｎＳｂ（１１１）面上において（１００）配向Ｎｂのヘテロエピタキシャル成長に成功した．また，ＲＨＥＥＤ観察により，エピタキシャル関係が（１００）Ｎｂ∥（１１１）ＩｎＳｂ，［００１］∥［１０１］または［１１０］ＩｎＳｂであることが判明した．更に，Ｘ線回折およびＲＨＥＥＤ観察により，水素プラズマクリーニングが基板表面清浄化に有効であることが明かとなった．（第３章）

（５）半導体基板上でのＮｂＮ薄膜エピタキシャル成長を試みた．その結果，超薄膜ＭｇＯ層をＮｂＮ／半導体間にバファー層として導入することにより，反応性スパッタによるエピタキシャル配向性ＮｂＮの成長に成功した．Ｓｉ基板上ではＭｇＯ層の膜厚が０．５ｎｍまで薄膜化が可能であり，一方，ＧａＡｓ，ＩｎＰ基板上ではその厚みは３ｎｍ以上必要であることが判明した．また，この応用として，ＭＩＳトンネルショットキダイオードを作製し，良好な結果を得た．

（第３章）

（６）（Ａｒ，N_2，C_2H_4）混合ガスを用いてNbC_xN_{1-x}薄膜の作製を試みた．ＥＳＣＡ分析により，C_2H_4 ガスを用いることで，ＮｂＮ膜中へのＣの導入が可能であり，かつその量の制御が可能であり，またそのＣがＮｂと化学的に結合していることが明かとなった．また０．１％のC_2H_4 ガスの導入により，ＮｂＮよりも高いＴｃを示し，同時に電子密度の大幅な増大並びに抵抗率の減少をもたらした．更に，NbC_xN_{1-x}薄膜ホール測定により，ホール移動度および電子密度が温度依存性を持つことが判明した．（第３章）

（７）酸化物高温超伝導体セラミックスの諸特性を調べた．$La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$にＦを添加したところ，超伝導特性が改善されることを見いだした．$Y_{1-x}Ba_xCuO_y$セラミックスのｘ依存性を調べた結果，ｘ＝０．７近傍に最適組成があることが判明した．ＥｒＢａＣｕＯの酸素欠損を評価し，Ｃｕ－Ｏ１次元チェインにおける酸素の安定化温度が，約５００度にあることを明らかにした．ＹＢａＣｕＯ酸化物高温超伝導体のジョセフソン効果を調べ，対粒子が形成されていることを確認した．（第４章）

（８）酸化物高温超伝導体のスパッタ成膜を試みた．室温の成膜の後アニール処理を施すことにより，ＹＢａＣｕＯおよびＥｒＢａＣｕＯ化合物においてゼロ抵抗温度Ｔc,zeroがそれぞれ８６Ｋと８７Ｋである高温超伝導膜の作製に成功した．$SrTiO_3$（１１０）面上での（１１０）配向ＹＢａＣｕＯおよびＥｒＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長を確認した．（第４章）

（９）酸化物高温超伝導体薄膜を用いた粒界ジョセフソン接合の形成を試みた．まず，エッチングプロセスとして，りん酸及びＦｅｌｉｏｘ－１１５による湿式エッチングを検討し，それらが優れたものであることを明らかにした．また，Ｆｅｌｉｏｘ－１１５はそのエッチング特性としてＹＢａＣｕＯとＥｒＢａＣｕＯに対して異なった特性を示すことを見いだした．次に，粒界ジョセフソン接合を形成し，７７Ｋ以上で動作可能であることを明らかにした．　このとき，ＹＢａＣｕＯおよびＥｒＢａＣｕＯ化合物においてマイクロ波照射ジョセフソン効果を確認した．（第４章）

（１０）ＥＳＣＡにより，種々プロセスに伴う表面での結合状態の変化を調べた．その結果，Ａｒビームエッチングでは，材料中における酸素欠損がビーム加速電圧に強く依存していることが判明し，乾式エッチングはその条件を最適化することにより可能となり得ることを指摘した．また，りん酸とＦｅｌｉｏｘ－１１５では，そのエッチングメカニズムが異なっていることを見いだした．（第５章）

謝辞

本研究の遂行に際し，終始懇篤なる御指導，御鞭達を賜りました大阪大学基礎工学部小林猛教授に深厚なる謝意を表します．

著者が本学大学院博士前期課程在学中において，御指導，御教示を賜りました大阪大学名誉教授藤沢和男博士（現大阪産業大学教授）に深く感謝の意を表します．

あわせて大学院在学中において，日頃から有益な御指導，御教示を頂きました，大阪大学基礎工学部難波進教授，末田正教授，浜川圭弘教授，山本錠彦教授に深謝いたします．

また，日頃から暖かい御指導をして頂きました大阪大学基礎工学部西野種夫助教授，蒲生健次助教授，小林哲郎助教授，奥山雅則助教授，井筒雅之助教授，岡村康行助教授ならびに大阪大学極限物質センター有留宏明助教授に感謝いたします．

本研究を進めるにあたり，実験装置を快く使用させて頂き，また御指導，討論を頂いた大阪大学基礎工学部藤田英一教授，坪村宏教授，大嶋隆一郎助教授，中戸義禮助教授ならびに難波研究室，藤田研究室，および大阪大学基礎工学部付属太陽光エネルギー化学変換実験施設の関係諸氏に心より感謝いたします．

本論文第３章におけるＮｂＮ薄膜の作製，ならびに本論文第４章におけるＬａ系酸化物高温超伝導体セラミックスの作製に関して有益な御討論，御助言を頂きました長岡技術科学大学工学部山下努教授に感謝いたします．

本研究に御協力して頂き，また著者の研究生活おける様々な事柄に対して，親切な御助言を頂きました喜多定講師に深く感謝いたします．

また，実験に協力してくださると共に，暖かい激励を頂いた藤原康文助手，坂口良幸技官，神代万亀夫技官に感謝いたします．

最後に，本研究に協力してくださった，三浦祥紀氏（現住友電工），酒井啓之君（現松下電産），沢田宗作君（現住友電工），岡田充弘君（現ソニー），栗田善行君，湯田泰文君（現住友銀行），後藤公男君，橋本浩一君，吉迫裕司君，ならびに小林猛研究室を卒業された諸氏および在学中の諸君に感謝の意を表します．

付録　超伝導体の非平衡状態

超伝導体の中には，超伝導電流を担う対粒子と，通常の自由電子として振舞う準粒子が存在する．この系に，外部から準粒子が供給された場合，その粒子には対粒子を形成するまでの寿命があり，供給が多くなるに従って，内部に準粒子が過剰に蓄積される．このとき，この系のエネルギーが増大し，超伝導エネルギーギャップΔが減少する．この状態を非平衡状態といい，超伝導体に特有な現象である．従って，この現象は物理的に非常に興味が持たれ，またエネルギーギャップの変化が電気的特性に反映されることから，超伝導機能素子開発にも極めて重要である．しかしながら，その機構の十分な解明には至っていない．そこで，ここでは新たな現象論的アプローチをすると共に，その微視的考察を行っている．

［A］　非平衡超伝導体の現象論的記述

超伝導体に注入された準粒子は２Δ以上のエネルギーを有している．この準粒子が対粒子に緩和する際，その２Δ以上のエネルギーを有するフォノンを生成する．従来の非平衡状態の現象論的記述としては，準粒子の蓄積に伴う化学ポテンシャルμ^*の発生に起因するとしたμ^*モデルと[1]，２Δ以上のフォノンの蓄積に伴う系の温度T^*の上昇によるものであるとするT^*モデル[2]が提案されていた．しかしながら，実際には準粒子の蓄積とフォノンの蓄積が複雑に絡み合い，非平衡は発生しているものと考えられる．更に，２Δ以上のエネルギーを持つフォノンが多数発生した場合，フォノンの内部緩和により状態が変化することが考えられる．ここで，２Δ以上のエネルギーを持つフォノンは常に対粒子の破壊に寄与しているが，２Δ以下のエネルギーに緩和したフォノンはもはや準粒子生々能力を逸していることに注意すべきである．従って，この緩和を考慮することにより，従来の理論では説明できなかった問題を解決できる可能性がある．そこで，この効果を考慮し，かつμ^*およびT^*が共に発生するとした非平衡状態の現象論的記述を試みた．そのときの，超伝導体の現象論的レート方程式[3]は次式で与えられる．

$$\frac{dN_q}{dt} = I_0 - RN_q^2 - \frac{2}{\tau_B} N_w \qquad (A-1)$$

$$\frac{dN_w}{dt} = \frac{R}{2} N_q^2 - \frac{N_w}{\tau_B} - \frac{(N_{w0} - N_{wt0})}{\tau_{es}} \qquad (A-2)$$

ここで

$$N_q = 4N(0)\int_{\Delta}^{\infty} f(E)\,\rho(E)\,dE \qquad (A-3)$$

$$N_w = AT^{*3} \int_{x_G}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1}\,dx, \quad x_G = \frac{2\Delta}{k_B T} \qquad (A-4)$$

$$N_{w0} = AT^{*3} \int_{0}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1}\,dx \qquad (A-5)$$

$$N_{wT0} = AT^{*3} \int_{0}^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1}\,dx \qquad (A-6)$$

N_qは準粒子数，N_wは2Δ以上のエネルギーを持つフォノンの数密度，I_0は単位体積当りの準粒子注入量，Rは準粒子の再結合係数，τ_Bはフォノンの対破壊時間，τ_{es}はフォノンの外部逃走時間，N_{w0}は全フォノン数密度，N_{wT0}は平衡時の全フォノン数密度，N（0）はフェルミ準位における1スピン状態密度，$\rho(E) = E/\sqrt{E^2-\Delta^2}$，$A = 9N_i/\Theta_D^3$，Nは原子数密度，，$\Theta_D$はデバイ温度である．また，

$$f(E) = \frac{1}{(1 + \exp((E-\mu^*)/k_B T^*))} \qquad (A-7)$$

である．

また，非平衡状態においても，ＢＣＳ理論の自己無撞着場方程式[4]が成り立つと仮定するならば，次式が得られる．

$$1 = N(0)V\int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{E} \tanh\left(\frac{E-\mu^*}{2k_BT}\right) \qquad (A-8)$$

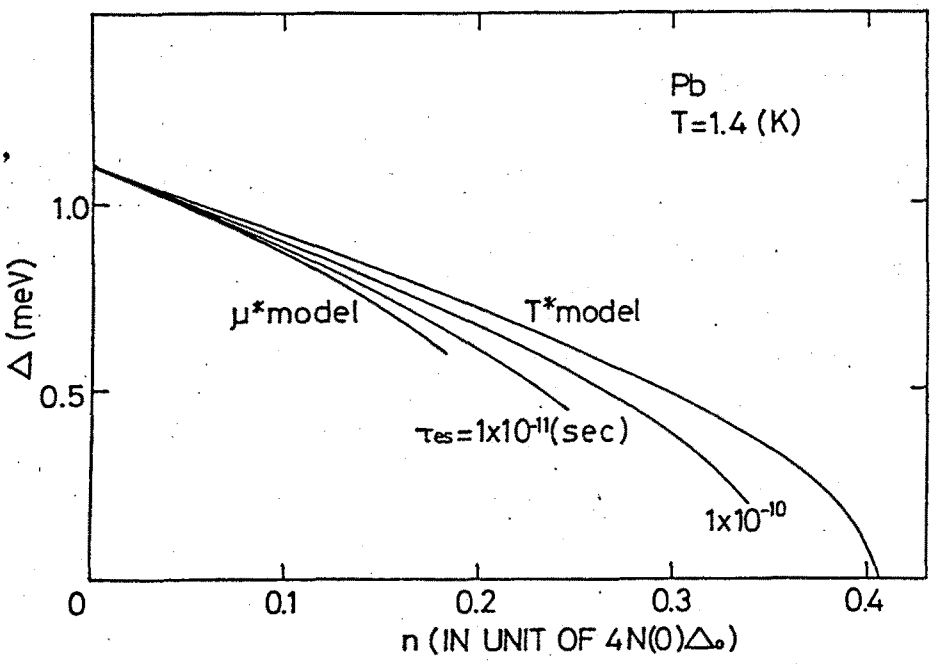
ここで $\hbar\omega_D = k_B\Theta_D$，$E=\sqrt{E^2+\Delta^2}$である．

以上のモデルにしたがって定常状態における超伝導体の非平衡状態を求め，従来理論との比較を行った．非平衡状態の記述は，次式で決まる非平衡度ｎを用いることにする．

$$n = \frac{N_q - N_{qt}}{4N(0)\Delta_0} \qquad (A-9)$$

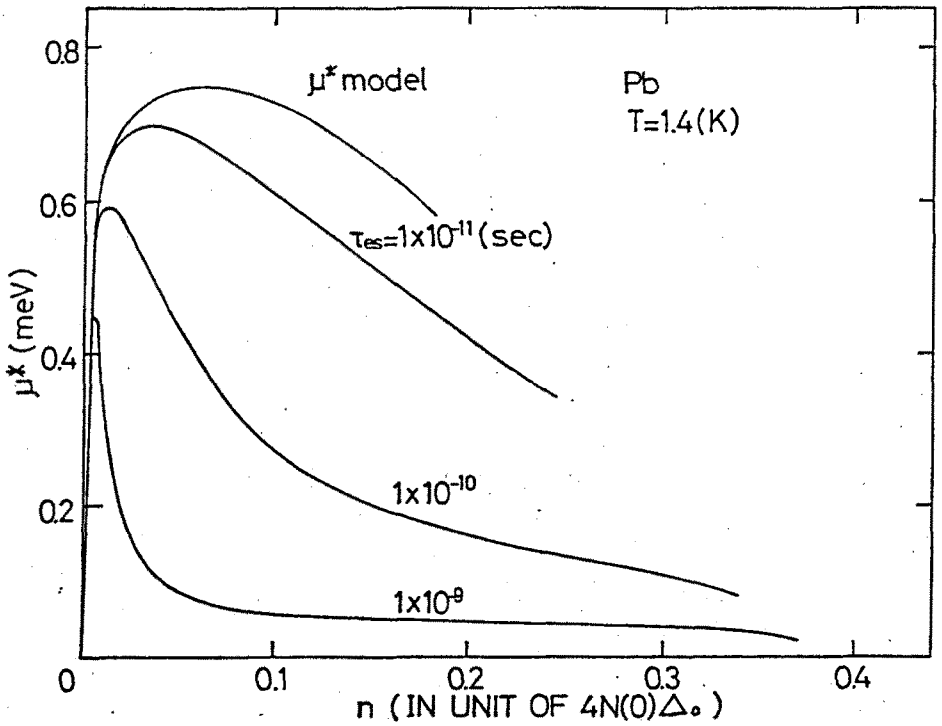
N_{qt}は平衡時の準粒子密度である．

材料はＰｂであるとし，熱浴温度＝１．４Ｋ，$\tau_B = 3.40\times10^{-11}$ｓｅｃと仮定し，$\tau_{es}$をパラメータとした．図Ａ．１にΔとｎの関係を示す．本モデルが，従来のμ^*，Ｔ*モデルの中間的な振舞いをしていることが判る．この状態はフォノンの熱浴への逃走時間に強く依存した．この逃走時間τ_{es}の変化に

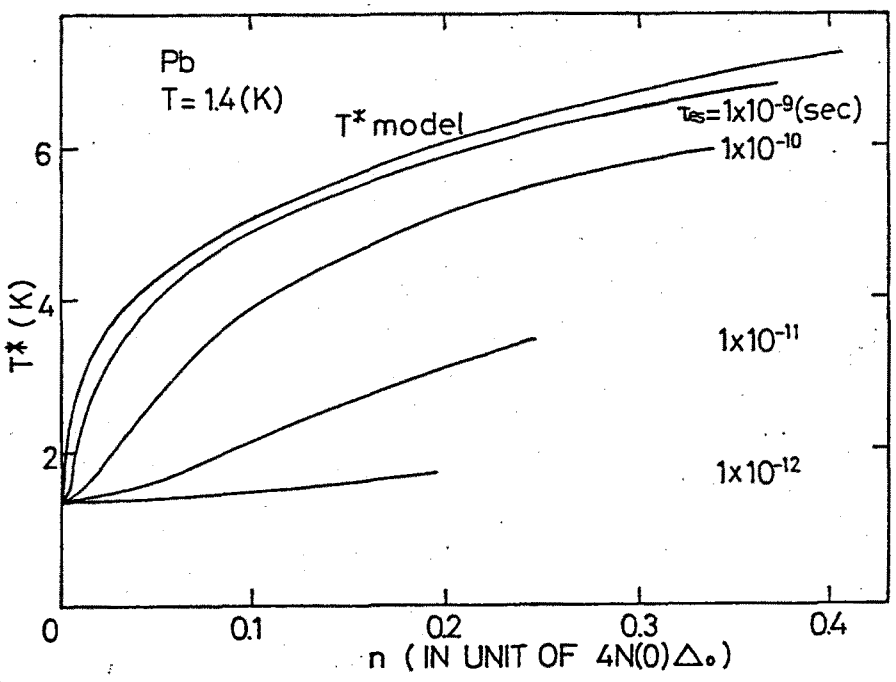


図Ａ．１　Δとｎの関係．$\tau_{es}=1\times10^{-11}$，$1\times10^{-10}$ｓｅｃを仮定した．

伴う化学ポテンシャルの変化と実効温度の変化を図A．2に示す．フォノンの熱浴への逃走時間が速ければ，μ^*モデルに一致し，長ければT^*モデルに一致していることが判る．



（a）

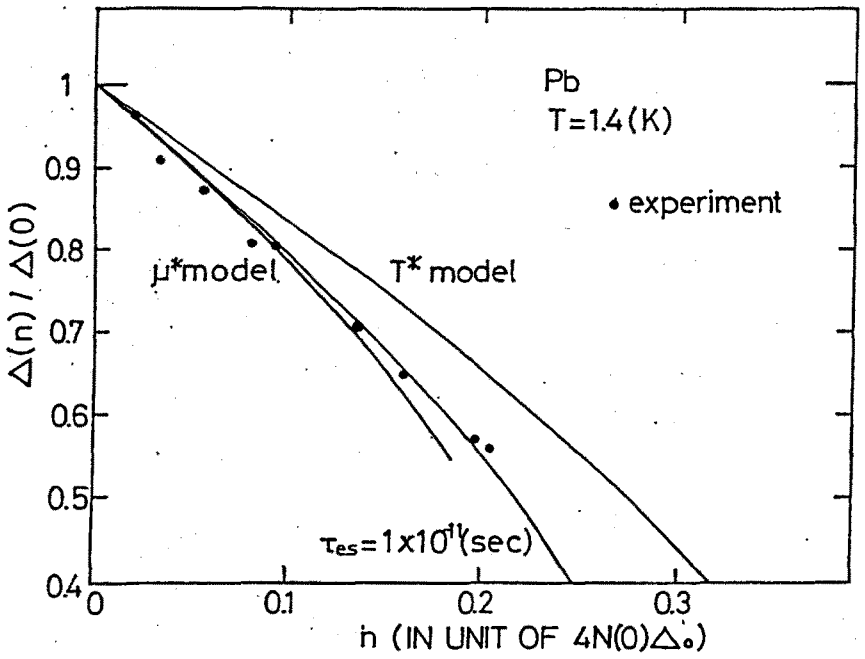


（b）

図A．2　μ^*（a）およびT^*（b）とnの関係．

次に，本モデルが，実際観測されているデータをどの程度説明し得るかを調べた．まず，報告されている△の変化[5]に，$\tau_{es}=1\times10^{-11}$ sec としてフィッティングした場合の結果を図A．3に示す．結果は，実験データがnの小さいところではμ^*モデルに一致し，nの増加に伴ってT*モデルに近付いている傾向を良く説明している．しかも，μ^*モデルにおいて途中までの計算しか示していないが，これ以下の△の減少では系のエネルギーが不安定となり，超伝導性が維持できない状態にあり，実験データの説明ができなかった．また，実験値では，系の不安定性の発生はn＜0．034であるのに対し[6]，μ^*モデルではn＝0．069であった[7]．本モデルによる結果は，n＝0．021－0．029となり実験データに極めて近いことが判る．

以上本モデルが，従来の理論では説明されなかった部分をカバーする優れた現象論的記述であることを示した．このモデルは，フォノンが内部緩和することにより，ボーズアインシュタイン分布をとると仮定することによって成立することになる．しかしながら，このような非平衡系において，フォノン緩和がボーズアインシュタイン分布をもたらすかどうかは不明である．そこで，フォノン緩和を考慮した微視的考察を次に行う．



図A．3　△とnの関係．縦軸はn＝0の時の△で規格化している．
●は実験結果[5]．

［Ｂ］　非平衡状態の微視的考察

準粒子注入時の超伝導体のボルツマン方程式は，準粒子の分布関数をｆ（Ｅ），フォノンの分布関数をｎ（Ω）とし，次式で与えられる．[8]

$$\frac{df(E)}{dt} = I_{qp}(E) + \left.\frac{\partial f(E)}{\partial t}\right|_{e\text{-}ph} \qquad (B-1)$$

$$\frac{dn(\Omega)}{dt} = \left.\frac{\partial n(\Omega)}{\partial t}\right|_{e\text{-}ph} + \left.\frac{\partial n(\Omega)}{\partial t}\right|_{esc} \qquad (B-2)$$

ここで，ＥおよびΩは準粒子とフォノンのエネルギーである．（Ｂ－１）右辺の第一項は準粒子注入項，第二項は準粒子の衝突項で，電子－フォノン散乱を仮定し，（Ｂ－２）右辺はフォノンの衝突項で，第一項は電子－フォノン散乱を仮定し，第二項は熱浴へのフォノン外部逃走項である．注入は超伝導体－絶縁体－超伝導体構造よりなるトンネル型注入を仮定する．このときの各項の詳細は参考文献　に示されている．そこで，このボルツマン方程式の（Ｂ－２）式に，フォノン－フォノン相互作用の第３次項を導入する．その際，以下の仮定をおいた．

まず，２Δ以上のエネルギーを有するフォノンは，それよりエネルギーの小さなフォノンに緩和するのが主で，それより大きなエネルギーのフォノン生成過程は無視する．また２Δ以下のエネルギーを有するフォノンはそれよりエネルギーの小さな状態への緩和は無視する．このとき，フォノン－フォノン相互作用の第３次項による衝突項は次のようになる．

２△以上のエネルギーを有するフォノンに対して，

$$\frac{\partial n(\Omega)}{\partial t} = \frac{\pi}{\hbar}\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\infty} d\Omega_q d\Omega_{q'} \beta^2(\Omega_q, \Omega_{q'}, \Omega) F(\Omega_q)$$

$$\times F(\Omega_{q'}) \{(n(\Omega)+1) n(\Omega_q) n(\Omega_{q'}) - n(\Omega)$$

$$\times (n(\Omega_q)+1)(n(\Omega_{q'})+1)\} \delta(\Omega-\Omega_q-\Omega_{q'})$$

（Ｂ－３）

２△以下のエネルギーを有するフォノンに対して，

$$\frac{\partial n(\Omega)}{\partial t} = \frac{\pi}{\hbar}\int_{0}^{\infty}\int_{0}^{\infty} d\Omega_q d\Omega_{q'} \beta^2(\Omega_q, \Omega_{q'}, \Omega) F(\Omega_q)$$

$$\times F(\Omega_{q'}) \{(n(\Omega)+1)(n(\Omega_q)+1) n(\Omega_{q'})$$

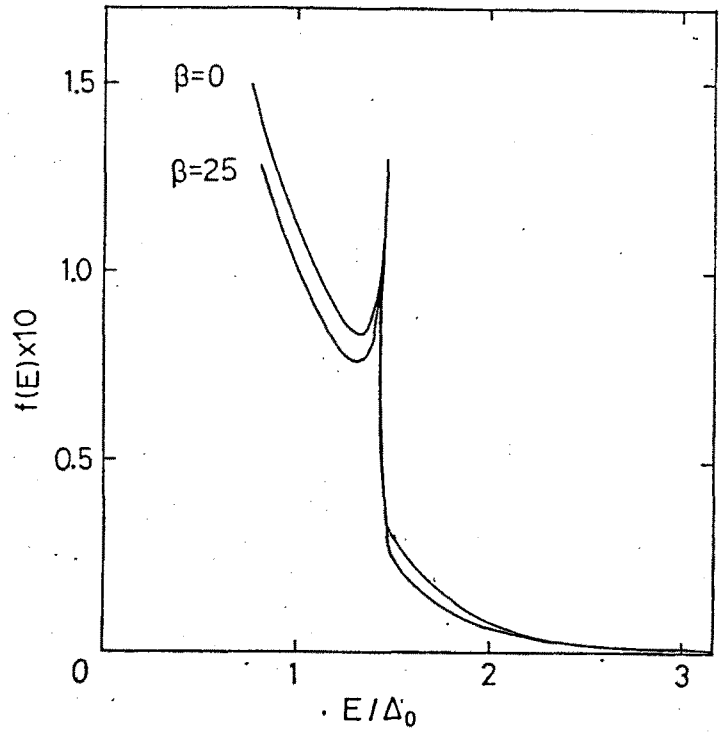
$$- n(\Omega) n(\Omega_q)(n(\Omega_{q'})+1)\} \delta(\Omega+\Omega_q-\Omega_{q'})$$

（Ｂ－４）

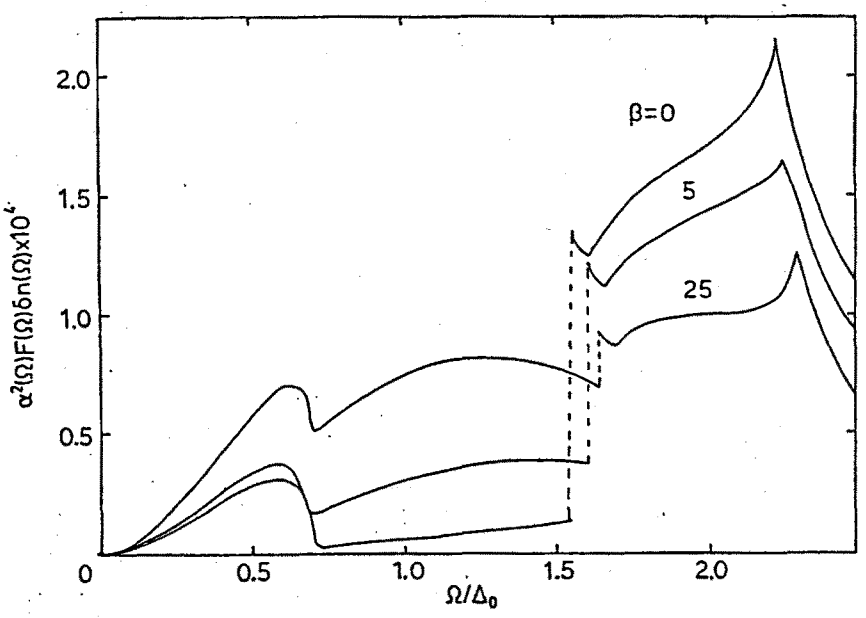
ここで，フォノン－フォノン相互作用における実効的行列要素を$\beta^2(\Omega_q, \Omega_{q'}, \Omega)$を定数パラメータ$\beta$として解析を行うことにする．材料はＰｂを仮定し，熱浴温度を４．２Ｋとし，単位面積当りの接合コンダクタンスを６．６４×１０^4（１／Ω ｃｍ^2）としたときの，βの有無による準粒子分布関数を図Ｂ－１に示す．$\beta=25$としたときとこの項を考慮していないものとの大きな差は見られなかった．一方，フォノンの分布は，図Ｂ－２に示すように$\beta=5$ですら大きな変化が観測された．また，βの増大に伴って非平衡度が減少し，△が大きくなっている様子が破線の位置が，エネルギーの大きい側へシフトしていることから判る．な

お，フォノンに対しては熱平衡状態との数密度の差α^2（Ω）Ｆ（Ω）δｎ（Ω）で示している．ここで，α^2（Ω）Ｆ（Ω）はフォノンの状態密度である．１．４Ｋでの実験では非平衡達成に必要な接合コンダクタンスが３．３×１０^5（／Ωｃｍ^2）であることが報告されている．一方，従来のボルツマン方程式では１．４Ｋでの値としては３．３×１０^4（１／Ωｃｍ^2）程度で非平衡が発生してしまう．本モデルではβの増大によって非平衡度が減少することから，実験での接合コンダクタンスを用いた場合，β＝２．５×１０^{3}とすることにより非平衡度の発生を実験結果と同様にすることができることが判明した．このβの数値の妥当性については不明であるが，実際の系ではやはりこの様な状態が発生しているものと考えられる．この計算結果より得られたフォノンの分布を図Ｂ－３に示す．明らかに，この状態ではフォノン分布がボーズアインシュタイン分布に近付いていることが判る．従って，フォノンの内部緩和を考慮した非平衡状態の現象論的記述において，フォノンの分布関数をボーズアインシュタイン分布とすることは妥当な仮定と言える．

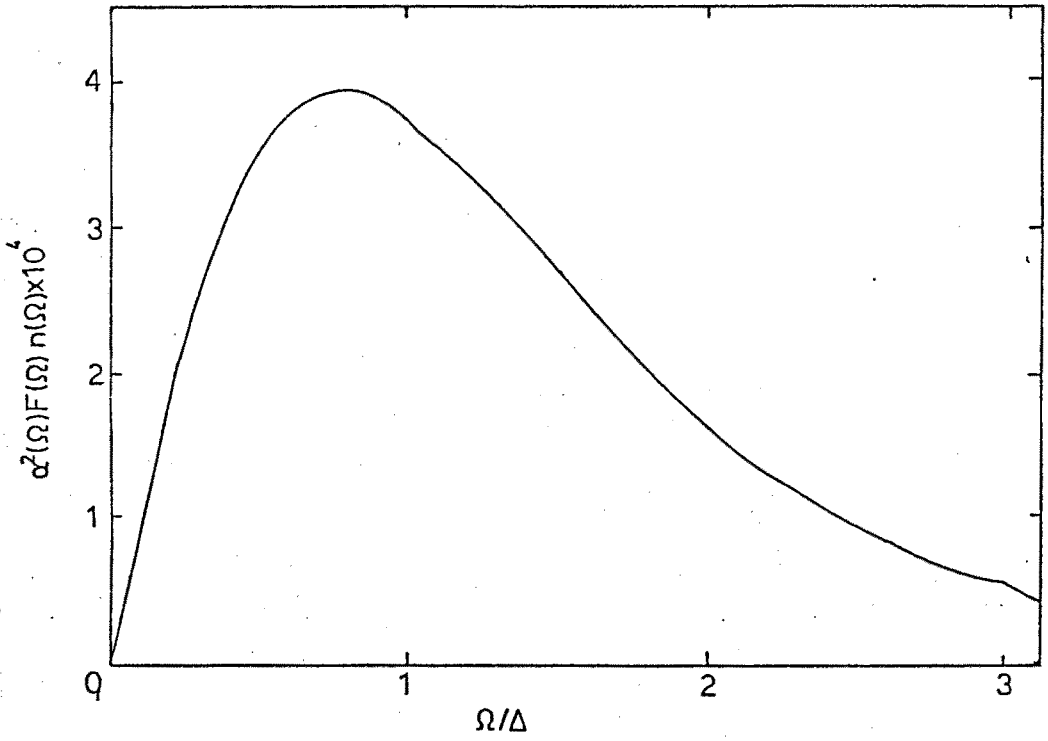
以上，非平衡状態に対する現象論的記述を提案し微視的考察を行った結果，フォノンの内部緩和が非平衡状態の重要な要素であることが明かとなった．現在まで，この非平衡超伝導体の研究は殆ど金属系に限られていた．一方，酸化物高温超伝導体における非平衡状態は，その応用が期待されており，またキャリヤ数が金属系に比べて極めて少ないことから物理的にも興味あるものである．従って，酸化物系における非平衡状態の研究は今後の超伝導エレクトロニクス分野における重要な研究ターゲットとなるであろう．



図Ｂ．１　非平衡状態における準粒子の分布関数．横軸はｎ＝０の時の△で規格化している．パラメータβは０および２５とした．



図Ｂ．２　非平衡状態におけるフォノン分布．横軸はｎ＝０の時の△で規格化している．パラメータβは０，５および２５とした．



図B．３　$\beta = 2.5 \times 10^{3}$とした時のフォノン分布．この時，Δは
n＝０時に比べ，その６３％に減少している．

参考文献

1) C.S.Owen and D.J.Scalapino: Phys.Rev.Lett.,28(1972)1559.

2) W.H.Parker: Phys.Rev.B,12(1987)3667.

3) A.Rothwalf and B.T.Taylor: Phys.Rev.Lett.,19(1967)27.

4) P.G.De Gennes:
”金属および合金の超伝導”，養賢堂，東京（１９７５）p．２４４．

5) H.Akoh and K.Kajimura: Phys.Rev.B,25(1982)4467.

6) H.Akoh and K.Kajimura: Physica(Utrecht)B,107(1981)537.

7) J.J.Chang and D.J.Scalapino: Phys.Rev.B,10(1974)404.

8) J.J.Chang: "Nonequiliburium Superconductivity,Phonon and Kapitza Boundaries",Pleum Press,New York (1981)p.263.

研究業績目録

Ⅰ. 学術誌発表論文

1) T.Kobayashi, Y.Miura, M.Tonouchi, and K.Fujisawa:
" Microwave Application of Three-Terminal Josephson Device under Hot Quasiparticle Injection "
1984 Applied Superconductivity Conference,
San Diego, California, 1984, Sept.10-13.
IEEE Trans.Magn, MAG-21,(1985)924.

2) T.Kobayashi, H.Sakai, Y.Kurita, M.Tonouchi, and M.Okada:
" Measurement of Ballistic Mean-Free-Path of Hot Quasiparticles Injected in Superconductor-Base Hot-Electron Transistors "
Jpn.J.Appl.Phys.,25(1986)402.

3) M.Tonouchi, H.Sakai, and T.Kobayashi :
" Superconductor-Base Hot-Electron Transistor I. Theory and Design "
Jpn.J.Appl.Phys. 25(1986)705.

4) H.Sakai, Y.Kurita, M.Tonouchi, and T.Kobayashi :
" Superconductor-Base Hot-Electron Transistor II. Fabrication and Electrical Measurement "
Jpn.J.Appl.Phys. 25(1986)835.

5) T.Kobayashi, H.Sakai, and M.Tonouchi:
" Monolithic Superconductor-Base Hot-Electron Transistors with Large Current Gain "
Electron.Lett.,22(1986)659.

6) M.Tonouchi and T.Kobayashi :
" NbC_xN_{1-x} Films Reactively Sputtered with a (Ar,N_2,C_2H_4) Mixture"
Proceedings of the 10th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, (1986)p409.

7) M.Tonouchi, H.Sakai, T.Kobayashi, and K.Fujisawa:
" A NOVEL HOT-ELECTRON TRANSISTOR EMPLOYING SUPERCONDUCTOR BASE "
1986 Applied Superconductivity Conference, Baltimore, Maryland, 1986, Sept.28-Oct.3
IEEE Trans. Magn. MAG-23(1987)1674.

8) M.Tonouchi, T,.Kobayashi, Y.Nakato, and H.Tsubomura:
" CHARACTERIZATION OF NbC_xN_{1-x} FILMS REACTIVELY SPUTTERED IN (Ar,N_2, C_2H_4) MIXTURES"
1986 Applied Superconductivity Conference, Baltimore, Maryland, 1986, Sept.28-Oct.3
IEEE Trans. Magn. MAG-23(1987)1007.

9) M.Tonouchi, Y.Sakaguchi, and T.Kobayashi:
" Epitaxial growth of NbN on ultra thin MgO/semiconductor system "
J. Appl. Phys. 62(1987)961.

10) M.Tonouchi, K.Hashimoto, Y.Sakaguchi, S.Kita, and T.Kobayashi:
" Niobium Heteroepitaxial Growth on (100) oriented GaAs, $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$, and InP Substrates "
submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

11) M.Tonouchi, Y.Fujiwara, S.Kita, T.Kobayashi, M.Takata, and T.Yamashita:
" Hall Coefficient of La-Sr-Cu Oxide Superconducting Compound "
Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L519.
12) M.Tonouchi, T.Kobayashi, S.Kita, R.Oshima, and Francisco E.Fujita:
" Annealing-Temperature Dependency of High Tc Superconductivity of $Y_{1-x}Ba_xCuO_3$ "
Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)L1097.
13) S.Kita, H.Tanabe, T.Takahashi, M.Tonouchi, Y.Fujiwara and T.Kobayashi:
" Frequency Dependence of AC Josephson Effect in Point-Contact (Y,Er)BaCuO/Nb"
Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)L1353.
14) M.Tonouchi, Y.Yoshizako, T.Takahashi, Y.Sakaguchi, S.Kita, Y.Fujiwara, and T.Kobayashi:
" High Tc Superconductivity of rf-sputtered Er-Ba-Cu-O Films "
Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)L1642.
15) T.Kobayashi, T.Takahashi, M.Tonouchi, Y.Fujiwara and S.Kita:
" Oxygen Deficiency in $Er_1Ba_2Cu_3O_y$ Superconductive Ceramics "
Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)L1381.
16) Y.Yoshizako, M.Tonouchi, and T.Kobayashi:
" Chemical Etching of High Tc Superconducting Y-Ba-Cu-O Films in Phosphoric Acid Solution "
Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)L1533.
17) Y.Fujiwara, T.Takahashi, Y.Fukumoto, M.Tonouchi, and T.Kobayashi :
" Radiant Er-Related Luminescence of High Tc Superconducting Er-Ba-Cu-O System "
To be published in Jpn.J.Appl.Phys. vol26 (1987) supplement.
18) M.Tonouchi, K.Hashimoto, Y.Sakaguchi, S.Kita, and T.Kobayashi:
" Nb/Compound Semiconductor Heterostructures Epitaxially Grown by Interrupted Electron Beam Deposition "
Extended Abstract of the 19th Conference on Solid State Devices and Material, Tokyo, 1987, p171.
19) M.Tonouchi, K.Hashimoto, Y.Sakaguchi, S.Kita and T.Kobayashi:
" Niobium Heteroepitaxy onto III-V Compound Semicondcutors "
Extended Abstracts of 1987 International Superconductivity Electronics Conference, Tokyo, 1987, p170.
20) T.Kobayashi, M.Tonouchi, S.Kita, and Y.Fujiwara:
" Annealing-Temperature Dependence of High Tc Superconductivity in $Y_{1-x}Ba_xCuO_3$ System.
Extended Abstracts of 1987 International Superconductivity Electronics Conference, Tokyo, 1987, p229.
21) M.Tonouchi, Y.Yoshizako, and T.Kobayashi:
" Sputter-Formation and Patterning Process of High Tc Y-Ba-Cu-O and Er-Ba-Cu-O Films "
Extended Abstracts of 1987 International Superconductivity Electronics Conference, Tokyo, 1987, p394.

22) H.Tanabe, S.Kita, Y.Yoshizako, M.Tonouchi, and T.Kobayashi:
" Grain Boundary Josephson Junctions Using Y-Ba-Cu-O Films Operative at 77K "
Jpn.J.Appl.Phys. 26,(1987)L1961.
23) T.Takahashi, M.Tonouchi, Y.Fujiwara, and T.Kobayashi:
" The Oxygen Stoichiometry in Superconductive Ceramic $Er_1Ba_2Cu_3O_y$ "
To be published in J.Ceram.Soc.Jpn.
24) M.Tonouchi, Y.Sakaguchi, and T.Kobayashi:
" Chemical Etching of High Tc Superconducting Films in Feliox-115 Solution "
To be published in Jpn.J.Appl.Phys.Vol.27,No1(1988).
25) Y.Yoshizako, M.Tonouchi, and T.Kobayashi:
" Preparation and Characterization of Epitaxially Grown Y-Ba-Cu-O Films",
To be published in Jpn.J.Appl.Phys.

Ⅱ. 解説論文
1） 斗内政吉　橋本浩一　小林猛：
”金属－半導体エピタキシャル積層構造の作製　”
応用物理　５６（１９８７）１１５５.
2） 小林猛　斗内政吉：
”超伝導ベーストランジスタ　”
日本学術振興協力会報４７（１９８７）３２.

Ⅲ. 著書（分担執筆）
”Superconductor Electronics”
Edited by K. Hara,
Ohmsha, Tokyo, 1987.

Ⅳ. 研究会発表
1） 小林猛，斗内政吉，三浦祥紀，藤沢和男：
”準粒子注入によるジョセフソン３端子素子の研究”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８３年８月３日
信学技報　ＥＤ８３－４５（１９８３）
2） 沢田宗作，作田健，斗内政吉，小林猛：
”非平衡超伝導の現象論的記述”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８４年７月２８日
信学技報、ＥＤ８４－４７（１９８４）
3） 斗内政吉，湯田泰文，坂口良幸，朝比奈克志，
神代万亀夫，小林猛：
”C_2H_4ガスを用いたＮｂC_xN_{1-x}薄膜の作製とその基礎特性”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８５年１０月３０日
信学技報　ＳＣＥ８５－３２（１９８５）
4） 酒井啓之，栗田喜行，斗内政吉，小林猛：
”Ｎｂ系化合物薄膜を用いた超伝導ベース
ホットエレクトロントランジスタ”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８５年１０月３０日
信学技報、ＳＣＥ８５－４１（１９８５）

５）　斗内政吉，酒井啓之，後藤公男，小林猛：
”超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ
における電子輸送特性”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８６年２月１４日
信学技報　ＳＣＥ８５－４７（１９８６）

６）　小林猛，斗内政吉：
”超伝導ベーストランジスタ”
超伝導エレクトロニクス第１４６委員会，第１８回研究会
１９８６年１０月１４日

７）　斗内政吉，坂口良幸，小林猛，山下努：
”半導体基板上のＮｂＮエピタキシャル成長”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８６年１０月１５日
信学技報　ＳＣＥ８６－２４（１９８６）

８）　斗内政吉，橋本浩一，坂口良幸，喜多定，小林猛：
”ＧａＡｓ基板上のＮｂ薄膜ヘテロエピタキシャル成長”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８７年２月１８日
信学技報　ＳＣＥ８６－３８（１９８７）

９）　喜多定，吉迫裕司，斗内政吉，田辺尚雄，藤原康文，小林猛：
”（Ｙ，Ｅｒ）ＢａＣｕＯ高温超伝導体のスパッタ成膜と
それを用いたＪＪ素子
超伝導エレクトロニクス第１４６委員会，第２０回研究会
１９８７年７月２８日

１０）　斗内政吉，高橋哲郎，田辺尚雄，吉迫裕司，福本吉人，
藤原康文，喜多定，小林猛：
”セラミックス高温超伝導体の作製”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８７年７月２９日
信学技報　ＳＣＥ８７－１８（１９８７）

１１）　斗内政吉，吉迫裕司，坂口良幸，福本吉人，小林猛
”酸化物高温超伝導薄膜の作製とデバイス化プロセス”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８７年１１月１８日
信学技報　ＳＣＥ８７－３７（１９８７）

１２）　田辺尚雄，喜多定，吉迫裕司，斗内政吉，小林猛
”高温超伝導膜を用いた粒界ジョセフソン素子の
作製とその基礎特性”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８７年１１月１８日
信学技報　ＳＣＥ８７－３８（１９８７）

１３）　吉迫裕司，斗内政吉，小林猛
”酸化物高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長と評価”
超伝導エレクトロニクス研究会，１９８８年２月（発表予定）

Ｖ．学会発表

１）　斗内政吉，三浦祥紀，小林猛，藤沢和男
”高エネルギー準粒子注入による非平衡ジョセフソン効果”
第４４回応用物理学会学術講演会（東北大学）
２８ａ－Ｃ－２，１９８３年９月２８日

２）　斗内政吉，酒井啓之，沢田宗作，小林猛，藤沢和男
”Ｎｂ薄膜への高エネルギー準粒子注入”
第３１回応用物理学関係連合講演会（明治大学）
１ｐ－Ｆ－１３，１９８４年４月１日

３）　斗内政吉，沢田宗作，小林猛，藤沢和男
”非平衡超伝導体に対する現象論的記述”
第４５回応用物理学会学術講演会（岡山大学）
１３ｐ－Ｙ－１１，１９８４年１０月１３日

４）　斗内政吉，神代万亀夫，小林猛
”マイコンシステムによるＮｂ系薄膜のホール効果測定”
第４６回応用物理学会学術講演会
３ｐ－ＺＤ－１，１９８５年１０月３日

５）　斗内政吉，朝比奈克志，坂口良幸，酒井啓之，喜多定，小林猛
”C_2H_4を用いたNbC_xN_{1-x}のスパッタ成膜”
第４６回応用物理学会学術講演会
３ｐ－ＺＤ－２，１９８５年１０月３日

６）　斗内政吉，小林猛
”非平衡超伝導体の新しい現象論的記述とその微視的考察”
日本物理学会秋の分科会　（千葉大学）
４ａ－Ｃ－３，１９８５年１０月４日

７）　斗内政吉，酒井啓之，後藤公男，小林猛
”超伝導ベースホットエレクトロントランジスタ
における電子輸送特性”
第３３回応用物理学関係連合講演会（日本大学）
２ｐ－ＺＦ－１０，１９８６年４月２日

８）　斗内政吉，橋本浩一，坂口良幸，喜多定，小林猛：
”化合物半導体基板上のＮｂ薄膜ヘテロエピタキシャル成長Ｉ”
第３４回応用物理学関係連合講演会（早稲田大学）
２９ｐ－ＺＭ－１３，１９８７年３月２９日

９）　斗内政吉，橋本浩一，坂口良幸，喜多定，小林猛：
”化合物半導体基板上のＮｂ薄膜ヘテロエピタキシャル成長ＩＩ”
第３４回応用物理学関係連合講演会
２９ｐ－ＺＭ－１４，１９８７年３月２９日

１０）　小林猛，斗内政吉，喜多定，坂口良幸：
”化合物半導体／金属・超伝導金属ヘテロエピタキシ
と電子デバイス応用”
第３４回応用物理学関係連合講演会
３０ｐ－ＺＣ－８（半導体シンポジウム），１９８７年３月３０日

１１）　神代万亀夫，斗内政吉，喜多定，小林猛：
”$Y_{1-x}Ba_xCuO$超伝導体の高温における抵抗異常”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
１７ａ－Ｅ－１／Ｉ，１９８７年１０月１７日

１２）　橋本浩一，斗内政吉，坂口良幸，喜多定，小林猛：
”化合物半導体基板上のＮｂ薄膜
ヘテロエピタキシャル成長（ＩＩＩ）”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
１７ｐ－Ｈ－７／Ｉ，１９８７年１０月１７日

１３）　高橋哲郎，斗内政吉，藤原康文，小林猛：
”$ErBa_2Cu_3O_y$における酸素欠損”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
１９ａ－Ｄ－４／Ｉ，１９８７年１０月１９日

１４）　喜多定，田辺尚雄，高橋哲郎，斗内政吉，小林猛：
”高温超伝導体のＡＣジョセフソン効果”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
１９ｐ－Ｄ－８／Ｉ，１９８７年１０月１９日

１５）　坂口良幸，斗内政吉，吉迫裕司，小林猛：
”Ｙ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ高温超伝導材料のスパッタ成膜
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
２０ｐ－Ａ－１３／Ｉ，１９８７年１０月２０日

１６）　吉迫裕司，斗内政吉，坂口良幸，高橋哲郎，小林猛：
”Ｅｒ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ高温超伝導材料のスパッタ成膜”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
２０ｐ－Ａ－１４／Ｉ，１９８７年１０月２０日

１７）　斗内政吉，吉迫裕司，小林猛：
”酸化物高温超伝導キャラクタリゼーション”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
２０ｐ－Ａ－１５／Ｉ，１９８７年１０月２０日

１８）　斗内政吉，橋本浩一，坂口良幸，喜多定，小林猛：
”化合物半導体基板上におけるエピタキシャルＮｂの結晶成長”
第４８回応用物理学会学術講演会（名古屋大学）
２０ａ－Ｔ－３／ＩＩ，１９８７年１０月２０日

１９）　斗内政吉，吉迫裕司，坂口良幸，小林猛：
”酸化物高温超伝導体のスパッタ成膜と微細化プロセス”
昭和６２年電子情報通信学会半導体・材料部門全国大会
熊本大学，１９８７年１１月３日