



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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/705">https://hdl.handle.net/11094/705</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

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、 $\text{GaAs}/\text{Nb}$ （或は $\text{NbN}$ ）/ $\text{InSb}$ 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、 $\text{Nb}$ およびその化合物（ $\text{NbN}$ ,  $\text{NbC}_x\text{N}_{1-x}$ ）の薄膜作製について述べる。インタラブ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、 $\text{InSb}$ ,  $\text{GaAs}$ 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<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)混合ガスを用いた反応性スパッタ法によりNbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>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<sub>3</sub>(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Fe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>-115溶液を用いた酸化物高温超伝導体のバ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E S C A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層をバッ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 <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )混合ガスを用いた	
NbC <sub>x</sub> N <sub>1-x</sub> 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	9 6
3. 4. 5 まとめ	1 0 1
§ 3. 5 結言	1 0 1
参考文献	1 0 2
 第 4 章 酸化物系超伝導薄膜	1 0 3
§ 4. 1 緒言	1 0 3
§ 4. 2 酸化物高温超伝導セラミックスの作製	1 0 4
4. 2. 1 まえがき	1 0 4
4. 2. 2 $(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$ 超伝導体の作製	1 0 5
4. 2. 3 $Y_{1-x}Ba_xCuO_y$ 超伝導体の作製	1 0 8
4. 2. 4 $Er_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超伝導体における酸素欠損の評価	1 1 2
4. 2. 5 酸化物高温超伝導体のジョセフソン効果	1 2 1
4. 2. 6 まとめ	1 2 4
§ 4. 3 酸化物高温超伝導薄膜の作製	1 2 4
4. 3. 1 まえがき	1 2 4
4. 3. 2 薄膜作製方法	1 2 5
4. 3. 3 酸化物高温超伝導薄膜の超伝導特性	1 2 7
4. 3. 4 酸化物高温超伝導体のエピタキシャル成長	1 3 5
4. 3. 5 まとめ	1 3 9
§ 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	1 4 0
4. 4. 1 まえがき	1 4 0
4. 4. 2 酸化物高温超伝導薄膜のエッティングプロセス	1 4 0
4. 4. 3 粒界ジョセフソン接合の作製と基本特性	1 4 8
4. 4. 4 まとめ	1 5 2
§ 4. 5 酸化物高温超伝導薄膜表面の ESCA 分析	1 5 3
4. 5. 1 まえがき	1 5 3

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、<sup>1)</sup>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。<sup>2,3)</sup>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、 $10^{21-23}/\text{cm}^3$ 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ヤップ変調
- ( 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。J O F E Tは1980年C l a r k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。<sup>4)</sup>完全ブ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
J O F E T	近接効果の電界変調	集積化可能 超微細加工技術が必要
QUI TRON	非平衡状態による 超伝導ギャップの変調	S I S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
S U B S I T	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。<sup>5,6)</sup> QUI TRON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、<sup>7)</sup> 1983年にはFariss等がデバイス化に成功している。<sup>8)</sup> 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。<sup>9)</sup>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。<sup>10, 11)</sup>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。<sup>12-17)</sup>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。<sup>12, 16)</sup>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、<sup>18)</sup> 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。<sup>19)</sup> 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、<sup>20)</sup> 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、<sup>21-24)</sup> 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<sup>25)</sup>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<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>の発見により、<sup>26)</sup> 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に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、<sup>27)</sup> 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てしまった。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。<sup>28)</sup> 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。<sup>28)</sup> 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、またインタラブ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。<sup>29,30,31)</sup> 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層をバッファーレン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、 $T_c = 87\text{ K}$ 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 Materials,  
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.Bednorz 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（H E T）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H E Tが提案され、研究されてきた。<sup>1, 2)</sup>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、M B E、C V D等のプロセス技術が著しく進展し、H E Tが再び注目されてきた。これまでに、B e l l 研究所、I B M、そして国内各機関から様々なH E T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。<sup>3-8)</sup>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（M B - H E T）の実現が望まれる。H e n s e l らはS i 上のメタルシリサイドの研究をから、S i - C o S i - S i 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。<sup>9)</sup>しかしH E Tにおいて大きな電流輸送効率を得るために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（S u p e r - H E T）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S u p e r - H E Tを試作し基礎特性を求めている。更に、超伝導ベース中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

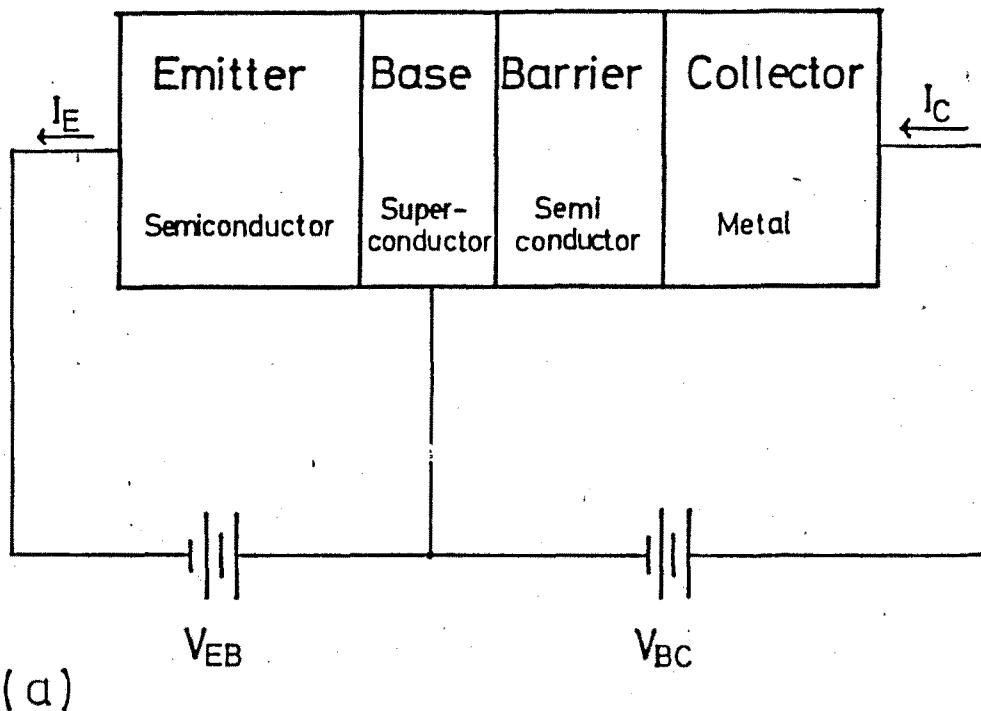
超伝導ベースホットエレクトロントランジスタでは優れた高周波特性が期待されることを指摘してきた。ここでは実際に高周波特性がどの程度期待されるかをユニラテラルパワーゲインの計算により評価した。ついでこのデバイスの特性を有効に引き出すための材料選択を理論的に検討した。更に、その構造を仮定したモンテカルロシュミレーションを行うことにより電流輸送効率を評価した。

### § 2. 2. 2 動作原理

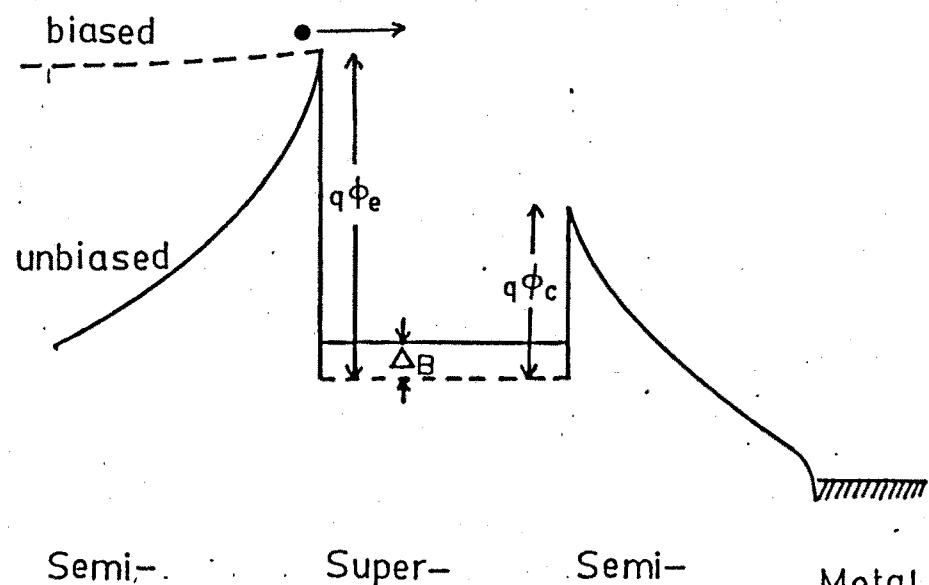
Super-HETの動作原理は従来のMB-HETと同様である。図2. 1(a)および(b)にその構造とエネルギー・バンド図をそれぞれ示す。まずショットキ接合を介して、半導体エミッタから超伝導ベース中にホットエレクトロンが注入され、その一部はベース層で緩和するが、大部分は、ベースコレクタ界面に達する。その界面では電子の一部がベース中とコレクタ中のホットエレクトロンの走行速度の差に基づき量子力学的反射(QMR)を受け、<sup>10)</sup>ベース中へと戻っていく。ベース層に反射された電子はエミッタ界面で再び反射されコレクタ界面に向かう。この行程を電子のエネルギーがコレクタのショットキ障壁より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路と同じである。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。



(a)



(b)

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-band図.

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

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

ここで、 $N$ はベース超伝導体の電子密度、 $Nq$ は準粒子密度、 $\rho$ 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 $Nq \ll N$ 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。

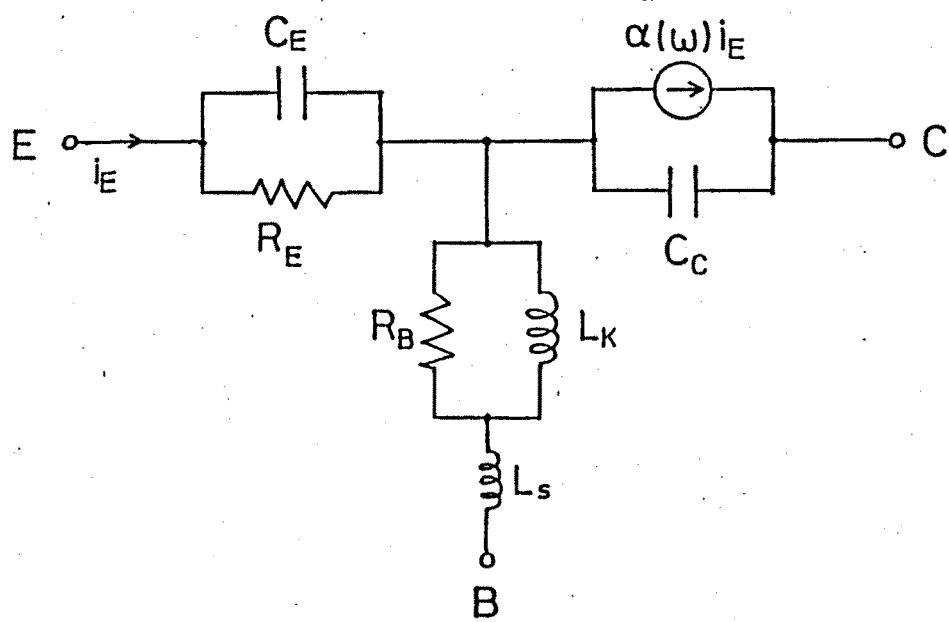


図2.2 Super-HEMTの高周波等価回路。

エミッタ抵抗  $R_E$ , エミッタ容量  $C_E$  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。

$$C_E = \frac{\sqrt{2} \varepsilon_s S}{L_D} \quad (2-3)$$

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

ただし,  $\varepsilon_s$  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。<sup>11)</sup>

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

ここで  $\omega$  は角周波数,  $\alpha_0$  は直流に対するベース接地電流輸送効率  $\tau_E = R_E C_E$ ,  $\tau_c$  = 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標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-HEMT のユニラテラルパワーゲインは次式で与えられる。<sup>11, 12)</sup>

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

ただし、

$$\tau_j = \frac{\frac{L_k^2 / R_B}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2}}{L_s + \frac{L_k}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2}} \quad (2-7)$$

$$\tau_{BC} = C_C \frac{\left\{ L_s + \frac{L_k}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2} \right\}^2}{\frac{L_k^2 / R_B}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2}}$$

$$\times \left[ \frac{1 + \omega^2 \left\{ \frac{\frac{L_k^2 / R_B}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2}}{L_s + \frac{L_k}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2}} \right\}^2}{1 + \omega^2 \left\{ \frac{L_k^2 / R_B}{1 + \omega^2 (L_k / R_B)^2} \right\}^2} \right] \quad (2-8)$$

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 ( $N_D = 2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ )、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 1 mA 付近で動作するとして決定した。 $\alpha_0$  を 0.8 とし、デバイスサイズは接合面積  $4 \mu\text{m}^2$ 、ベースの大きさ  $2 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 、ベース膜厚 10 nm、コレクタ膜厚 100 nm 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 ( $2 \times 10^7 \text{ cm/s}$ ) で走行するとして、走行時間  $\tau_c$  を決定した。図 2.3 に  $R_B$  をパラメータとした計算結果を示す。

600 GHz にわたって大きなゲインを示してるのが判る。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  $T_c$  が Nb に比べて高いためエネルギーギャップ  $\Delta$  が大きい、したがって準粒子抵抗  $R_B$  が  $26 \text{ G}\Omega$

とNbの $20\text{ M}\Omega$ 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 $600\text{ GHz}$ 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 $200\text{ GHz}$ 後者で $10\text{ GHz}$ 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 $600\text{ GHz}$ で一端 $\log U$ 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 $\tau_c$ 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。 $\tau_c$ 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 $2\text{ THz}$ 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ヤ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 $700\text{ GHz}$ 程度でありNbNでは $1200\text{ GHz}$ 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。

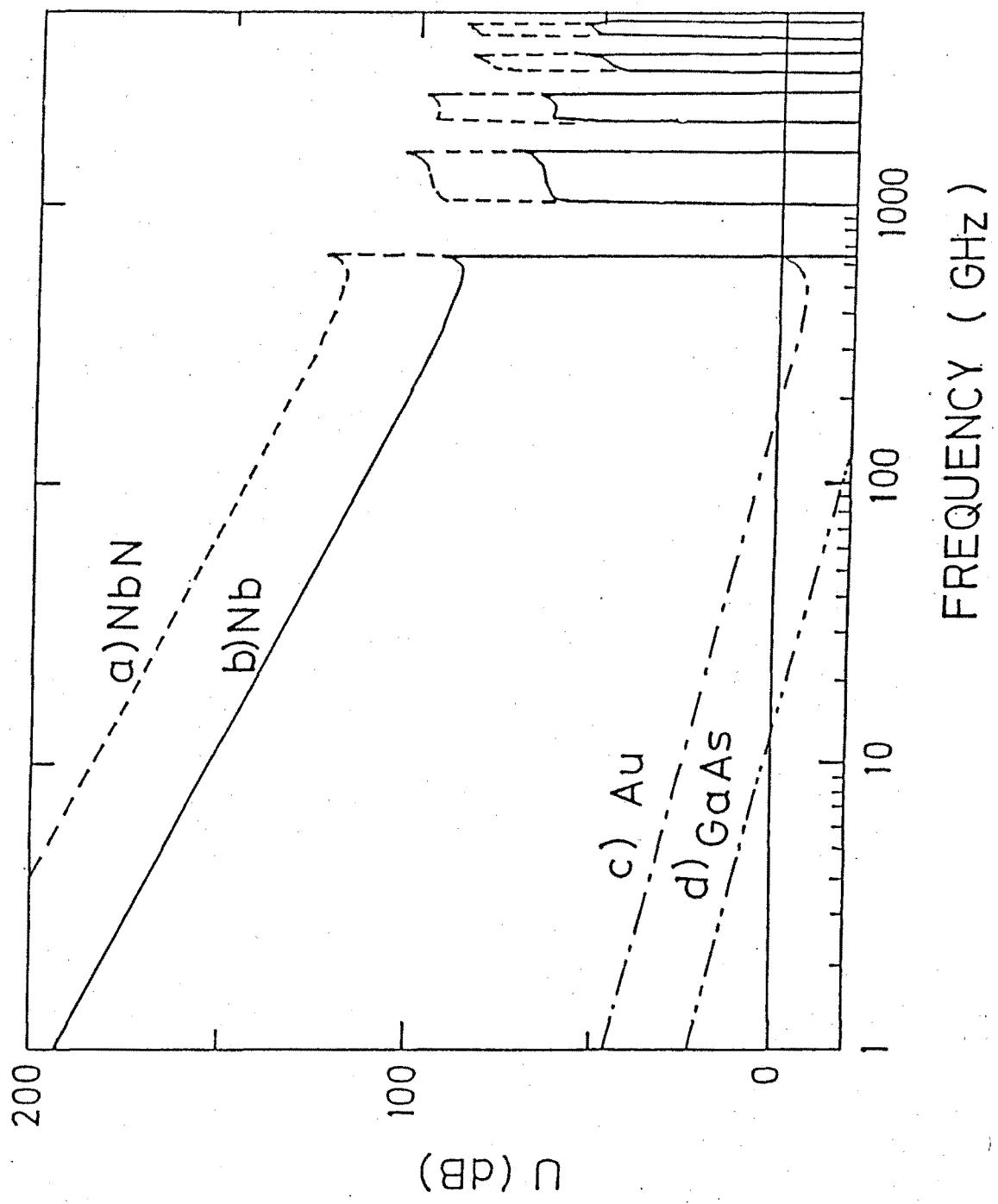


図2. 3 ユニラテラルパワーゲイン  $U$  の周波数依存性。

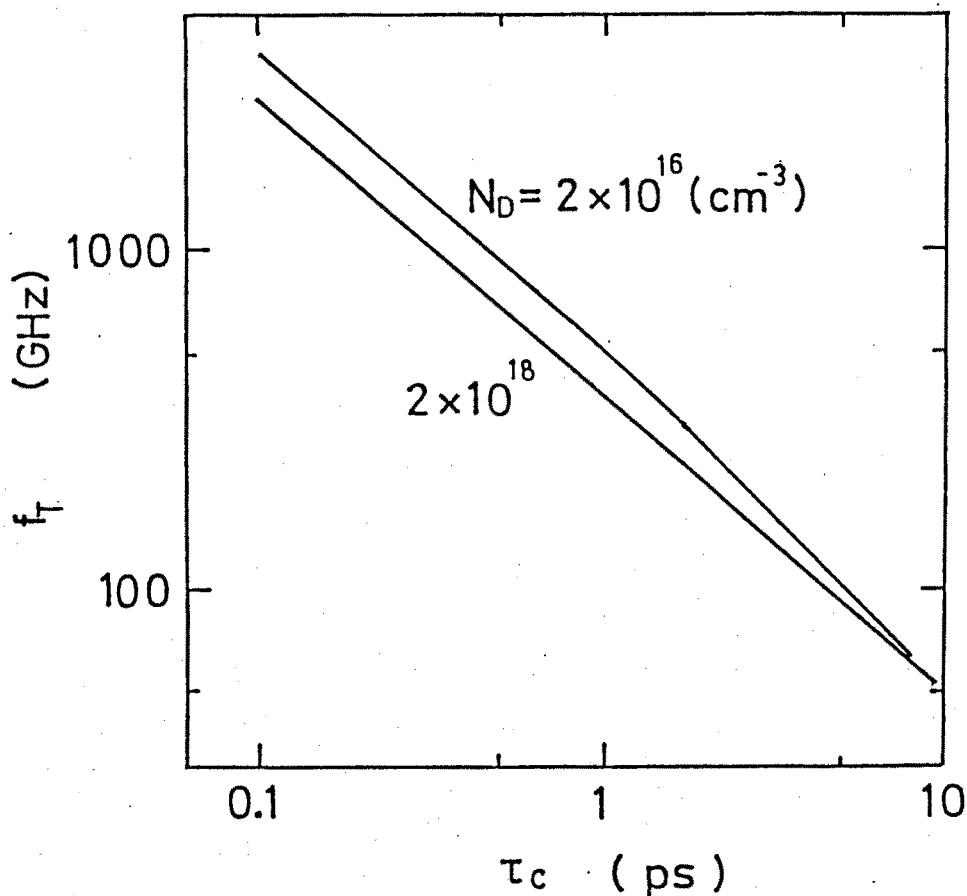


図2.4 最大発振周波数  $f_T$  の  $\tau_c$  依存性。  $N_D$  は GaAs  
エミッタのドナ密度。  $N_D$  の効果は顕著ではない。

#### § 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つたことから、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 - H E T 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がある。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、<sup>10)</sup> MB - H E T 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 - H E T 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 - H E T 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、またバリヤハイド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 Mac C o l l モデルを用いて計算してみた。<sup>10)</sup> エミッターコレクタ間のショットキ障壁は Mac C o l l 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

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

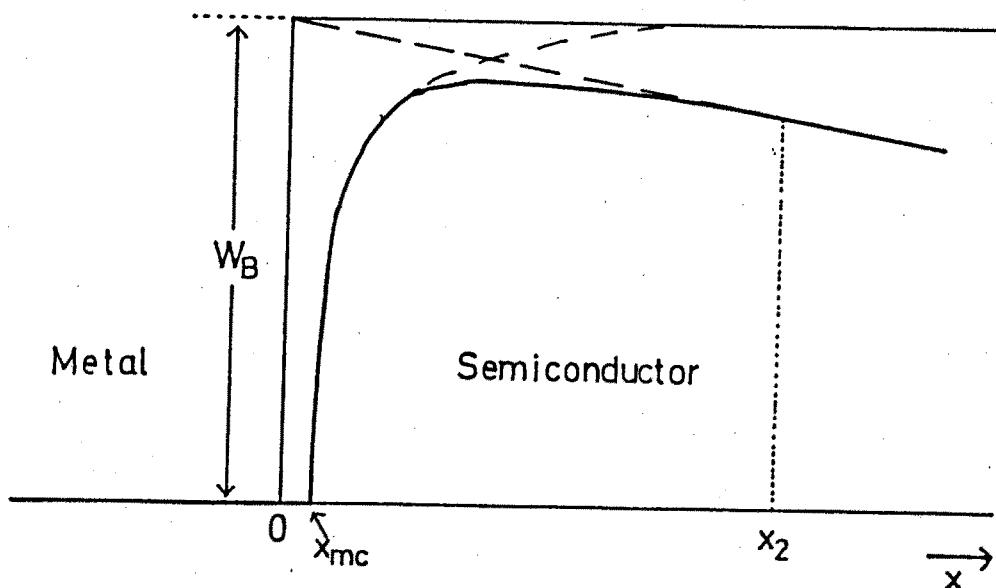


図 2.5 金属・半導体界面付近のポテンシャル障壁.

で与えられる。ただし、 $W_B$ はショットキ障壁の高さ、 $\epsilon$ は半導体の誘電率、 $\alpha$ は外部から与えた電界である。また、MacCoy I 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、

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

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。

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

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  $\Psi$  を I) 超伝導体中 ( $x < x_{mc}$ )、II) 遷移領域 ( $x_{mc} \leq x \leq x_2$ )、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)  $x < x_m$

$$\Psi_1(x) = \frac{A \exp(i \int_{x_m}^x k_1 dx) + B \exp(-i \int_{x_m}^x k_1 dx)}{\sqrt{k_1}} \quad (2-12)$$

II)  $x_m < x < x_2$

$$\Psi_{11}(x) = C \Psi_1 + D \Psi_2 \quad (2-13)$$

III)  $x > x_2$

$$\Psi_{111}(x) = \frac{F \exp(i \int_{x_2}^x k_2 dx)}{\sqrt{k_2}} \quad (2-14)$$

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。

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

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

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  $\Psi_1, \Psi_2$  については次の初期条件を満たすものとする。

$$\Psi_1(x_m) = 1, \quad d\Psi_1/dx|_{x=x_m} = 0$$

$$\Psi_2(x_m) = 0, \quad d\Psi_2/dx|_{x=x_m} = 1$$

$\Psi_1, \Psi_{11}, \Psi_{111}$  は次の境界条件を満たさねばならない。

$$x = x_m \text{ で } \Psi_1 = \Psi_{11}, \quad \frac{1}{m_1} \frac{d\Psi_1}{dx} = \frac{1}{m_2} \frac{d\Psi_{11}}{dx}$$

$$x = x_2 \text{ で } \Psi_{11} = \Psi_{111}, \quad \frac{d\Psi_{11}}{dx} = \frac{d\Psi_{111}}{dx}$$

求めるべき量子力学的力学的透過率  $\alpha_B$  (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 0.15 eV の点で  $\alpha_B$  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 0.9 eV 程度を有するためエミッタ材料としてはその障壁が 1.4 eV 以上を持つことが要求される。一方 InSb は約 0.2 eV の障壁を持つのでエミッタとしては 0.4 - 1.0 eV 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、 $\alpha_B$  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づける。

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
ポーラオブティカル	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 ( $10^{23}/\text{cm}^3$ )	2. 7
イオン密度 ( $10^{22}/\text{cm}^3$ )	2. 2

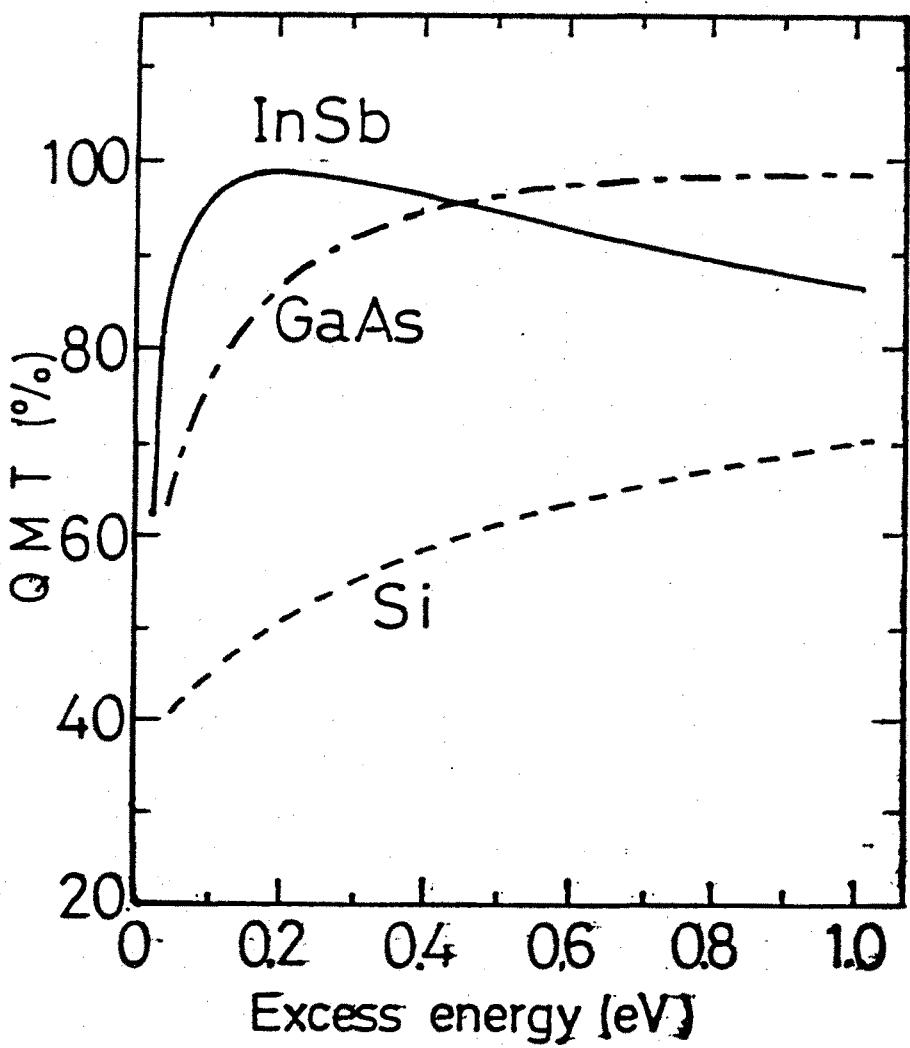


図2. 6 Nb / 半導体界面での量子力学的透過率.

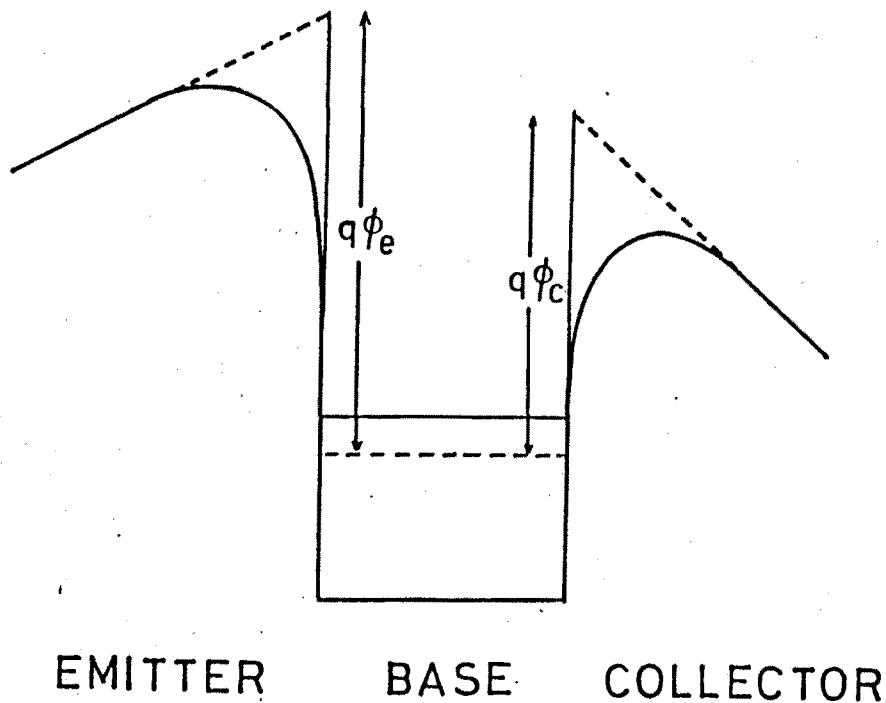


図2. 7 鏡像力を考慮したショットキ障壁.  $q\phi_e$ ,  $q\phi_c$ は  
それぞれエミッタとコレクタのバリヤハイド.

有効質量はすべて $\Gamma$ 点での値を使用しており, nonparabolicity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ボーラオブ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( $-5 \text{ nm}$ )があり, ここでボーラオブ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.<sup>13)</sup>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, ボーラオブ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. ここではボーラオブ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, ボーラオブティカルフォノンの衝突時間 $\tau_{op}$ は次式で与えられる.<sup>14)</sup>

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

ここで  $\alpha = k \sqrt{1 + \hbar \omega_1 / E} + k$ ,  $\beta = k \sqrt{1 + \hbar \omega_1 / E} - k$ , 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,  $\hbar \omega_1$  はポーラオブ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。

$$|k \pm q + H_{op} + k|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 e E_0}{Vm q^2} Nq \quad (2-21)$$

$$|(k-q + H_{op} + k)|^2 = \frac{2\pi\hbar^2 e E_0}{Vm q^2} (Nq-1) \quad (2-22)$$

ここで、

$$eE = \frac{me^2\hbar\omega_0}{\hbar} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (2-23)$$

ただし、 $\epsilon_0$  は静電誘電率、 $\epsilon$  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でのポーラオブ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 100 nm 以上の平均自由行程を持ち、問題となる領域が 5 nm 以下であることから、これらの材料を用いればポーラオブ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。

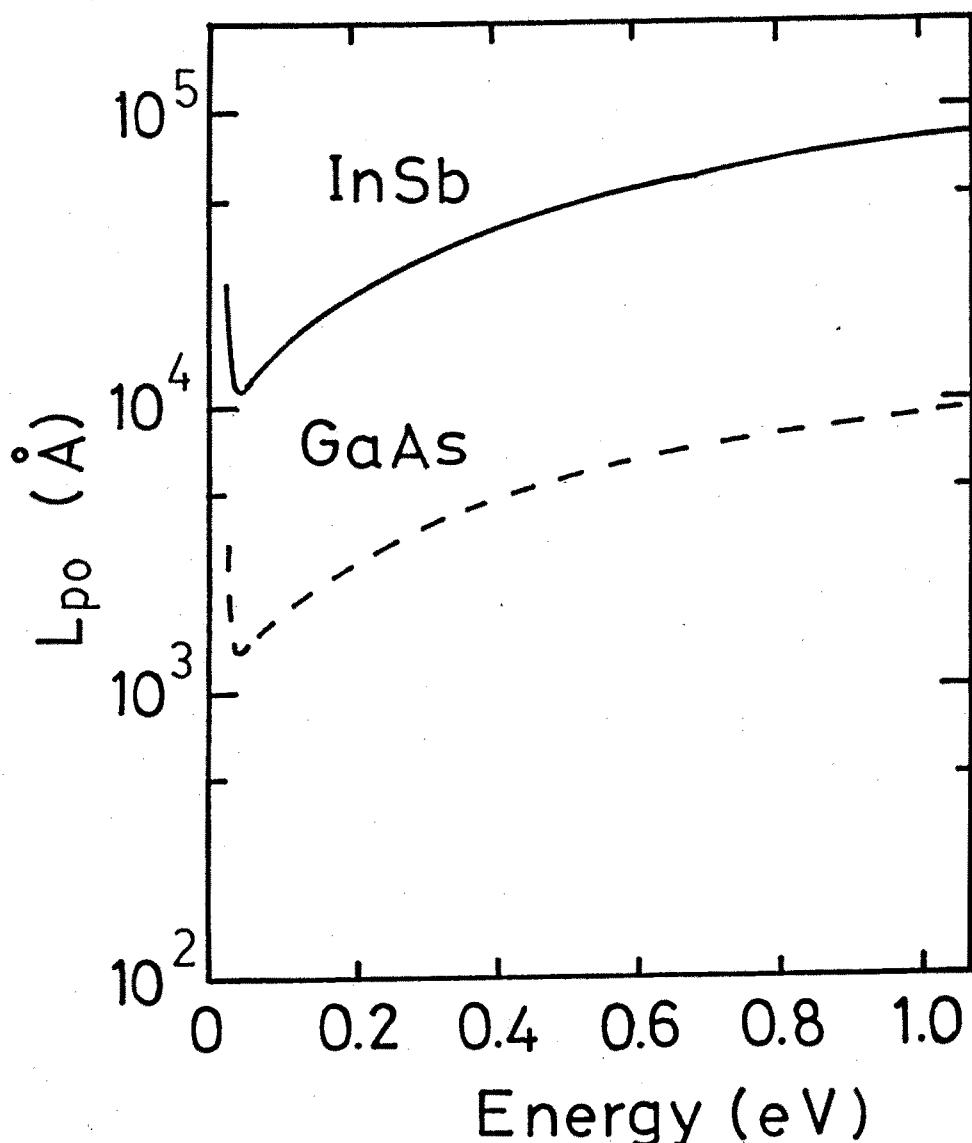


図2.8 ポーラオプティカルフォノン散乱に基づく  
ホットエレクトロンの平均自由行程. 材料  
はInSb(実線)とGaAs(破線).  
温度は4.2Kである.

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  $\tau_{e-p}$  は、超伝導体に対するボルツマン方程式<sup>15)</sup>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。

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

ここで  $k_B$  はボルツマン定数、 $\Theta_D$  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。 $N_b$  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  $L_p$  を計算すると、約 14 nm となる。

また、電子-電子散乱による平均自由行程  $L_e$  は Quinn の表式によれば次式で与えられる。<sup>16)</sup>

$$L_e = \frac{14 \cdot 6 E_F^{5/2} \beta^{3/2}}{\tan^{-1}(\beta^{-1/2}) + \beta^{1/2}/(1+\beta)} \times \frac{1+E_i/E_F}{E_i} \quad (2-25)$$

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

$E_F$  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、 $\gamma_s$  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  $L_e$  を図 2. 9 に示す。  $L_p$  に比べかなり大きな値となるが、エネルギーの増大とともに指数

関数的に  $L_e$  は短くなる。それでも現在考慮すべき平均自由行程は 200 nm 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  $2/3 E$  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ミュ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。

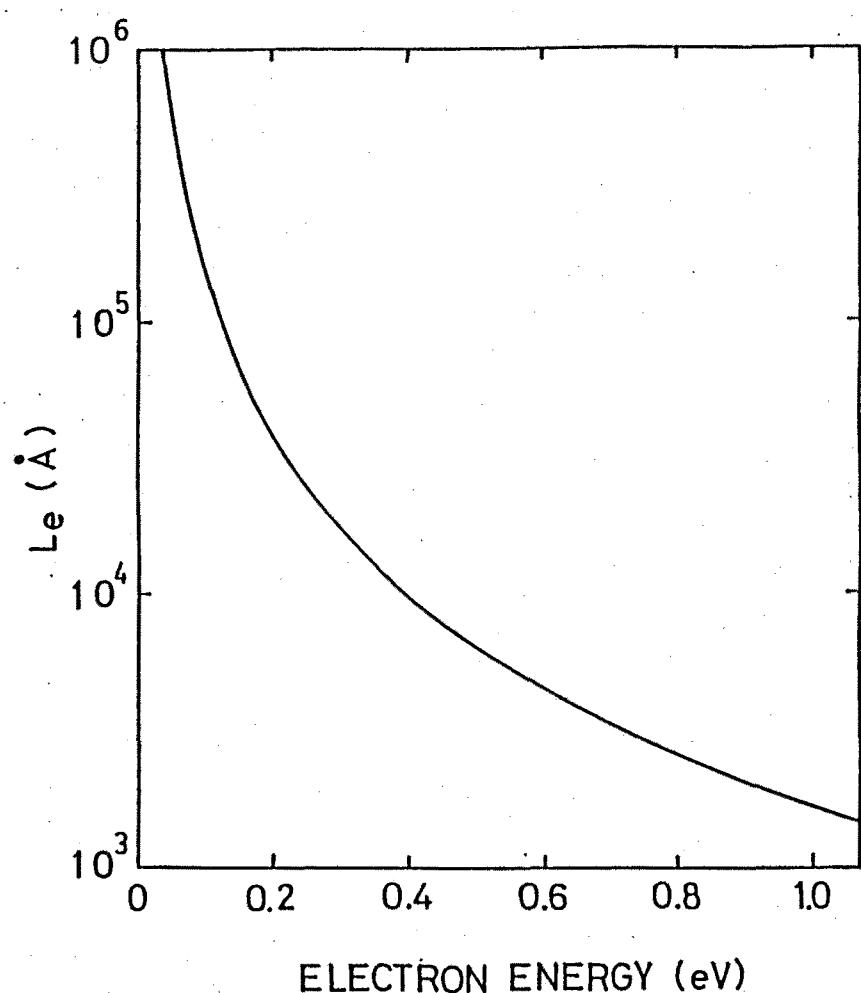


図 2. 9 電子-電子散乱に基づくホットエレクトロンの  
平均自由行程。材料は Nb.

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 $E_i$ が0.9eVとし、コレクタバリヤハイドを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 $L_p = 14\text{ nm}$ ,  $L_e = 200\text{ nm}$ 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 $2/\sqrt{3}\hbar\omega_D$ (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、 $2/3E_i\text{ eV}$ 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パリスティックな成分を示している。パ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

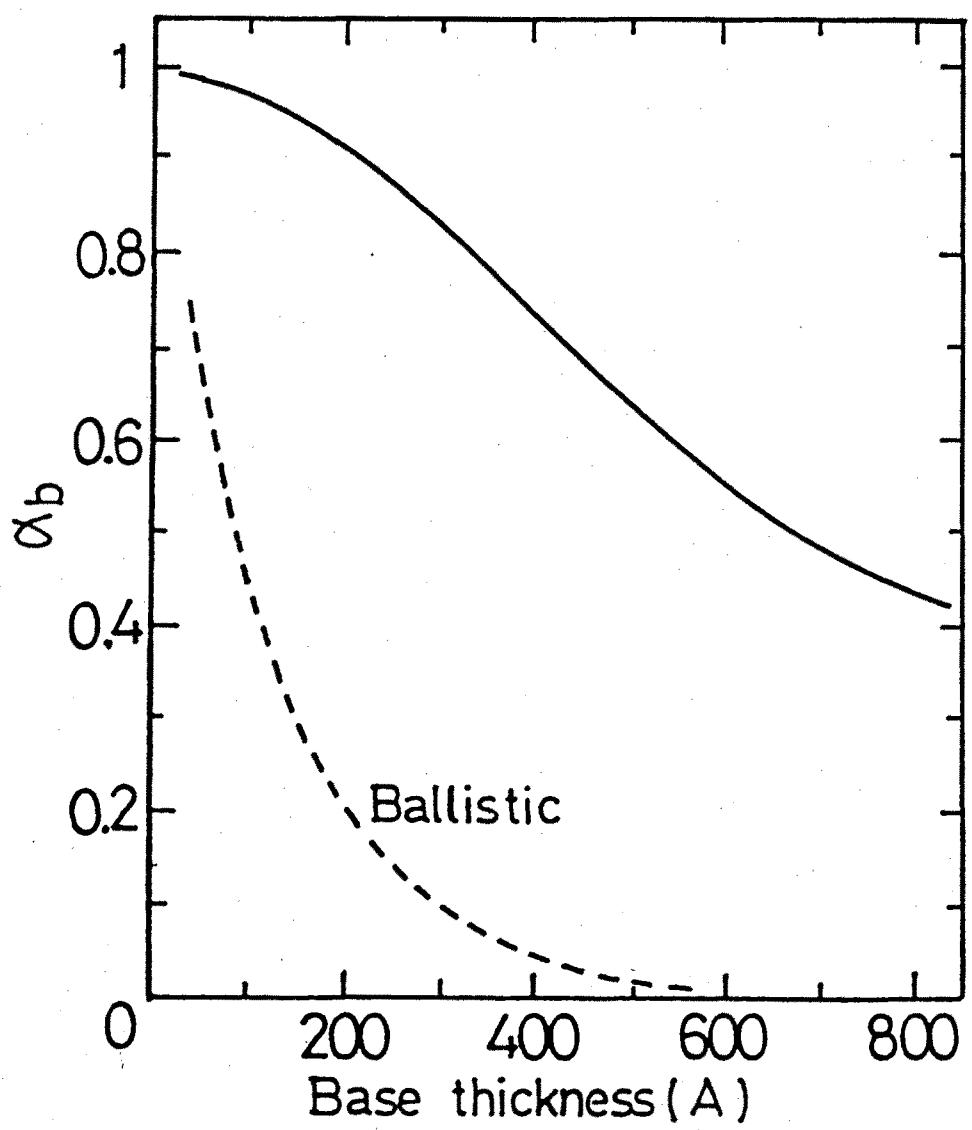


図2.10 モンテカルロシミュレーションにより求めた電流輸送効率（実線）。破線は輸送効率のバリスティックな成分を示している。

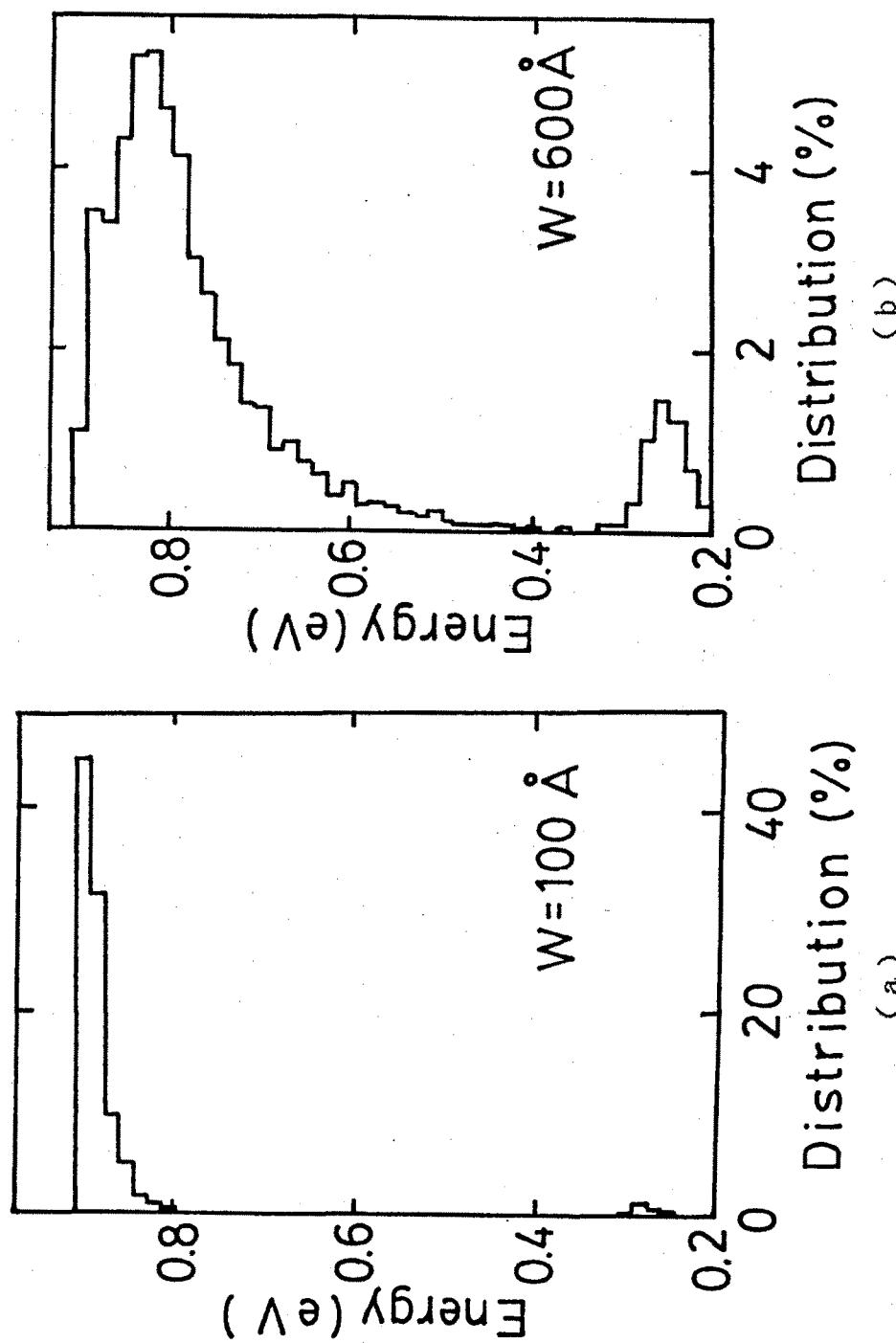


図2. 11 コレクタ内に到達したホットエレクトロンのエネルギースペクトル。  
 (a), (b) はそれぞれベース膜厚Wが10 nmと60 nm.

子力学的反射を考慮していなかったが、ベース膜厚10 nm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, 60 nm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10 nmの時は電子のほとんどはエネルギー範囲0.8-0.9 eVの狭い範囲に分布しており、電子のほぼパ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60 nm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ショットキバリヤとして約0.4 eV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、モンテカルロシミュ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-HEMT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つて良い。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△(J)は、平衡状態の超伝導エネルギーギャップ△(0)で規格化して、次式で近似される。<sup>17)</sup>

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

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)は单一生対に対するフェルミエネルギーでの状態密度、△<sub>0</sub>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<sub>eff</sub>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△(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<sup>2</sup>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、 $5 \text{ kA/cm}^2$  程度までなら問題ないことを見いだしている。

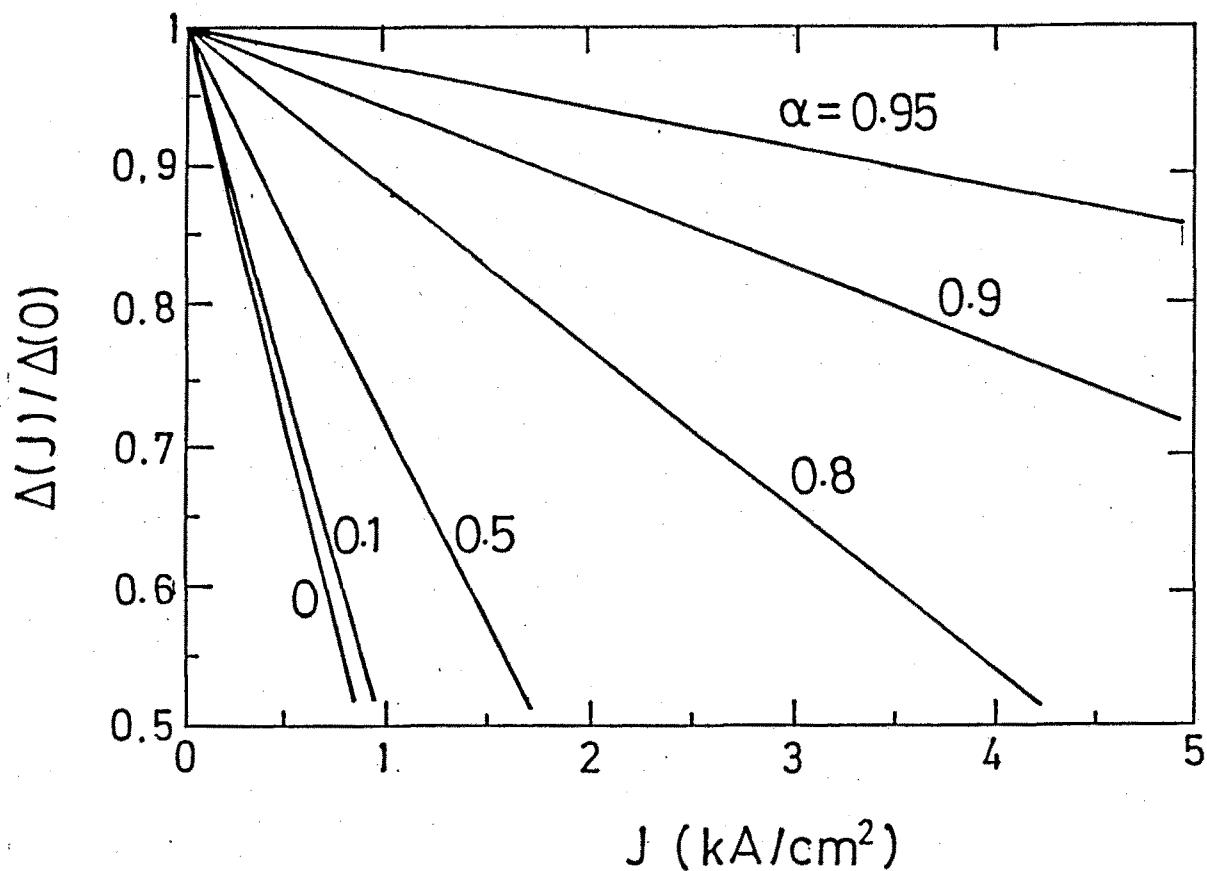


図 2. 12 注入電流に伴う非平衡状態の発生。

## § 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つた。

- (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 1 THz 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 (10 nm) / 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ミュ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（ $1.06 - 2.25 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 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	$< 3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
雰囲気ガス	Ar
ガス圧	5.6 Pa
rf電力	30W
rf周波数	13.56 MHz
成膜速度	20 nm/min
基板温度	室温

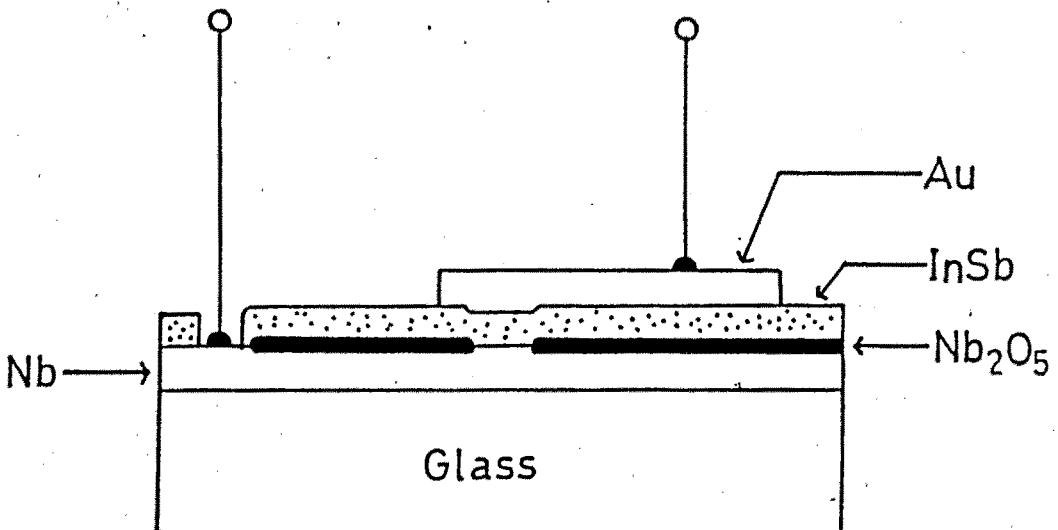


図2. 13 InSbの特性評価用素子断面図。

InSb膜厚90 nm, 接合面積 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 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, 150 K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. 2 Kにおける抵抗を求めた。その結果を図2. 15に示す。膜厚60 nm以上のものは4. 2 K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30 nmのInSbでは抵抗が低く4. 2 K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60 nm)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. 2 Kで行った。特性では順方向で0. 2~0. 3 eV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。

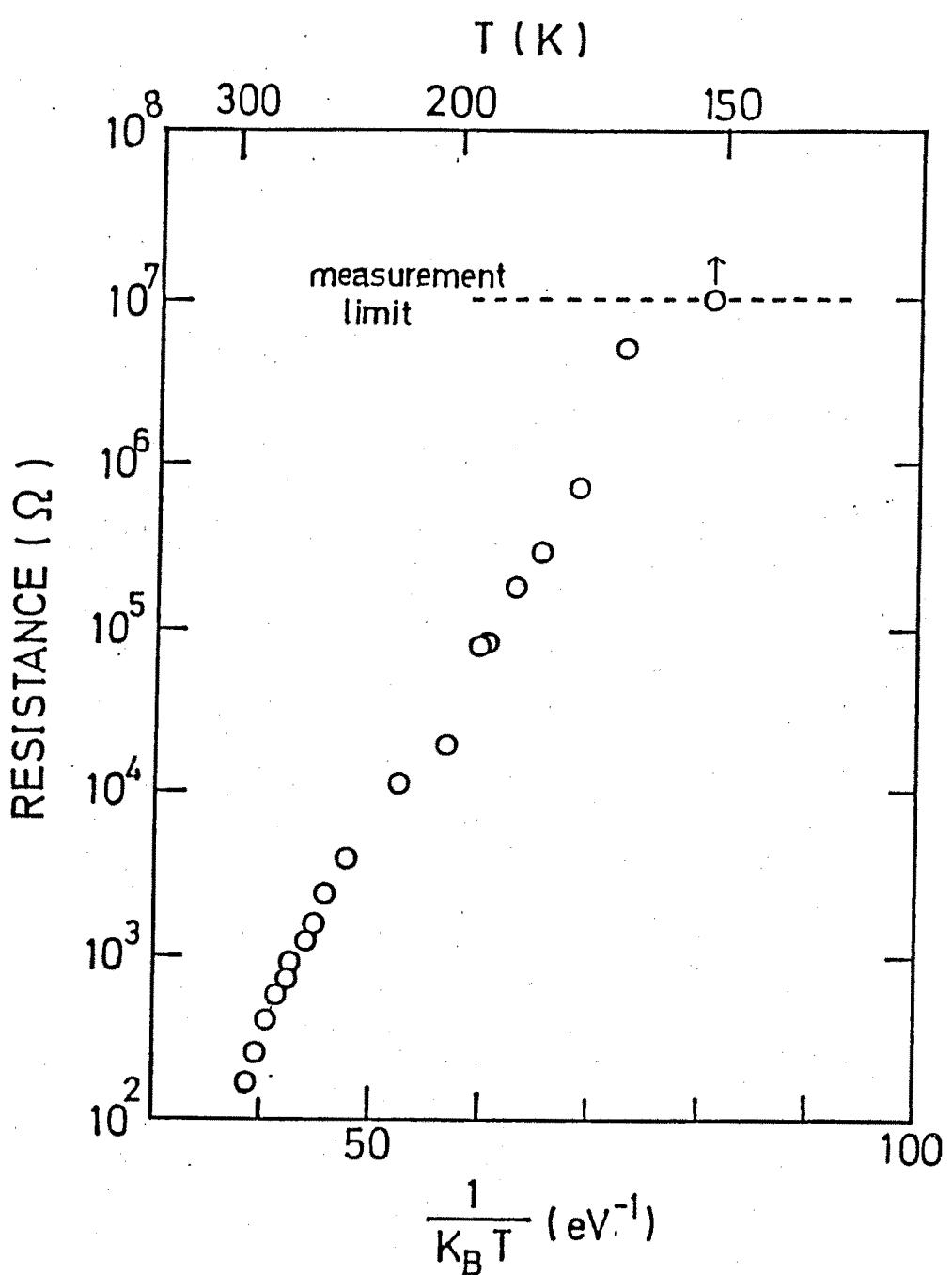


図2. 14 InSb バリヤ抵抗の温度依存性.

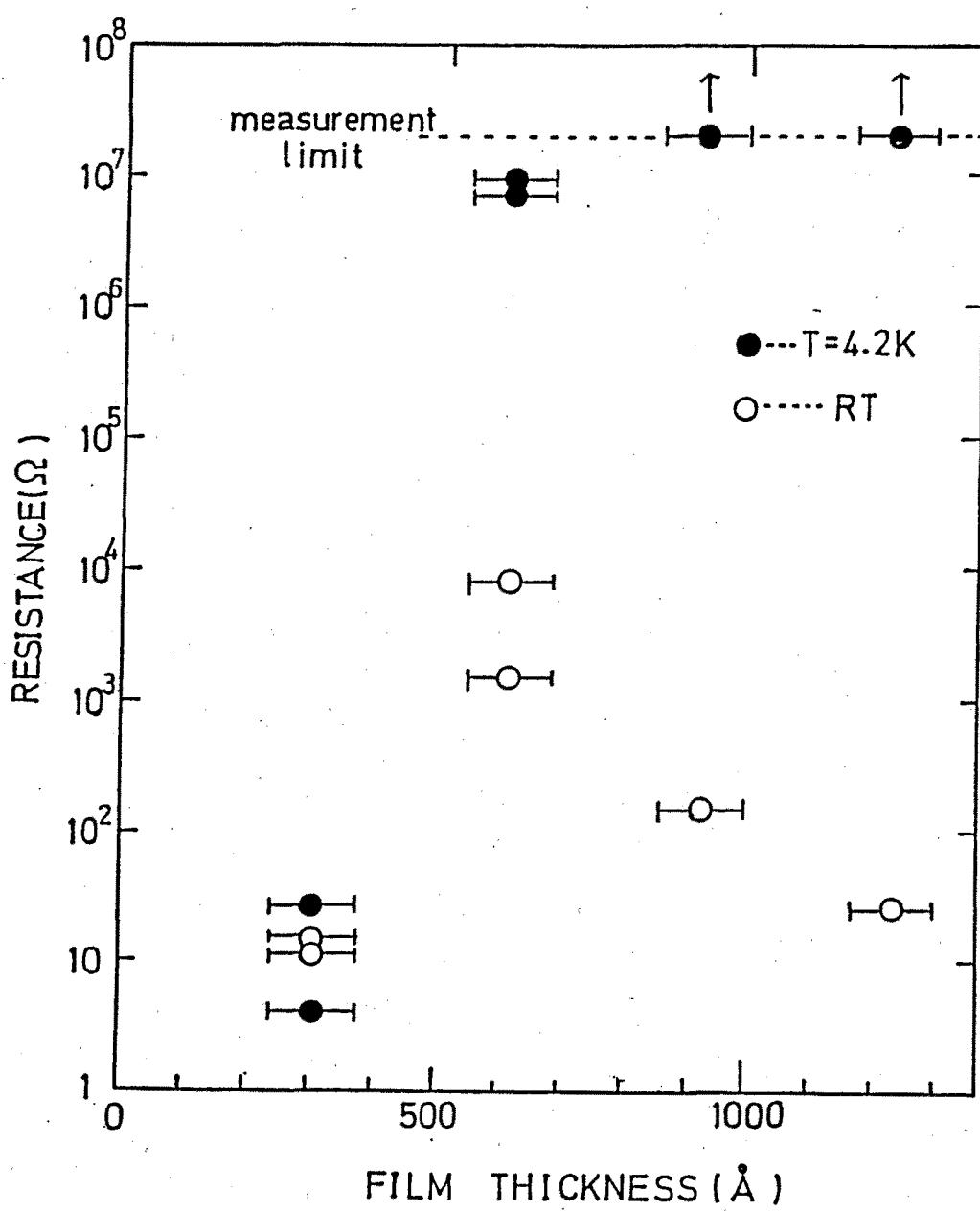


図2.15 InSbバリヤ抵抗の膜厚依存性。

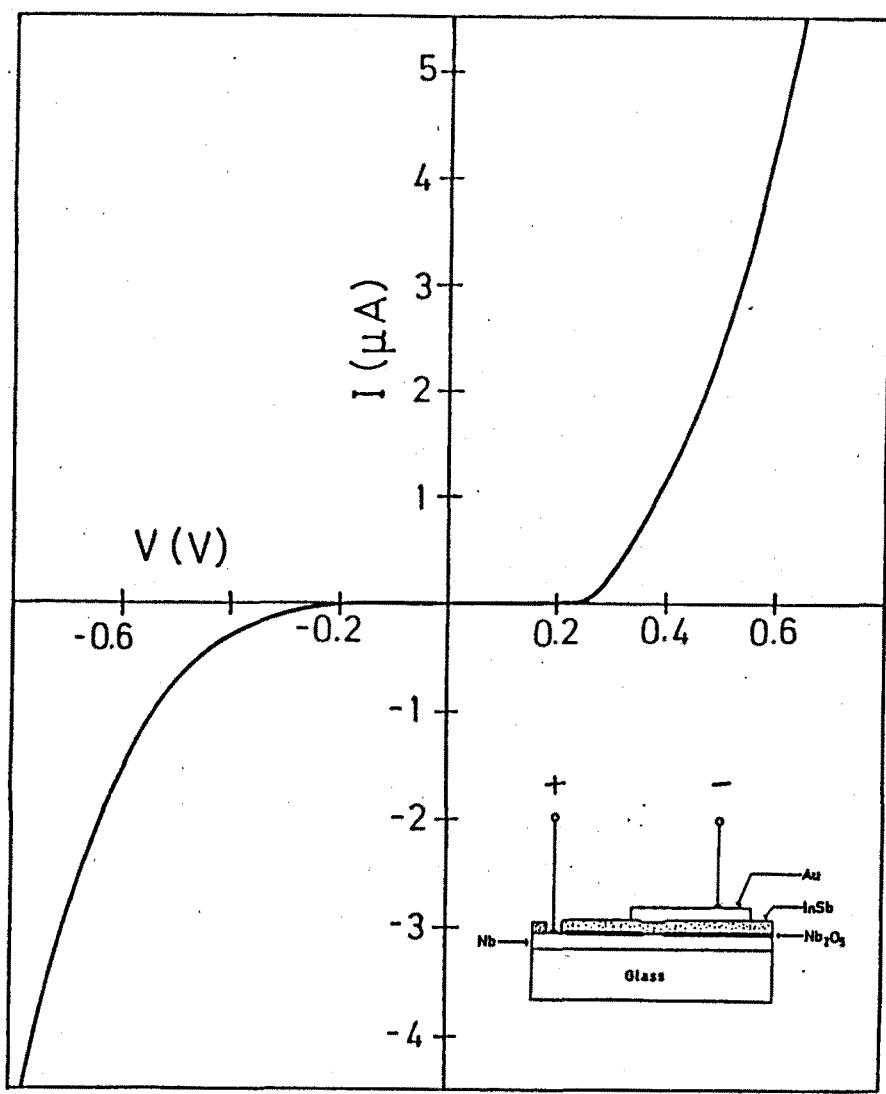


図2. 16 Nb / InSb / Au 接合の電流 - 電圧特性。

試作された Super - H E T の構造を図 2. 17 に示す。基板には (100)  $n^+ - \text{GaAs}$  ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 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  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  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 - 60 nm 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  $8 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  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。

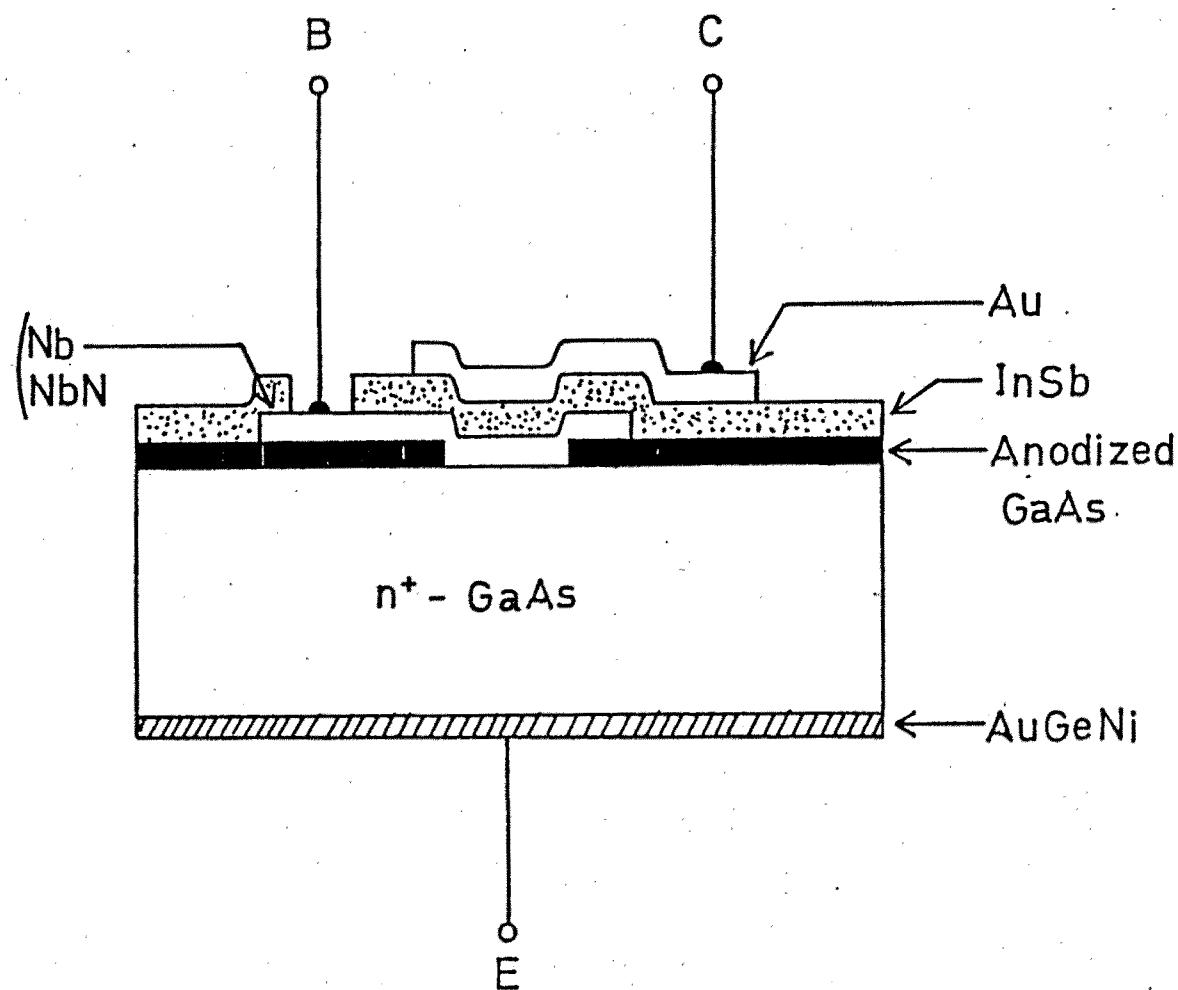


図 2. 17 試作された Super - H E T の素子断面図。

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<sub>4</sub>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<sub>2</sub>)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)	<8×10 <sup>-6</sup>	<8×10 <sup>-6</sup>
雰囲気ガス	Ar	Ar(90%) + N <sub>2</sub> (10%)
ガス圧(Pa)	5.6	5.6
r f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 - H E T 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 60 nm 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トイ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、 $V_{BC} = 60 \text{ mV}$  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。<sup>18)</sup> 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 - H E T 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 - H E T 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ミュ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 - H E T 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ミュレーションの結果との比較を図 2. 20 に示す。シミュレーションの結果と実験データは半定量的に一致して

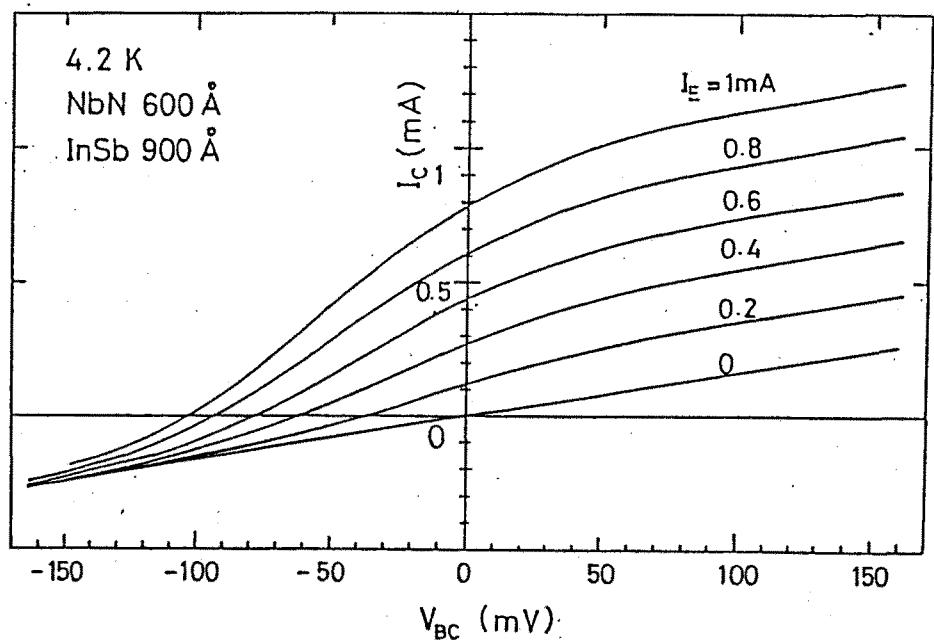


図2. 18 Super-HETのベース接地電流-電圧特性。

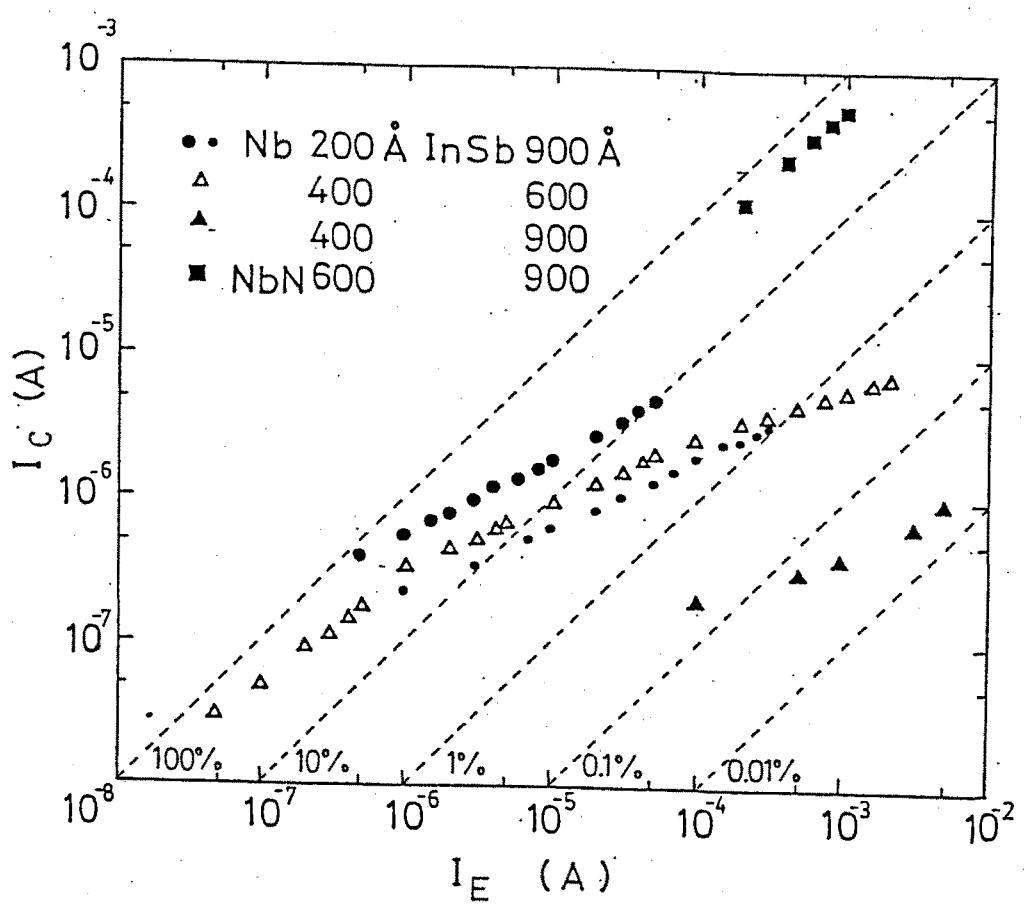


図2. 19 コレクタ電流とエミッタ電流の関係。

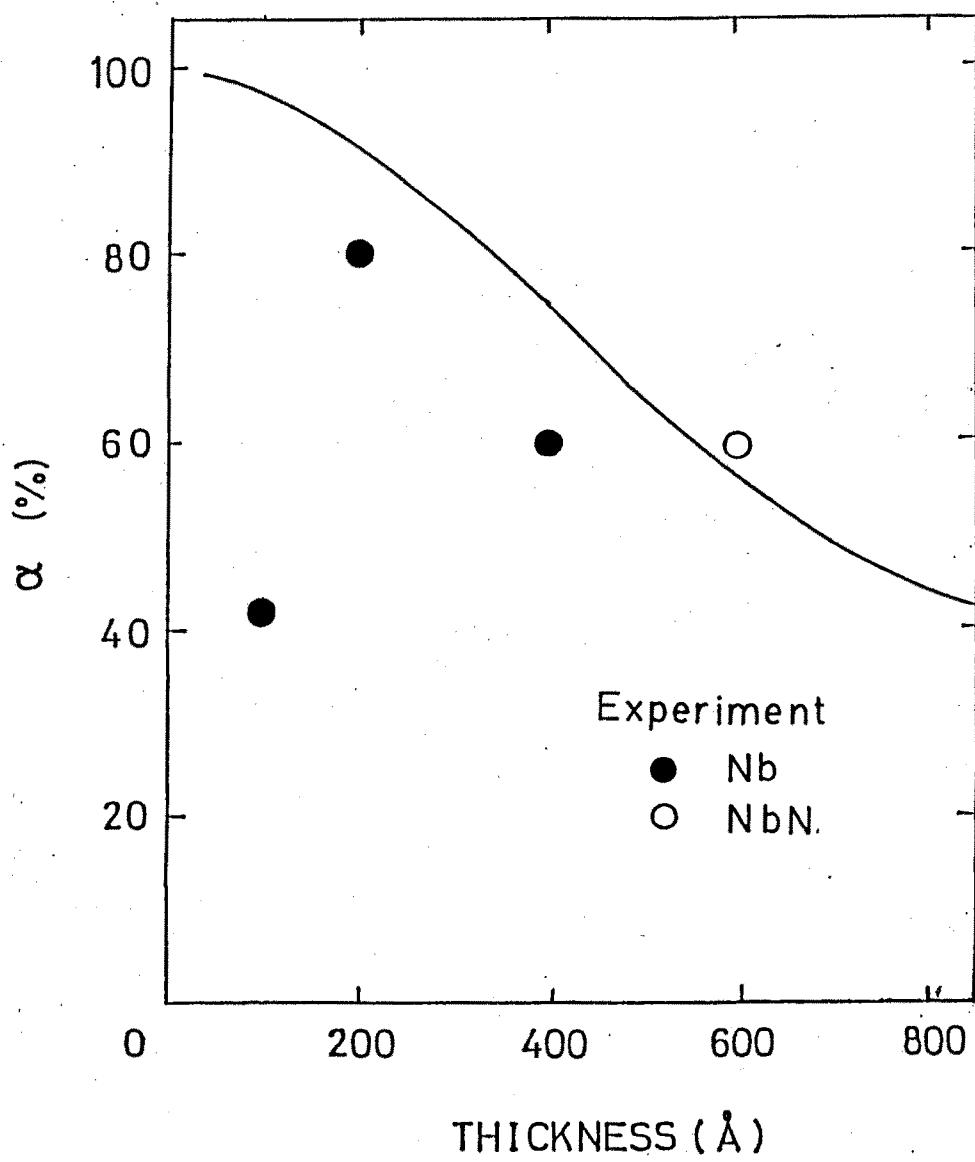


図2. 20 測定値とモンテカルロシミュレーション  
の結果との比較。

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、シミュ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つた。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ミュ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 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、バリヤハイド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パ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パ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 10 nm の  $\alpha$ -Si をコレクタバリヤとして用いた。 $\alpha$ -Si は InSb より高いショットキバリヤハイド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パリスティック或は準パ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 ~ 120 nm 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  $\alpha$ -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<sub>4</sub> 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. 2 K 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.

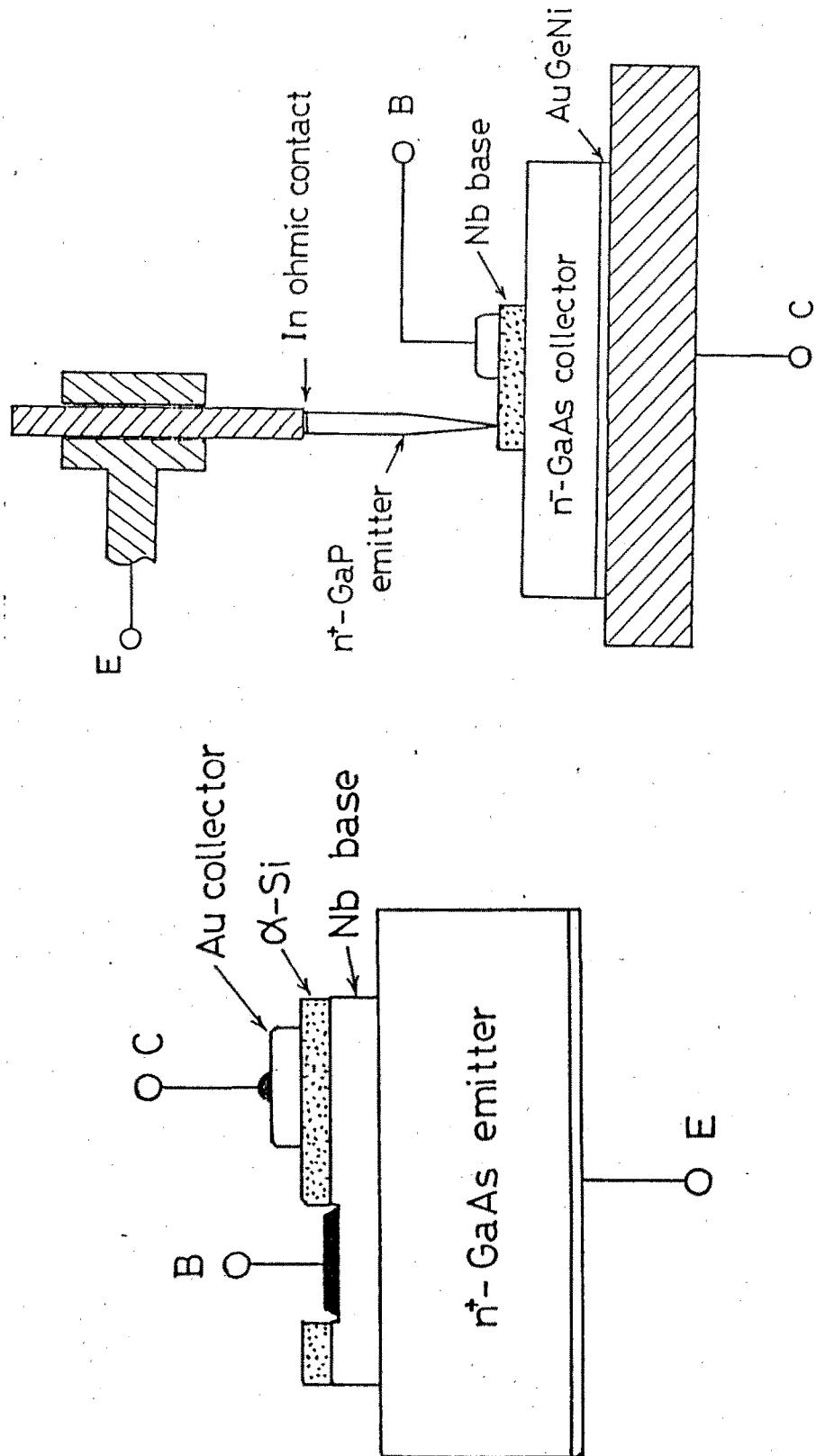


図2.21 ホットエレクトロンの平均自由行程  
測定用素子断面図（低温用）。

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。<sup>19)</sup>即ち、エミッタとしては、n<sup>+</sup>-GaP、コレクタとしてn<sup>-</sup>-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數関数的に減少し、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、1n( $I_c/I_E$ )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<sub>B</sub>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<sub>B</sub>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<sub>B</sub>は一般的に次式で与えられる。

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

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。 $E_F = 0.3, 0.5, 0.9 \text{ eV}$  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  $L_i$  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  $L_i$  は次式で与えられる。

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

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,  $\rho_p$  はフォノン散乱で決まる抵抗率である。 $\rho_p$  は Gruneisen の公式により次のように書ける。<sup>12)</sup>

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

ここで  $T$  は温度,  $A$  は定数である。

300 KにおけるNb膜の比抵抗  $16 \mu\Omega\text{cm}$  を用いて  $A$  を見積ると,  $A = 7.88 \times 10^{-17} \Omega\text{cm}/K^5$ 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  $E_F$  が  $0.9 \text{ eV}$  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  $100 \text{ nm}$  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。

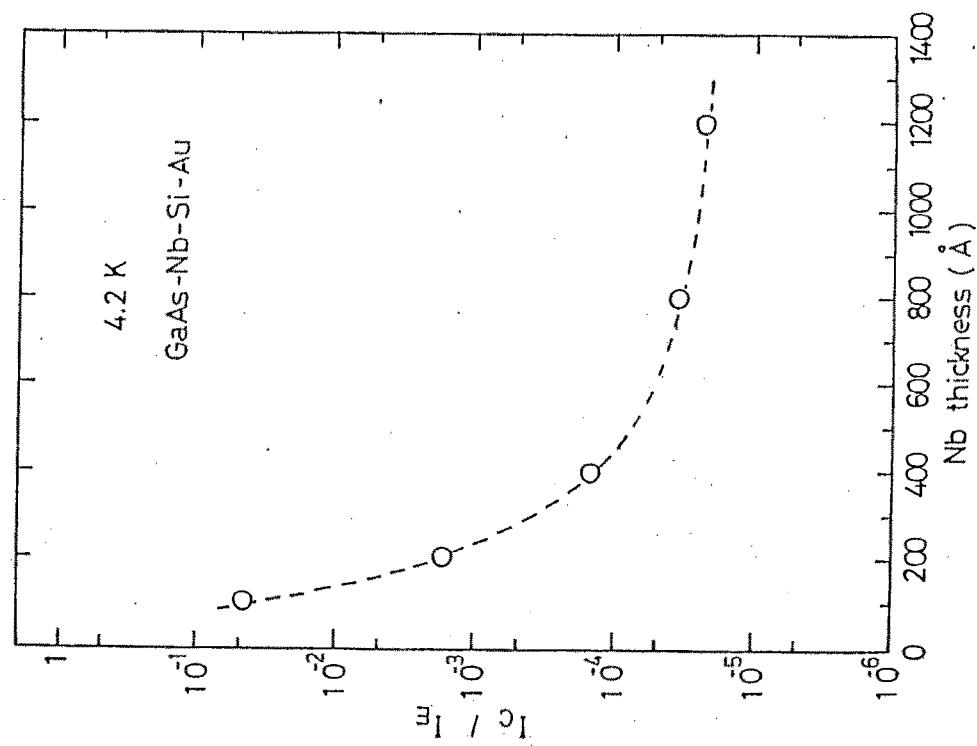
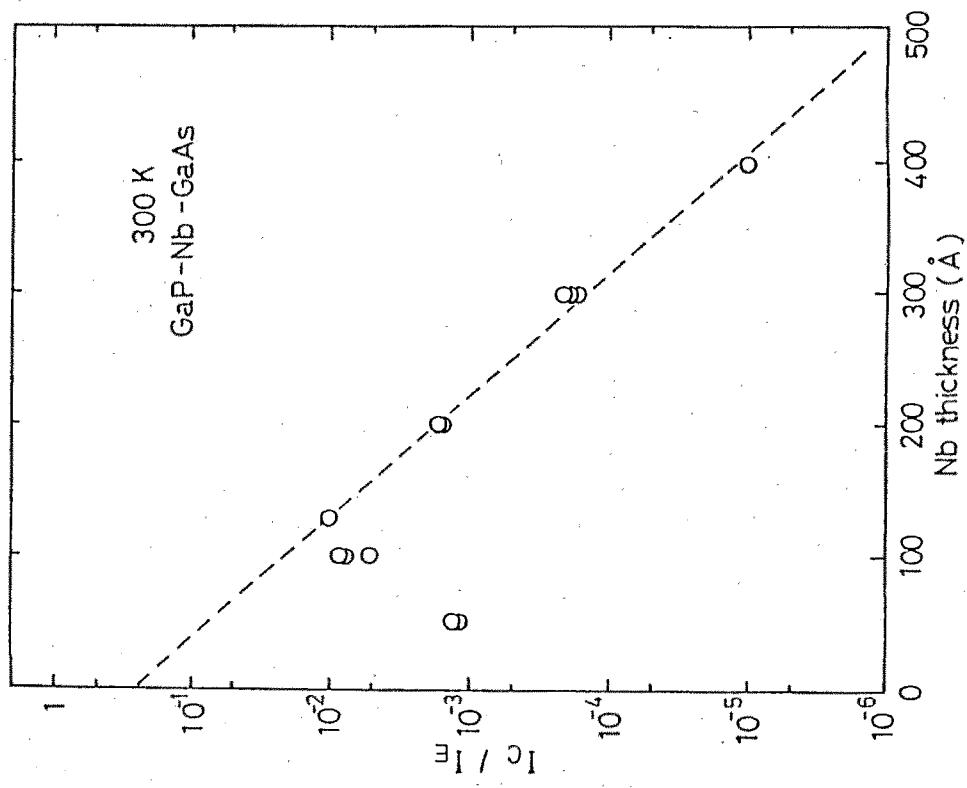


図2.23 電流輸送効率のNb膜厚依存性. (室温)

図2.24 電流輸送効率のNb膜厚依存性. (4.2 K)

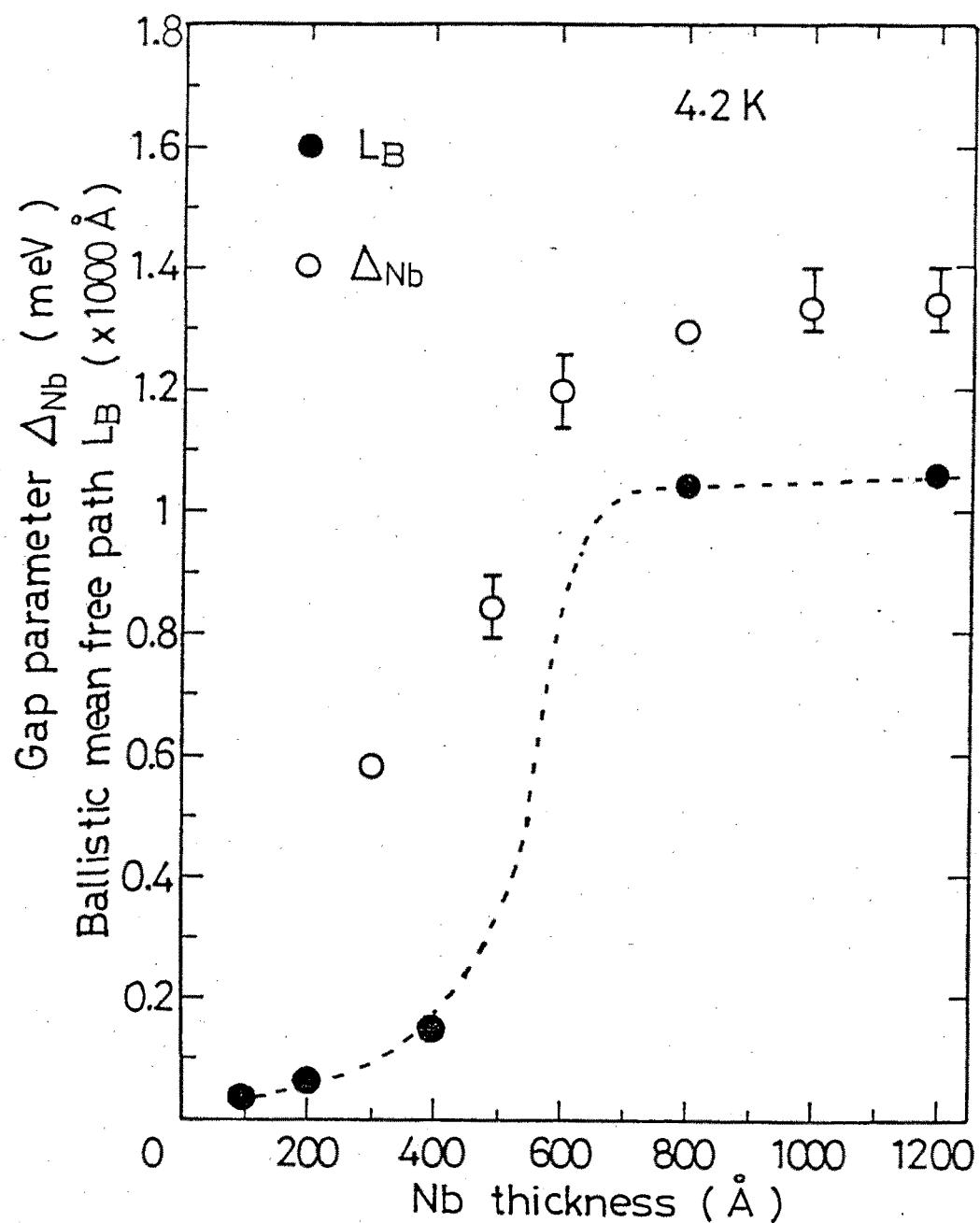


図2.25 バリストイック平均自由行程  $L_B$  とエネルギー  
ギャップ  $\Delta_{Nb}$  の Nb 膜厚依存性。

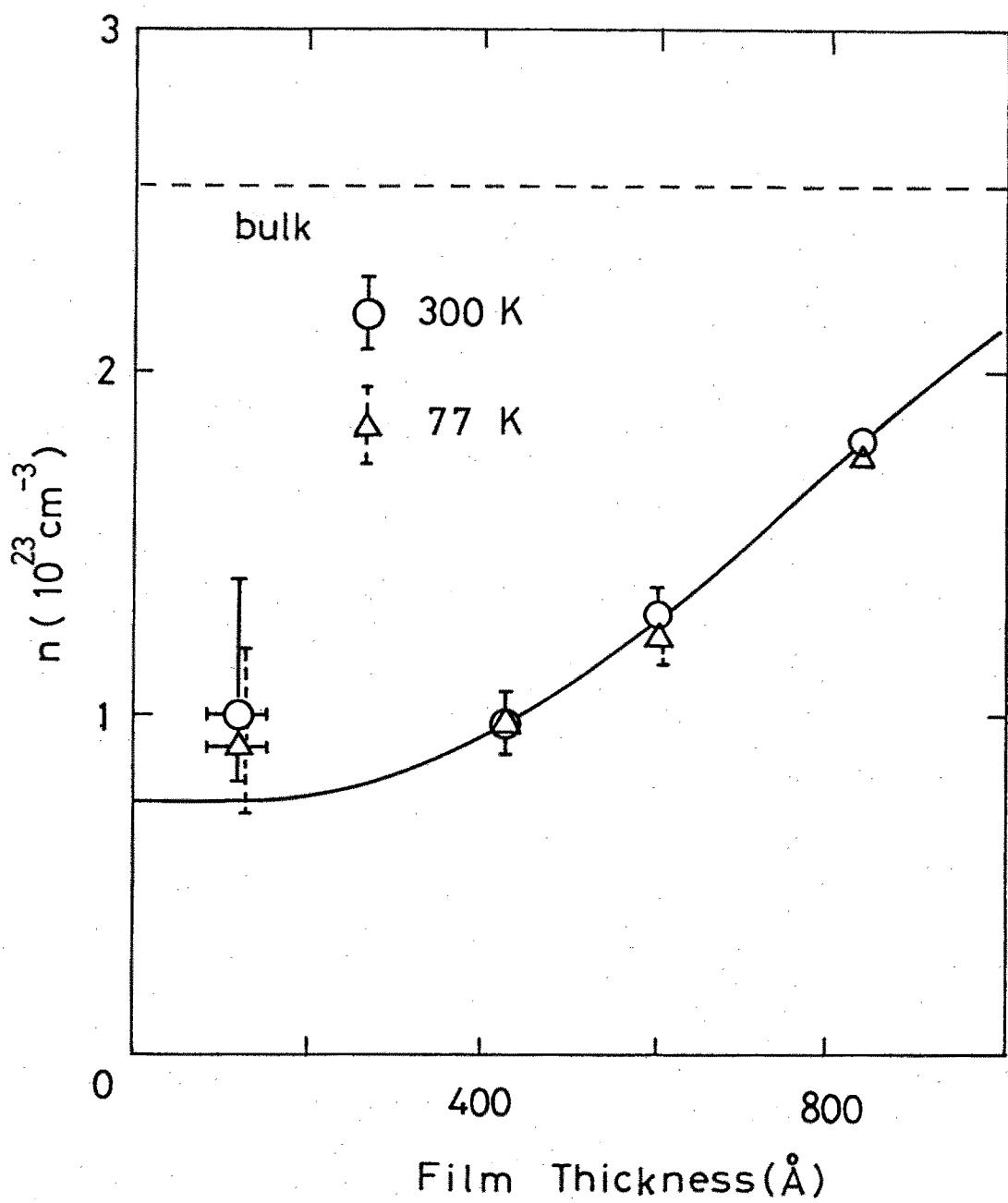


図2.26 電子密度の膜厚依存性。破線はバルク値を示す。

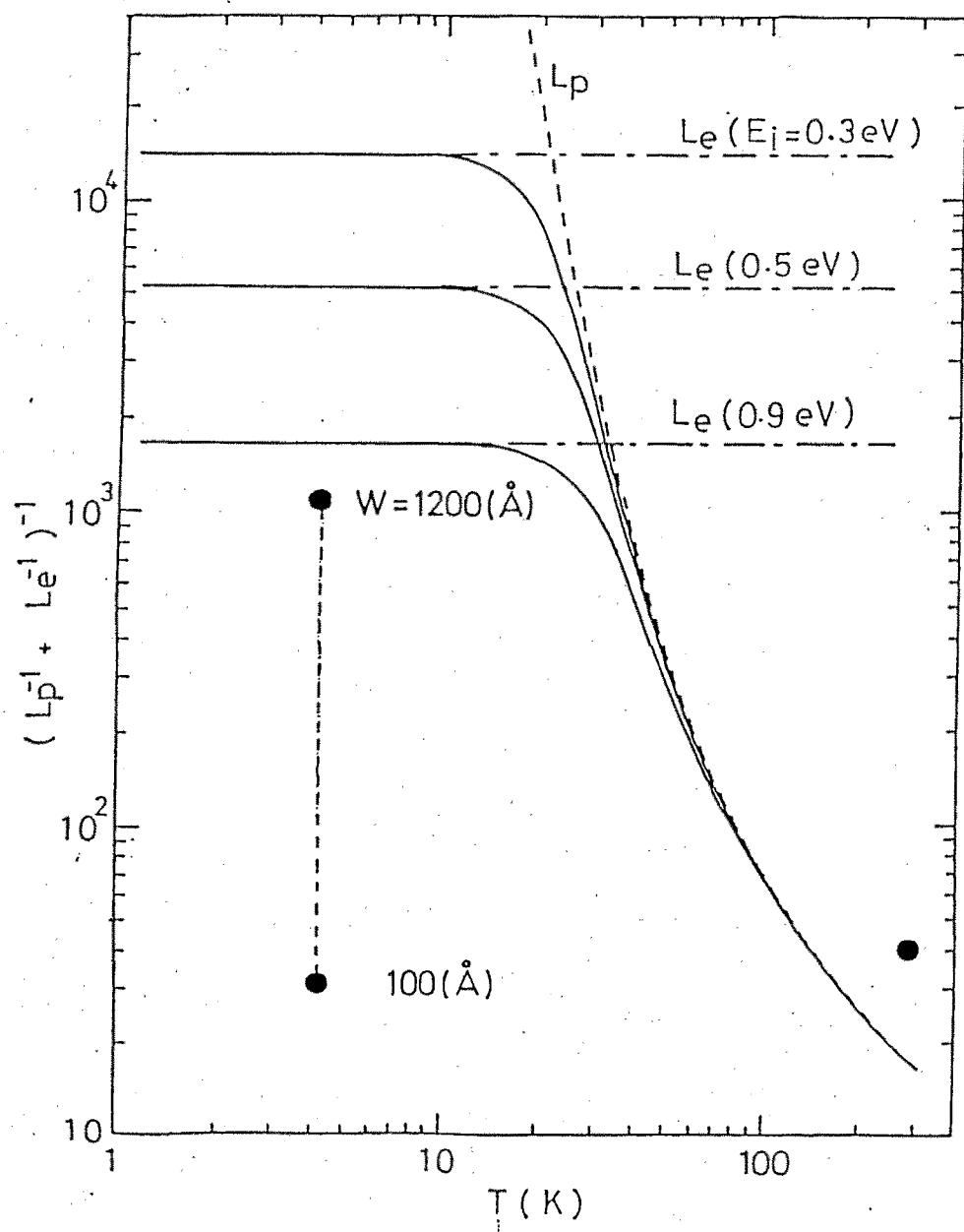


図2.27 平均自由行程の温度依存性. ●は実験値を示す.

#### § 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パ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(4.2 K)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80 nm以上ではその値は107 nmに達するが、40 nm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1 THz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ミュ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パ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見るには、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.Knoedler, 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 Wiley & 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、界面附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へ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。<sup>1-3)</sup> 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。<sup>4,5)</sup> 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。<sup>6-8)</sup> 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 Eizenga 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。<sup>9)</sup> これはその物理的興味のみならず、MB-HETへの応用、 $GaAs$  MESFET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  $Nb$  薄膜へ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  $T_c$  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、その成長法としては、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NbCxN1-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とする。

### § 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。<sup>6-9)</sup>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、<sup>10)</sup>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ブト電子ビーム蒸着法を導入している。<sup>11)</sup>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にこれらの格子定数とその値をNbの格子定数( $a_{Nb} = 0.3300 \text{ nm}$ )で規格化したものを示す。またGaAsについては堆積膜がMo( $a_{Mo} = 0.3150 \text{ nm}$ )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上の(111) Moのエピタキシャル成長が報告されており、InP上のエピタキシャル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。

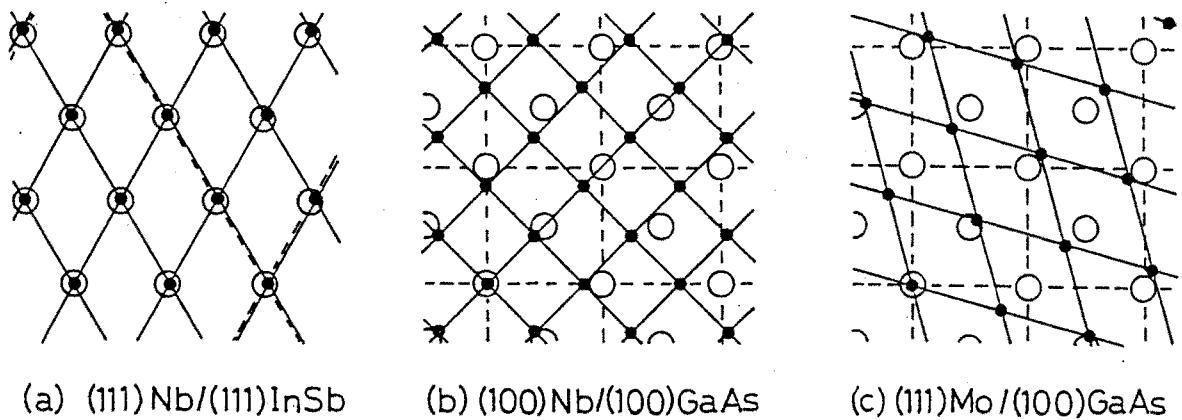


図3. 1 半導体基板上のエピタキシャル金属格子位置関係. (a) ●: Nb, ○: InSb, (b) ●: Nb, ○: GaAs, (a) ●: Mo, ○: GaAs.

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真空度は、 $3.0 \times 10^{-7}$  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、0.03-0.1 nm/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、30 nm-270 nm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

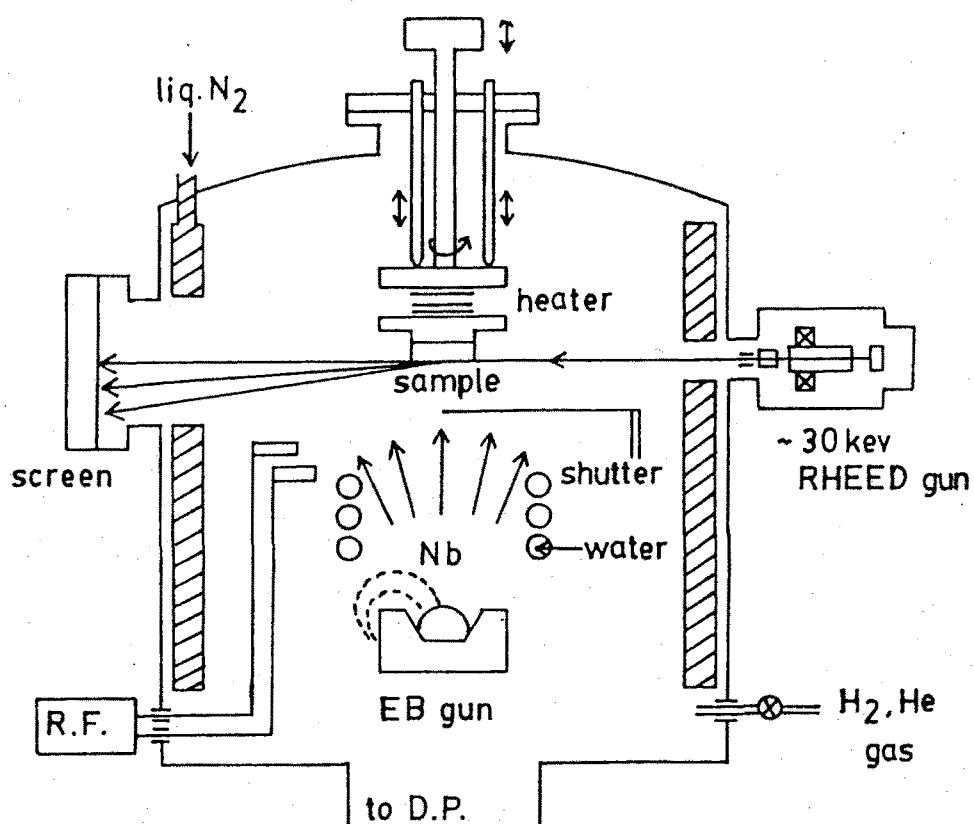


図3. 2 Nb薄膜作製用電子ビーム蒸着装置.

表3. 2 水素プラズマクリーニングの条件

雰囲気ガス	H <sub>2</sub>
ガス圧	0.06 Torr
r f 電力	80 W
r f 周波数	13.56 MHz
処理時間	0-2.0 hr
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<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>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ーンスした後、20%HFで2分間エッティングを施した。InSbはすでに鏡面研磨されたものを、Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>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分間のエッティングを施した。それら基板をチャンバー内に導入し、 $2 \times 10^{-7}$  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-K $\alpha$ 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T=260°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-K $\beta$ 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Eisenberg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。

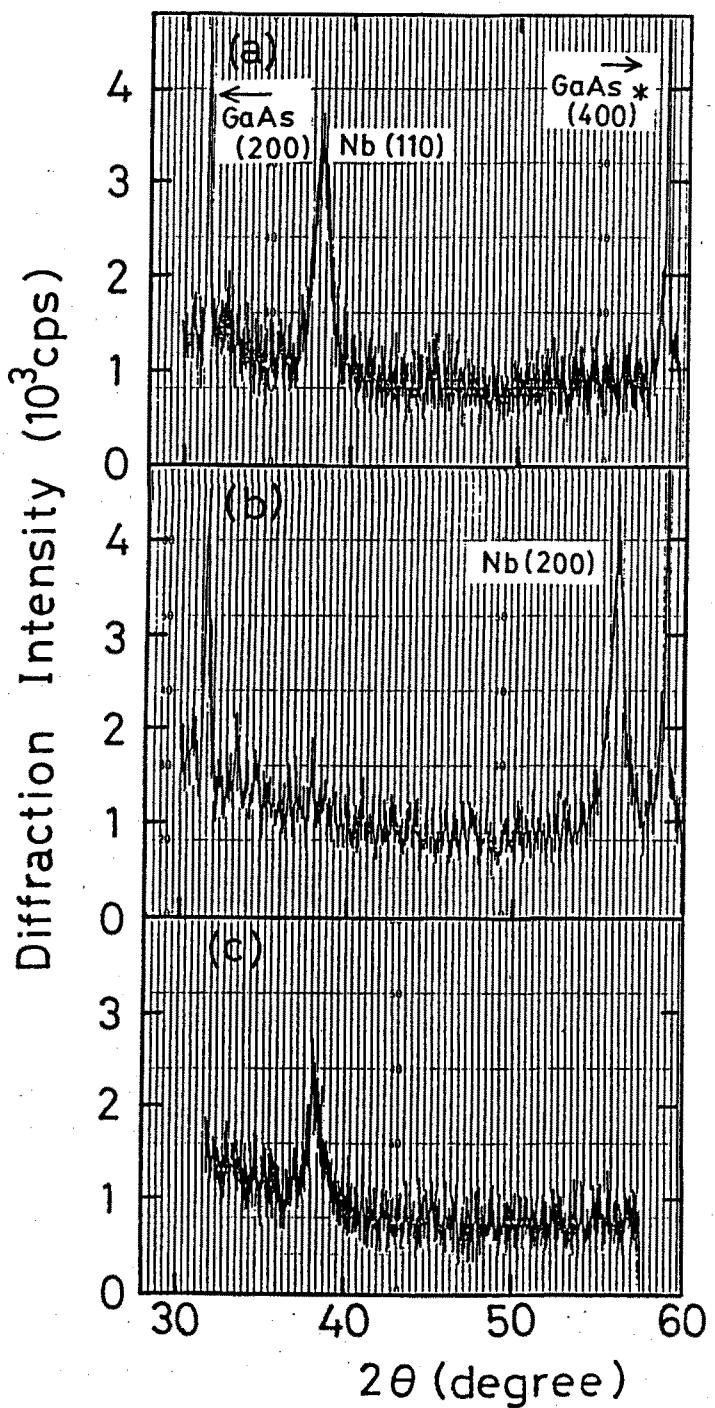


図3.3 Nb薄膜のX線回折パターン。

- (a) 非晶質基板上,  $T_s = 260^\circ\text{C}$ ,
- (b) GaAs基板上,  $T_s = 260^\circ\text{C}$ ,
- (c) GaAs基板上,  $T_s = 205^\circ\text{C}$ .

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

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

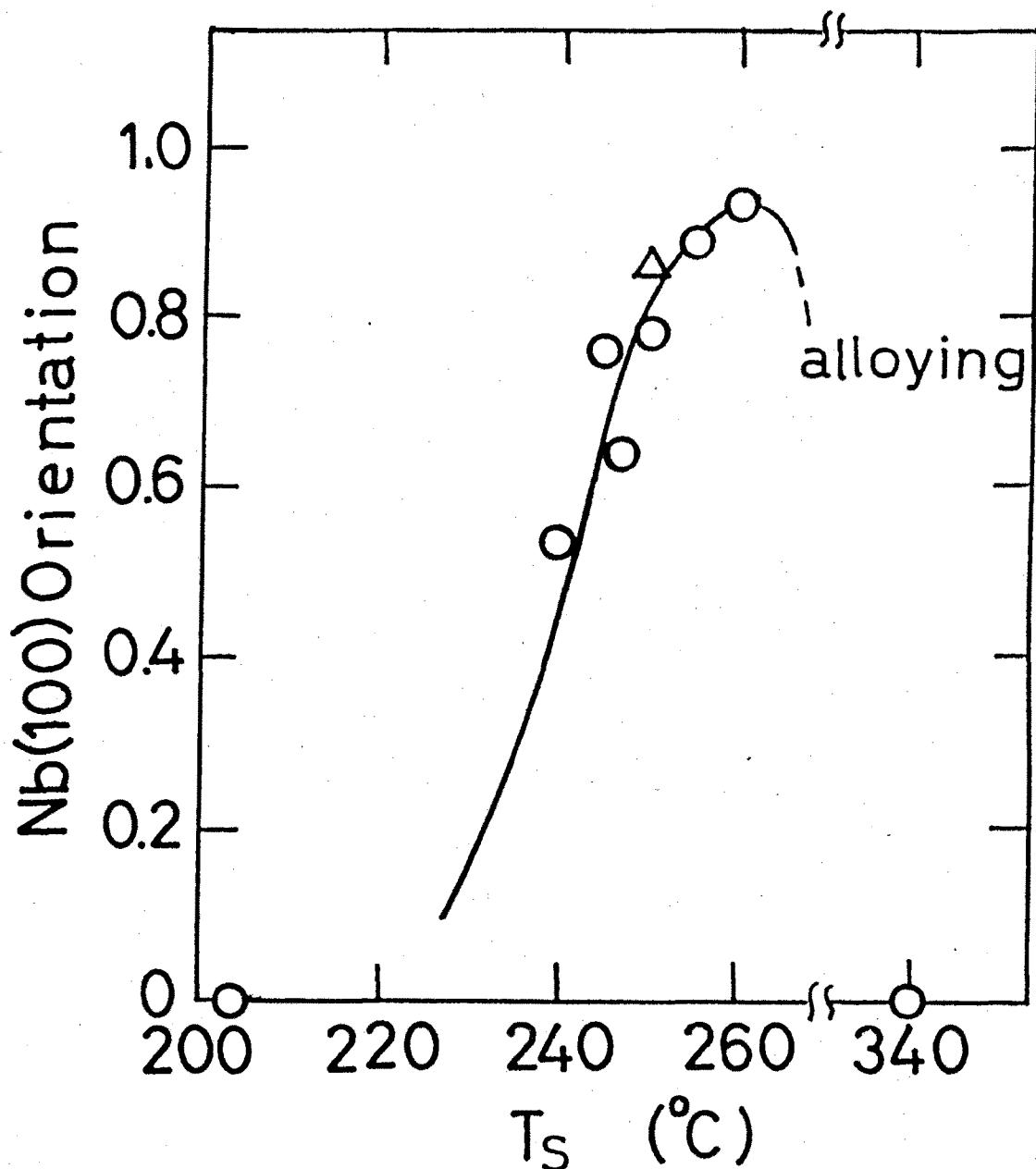
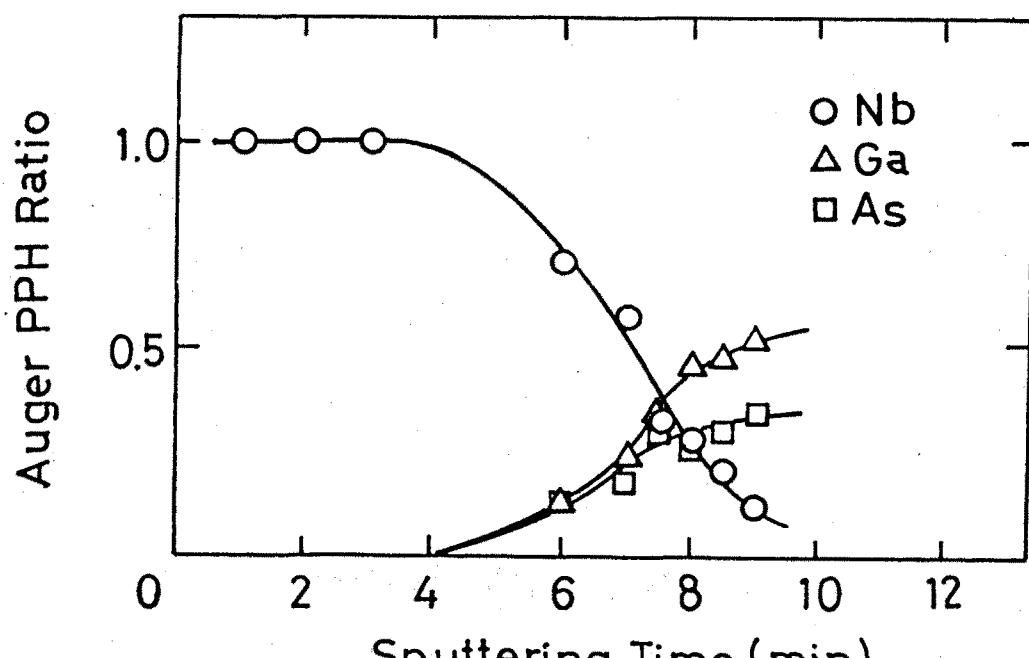
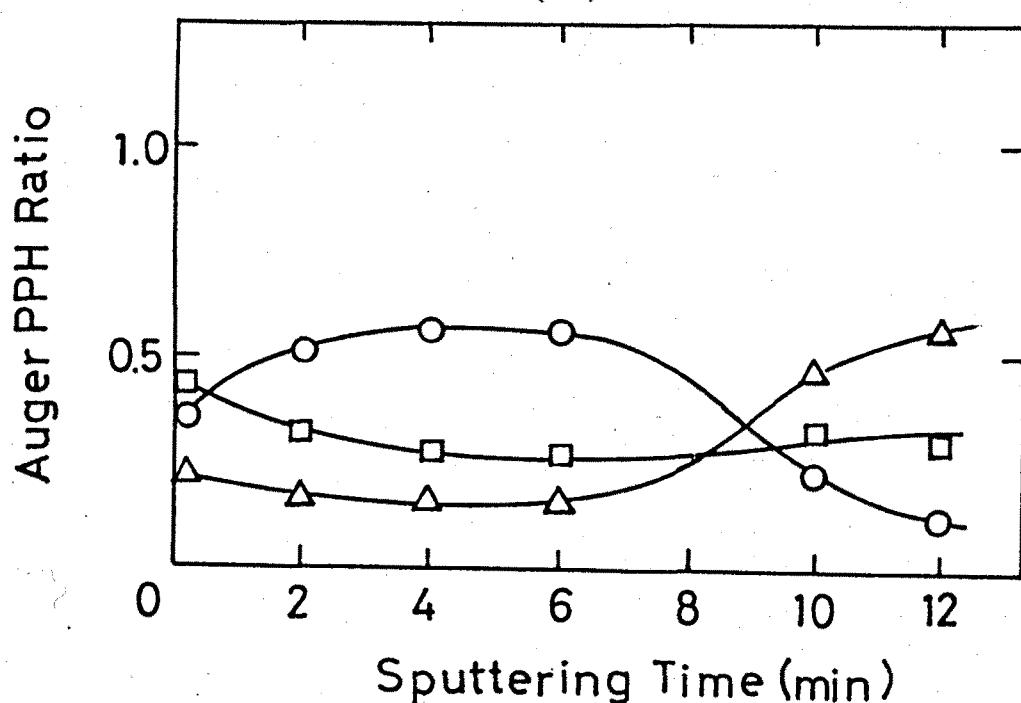


図3・4 基板温度とエピタキシャル配向率の関係。



(a)



(b)

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°C (a) と415°C (b) である。

れ、基板温度340°C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つた。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°Cと415°C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°CとGaAsの1238°C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°C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。

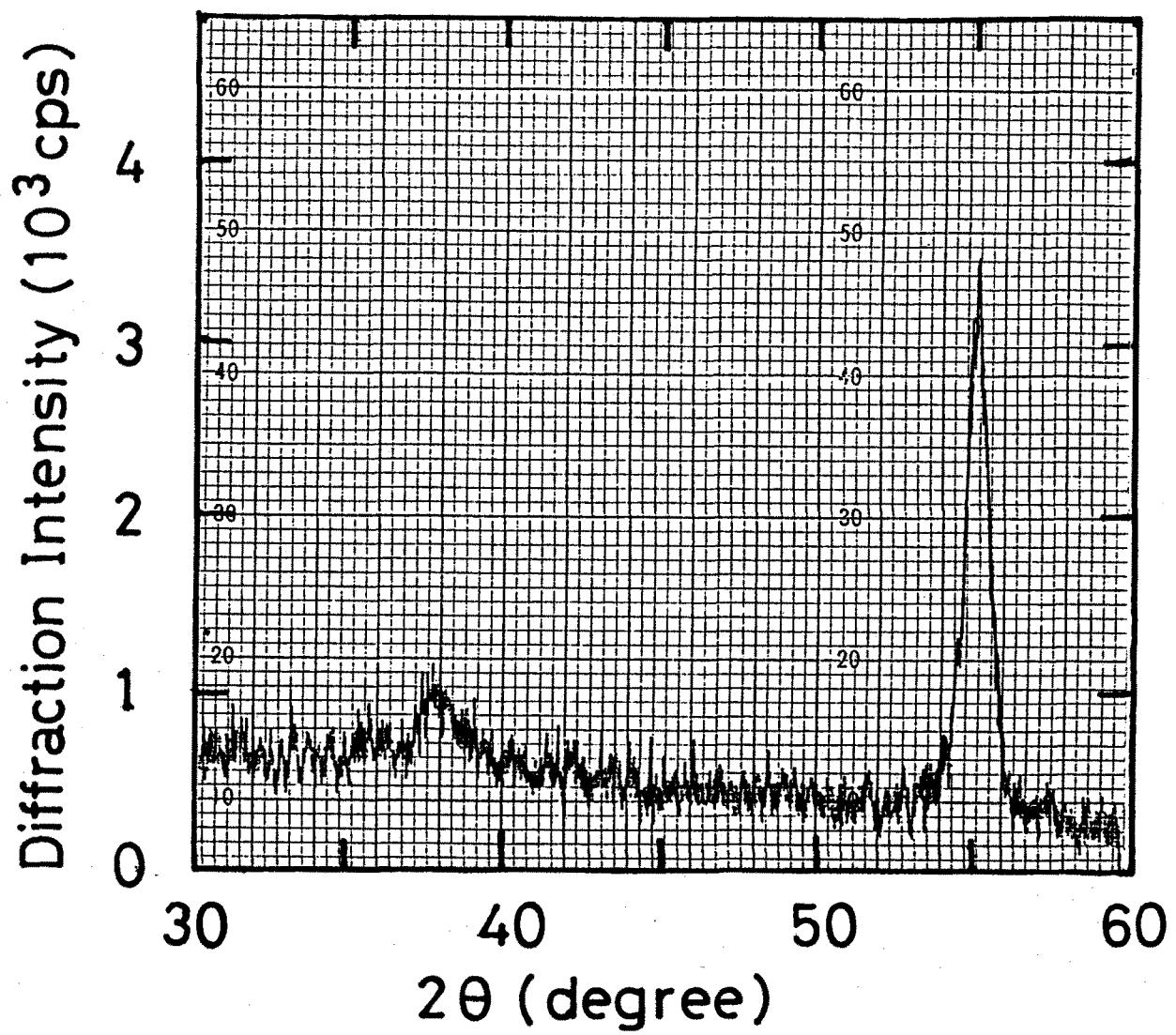


図3. 6 Nb薄膜のX線回折パターン. (111) InSb基板上.

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る。

最後に、(100)Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>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°C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と思われたからである。

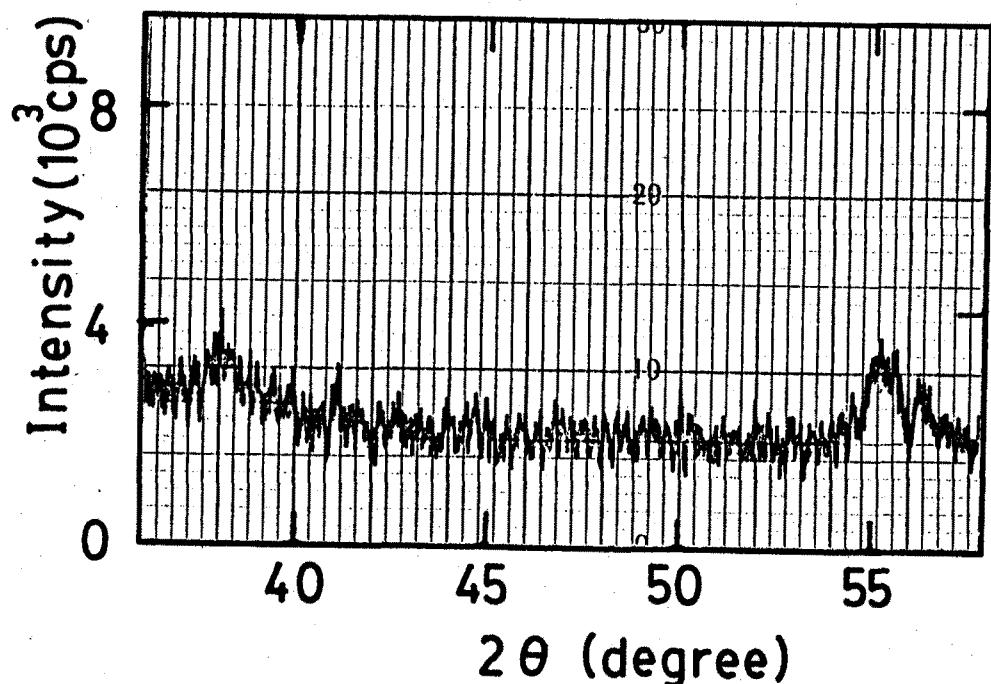


図3.7 Nb薄膜のX線回折パターン。(100)InP基板上。

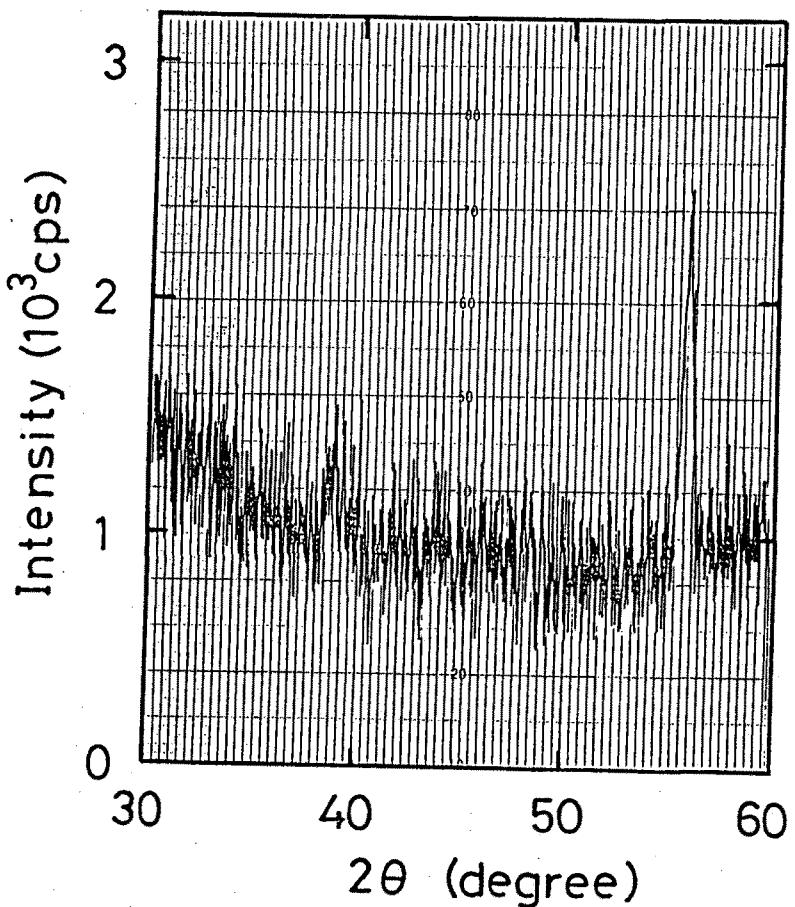


図3. 8 Nb 薄膜のX線回折パターン. (100)  
Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As 基板上.

### § 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4 nm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25 kV、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100 nm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つたが、(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観察を行つた。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]方位に取つたものであり、比較的良好な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]などの決定は行つていないため、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。

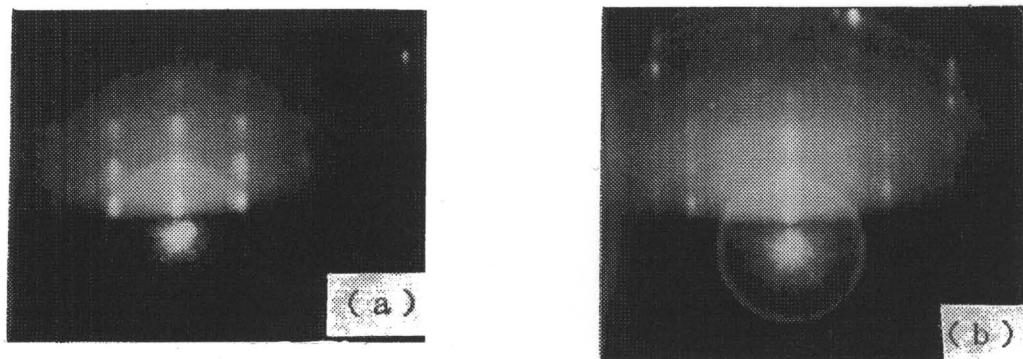


図3.9 Nb(100)面からのRHEEDパターン。電子線入射方向は、  
(a) [001], (b) [012]。膜厚は4 nm.

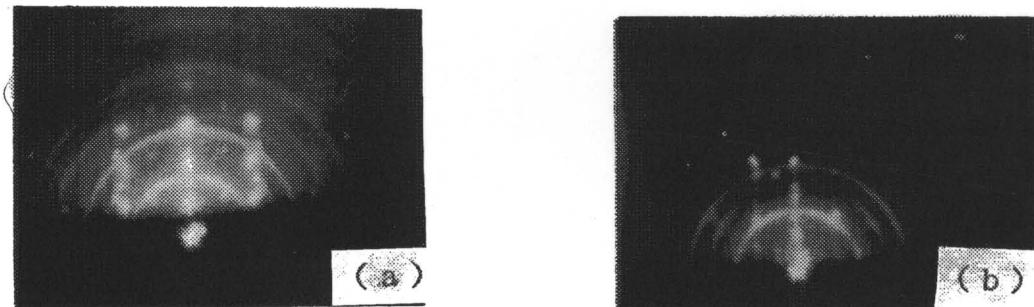


図3.10 Nb(100)面からのRHEEDパターン。電子線入射方向は、  
(a) [001], (b) [011]。膜厚は100 nm.

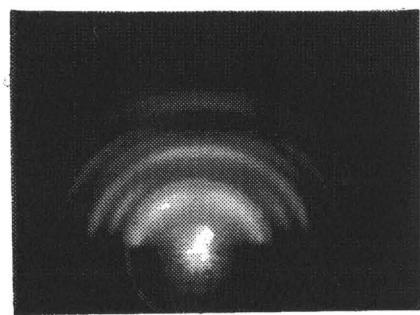


図3.11 自然配向NbからのRHEEDパターン。

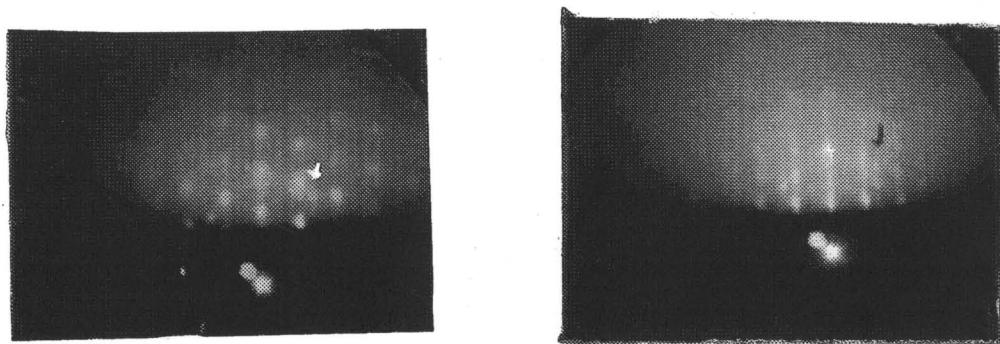


図3. 12 (a) プラズマクリーニング後のInSb (111)面, および  
(b) その基板上にエピタキシャル成長したNb (100)面から  
のRHEEDパターン. (b)においてNb膜厚は約1.5 nm  
で, InSbからの像も同時に見られている. 電子線入射方向は,  
Nb [011], InSb [101].

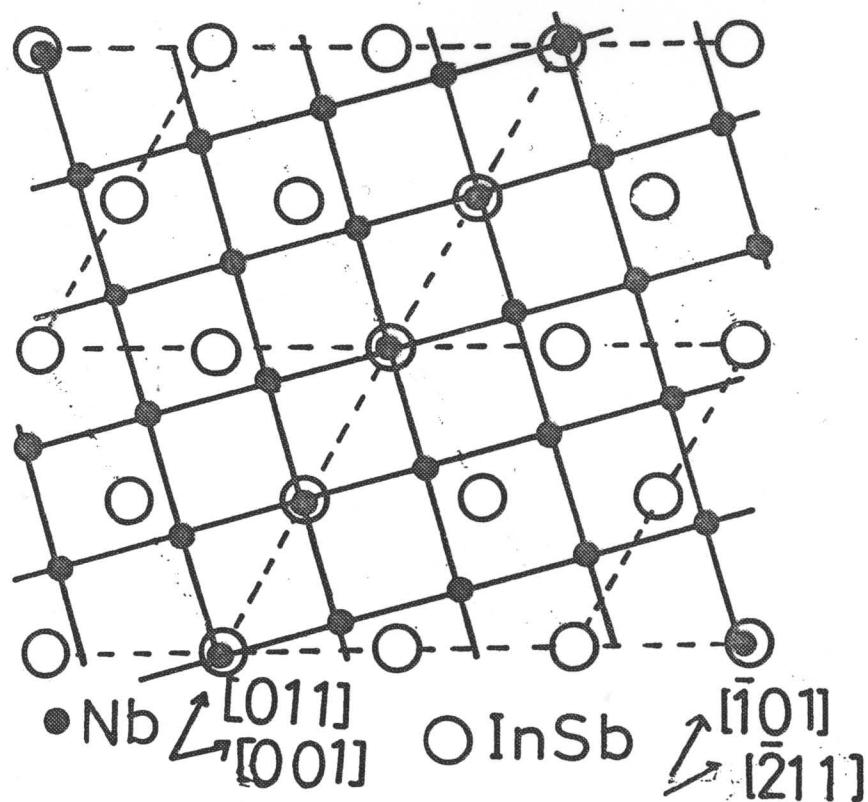


図3. 13 エピタキシャルNbと(111) InSbの格子位置関係.

### § 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G a A s (100)面上にN b 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、R H H E D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G a A s 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、N b 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、酸化層が總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<sub>2</sub>O)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I n S b で観測されたように新たなスポットが観測された。

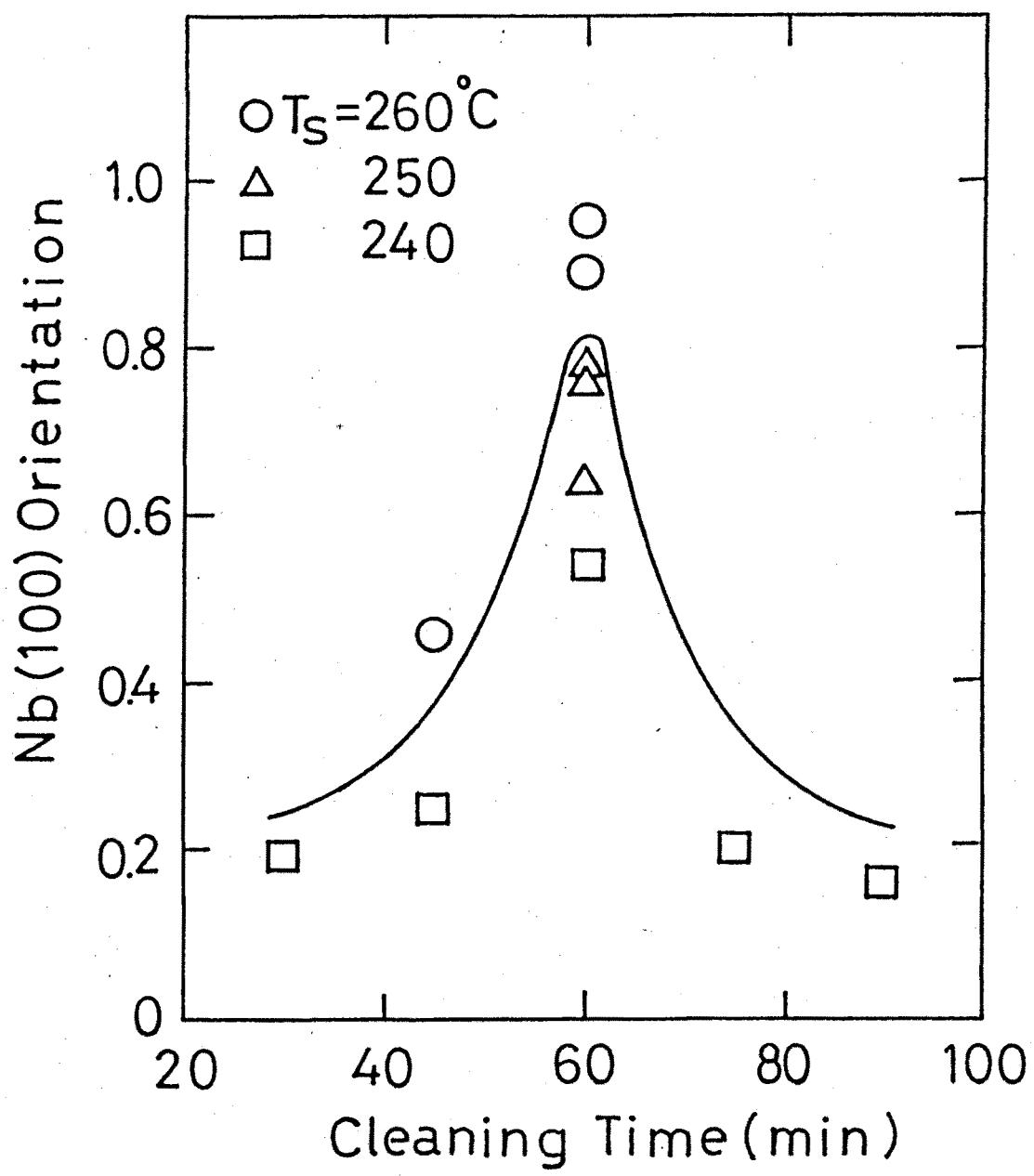


図3. 14 水素プラズマクリーニング時間とエピタキシャル配向率の関係。クリーニング処理温度は室温であり、図中○、△、□は、Nb成膜時の基板温度がそれぞれ260°C、250°C、240°Cのものである。

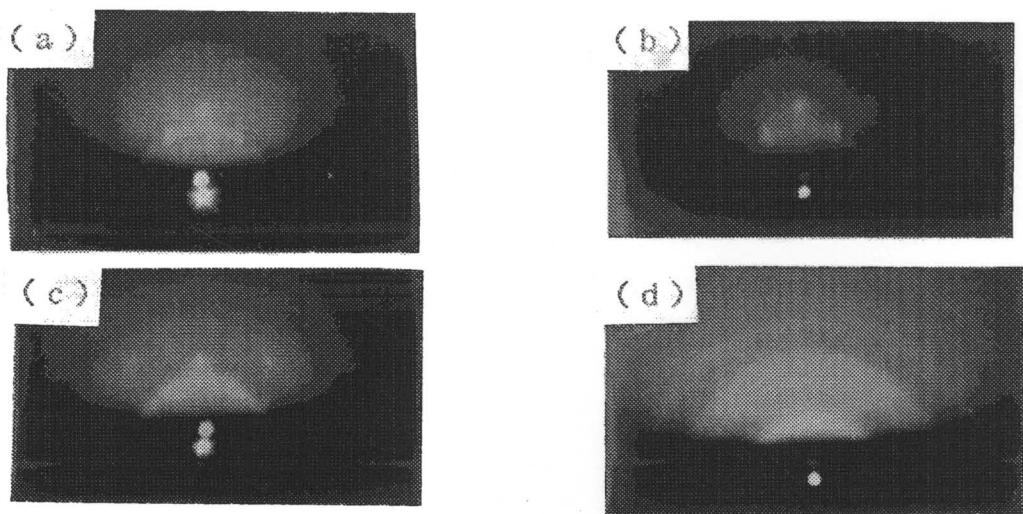


図3. 15 水素プラズマクリーニングに伴うGaAs (100)面からのRHEED像の変化. (a) 0分, (b) 20分, (c) 40, (d) 120分のクリーニング処理を施した. 電子線入射方向はGaAs [011].

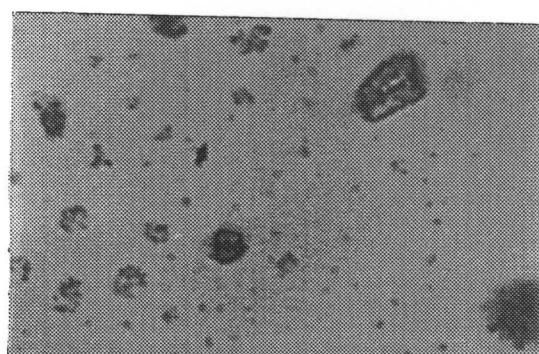


図3. 16 過剰クリーニング後の表面写真.

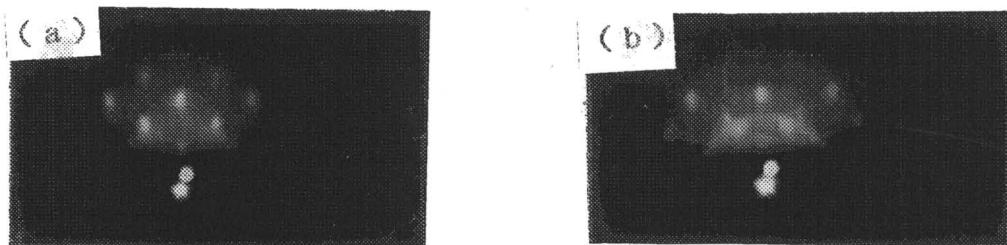


図3. 17 高純度水素ガスによるプラズマクリーニング後のGaAs (100)面からのRHEED像. (a) 30分, (b) 150分の処理を施した. 水素ガスはパラジウム純化器を用いて高純度化した.

### § 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<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>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<sub>2</sub>) 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

ヤル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、<sup>12)</sup>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。<sup>13)</sup>

### § 3. 3. 2 格子整合条件

良好な(100)配向MgOを得るためにには、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( $a_{MgO} = 0.421\text{ nm}$ )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0.439 nm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-HEMT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
Ge	0. 6095	1. 447
CdTe	0. 6477	1. 538

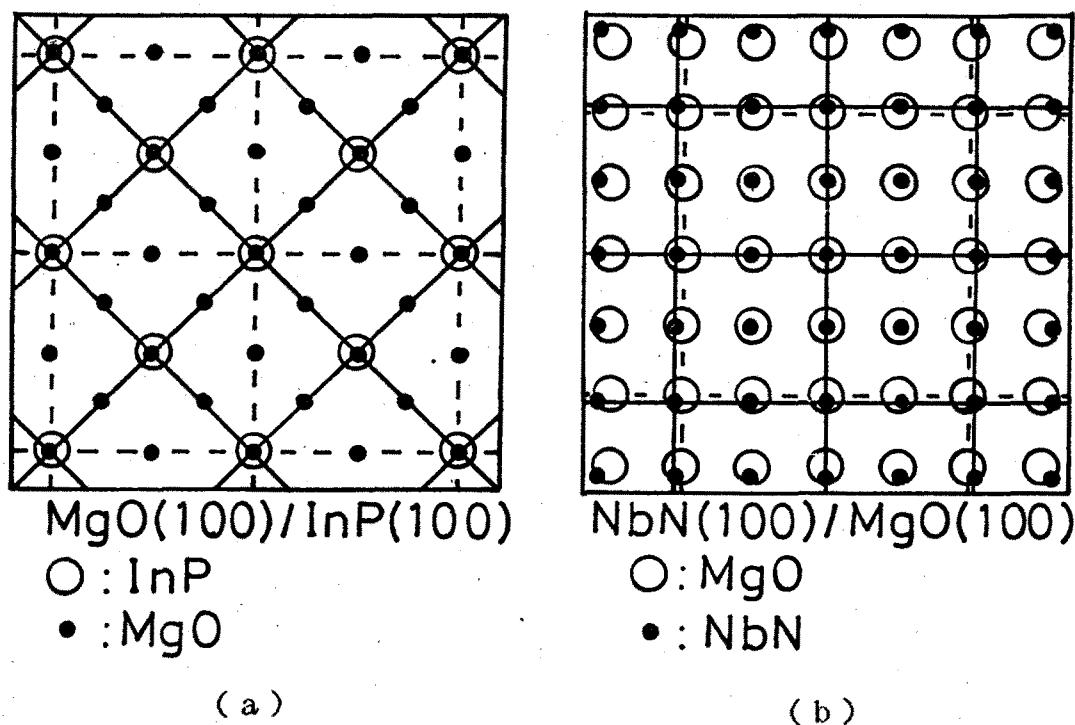


図3. 18 InP上のMgO (a) およびMgO上のNbN (b) の  
格子位置関係。

### § 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ーンスし、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	< $5 \times 10^{-6}$ Pa
雰囲気ガス	Ar
ガス圧	5.6 Pa
rf 電力	50 W
成膜速度	1.1 nm/min
基板温度	100 - 300 °C

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<sub>2</sub>) 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 90 nm と固定した。このとき NbN 薄膜の T<sub>c</sub> は 14.5 K 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 <sub>2</sub>
ガス圧	3. 5 Pa
放電電力	50 W
成膜速度	3. 0 nm/min
基板温度	200°C

NbN薄膜の作製には、インタラブトスパッタ法を用いた。これはインタラブ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60 nm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°C, 200°C, 100°Cにおいて3 nm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°Cおよび200°C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100°C

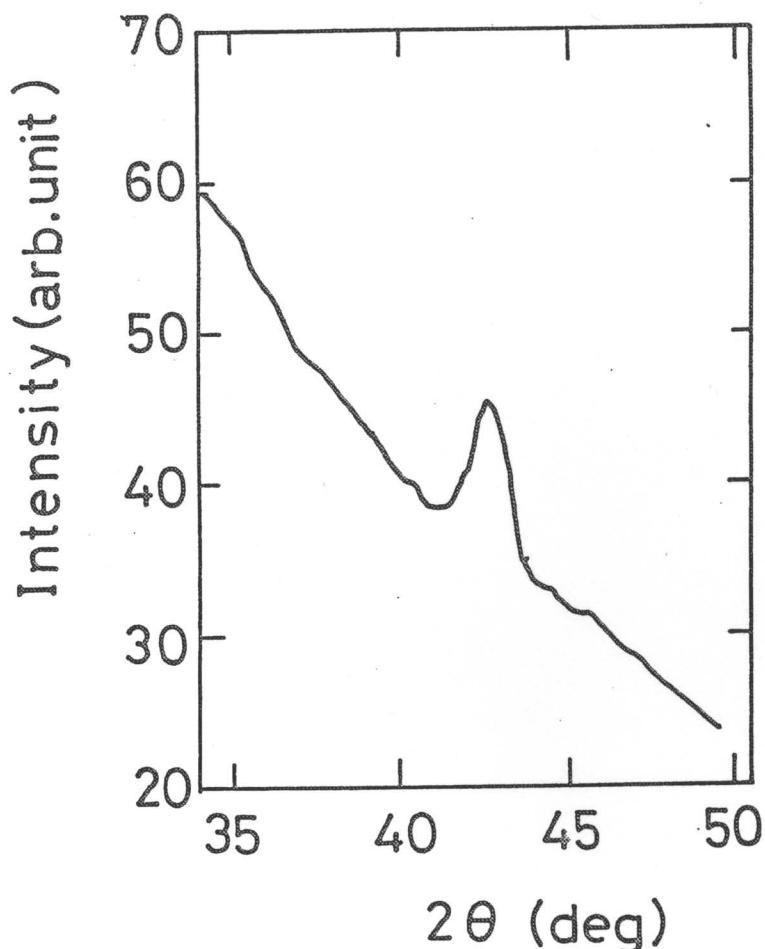


図3. 19 MgO薄膜のX線回折パターン。

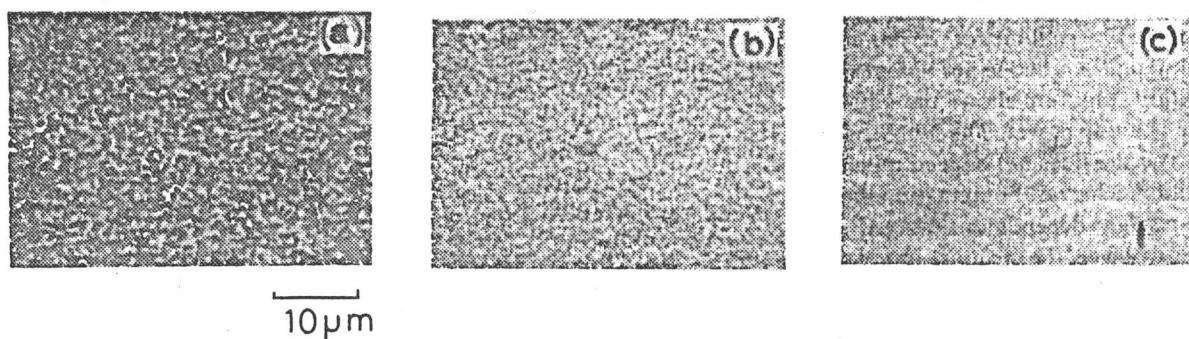


図3. 20 InP基板上にMgO薄膜を形成したときの表面写真。基板温度は  
 (a) 300°C, (b) 200°C, (c) 100°C, MgOの膜厚  
 は3 nmである。

0 °Cでは、鏡面状態が得られた。次に、この条件でMgO膜厚を40 nmとしたところ、直径2–4 μmの析出物が多数確認され、基板温度100 °CですらMgOと基板が反応してしまった。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40 nm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60 nm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。

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

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0.5 nm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

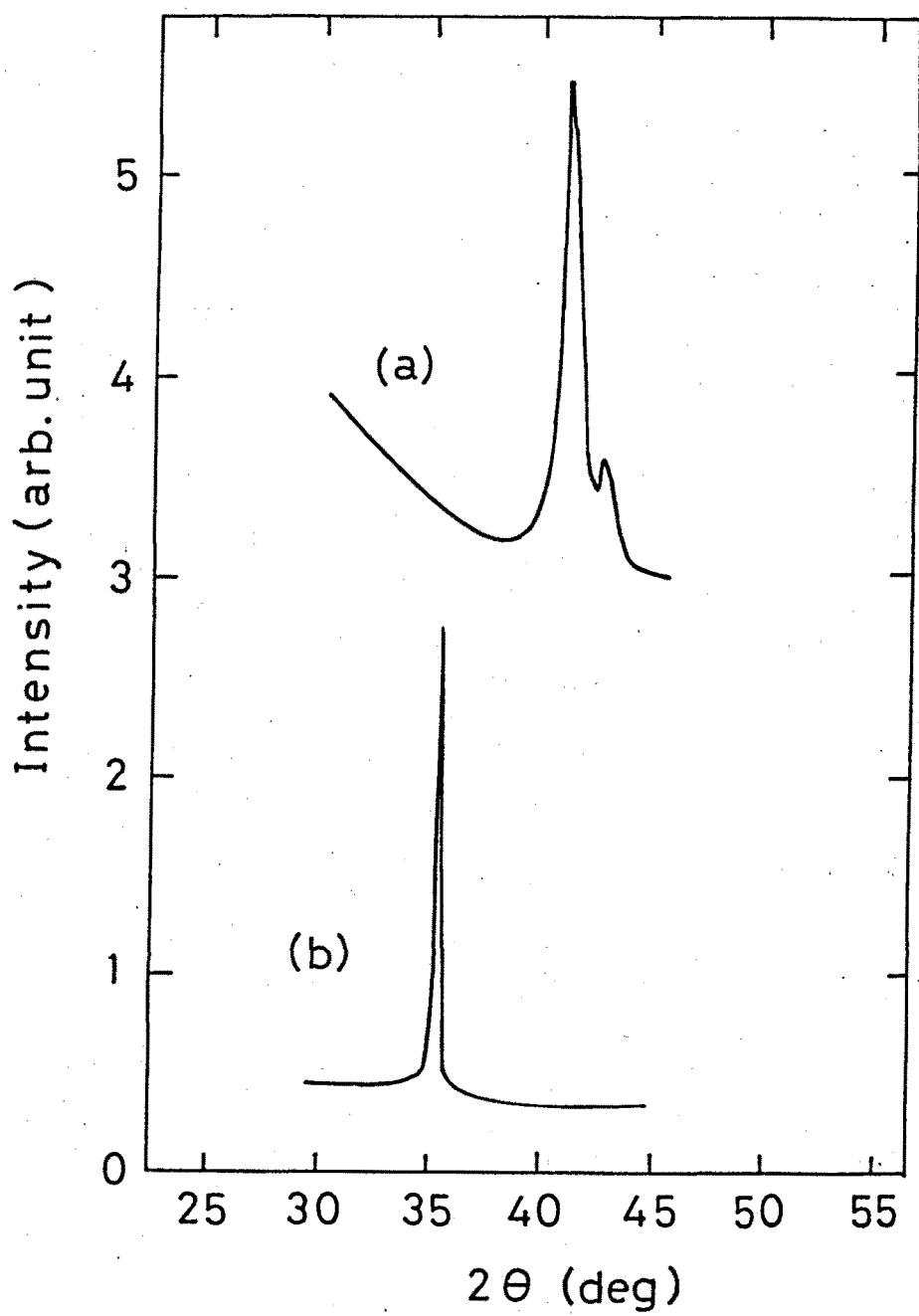


図3. 21 NbN薄膜のX線回折パターン. (a) エピタキシャル配向NbN,  
(b) 自然配向NbN.

伝導体／半導体接合に近いものが得られるであろう。一方、G a A s, I n P 基板上では3 nm以下のM g O層ではエピタキシャル配向がまったく得られなかつた。この原因としては、先に示したようにM g O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、3 nm以下の膜厚では、その表面における結晶が、(1 0 0)配向M g Oではなくなっているのである。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、M g Oの膜厚が薄くなるに連れて、N b N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。M g O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ている。これは、超薄膜のM g O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、N b Nの結晶性の向上には、超薄膜M g Oの成長方法を改善する必要があるであろう。

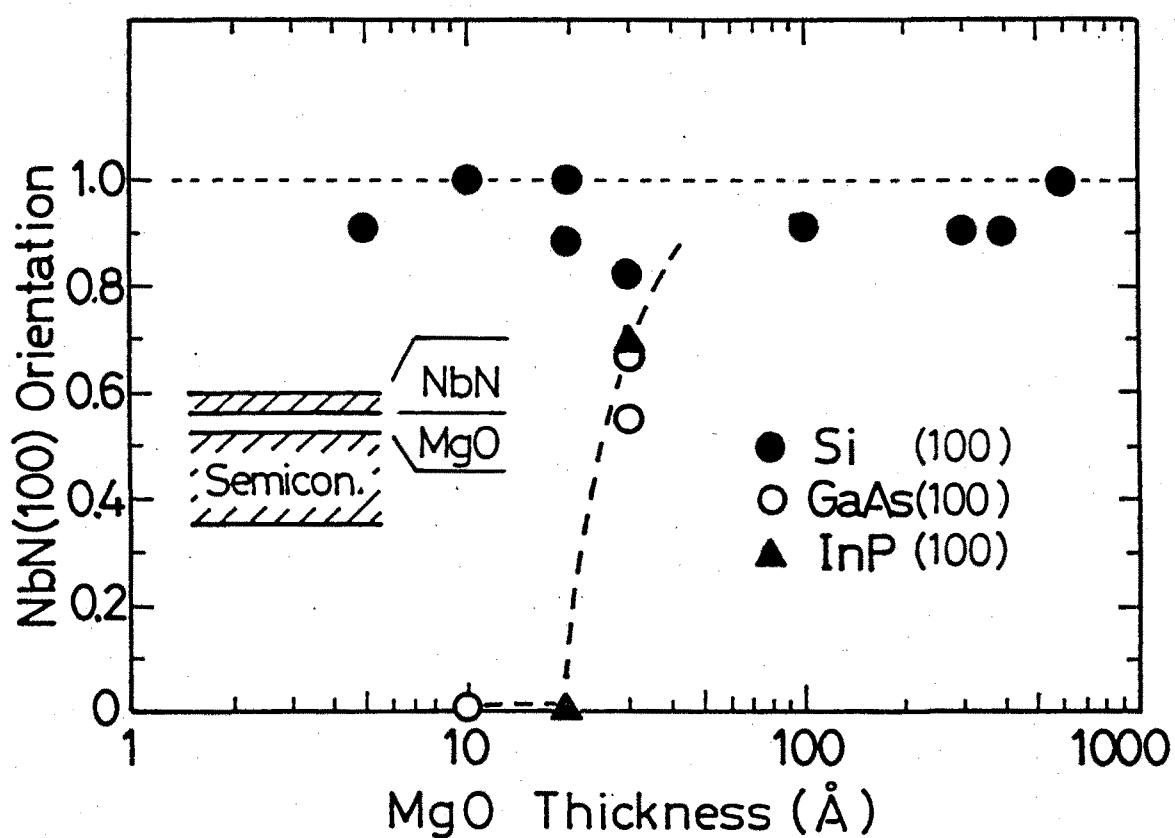


図3. 22 N b Nエピタキシャル配向率のM g Oバッファー層膜厚依存性。

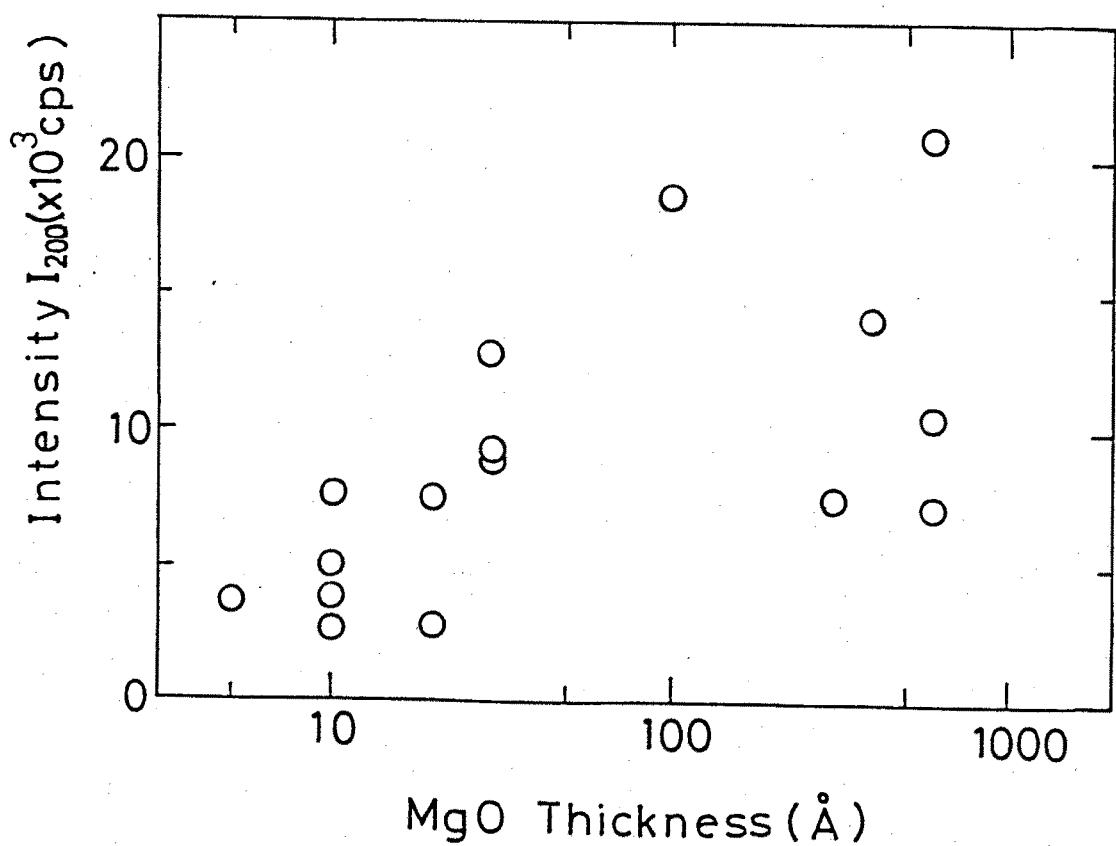


図3.23 エピタキシャル配向NbN薄膜におけるX線回折強度の  
MgOバッファーライフ膜厚依存性。

次に、僅か0.5 nmのMgO上でNbNがエピタキシャル配向を示す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<sub>2</sub>基板上で試みた。基板は、Si表面を酸素中、約1000°C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1 nm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のインターブラストスパッタリングの効果について述べる。NbN薄膜をインターブラス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

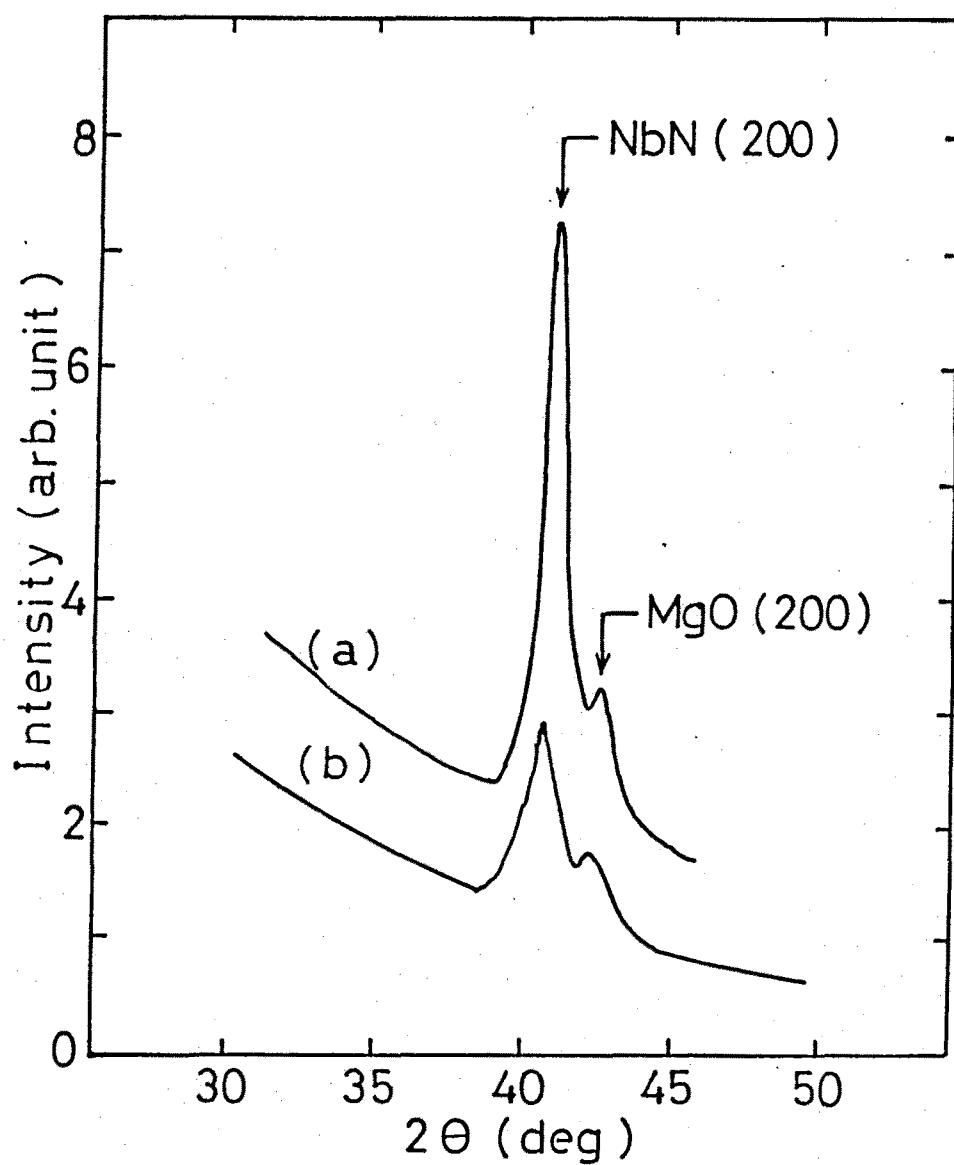


図3.24 エピタキシャル配向NbNのX線回折パターン. (a) インタラブトスパッタリング法による成膜, (b) 通常の連続スパッタリング法による成膜.

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、インタラブト法の場合、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、3 nm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。

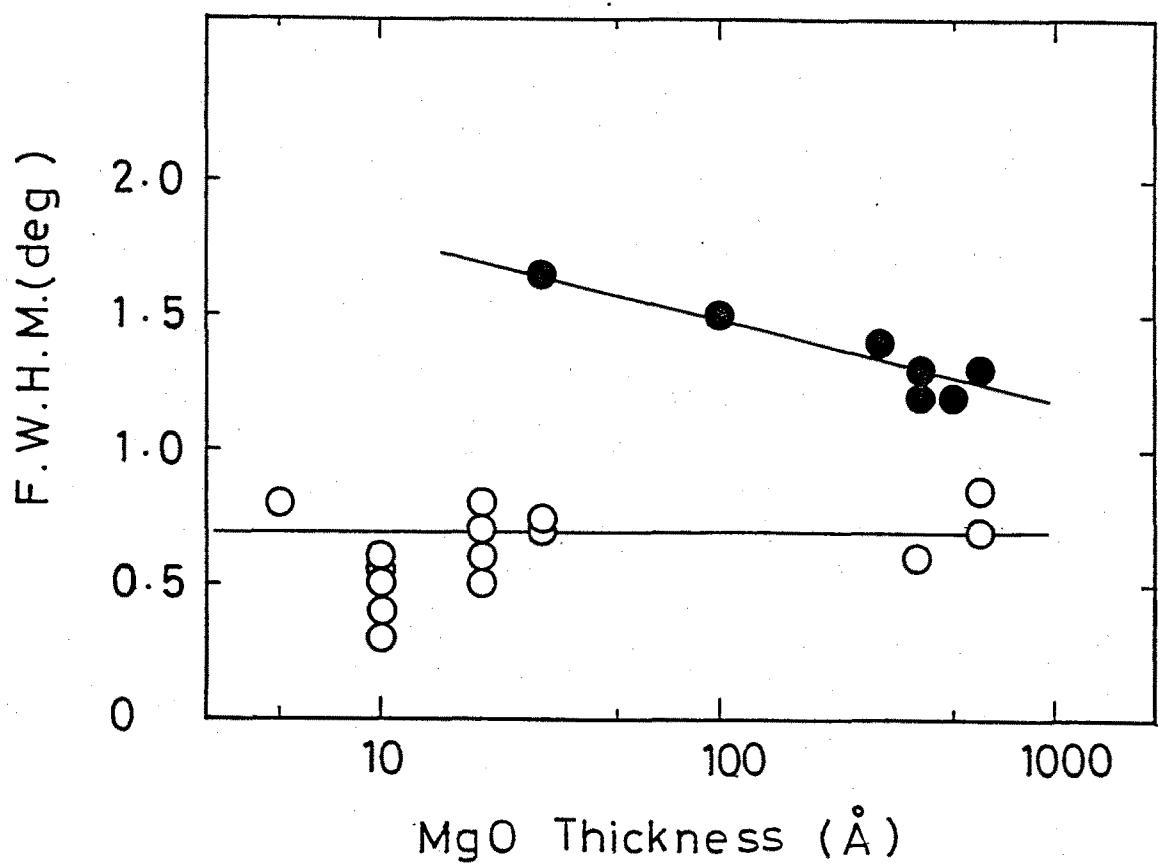


図3. 25 FWHMのMgOバッファー層膜厚依存性。

### § 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 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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。<sup>14)</sup>

$$I = SAT^* \exp(-a_T \phi^{1/2} d) \exp(-q \phi_B / kT) \\ \times [\exp(qV/nkT) - 1] \quad (3. 3)$$

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ド、dはその膜厚、 $q\phi_B$ はショットキバリヤハイド、kはボルツマン定数である。ショットキバリヤハイドを0.6eV、MgOの実効的バリヤハイドを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の表面を逆スバ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。

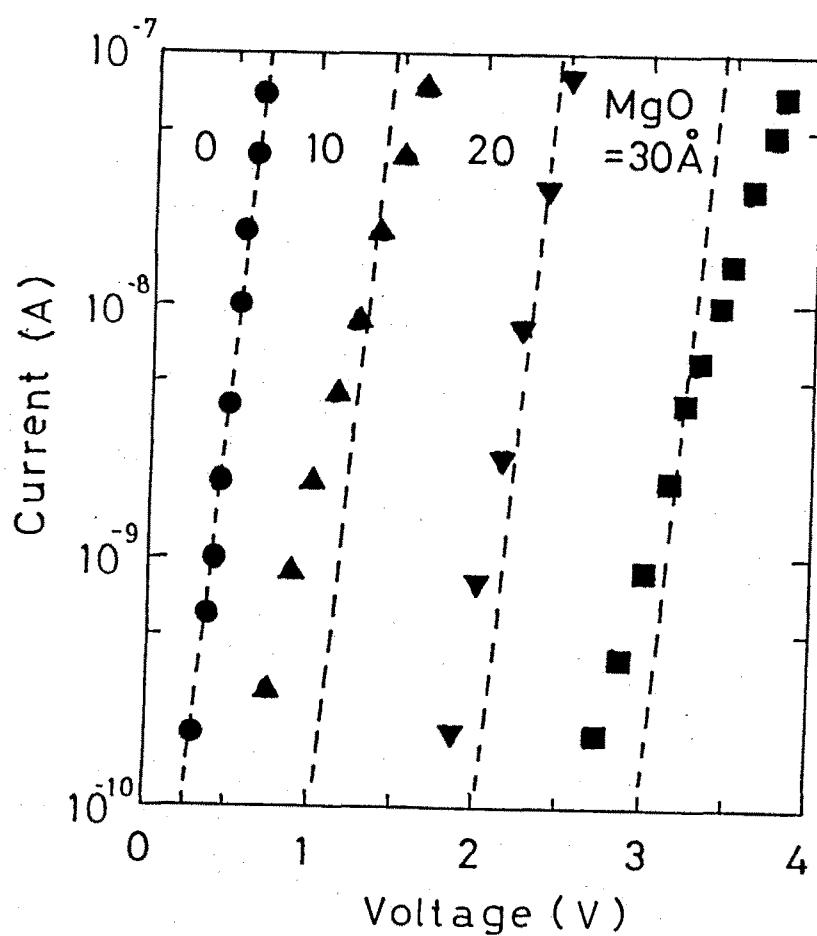


図3.26 MISショットキダイオードの電流-電圧特性。

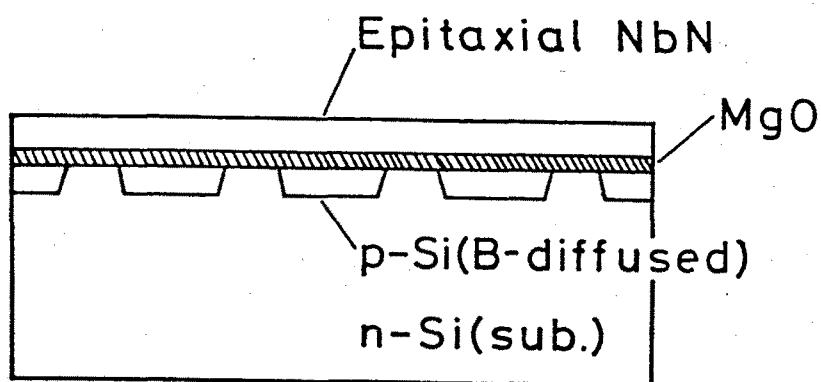


図3.27 パターニングされたSi基板上のNbNエピタキ  
シャル配向性成長。

### § 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0.5 nm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3 nm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<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)混合ガスを用いた

#### N<sub>b</sub>C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>薄膜の反応性スパッタ成膜

##### § 3. 4. 1 まえがき

N<sub>b</sub>C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>(NbCN)はNbNより高いT<sub>c</sub>を示し、x=0.28のときにバルク状態で、17.9 K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、<sup>15, 16)</sup> 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<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)混合ガスを用いたNbN薄膜の作製を行い、CH<sub>4</sub>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。<sup>17)</sup>

本節では、(Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 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<sub>4</sub>に代えてC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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、<sup>18)</sup>今回C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の導入を図った。更に、成膜基板温度を200°Cとし、これまでのものより極めて低温での成膜を試みた。<sup>19)</sup>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<sub>2</sub>と3.5%N<sub>2</sub>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、5.7-9.1 nm/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°Cで最適化されたTcは、10%N<sub>2</sub>と3.5%N<sub>2</sub>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°C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100 nm-400 nmであった。

表3. 6 NbCN薄膜の成膜条件

雰囲気ガス	Ar + N <sub>2</sub> (10%又は3.5%)
C供給源	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
ガス圧	3.5-8.0 Pa
放電電力	100 W
成膜速度	5.7-9.1 nm/min
基板温度	100-250°C

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T<sub>c</sub>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C 1sとNb 3d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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを導入していないもので、(b)は5%のC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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ビームエッティ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とは不明である。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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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、その増加とともに、カーボンの含有量が増加してい

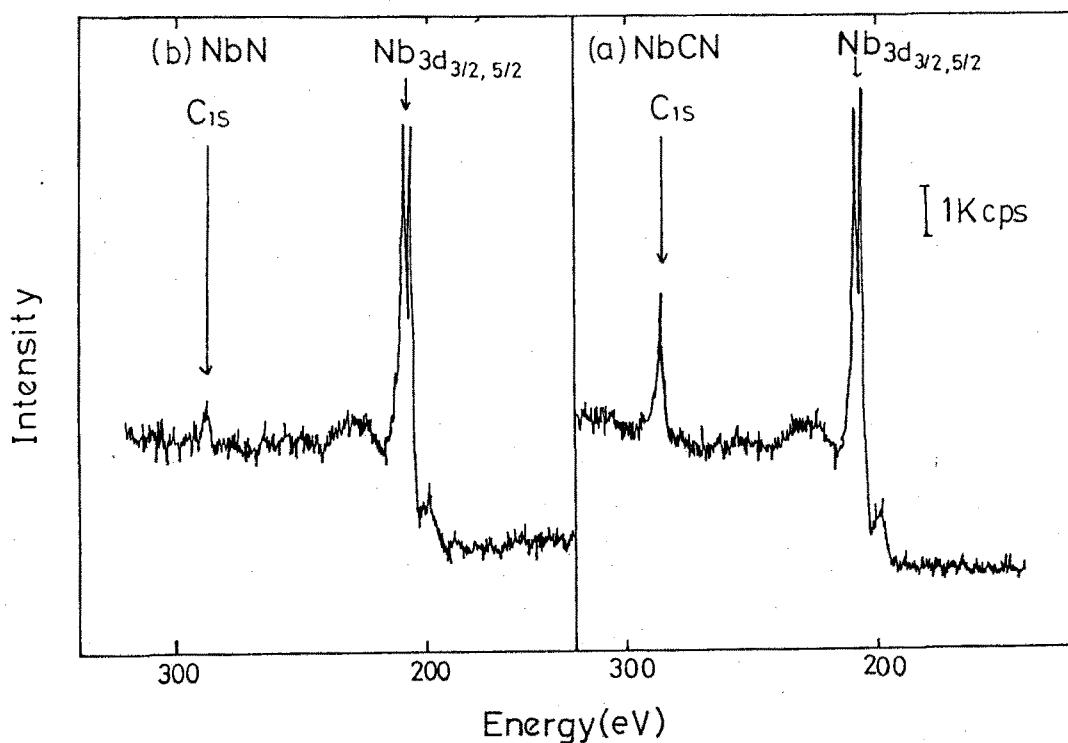


図3. 28 NbCN (a) とNbN (b) のESCAスペクトル。

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<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)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Nb 3d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分間のエッティングを施したもの(2), バルク状態までエッティングを施したもの(3)を示している。この領域ではNb 3d 5/2とNb 3d 3/2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。210 eVと207 eVに観測されたものは、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のそれに対応し、205 eVのものはNbOに対応し、202 eVのものはNbに対応している。一方、NbN, NbCNではNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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分間のエッティングで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

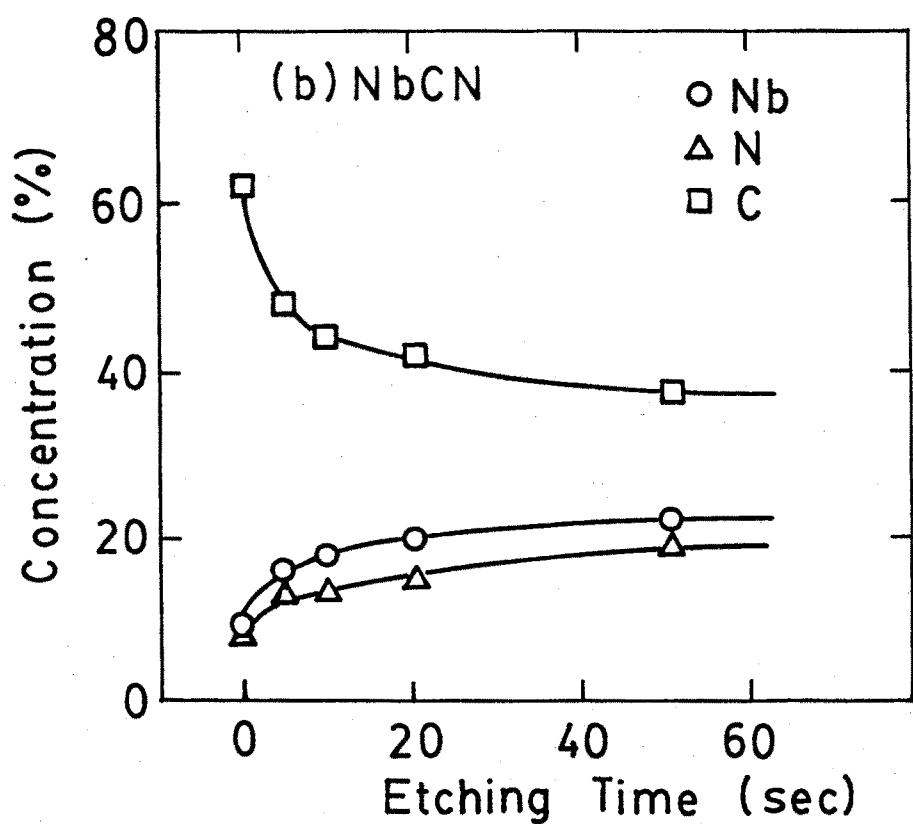
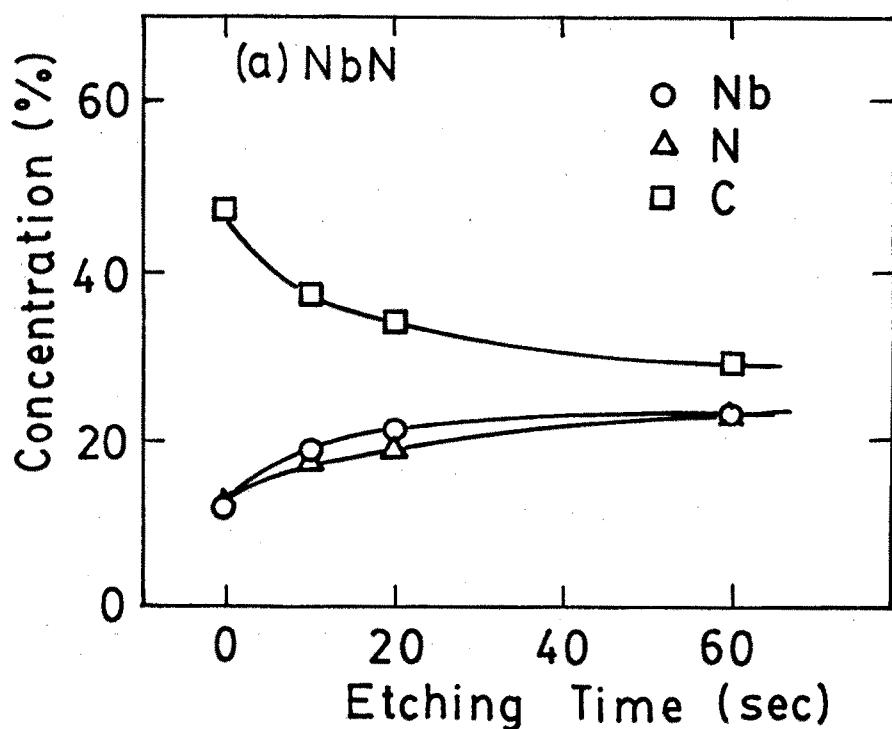


図3. 29 ESCAによるNbN (a) とNbCN (b) の  
深さ方向の元素分析.

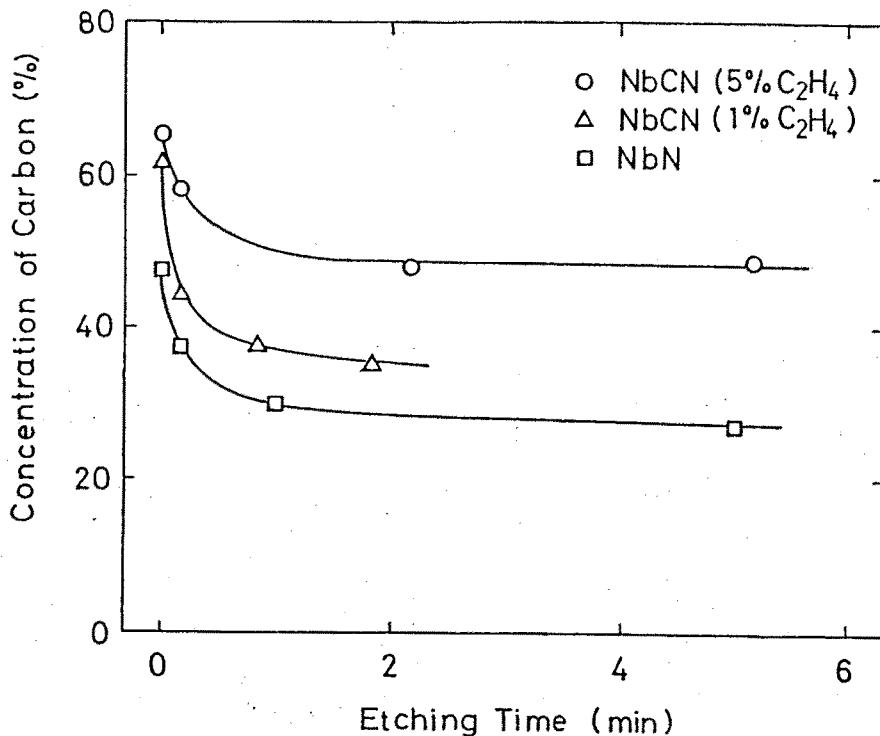


図3.30 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の増加に伴うNbCN膜中のC含有率の変化。

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Nb 3d<sub>3/2</sub>のエネルギーはNbのそれより0.35 eV大きく、またNbNのそれより0.3 eV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。

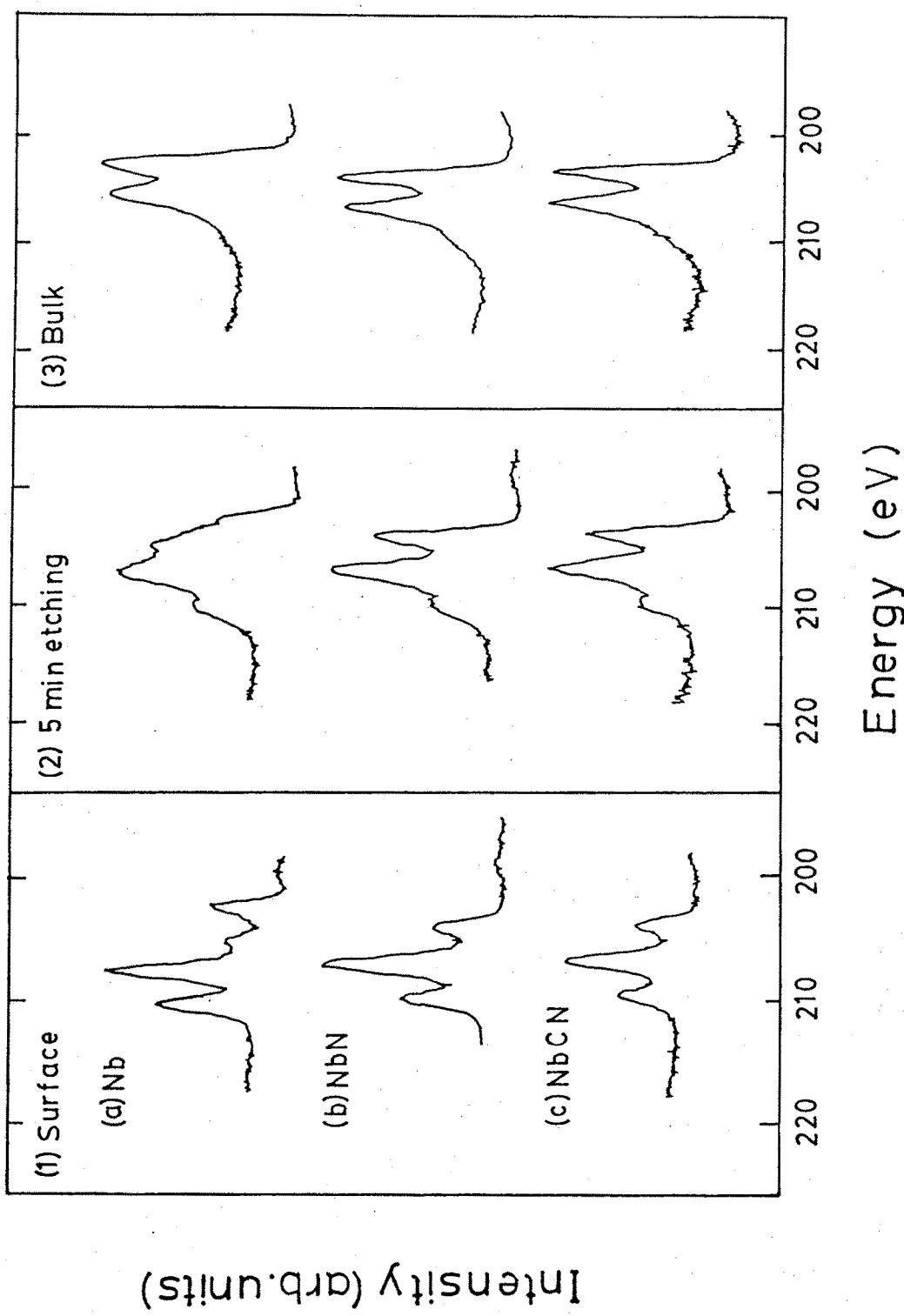


図3. 31 Nb 3d領域におけるNb (a), NbN (b), NbCN (c)のESCAスペクトル. (1)は表面自然酸化層, (2)は5分間のエッティング後の表面, (3)はバルク状態までエッチングを施した表面.

### § 3. 4. 4 電気的特性

NbN薄膜の $T_c$ はその作製条件に大きく依存する。10% N<sub>2</sub>と3.5% N<sub>2</sub>のガスを用いて、基板温度200°C、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 $T_c$ 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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの導入で $T_c$ 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 $T_c$ 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

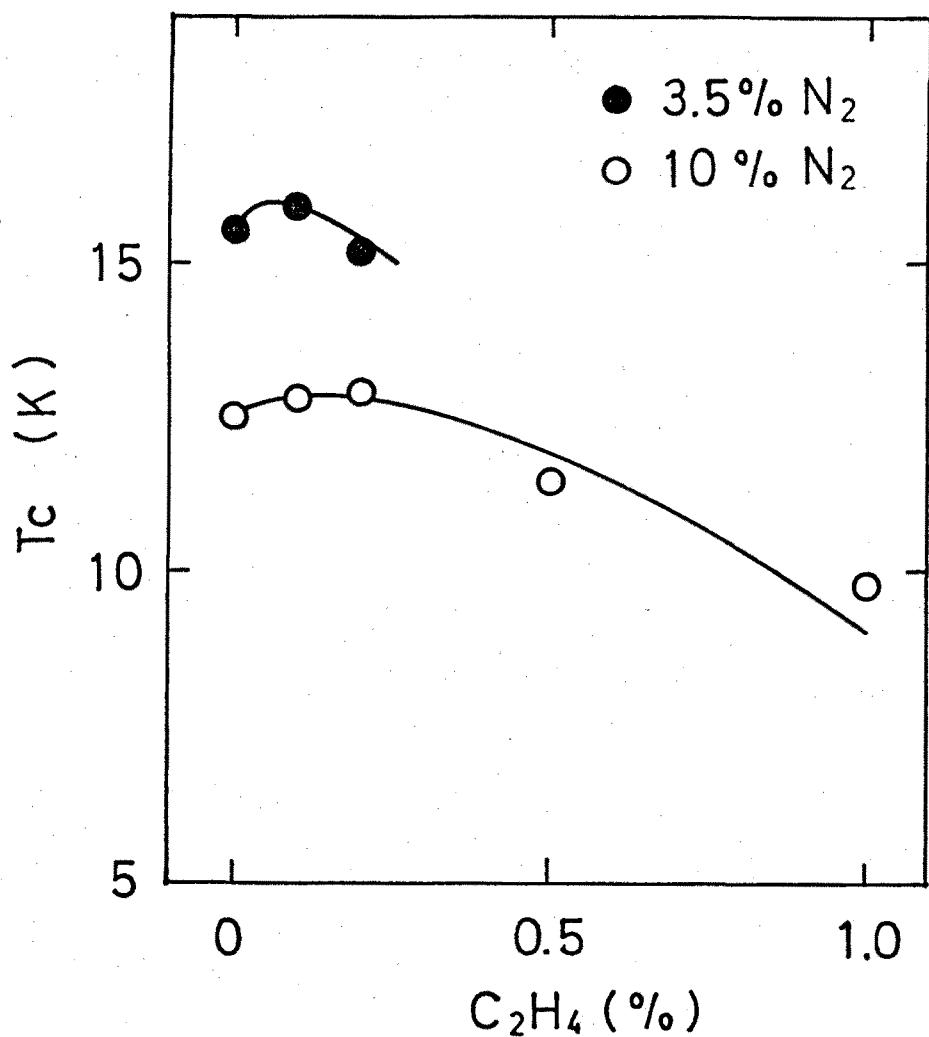


図3.32  $T_c$  の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 混入率依存性。

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  $T_c$  を得るのに基板温度 750°C を必要としており、基板温度の点では大きく改善できることになる。

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  $T_c$  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。 $T_c$  以上の温度領域においては、温度の上昇とともに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 10 nm 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 77 K 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  $\rho$  をとっている。77 K での  $n$  および  $\mu_H$  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  $\rho$  が大きくなるに連れて顕著であった。 $\rho$  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。

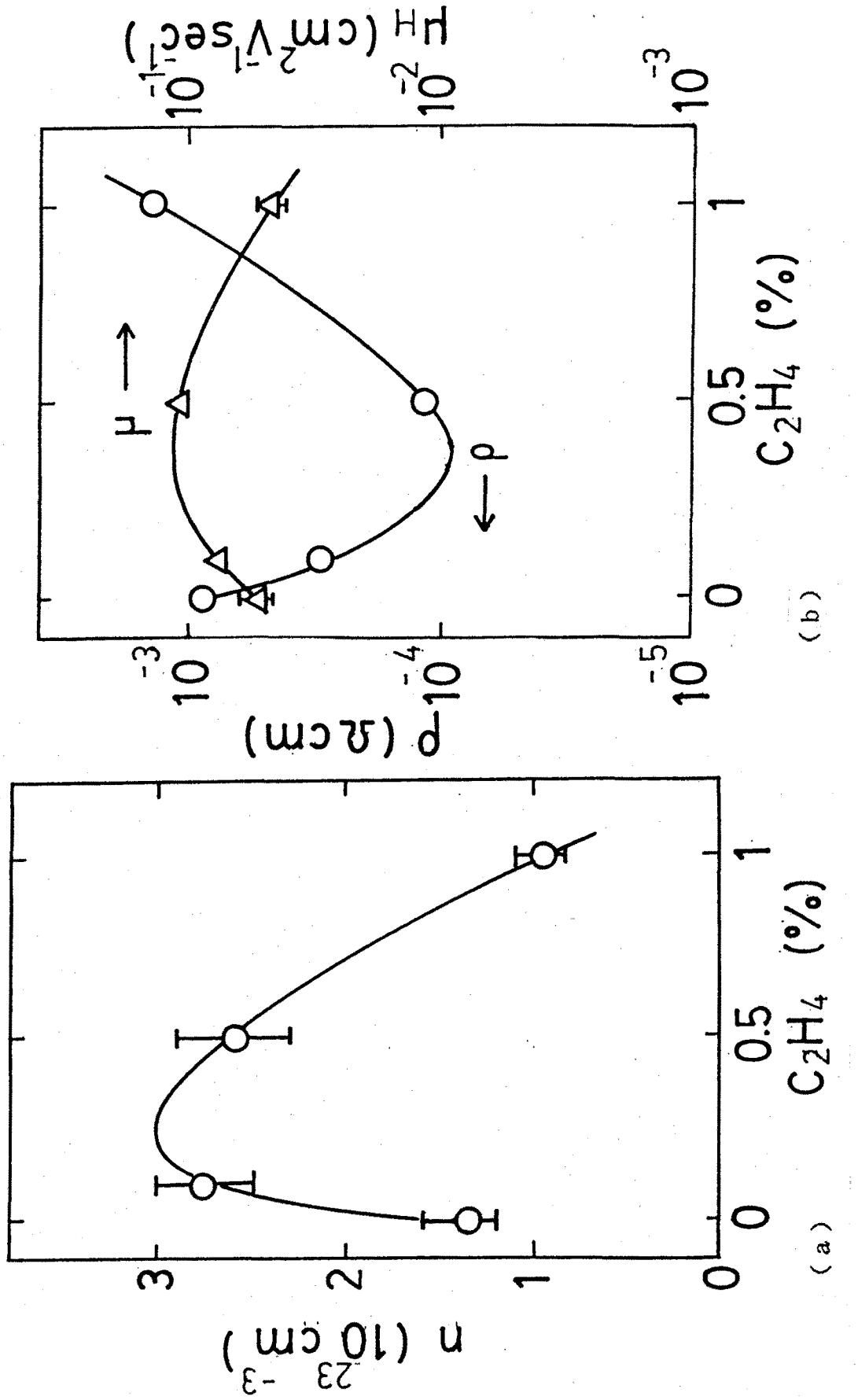


図3.33  $\text{C}_2\text{H}_4$  の導入に伴う (a) 電子密度  $n$ , (b) 抵抗率  $\rho$  および  
ホール移動度の変化.

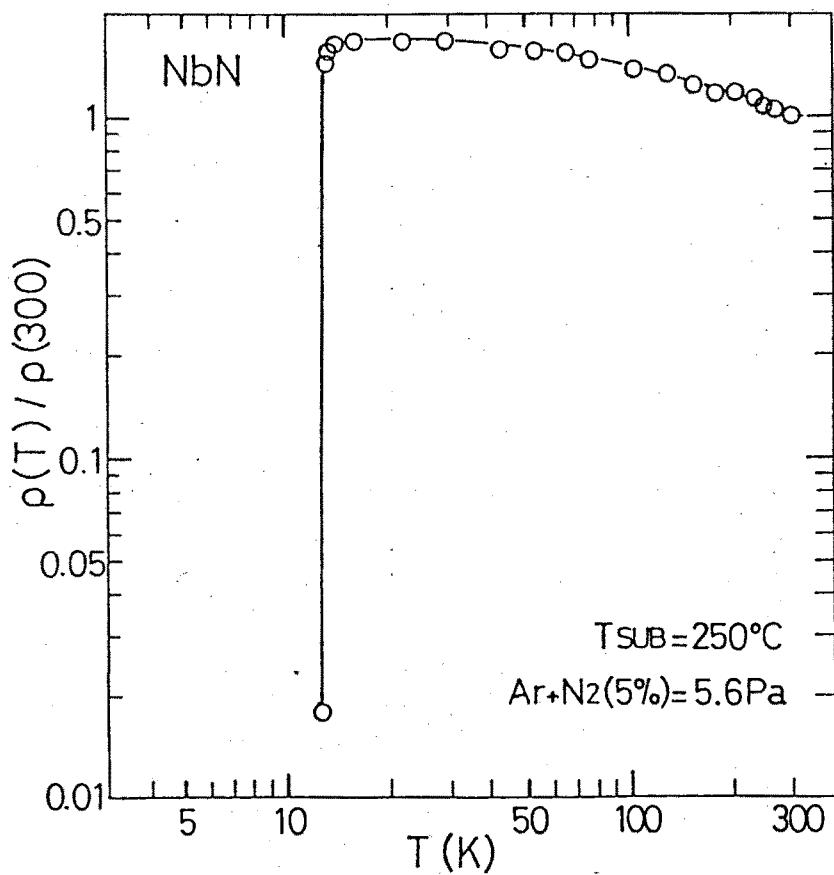
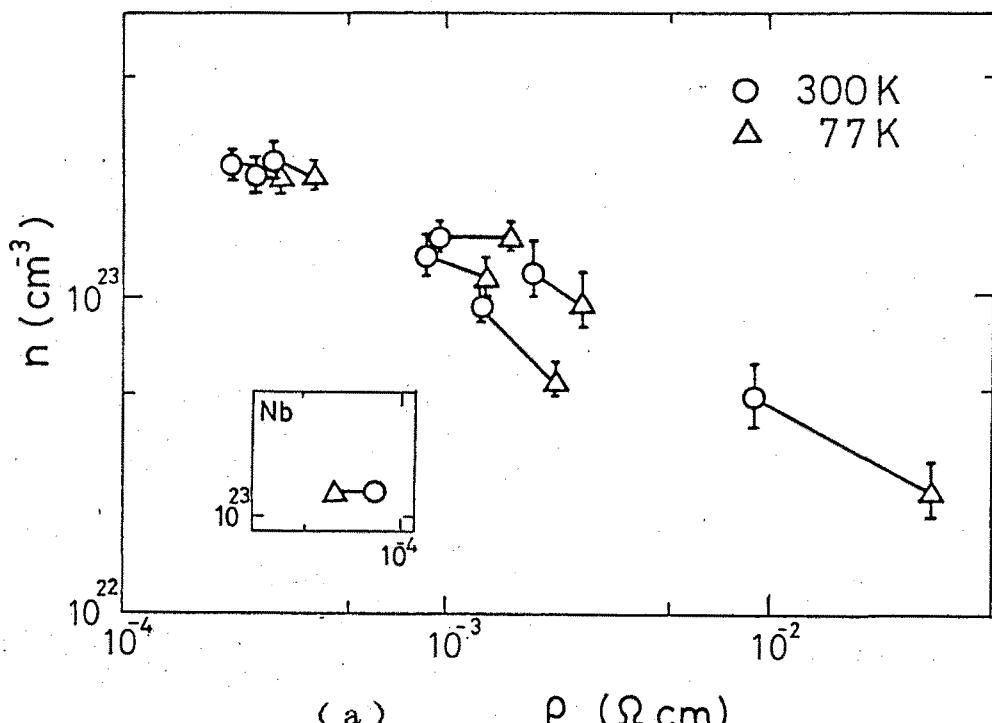
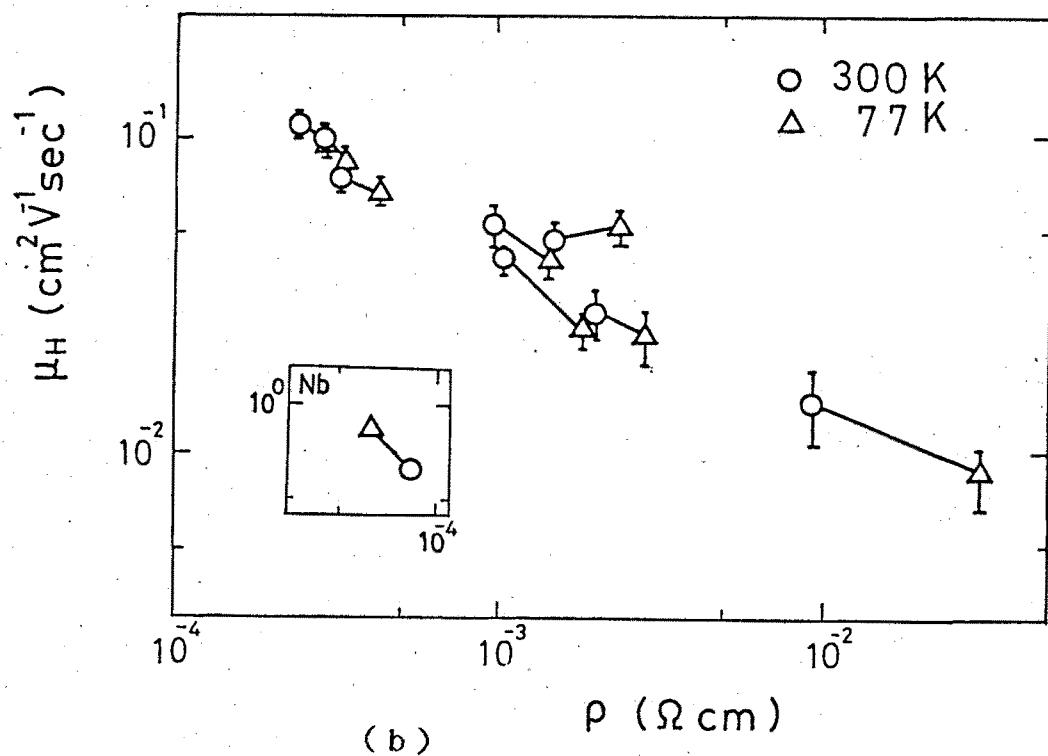


図3.34 NbN薄膜の抵抗率の温度依存性。縦軸は室温での値で規格化している。



(a)  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ )



(b)  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ )

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 77 Kで測定したもの。

### § 3. 4. 5 まとめ

(Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 混合ガスを用いて NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いた反応性スパッタ成膜により NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 薄膜の作製が可能である。
- (2) NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> の表面の自然酸化機構は NbN と同様であった。
- (3) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの導入により T<sub>c</sub> 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<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 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<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 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<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>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 0.5 nm 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<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 混合ガス中での反応性スパッタリング法により、NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 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.Lett.,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, and E.F.Skelton:  
IEEE Trans.Magn.,MAG-17(1981)569.
- 16) H.Ihara,Y.Kimura, and S.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, Bednorz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, <sup>1)</sup>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<sup>2-5)</sup>, K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>構造を有する (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>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<sub>1.2</sub>Ba<sub>0.8</sub>CuO<sub>4</sub>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, <sup>6)</sup>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<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>であることが判明した。<sup>7)</sup>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。<sup>8-11)</sup>

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。<sup>11-18)</sup>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<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>

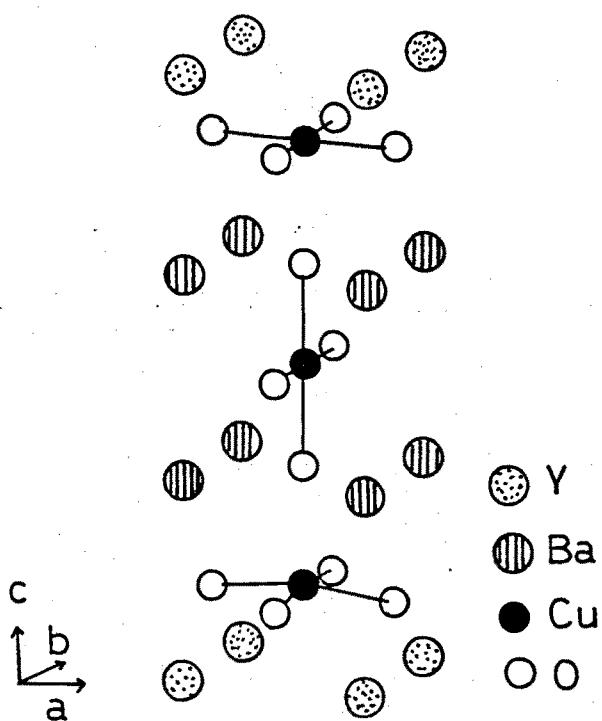


図4. 1  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の酸素欠損型3層ペロブスカイト構造。

$\text{Cu}_3\text{O}_7$ 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、900°C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°C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 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ セラミックスの作製、<sup>19)</sup>次いで90K級超伝導体である $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ セラミックスの作製について述べる。<sup>20)</sup> 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、 $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ セラミックスを用い、その酸素欠損 $\delta$ の評価を行った。<sup>21)</sup> 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。<sup>22)</sup> 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。<sup>23)</sup>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。<sup>24)</sup>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、 $4 \times 1.5 \times 0.6 mm^3$ 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  $T_{c, on}$  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  $T_c$  が改善されている様子が判る。更に添加した場合は再び  $T_c$  が減少している。このような  $T_c$  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°Cとすることにより  $T_{c, on}$  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

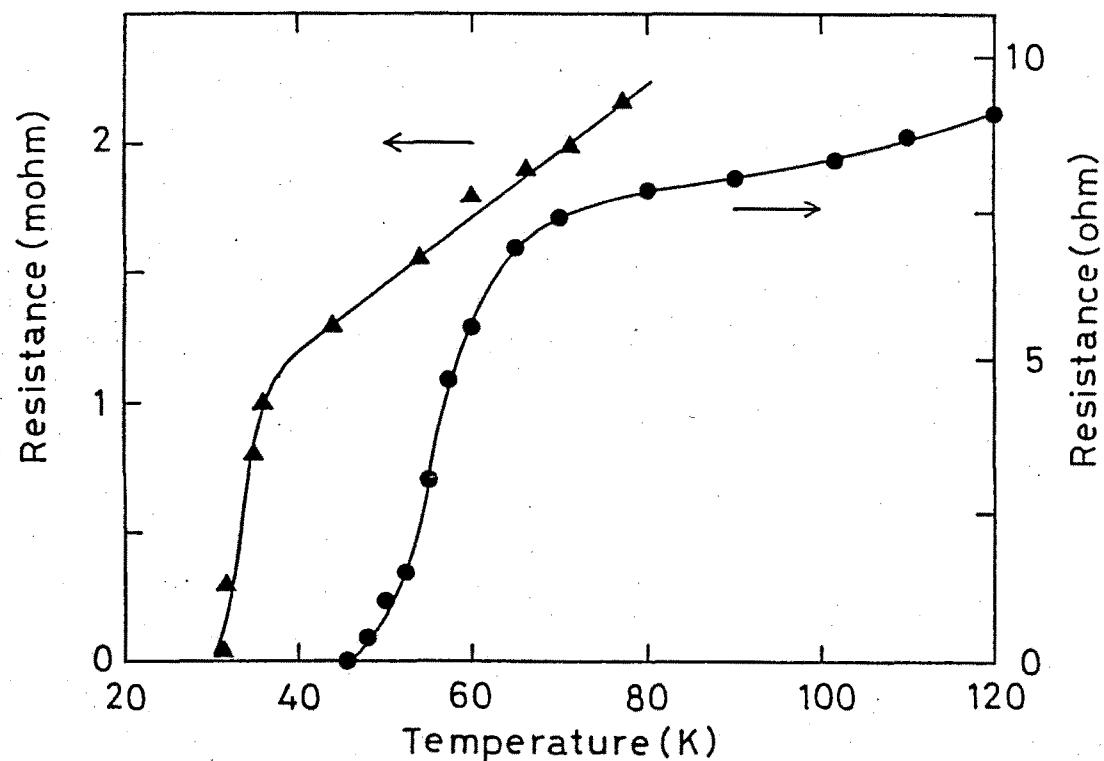


図4. 2  $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$  (▲) の抵抗の温度依存性. ●は  $Y_1Ba_{0.7}Cu_{1.7}O_x$  の温度依存性.

表4. 2  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  の超伝導特性

サンプル N o.	$T_c$ (90%) (K)	$T_c$ (10%) (K)	$T_{c, \text{zero}}$ (K)	抵抗率 ( $\text{m}\Omega\text{cm}$ )
# 2 - a	3.6	3.2	3.2	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。<sup>25)</sup>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、温度上昇とともに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  $T_c$  は、最適化された La 系材料のものより少し劣っていた。

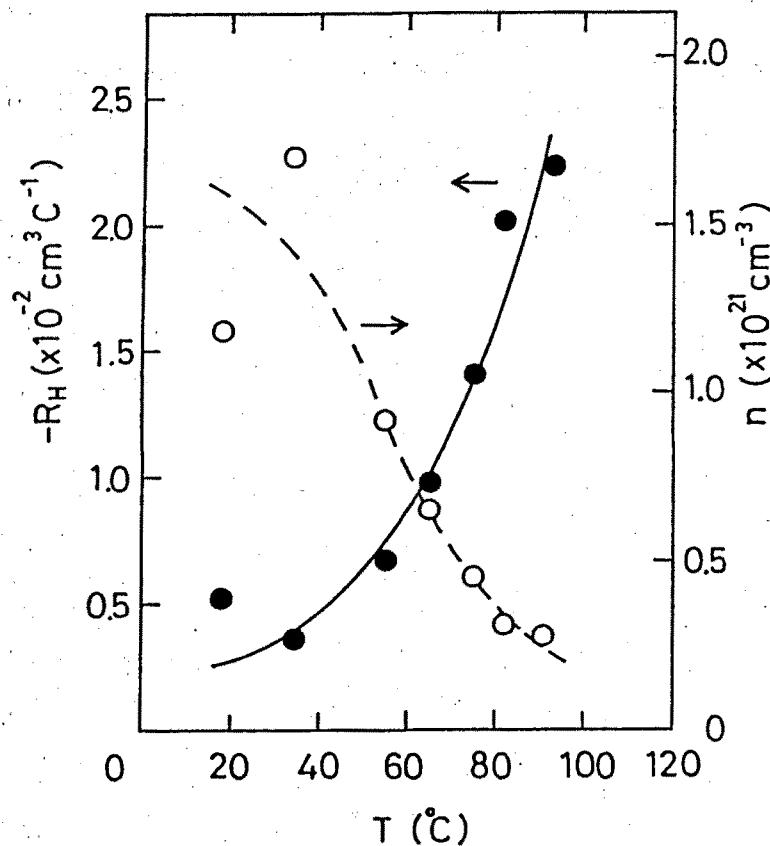


図4. 3 ホール係数  $R_H$  および電子密度  $n$  の温度依存性。

### § 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°Cで24時間焼結した後、835-950°C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 $T_a$ をパラメータに取っている。約925°C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 $T_c$ 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°C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 $T_c$ 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 $T_{c,zero}$ は80-90K

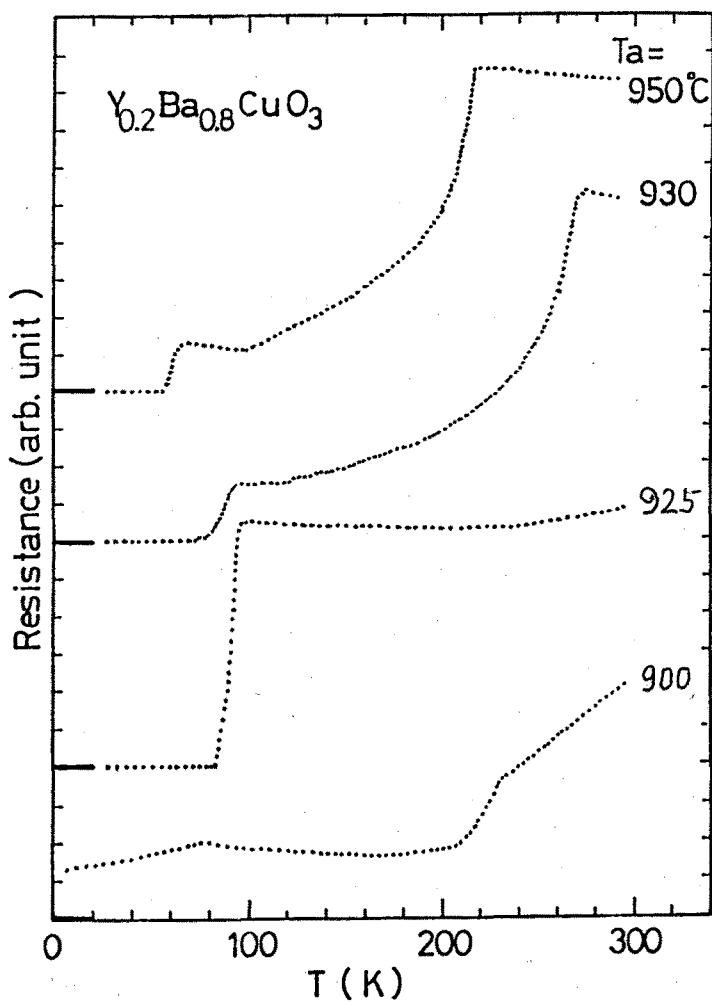


図4.4  $Y_{0.2}Ba_{0.8}CuO_y$ の抵抗の温度依存性。パラメータに $T_a$ をとっている。

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らかである。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、 $T_c$  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っても、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。

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、<sup>7)</sup> 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。

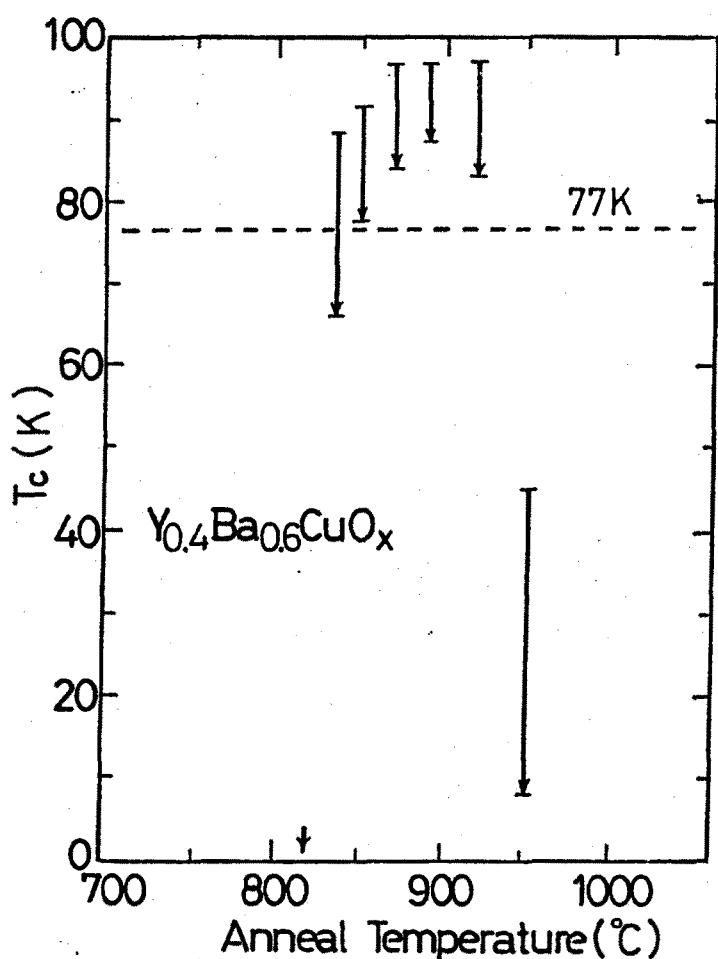


図 4. 5  $Y_{0.4}Ba_{0.6}CuO_y$  の  $T_c$  の  $T_a$  依存性。

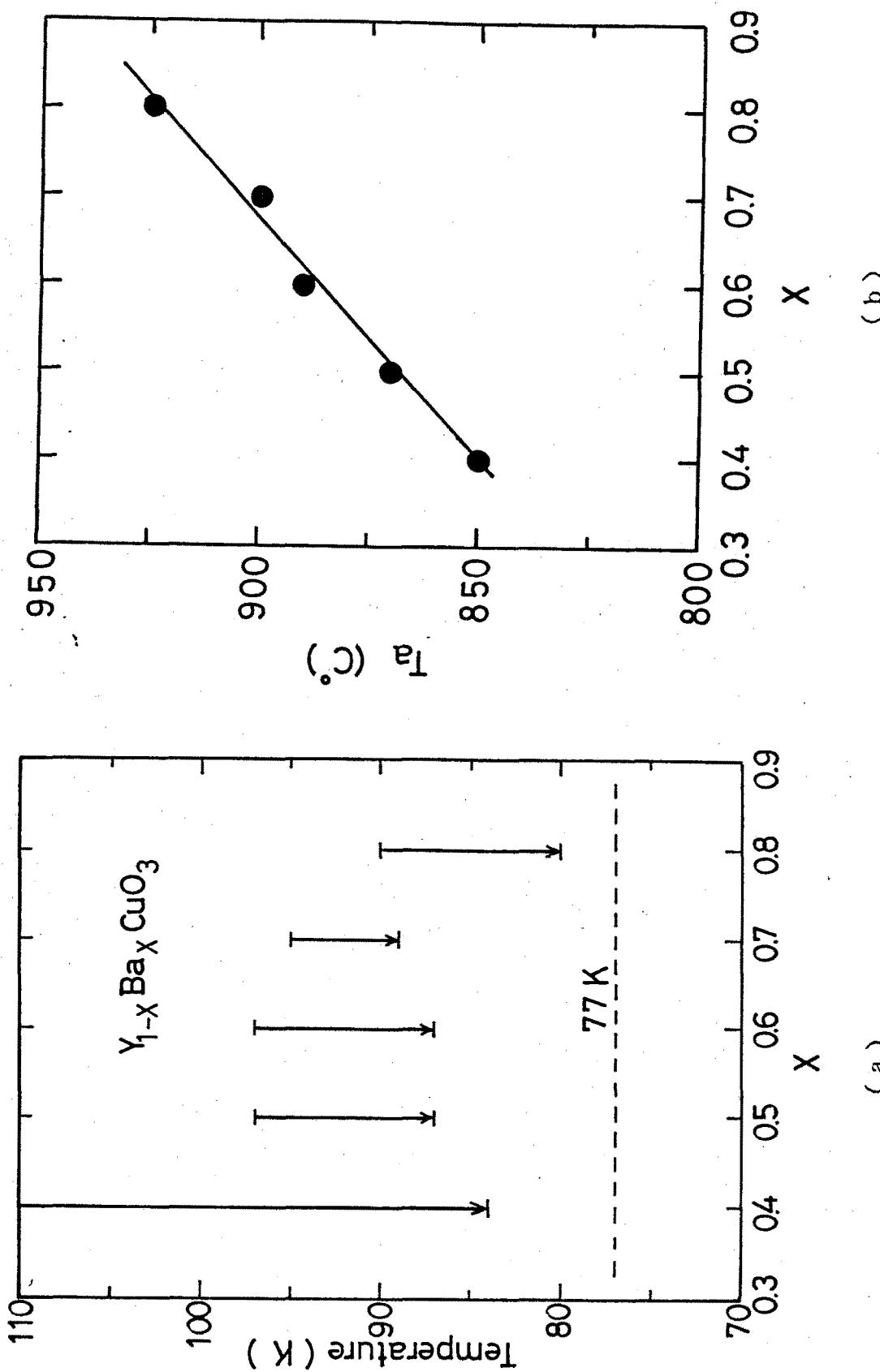


図4.6  $T_c$  (a) および  $T_a$  の最適値 (b) の  $x$  パラメータ依存性。

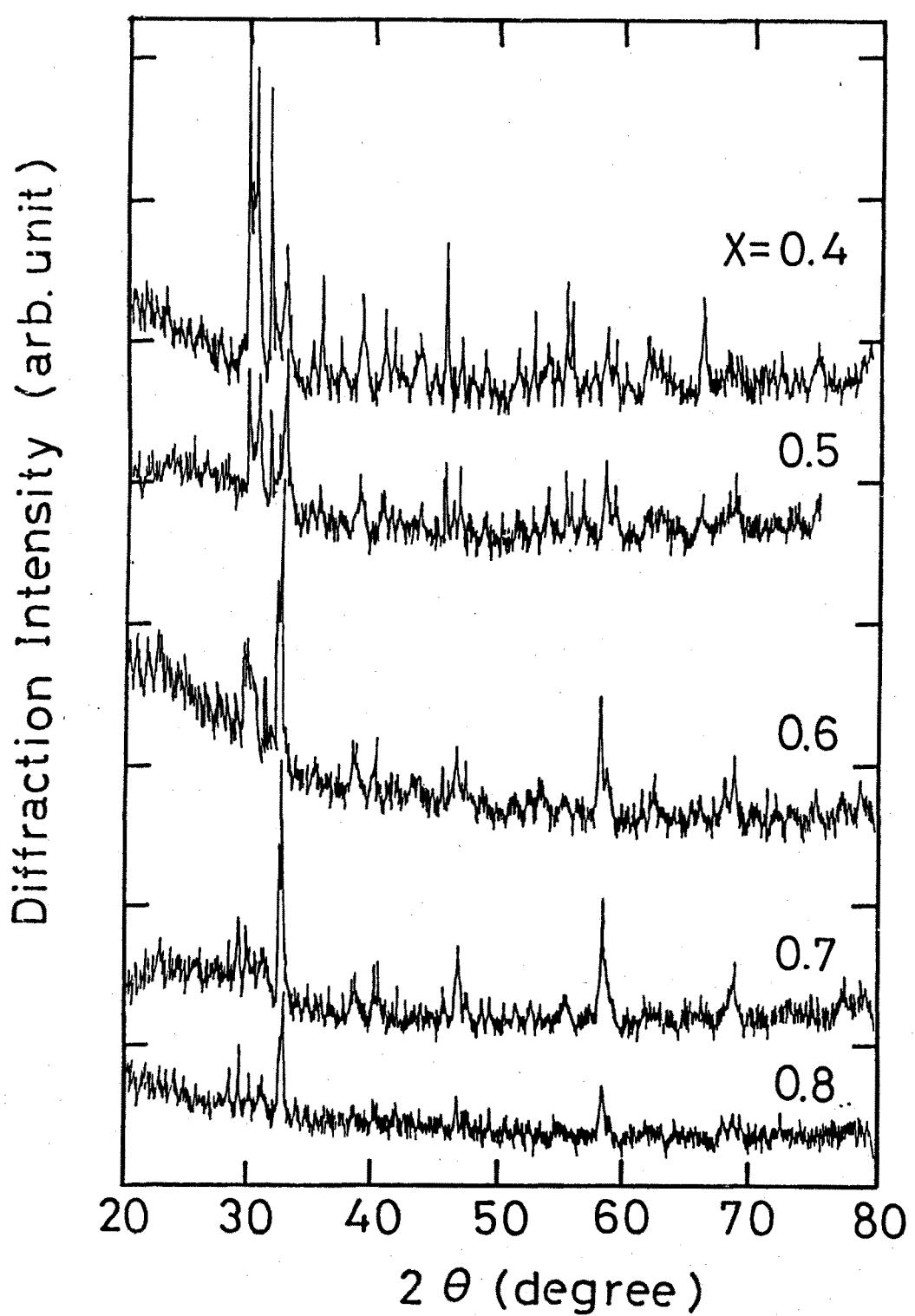


図4. 7 X線回折パターンの  $x$  パラメータ依存性。

## § 4. 2. 4 $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 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-O 1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<sup>26)</sup>或は質量欠損の測定などによつ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。 $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ セラミックスは、以下の方法により作製した。まず、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ を混合したパウダーを920°C 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°C 4時間酸素フロー中でアニールを施し、その後炉冷した。<sup>27)</sup>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°C 4時間放置した後、所望の温

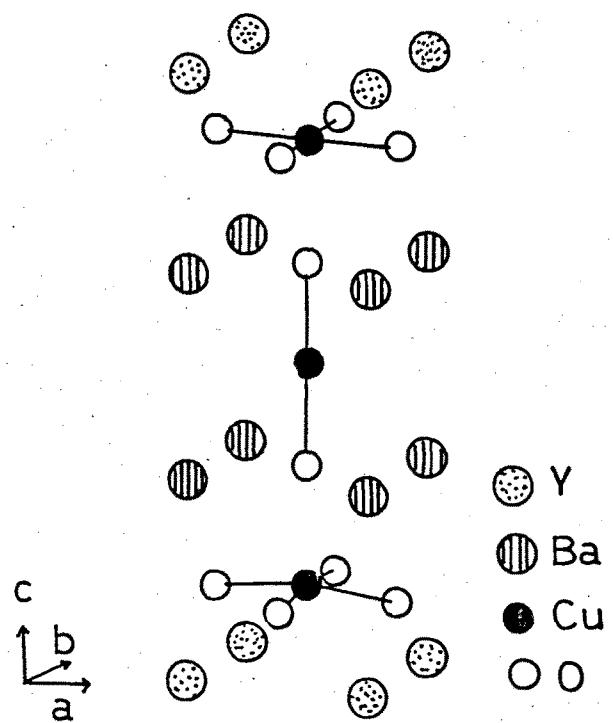


図4. 8  $\text{Y}_1\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_6$  の酸素欠損型3層ペロブスカイト構造。

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: 0.3890 nm, b: 0.3822 nm, c: 1.167 nmである斜方晶構造を示し、950℃クエンチのものはa: 0.3865 nm, b: 0.3840 nm, c: 1.11.76 nmであり、正方晶に近い結果が得られた。即ち、Cu-O1次元チエ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。この質量欠損が總て酸素の欠損に基づくものであると仮定して、酸素量y=7-6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<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>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<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>およびLa<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>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、<sup>28,29)</sup>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。

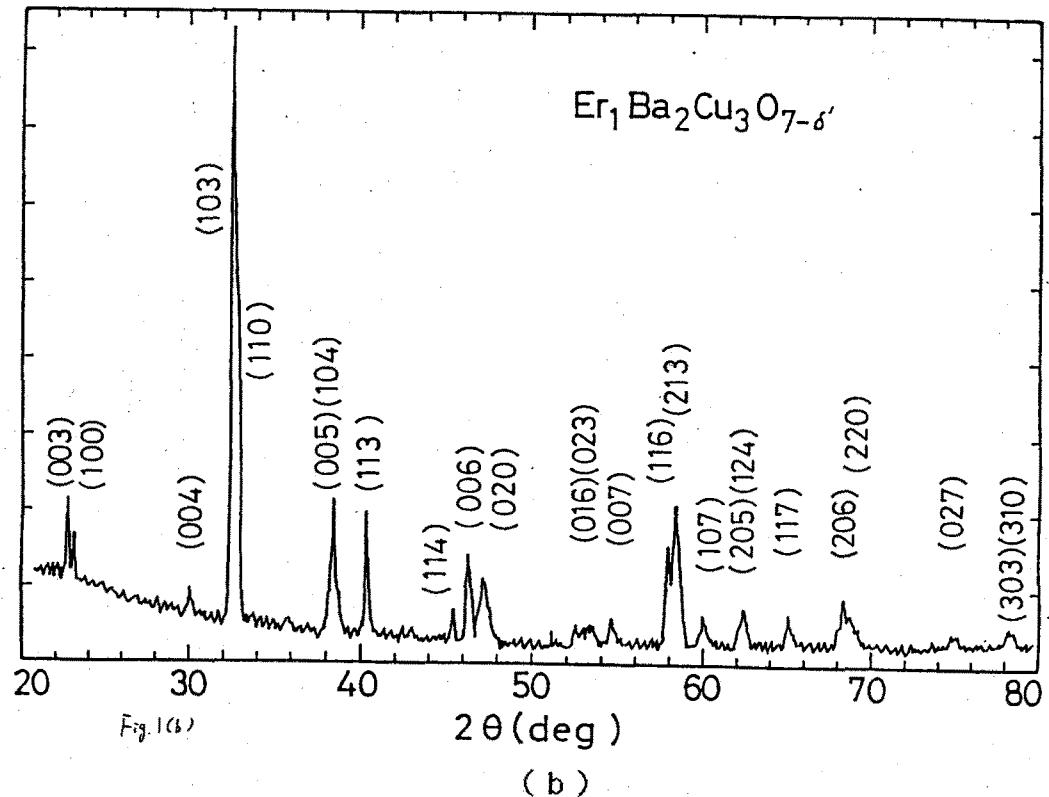
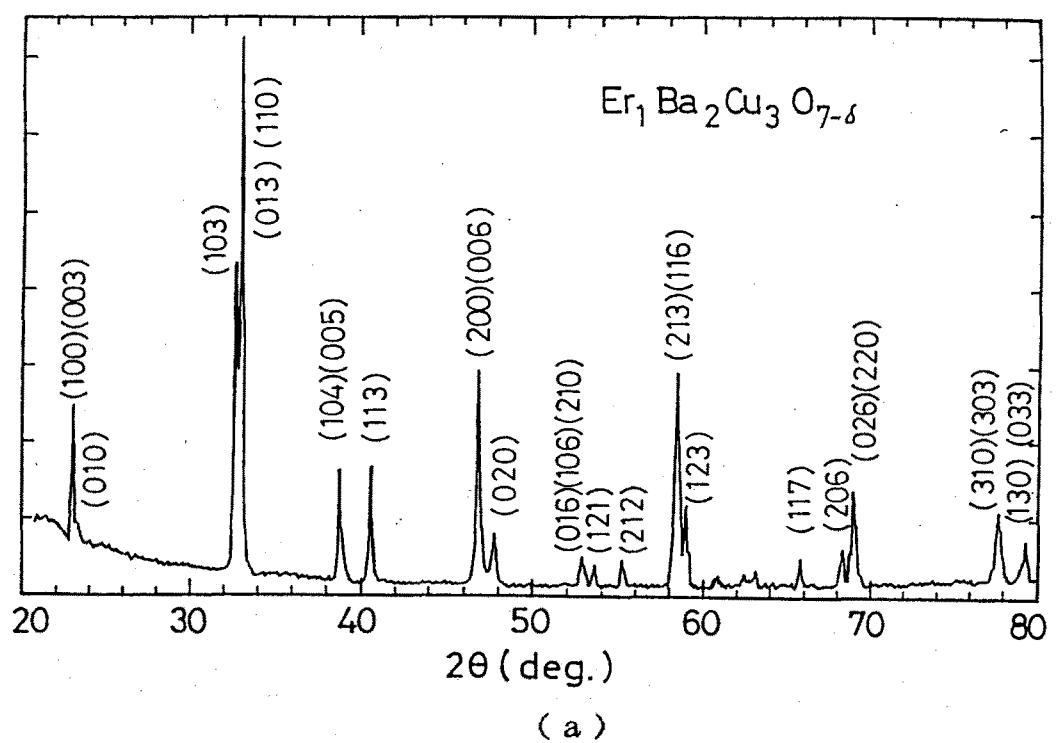


図4. 9  $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の X 線回折パターン. (a) および (b) は クエンチ温度 300 度および 950 度としたときのもの.

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T<sub>c</sub>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T<sub>c</sub>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、<sup>30)</sup>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に対して極めて重要な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。そこ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。

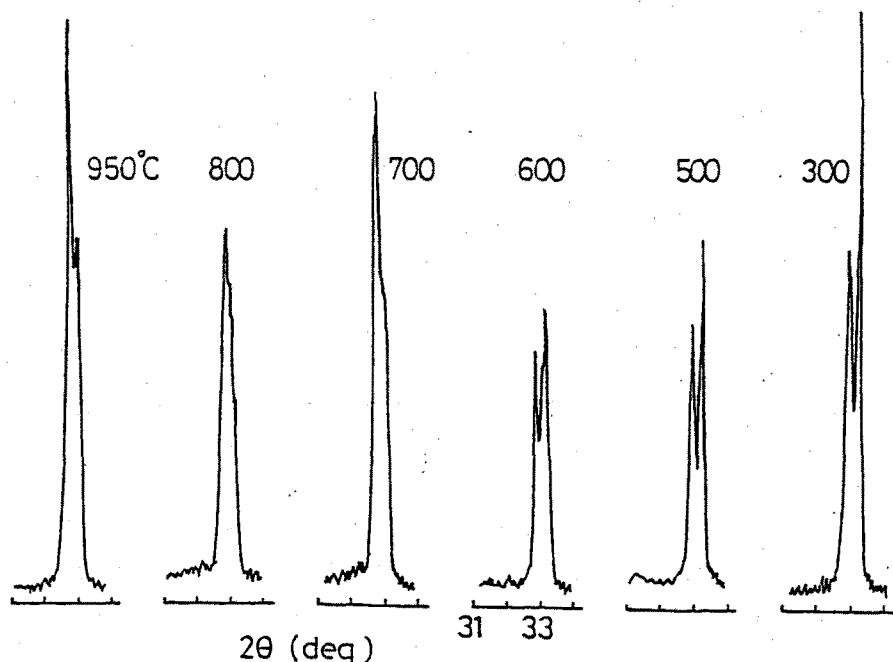


図4. 10 X線回折パターンのクエンチ温度依存性。

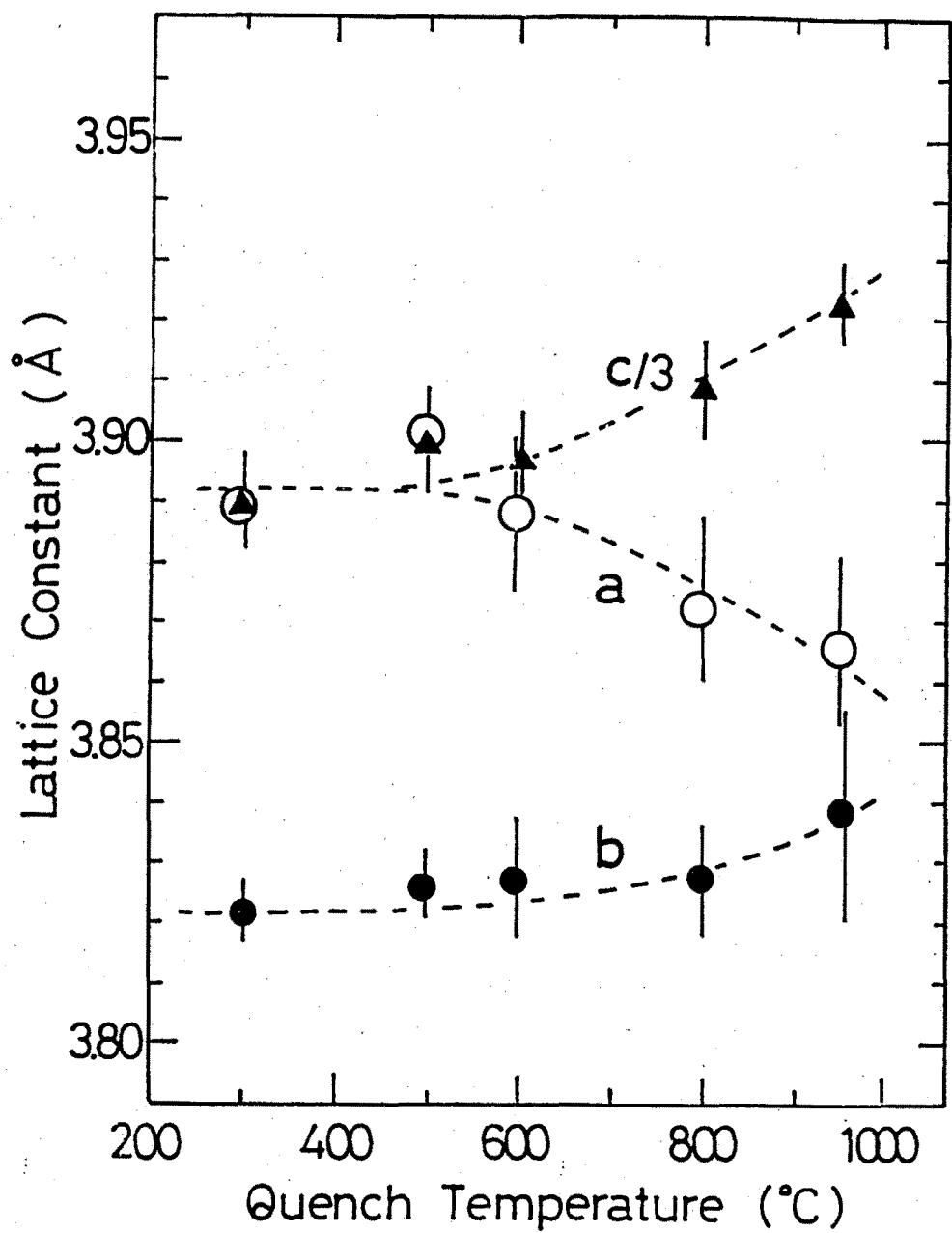


図4. 1.1 格子定数のクエンチ温度依存性。

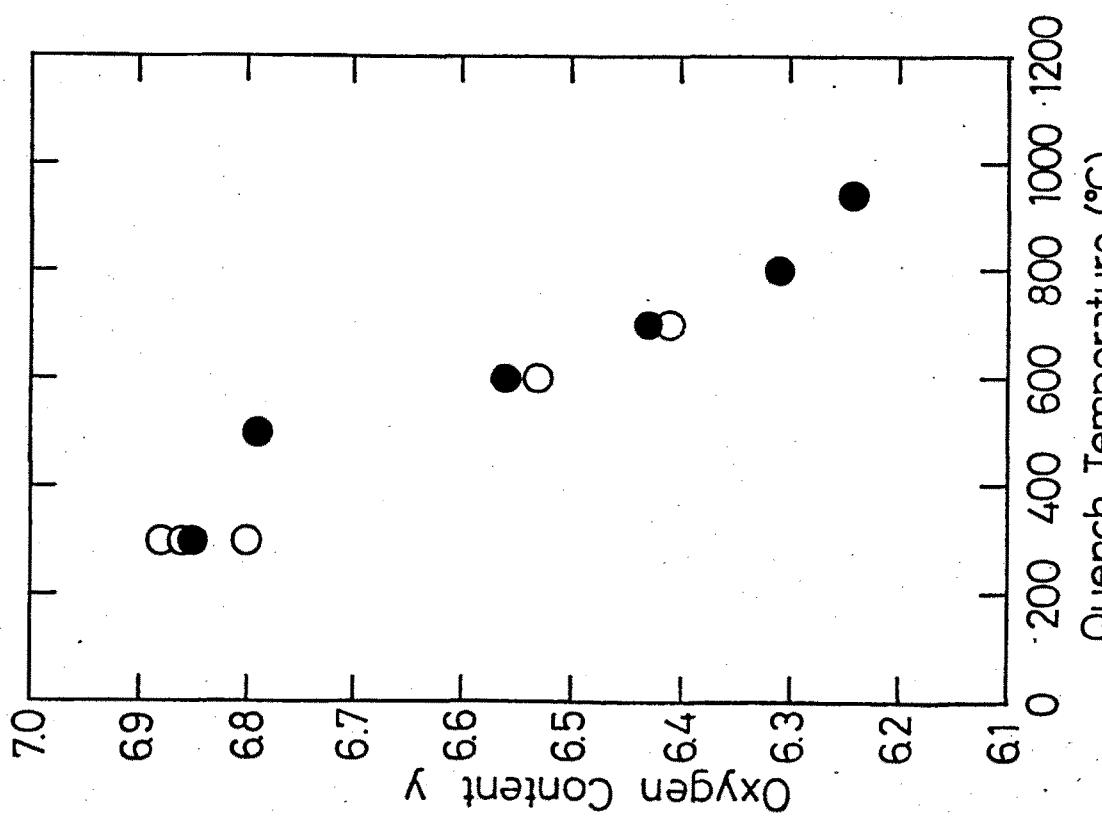


図4.12 クエンチに伴う質量欠損.

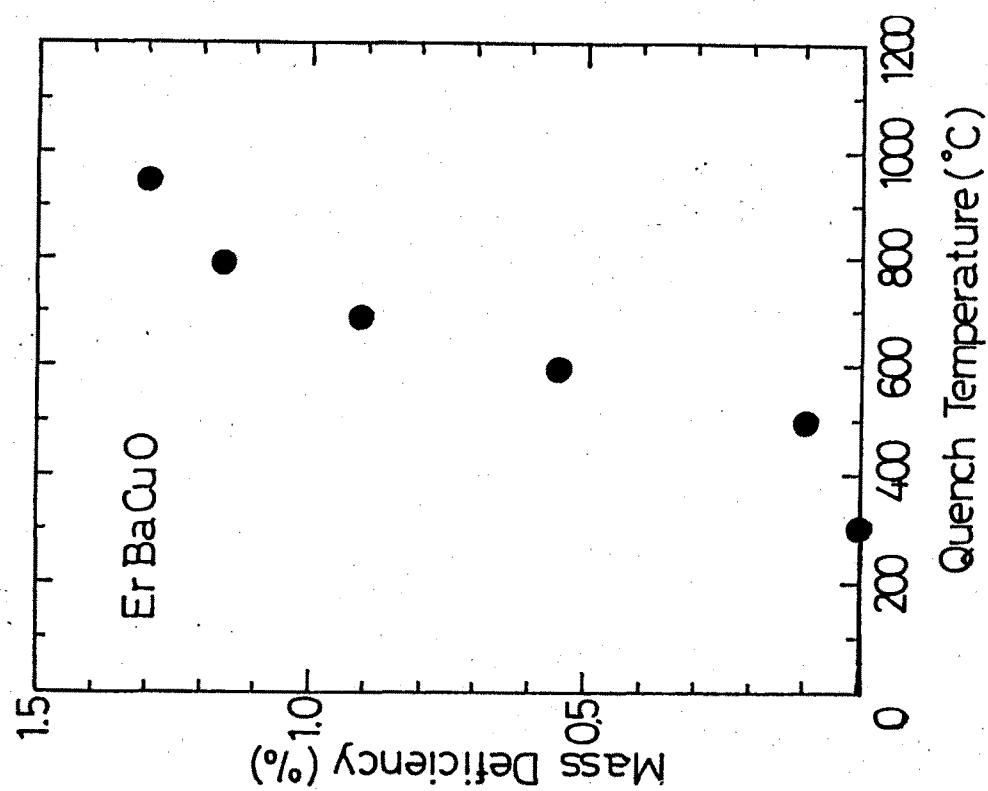


図4.13 酸素量Yのクエンチ温度依存性.

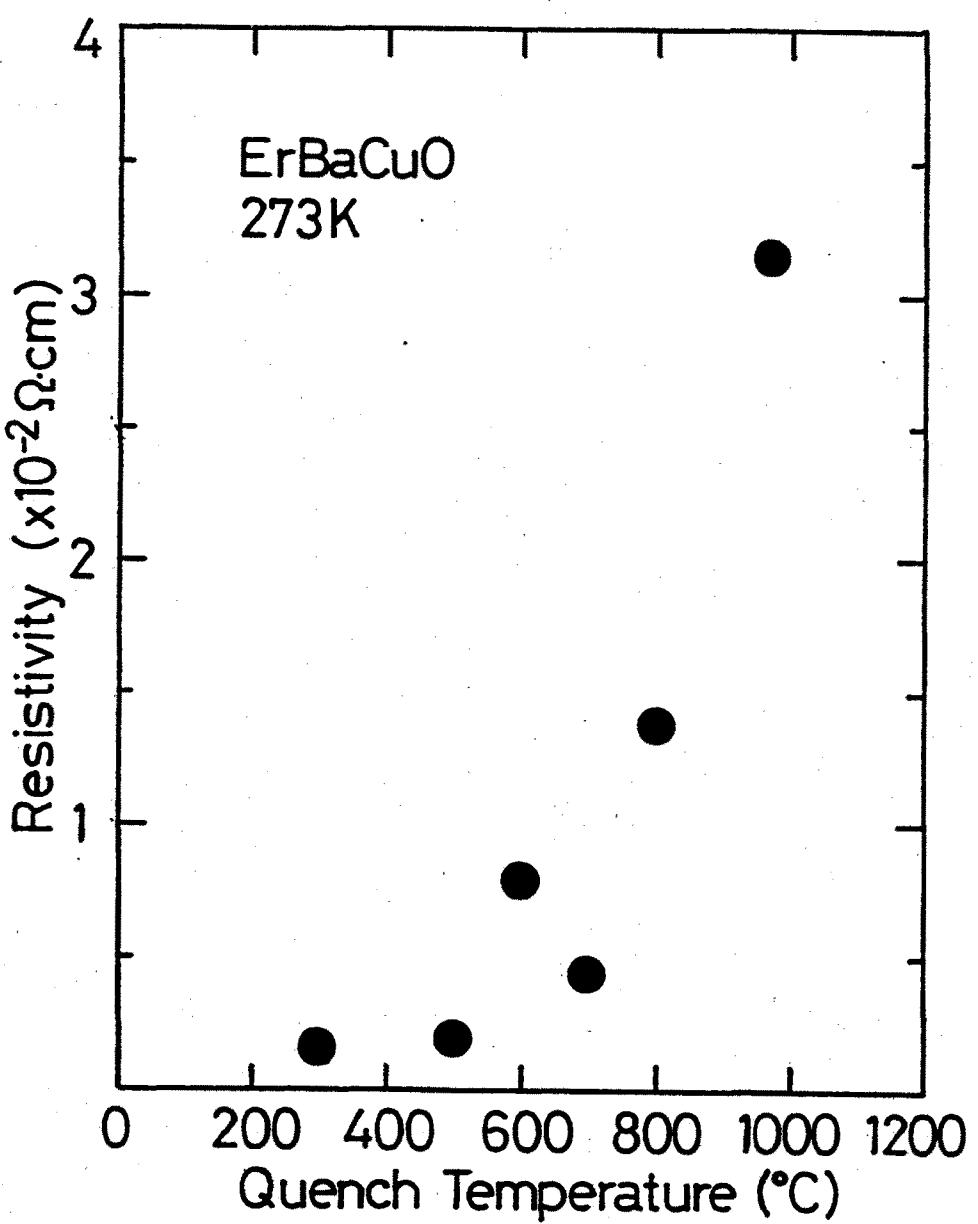


図4. 14 クエンチに伴う抵抗率の変化.

測定は室温.

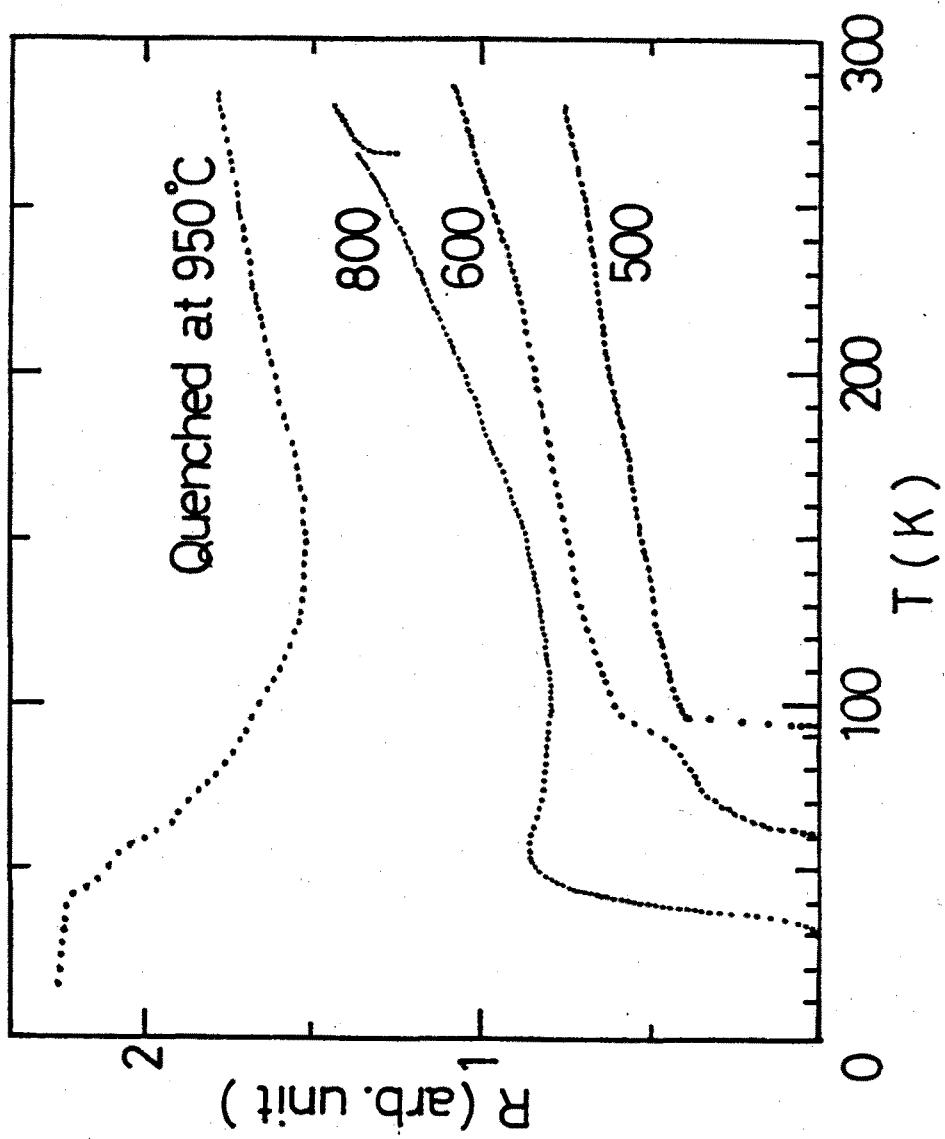


図4. 15.  $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の抵抗の温度依存性。  
クエンチ温度をパラメータとしている。

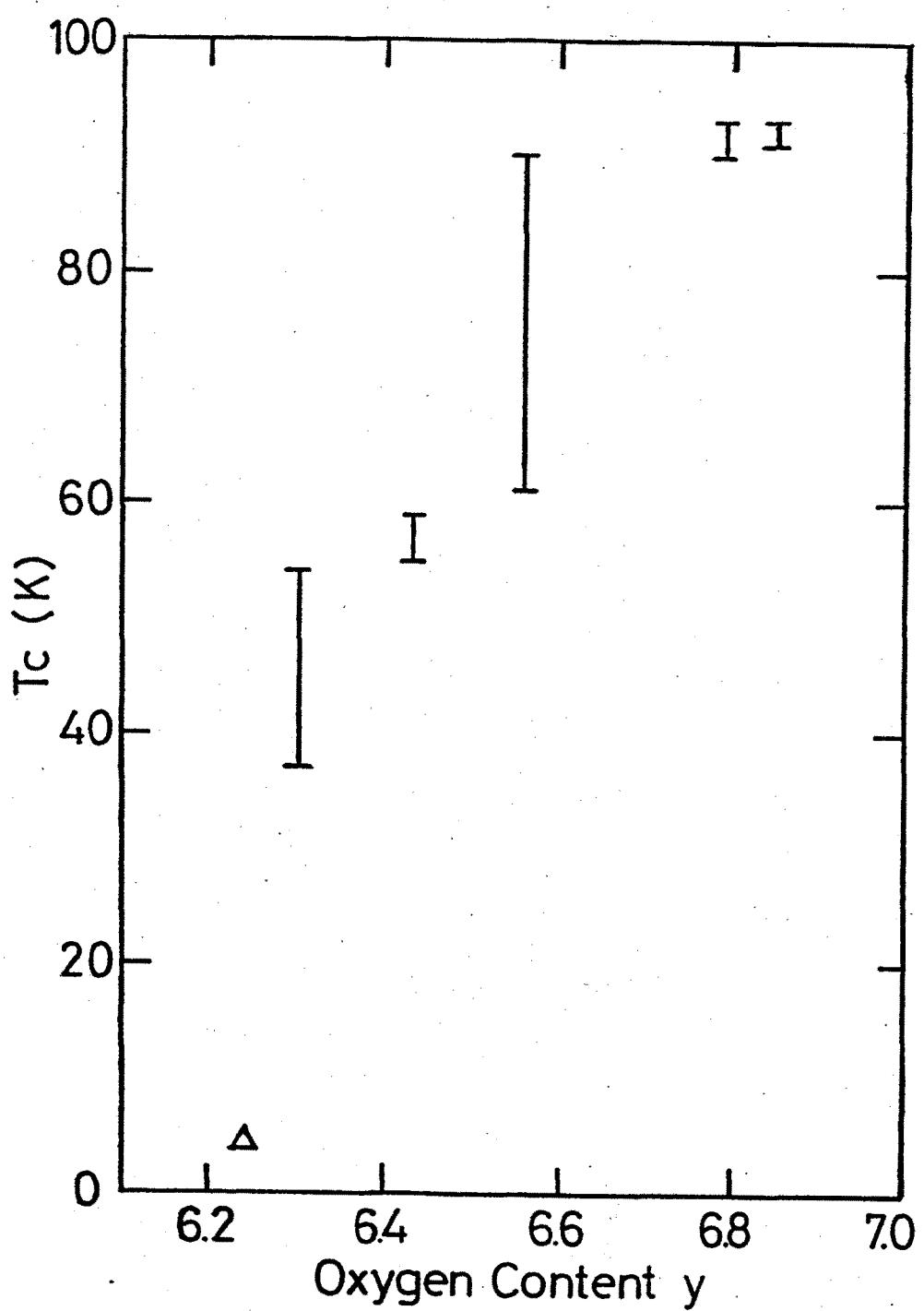


図4. 16 酸素量  $y$  と  $T_c$  の関係。

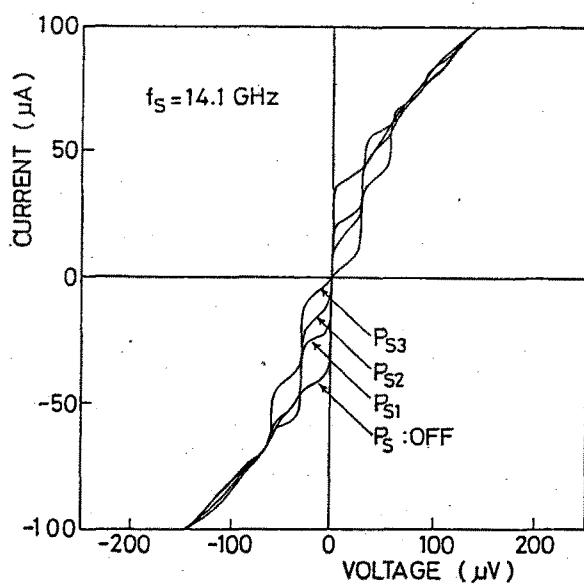
### § 4. 2. 5 酸化物高温超伝導体のジョセフソン効果

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ビロステップ電圧は、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、單一周波数での観測のみであり、<sup>31, 32)</sup> 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。

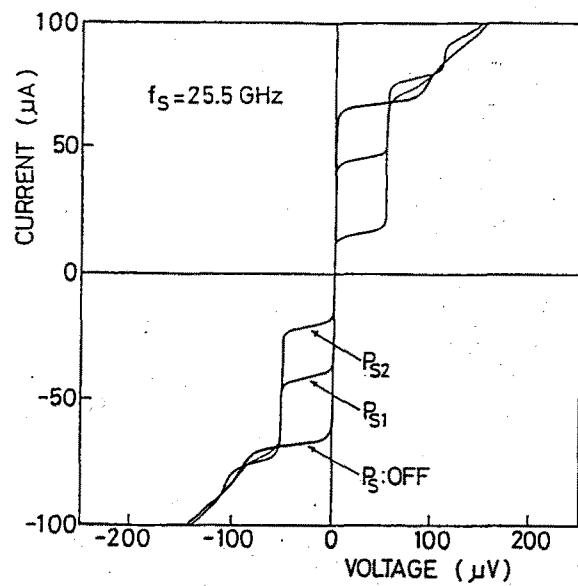
マイクロ波照射ジョセフソン効果は、 $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  セラミックス上に、0.5 mm 径の Nb ワイヤーでポイントコンタクトを形成することで観測した。マイクロ波周波数としては、14.1, 25.5, 35.0 GHz を用いた。これらのマイクロ波を照射したときの電流-電圧特性の変化を図 4. 17 に示す。まず、マイクロ波を照射していない場合 (Ps : OFF) は、良好なジョセフソン効果が観測されている。その接合にマイクロ波を照射し、その電力を Ps1, Ps2 と順次増加させた場合、0 次シャビロステップが減少し、1 次、2 次のシャビロステップが明らかに観測された。この結果得られたシャビ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 シャビロステップ電圧の観測値と計算値

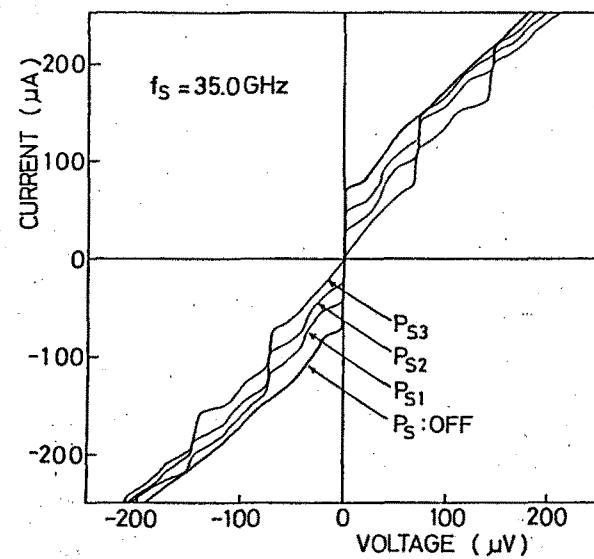
周波数 (GHz)	シャビロステップ電圧 ( $\mu V$ )	
	計算値	測定値
14.1	29.2	29.5
25.5	52.7	52.5
35.0	72.5	72.0



( a )



( b )



( c )

図4. 17 マイクロ波照射時の $\text{YBaCuO}/\text{Nb}$ 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、14.1 GHz (a), 25.5 GHz (b) および 35.0 GHz (c)。

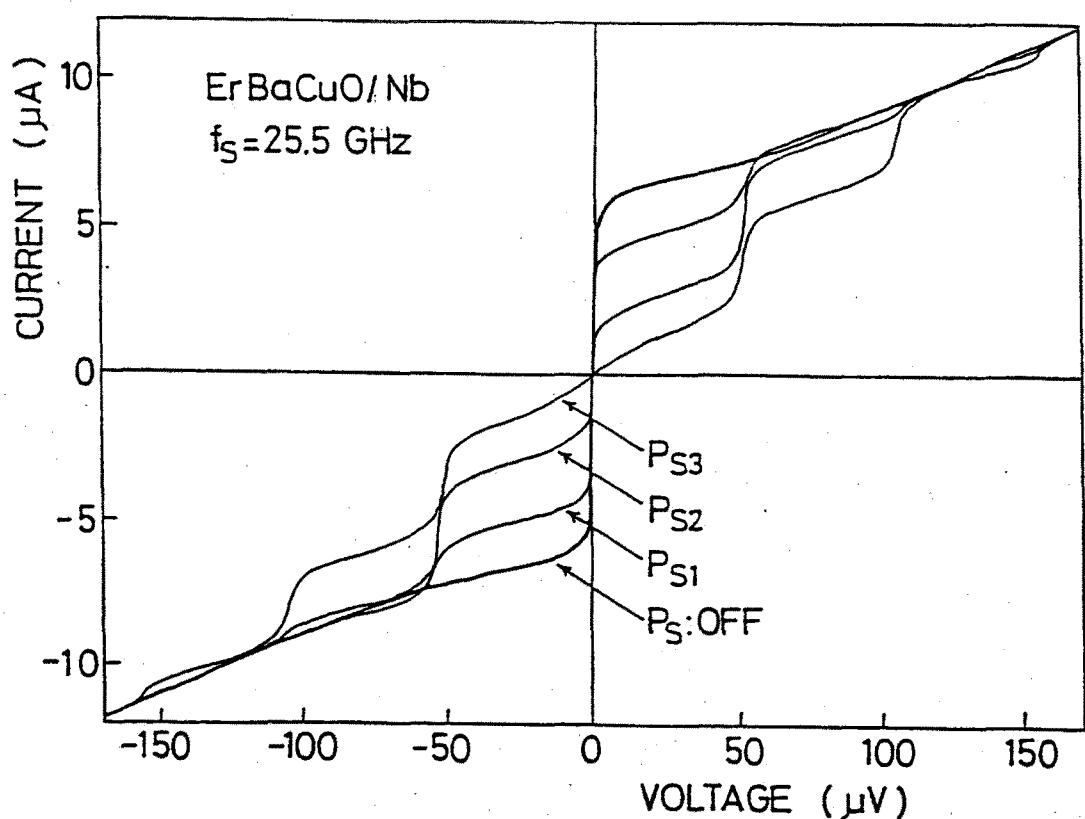


図4. 18  $\text{ErBaCuO}/\text{Nb}$  ポイントコンタクトのマイクロ波照射  
ジョセフソン効果。マイクロ波周波数は25.5 GHz.

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、 $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  セラミックスを用いて同様な実験を行った。マイクロ波(25.5 GHz)を照射したときの特性の変化を図4. 18に示す。明瞭なシャビ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 36 K 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、また密になった状態で、Cu - O 1 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。<sup>11-18)</sup> 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<sub>3</sub>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。<sup>33)</sup>要求される基板温度は-650°C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 (10 <sup>-6</sup> /度)	格子定数 (nm)		
		a	b	c
YBaCuO	10-15	0.389	0.382	1.167
MgO	6.5	0.42		
SrTiO <sub>3</sub>	9.4	0.390		
ZrO <sub>2</sub>	7	0.530	0.526	0.517
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	0.476		1.299

より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<sub>3</sub>であり、次いでZrO<sub>2</sub>である。ここでは(110)SrTiO<sub>3</sub>およびYで安定化したZrO<sub>2</sub>(YSZ)を基板として用いた。薄膜の作製は次に示す2種類の方法を行った。

### [成膜方法I]

r f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、3-6 μm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、0.5 μm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°Cで焼きだした。

表4. 5 成膜条件 I

雰囲気ガス ガス圧	Ar 4.0 Pa
r f電力	100W
成膜速度	5 nm/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 <sub>1</sub> Ba <sub>6</sub> Cu <sub>10</sub> O <sub>x</sub>
Er系	Er <sub>1</sub> Ba <sub>6</sub> Cu <sub>14</sub> O <sub>x</sub>

### [成膜方法II]

r fマグネッ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。インタラブ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。0.2-3.0 μm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°C でアニールを施した。基板としては (110) SrTiO<sub>3</sub> を用いた。

表4. 7 成膜条件 II

雰囲気ガス	Ar + 50% O <sub>2</sub>
ガス圧	4.0 Pa
r f 電力	100 W
成膜速度	13 nm/min
基板温度	580-700°C
ターゲット	Y <sub>1</sub> Ba <sub>3</sub> Cu <sub>9</sub> O <sub>x</sub> Er <sub>1</sub> Ba <sub>3</sub> Cu <sub>9</sub> O <sub>x</sub>

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 6 μm 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°C 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  $\Delta T_c$  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°C の時には比較的良好な T<sub>c</sub> 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 T<sub>c</sub> 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°C 近傍にある。高温側での T<sub>c</sub> 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。

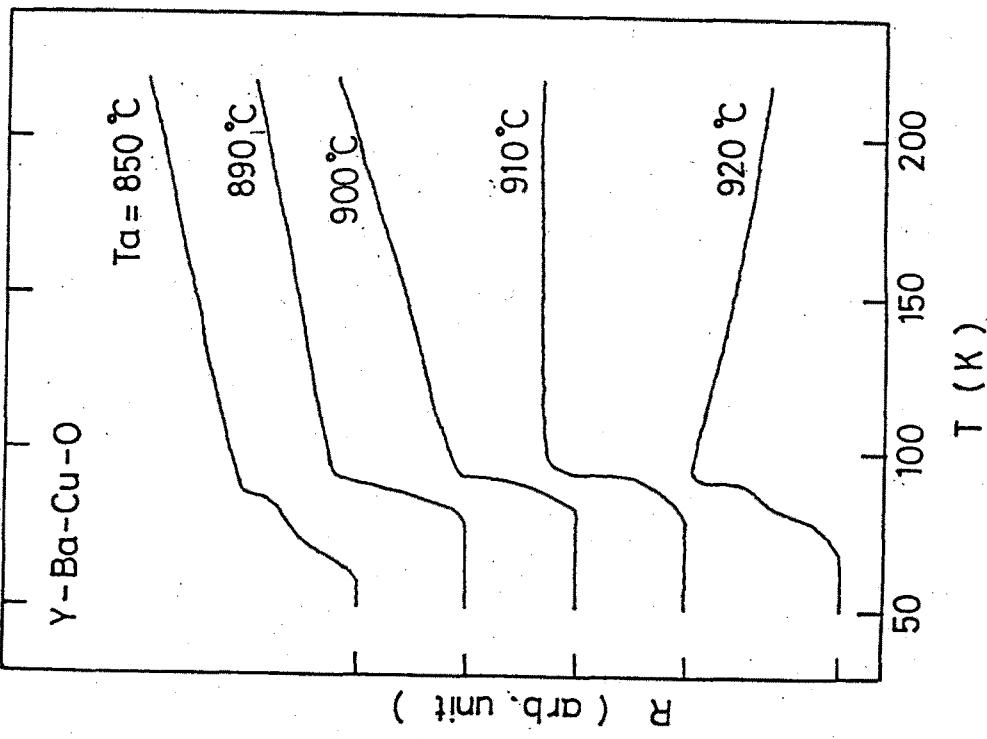


図4.19 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>膜抵抗の温度依存性。  
パラメータを  $T_a$  にとっている。

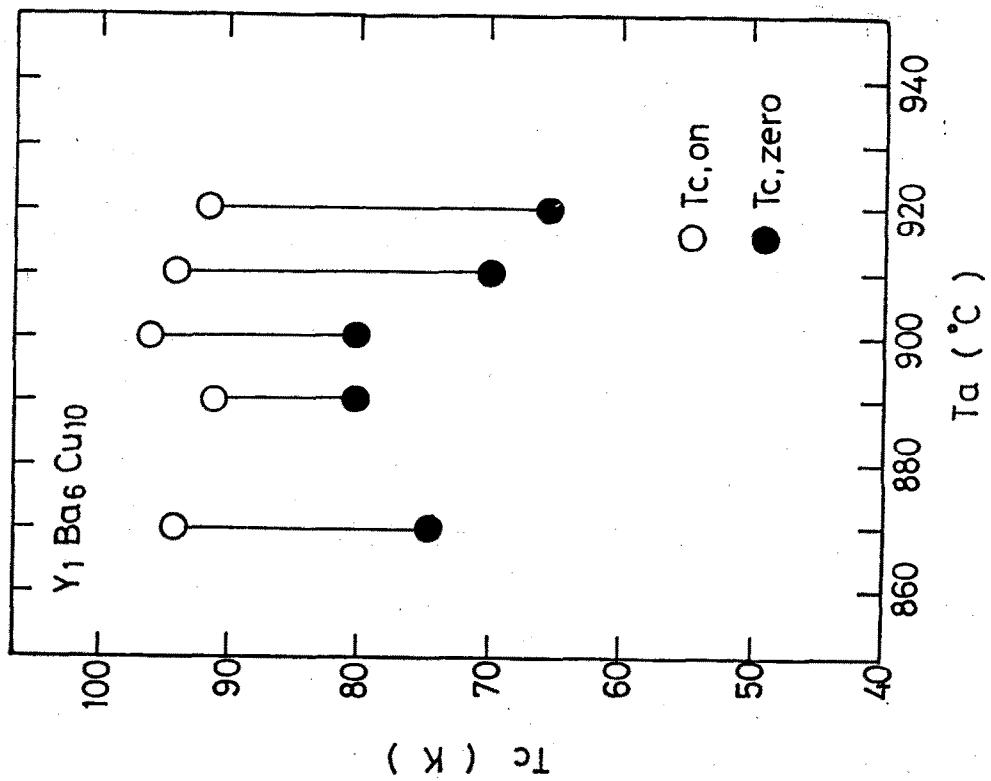


図4.20  $T_c$  の  $T_a$  依存性。

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<sup>34)</sup>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°C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つ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°C, 500°C, 400°C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°C, 500°C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°C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°C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<sub>1</sub>Ba<sub>6</sub>Cu<sub>14</sub>O<sub>x</sub>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°C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°Cであることから、2次ステップアニール温度Tstを400°Cとし、Taを900°Cとした場合のErBaCuO膜の超伝導特性を図4. 25に示す。Tc,zero 87K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。

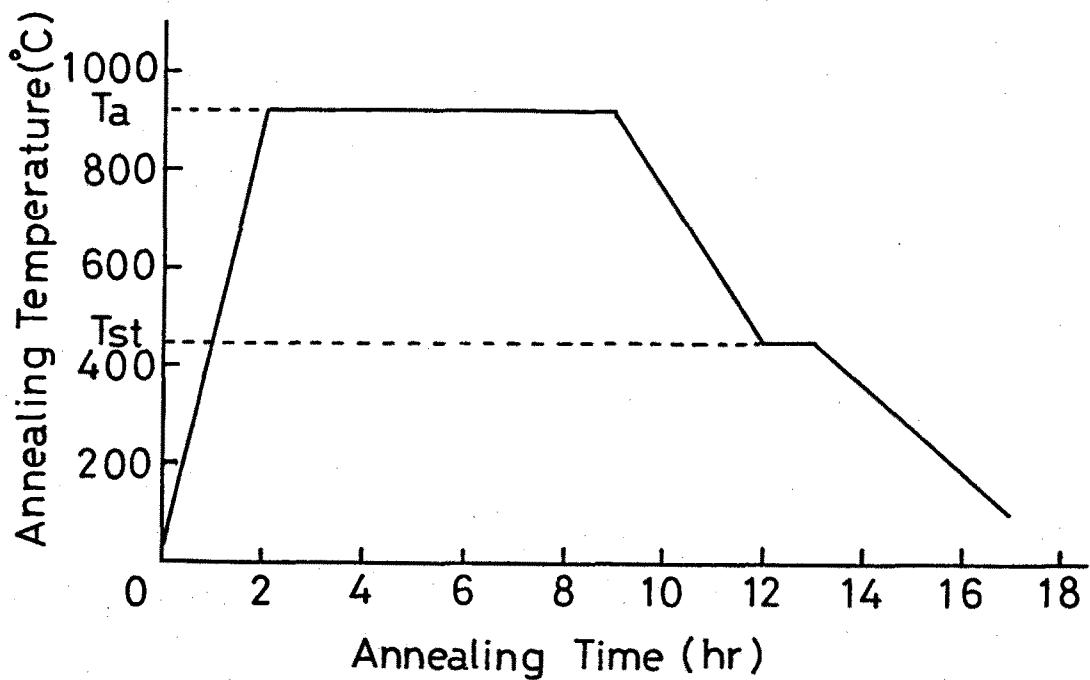


図4.21 アニール処理温度の時間プロファイル。

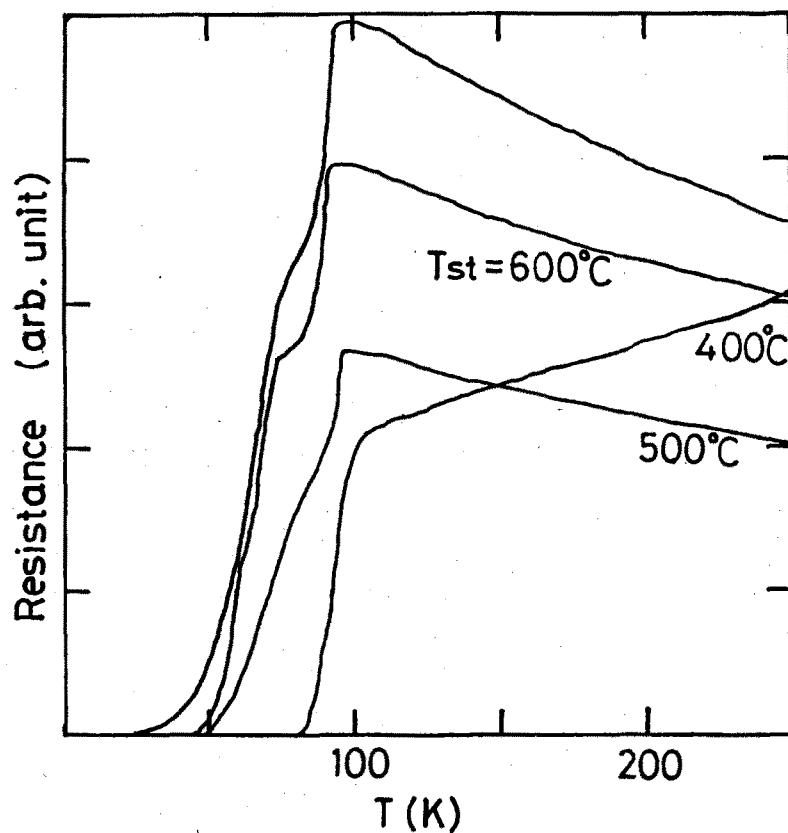


図4.22 YBaCuO膜特性の  $T_{st}$  依存性。

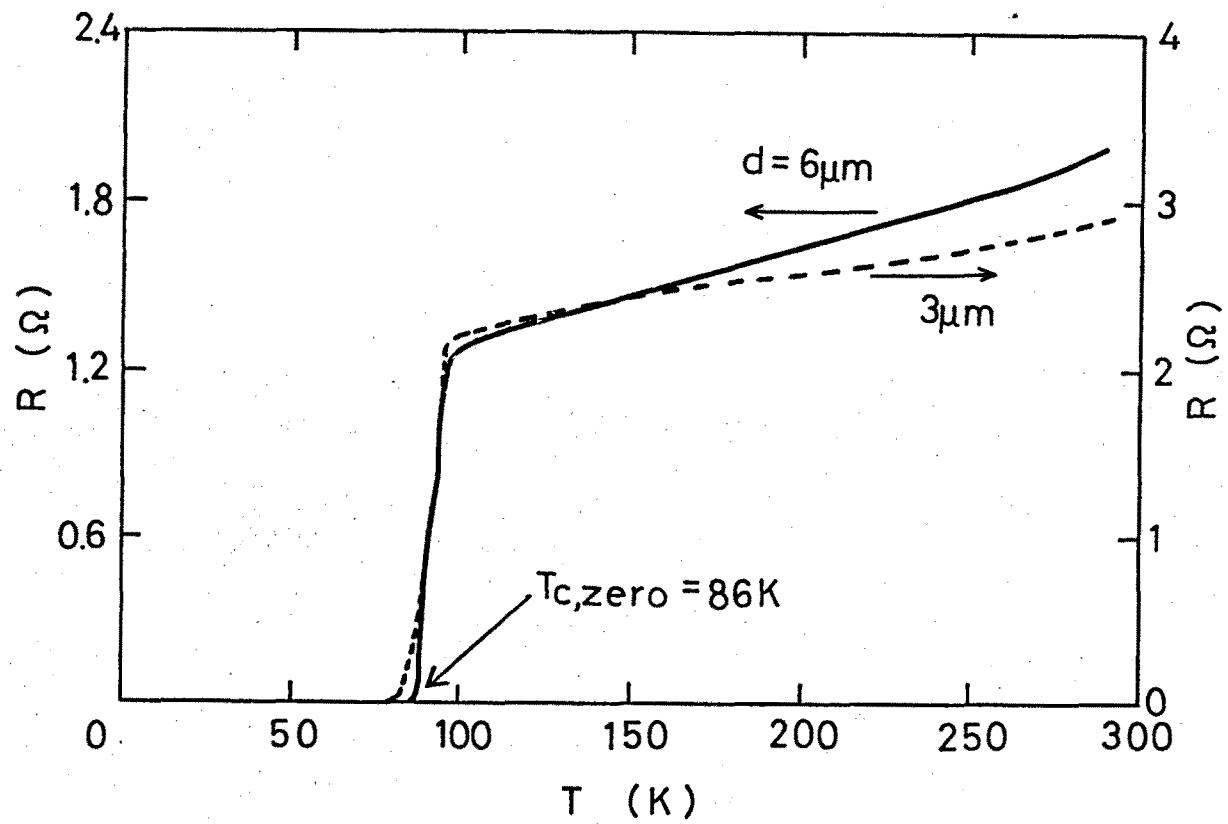


図4.23 YBaCuO膜抵抗の温度依存性. パラメータ  $d$  は膜厚.

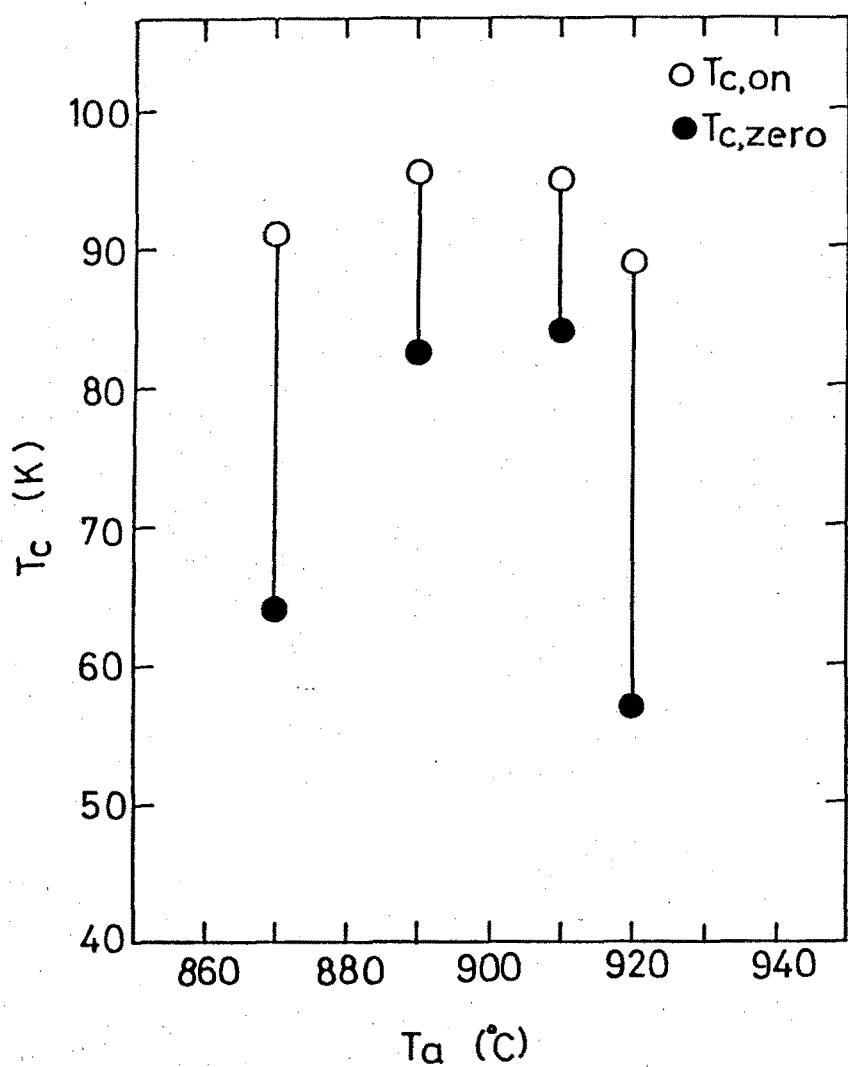


図4.24 ErBaCuO膜の $T_c$ の $T_a$ 依存性。

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、 $2\theta = 36^\circ$ 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, 1.170 nm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°C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°C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。

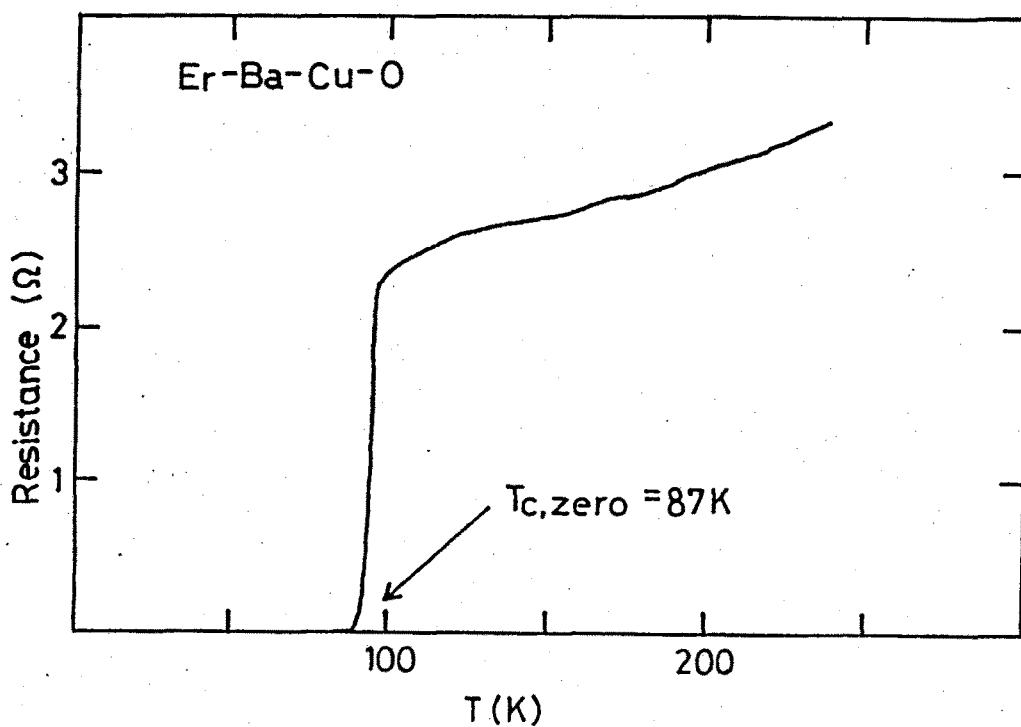


図4. 25 ErBaCuO膜抵抗の温度依存性。

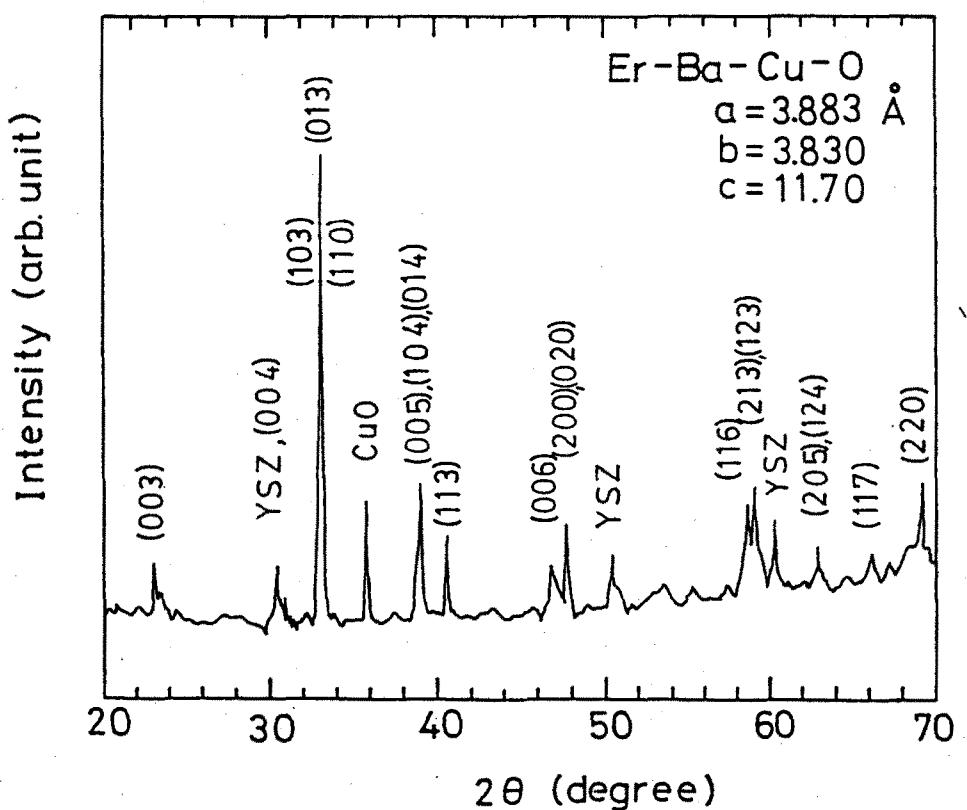


図4. 26 Er-Ba-Cu-O膜のX線回折パターン。

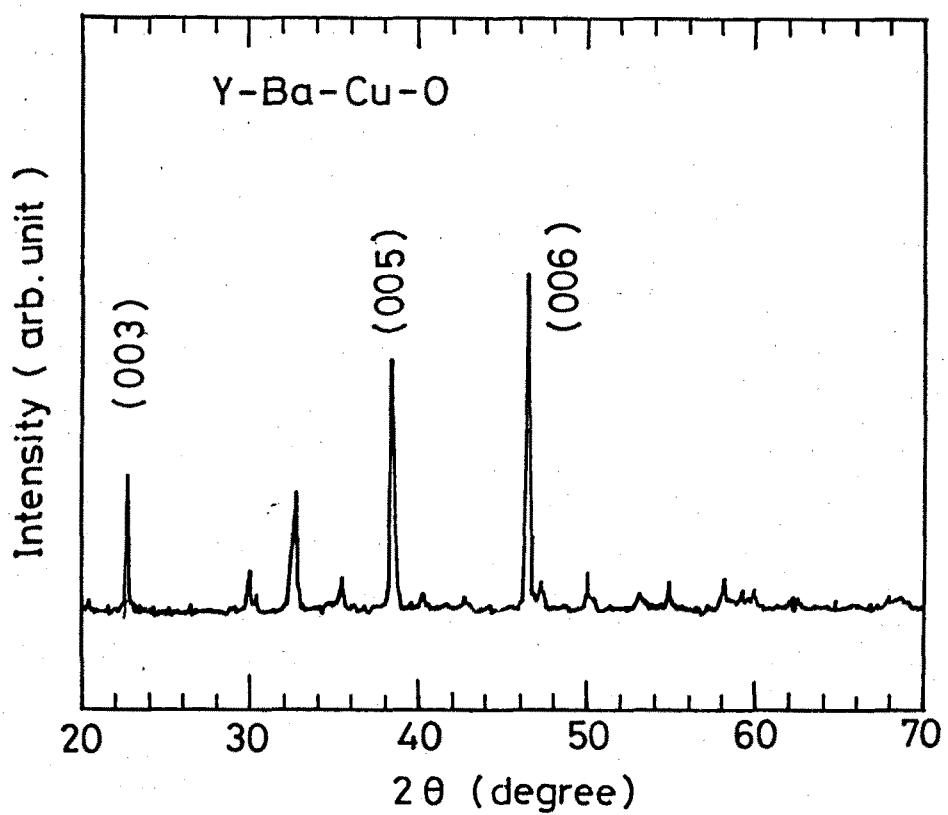


図4. 27 Y-Ba-Cu-O膜のX線回折パターン。

#### § 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の格子位置関係を検討した。 $\text{SrTiO}_3$ (110)面上に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (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 $\text{SrTiO}_3$ (100)面上でも $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (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。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 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、 $\text{SrTiO}_3$ (110) ||  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (110)の関係では、各原子が同時

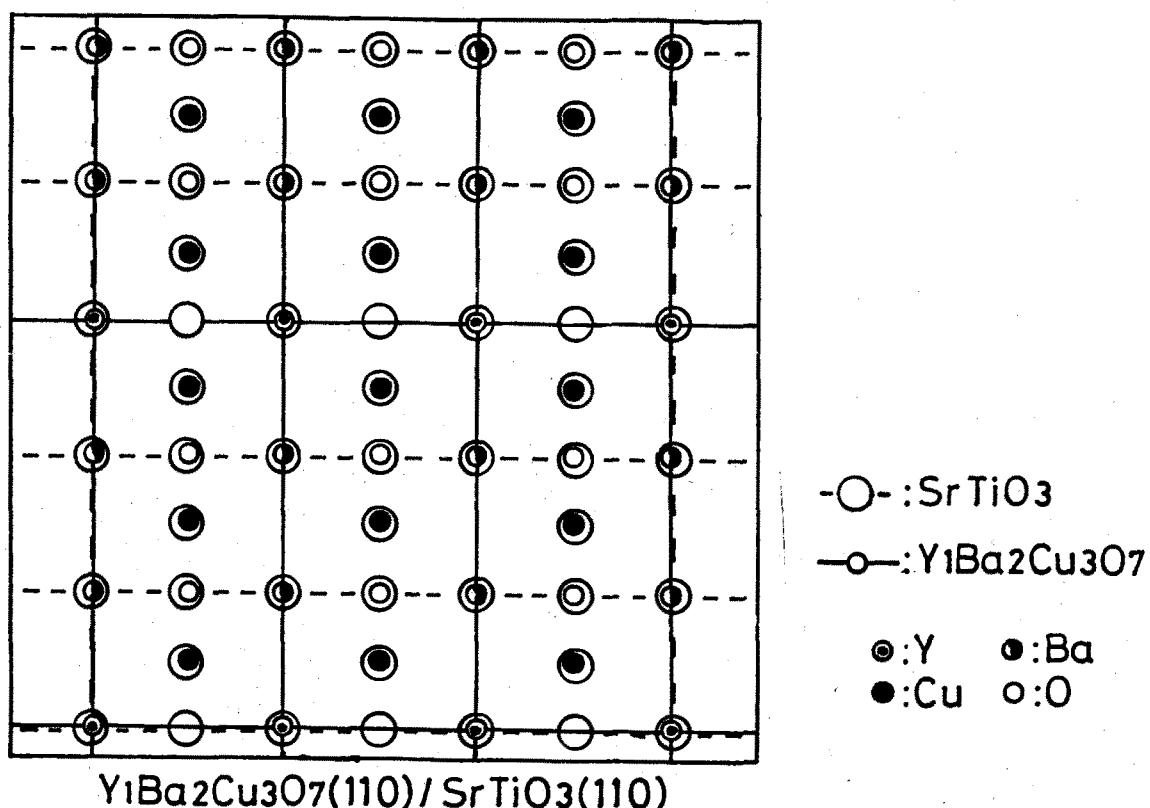


図4. 28  $\text{SrTiO}_3$ (110)面上の(110)  
配向 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の格子位置関係。

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。従つて、ここでは  $\text{SrTiO}_3$  (110) 面を基板として用いた。

(110)  $\text{SrTiO}_3$  基板上に基板温度  $650^\circ\text{C}$  で  $\text{YBa}_3\text{Cu}_9\text{O}_{x}$  ターゲットを用いて  $\text{YBaCuO}$  を  $3 \mu\text{m}$  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  $\text{YBaCuO}$  の (110) 及び (220) 面からの回折が見られている。即ち、 $\text{YBaCuO}$  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が 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)  $\text{YBaCuO}$  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。

インタラブトスパッタリング法により  $300 \text{ nm}$  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。完全なストリーケ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、<sup>33)</sup> 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、組成のズレ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、 $\text{YBaCuO}$  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、 $\text{ErBaCuO}$  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ぬ。膜厚  $3 \mu\text{m}$  の  $\text{YBaCuO}$  膜を  $850^\circ\text{C}$  で熱処理をして、 $\text{Cu}-\text{O}$  1 次元チェインに酸素を満たしてのちに  $T_c$  の測定にはいった。 $T_c$  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、 $72 \text{ K}$  の  $T_c$ , zero を得るに至っている。

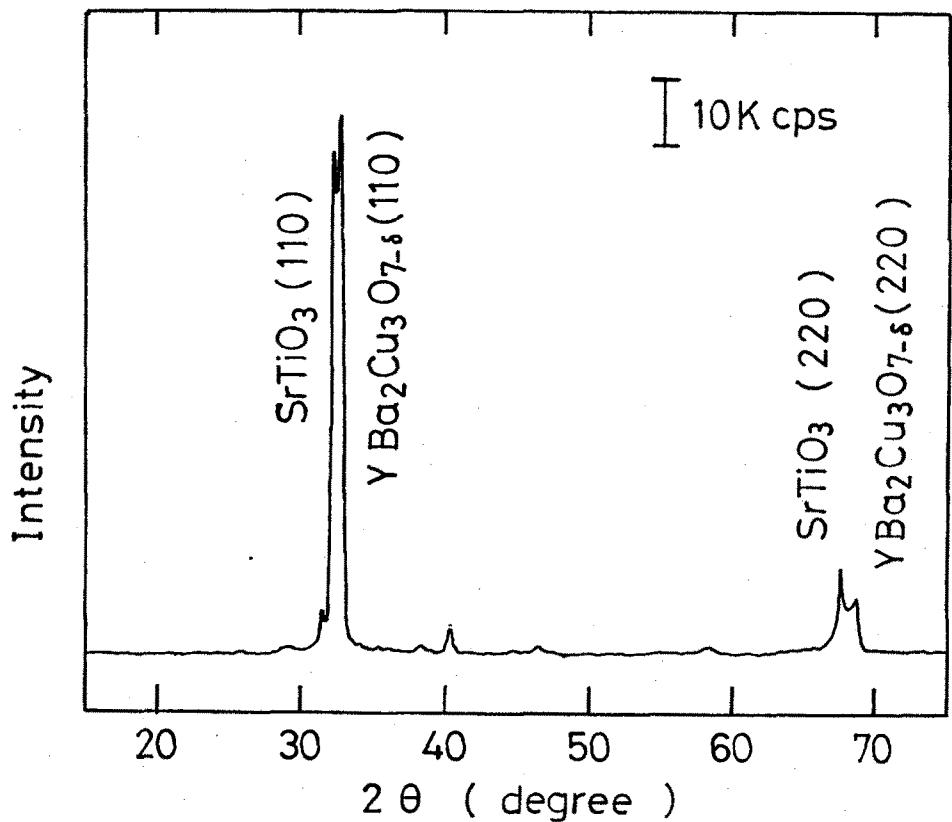


図4. 29  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$  薄膜の X 線回折パターン. 基板は  
 $(110)$   $\text{SrTiO}_3$  を使用.

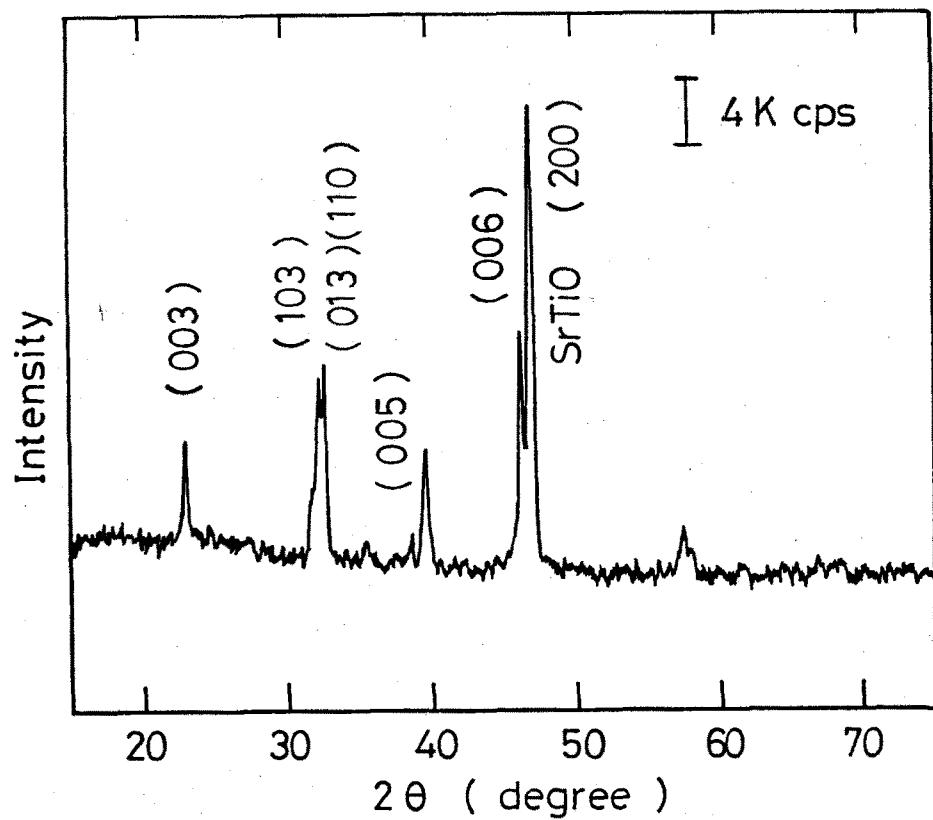
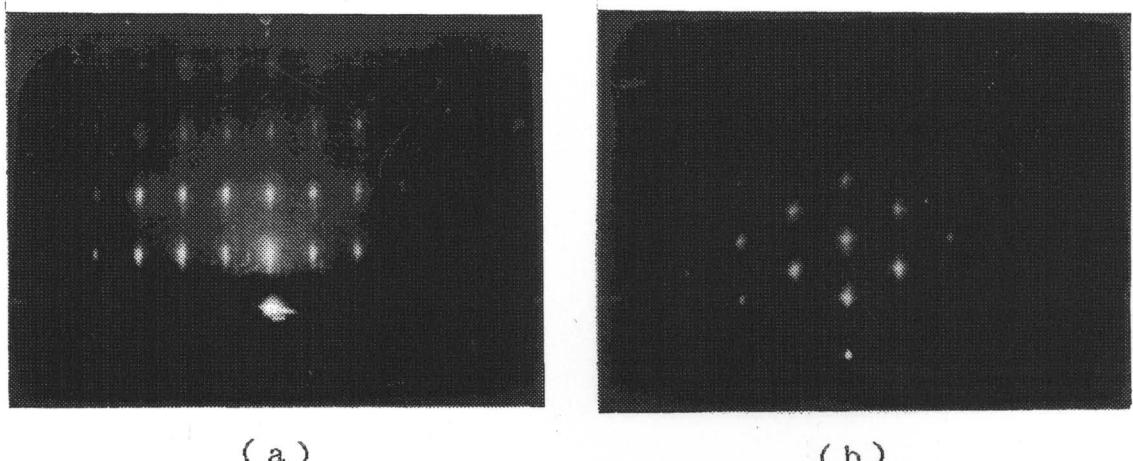


図4. 30  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$  薄膜の X 線回折パターン. 基板は  
 $(100)$   $\text{SrTiO}_3$  を使用.



(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)。

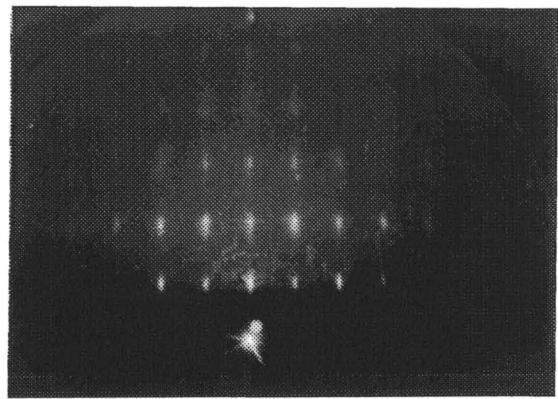


図4.32 ErBaCuO薄膜表面のRHEEDパターン。  
電子ビーム入射方向は [110]。

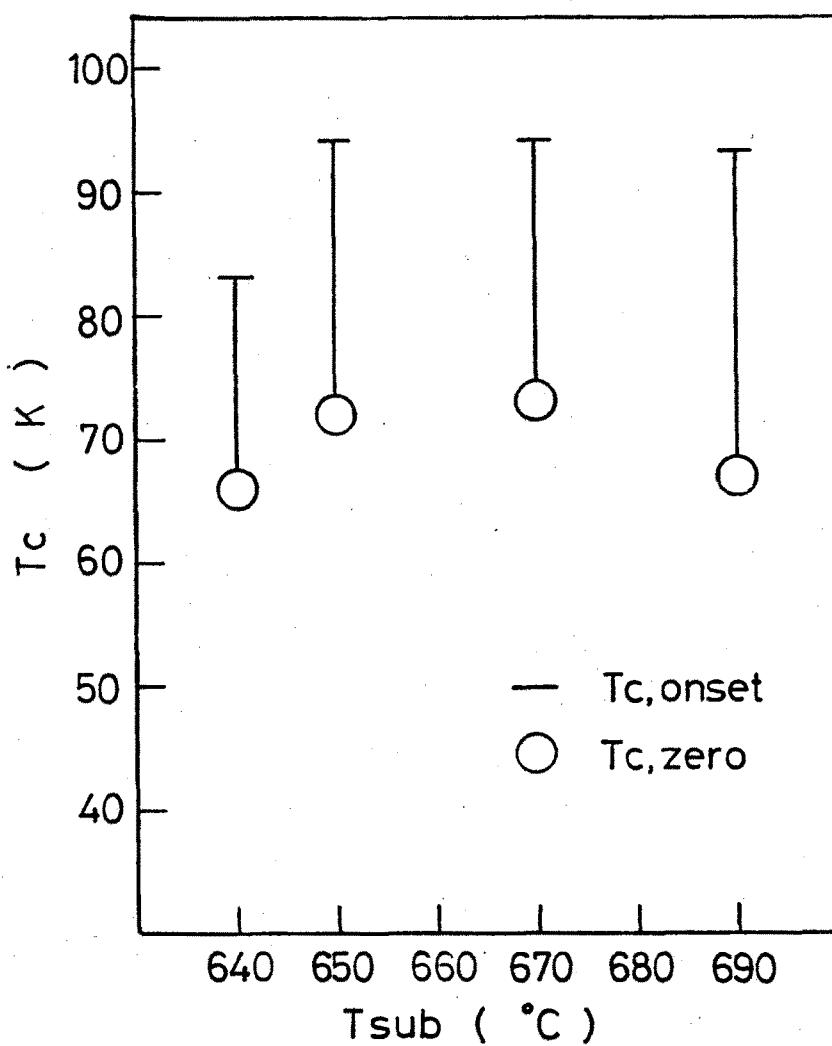


図4. 33 YBaCuO薄膜のT<sub>c</sub>の基板温度依存性.

#### § 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バ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ティ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ティングプロセス

エッティ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、<sup>35, 36)</sup>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(FeIiox - 115)を用いた湿式エッティングプロセスについて述べる。<sup>37, 38)</sup>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 $\nu$ に対する、YBaCuO無配向多結晶膜のエッティング速度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、 $\nu$ 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

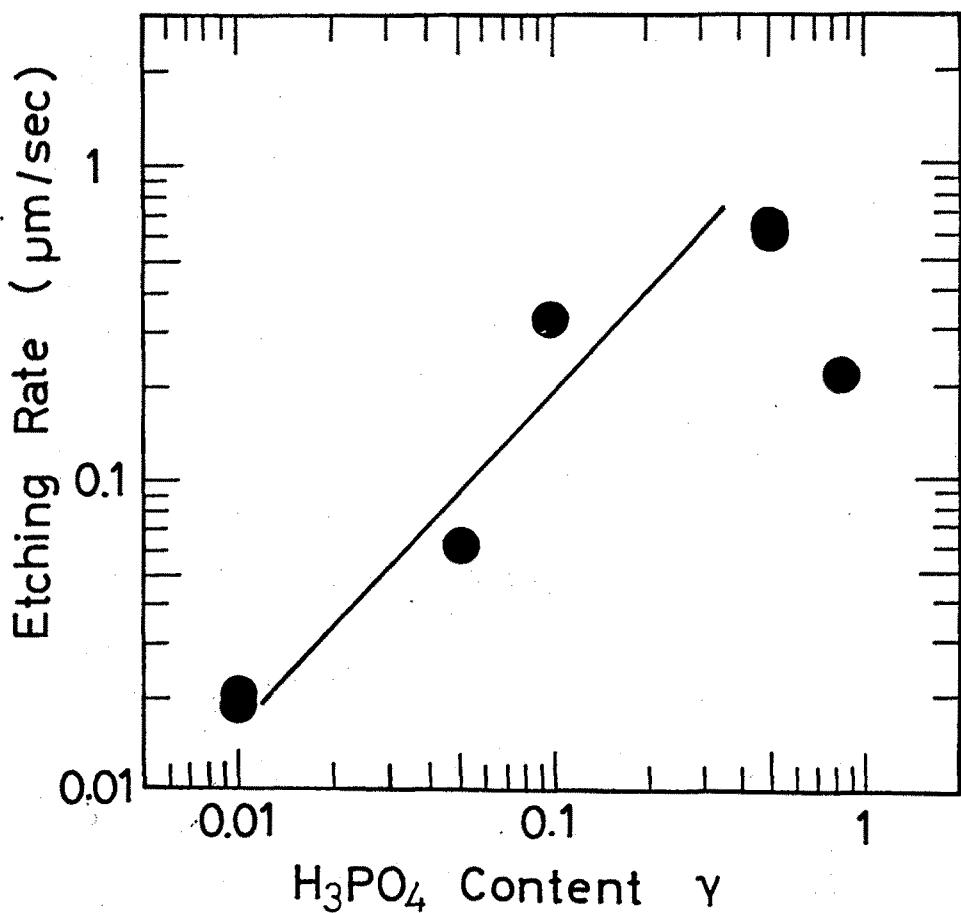
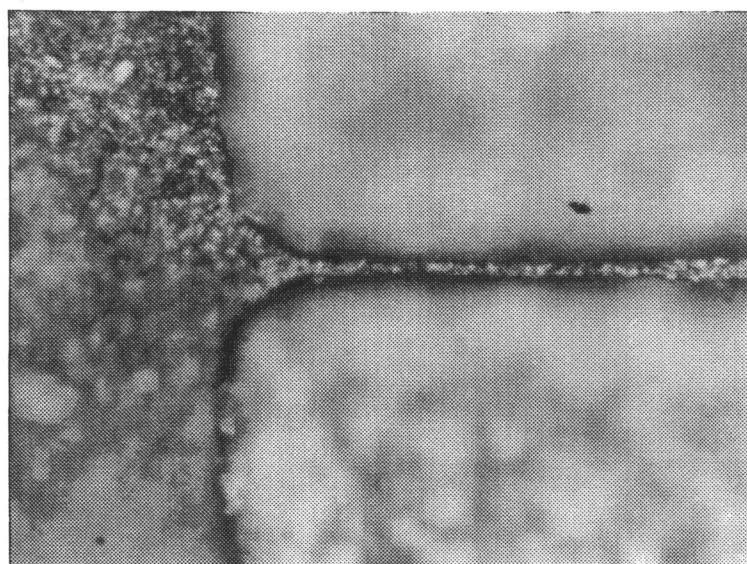


図4. 34 エッティング速度のりん酸濃度依存性。

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ティ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。 $v = 0.85$ 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 $6 \mu\text{m}$ のYBaCuO膜を幅約 $2 \mu\text{m}$ 、長さ $50 \mu\text{m}$ 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 $50 \mu\text{m}$ 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 $86\text{ K}$ から $97\text{ K}$ に上昇する。



10 $\mu\text{m}$

図4.35 パターニングされたYBaCuO細線。

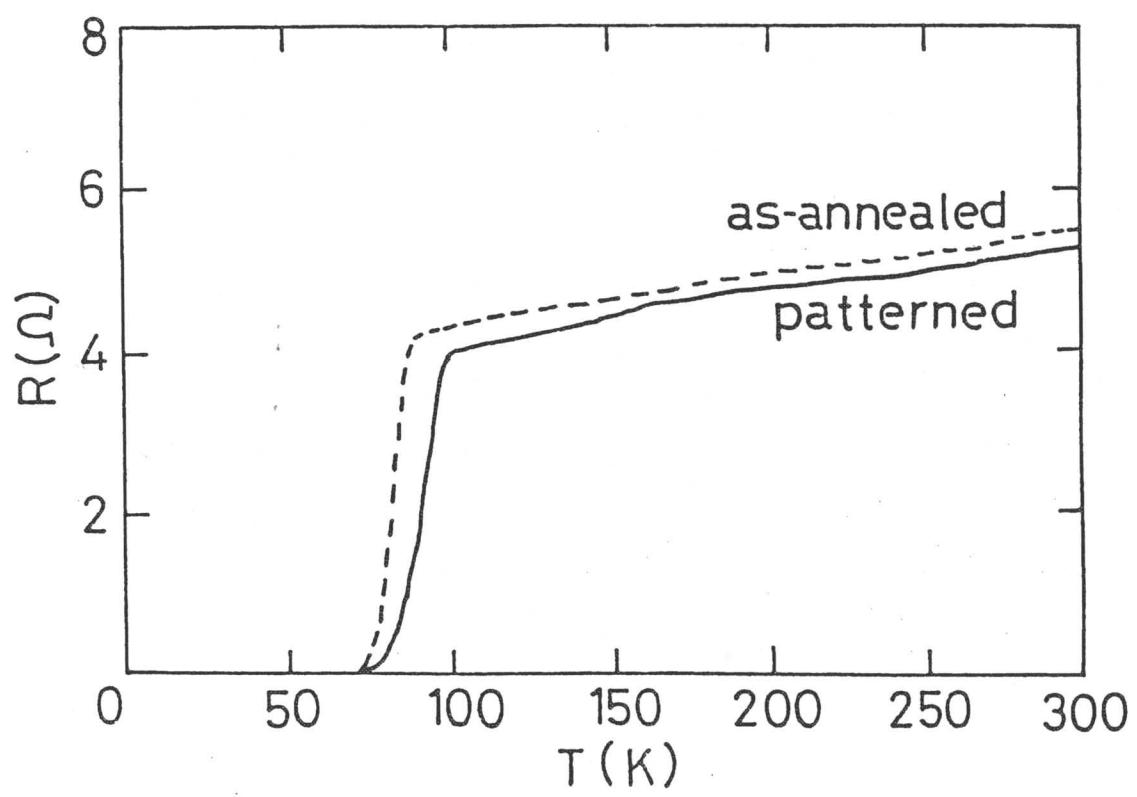


図4.36 パターニング前後における超伝導特性の変化。

破線及び実線はそれぞれ処理前と処理後によるもの。

驚くべき結果が得られた。また、 $4 \mu\text{m}$ 幅にものでもまったく劣化はみられなかつた。即ち、りん酸による酸化物高温超伝導体のエッティ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  $\text{Rb}_x\text{WO}_3$  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。<sup>39)</sup>

次に、フェリオックスを用いたエッティ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、バ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ティ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ティングが可能かどうかは不明である。また構造に  $\text{CH}_3$  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レジストを用いてバターニングし、 $\text{ErBaCuO}$  膜のエッチ

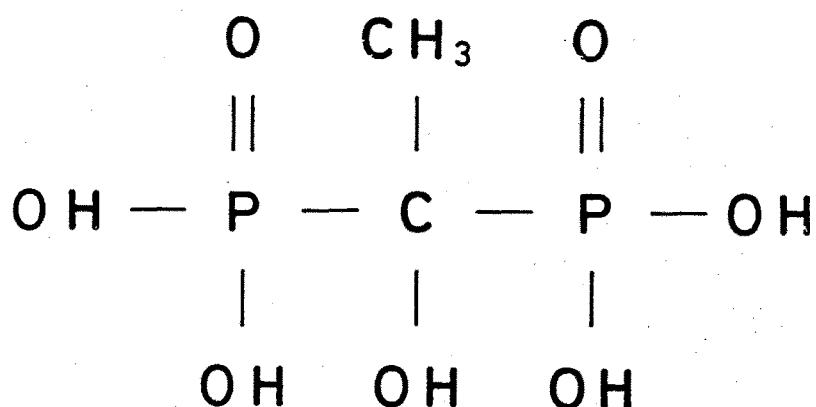


図4. 37 Feliox-115の構造。

グを試みた結果を図4. 38に示す。これは厚さ $6 \mu\text{m}$ の膜から幅 $2 \mu\text{m}$ を残し、厚さ $2 \mu\text{m}$ のエッティ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ティングが可能であり、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、そのエッティング特性について調べた。まず、 $\text{YBaCuO}$ 膜についてエッティ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ティングしたもので、時間に対してのエッティング深さは良い直線性を示している。この結果、 $\text{YBaCuO}$ に対するエッティング速度は $0.55 \mu\text{m}/\text{min}$ 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ティ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、このエッティ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系についてもエッティング速度を求めた。その結果を、Y系と比較して図4. 40に示している。Er系ではエッティング速度がY系の約2倍で、約 $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 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差を求めた。エッティング速度の温度依存性を図4. 41に示す。データのはらつきは大きいが、その傾きから活性化エネルギーはY系で約 $0.32 \text{ eV}$ 、Er系で約 $0.24 \text{ eV}$ と見積ら

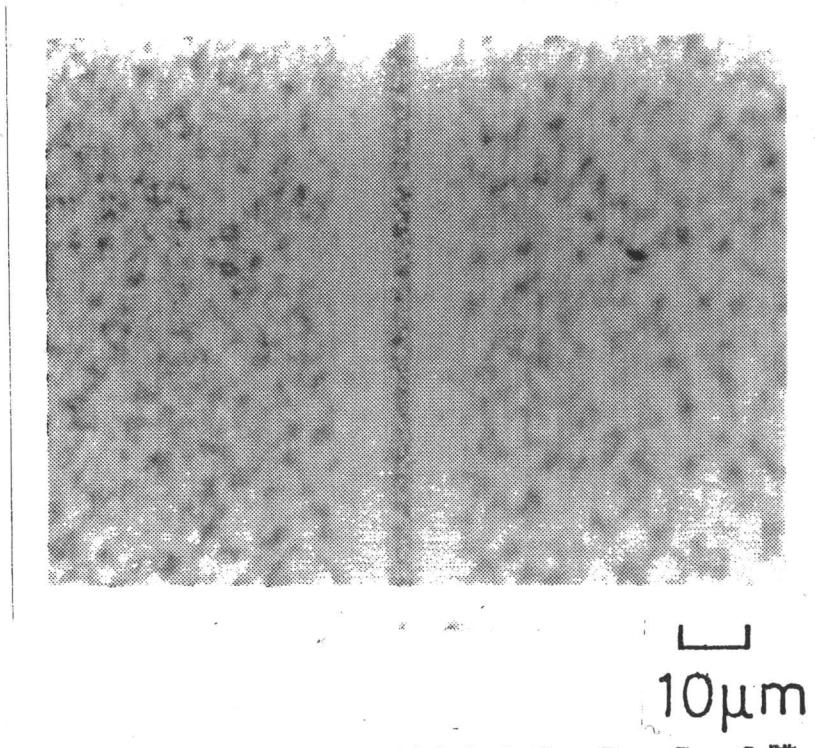


図4. 38 パターニングされた $\text{ErBaCuO}$ 膜。

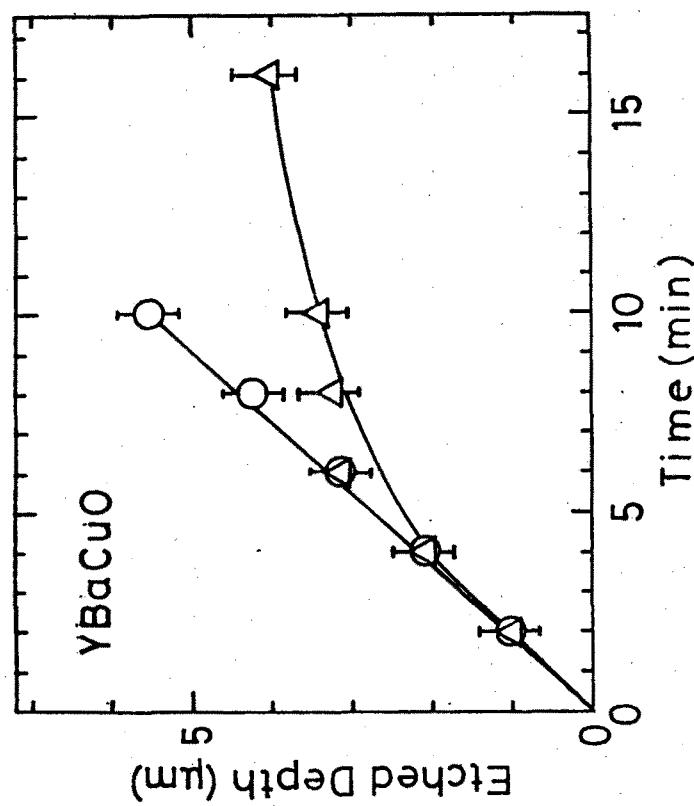
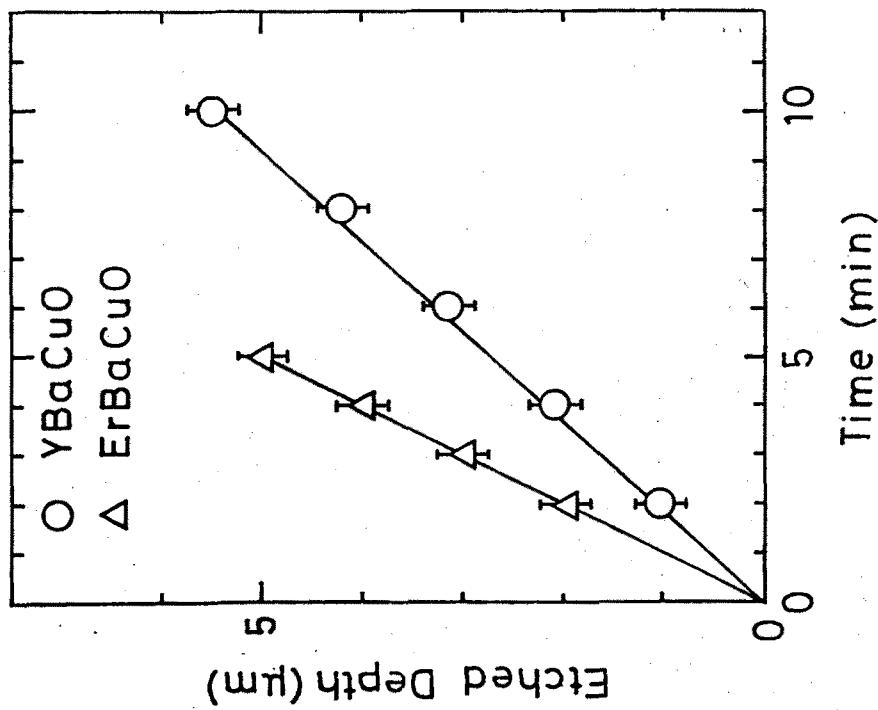


図4. 39 エッティング深さと時間の関係. ○は  
焼はん処理を施したもの, △は施し  
ていないものの.

図4. 40 ErBaCuO膜のエッティング深さ  
と時間の関係.

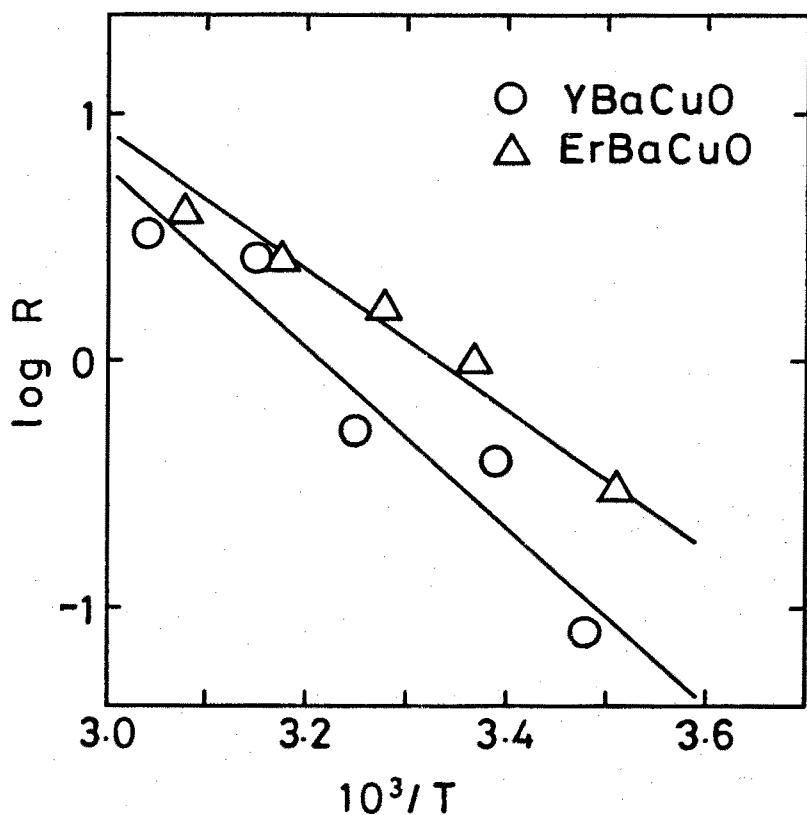


図4.41 エッティング速度と溶液温度の関係.

れた。このようにY系とEr系でエッティ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系の選択エッティングに使用できることになる。

次ぎに、このエッティ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にバ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、 $20\ \mu\text{m}$ 幅にバーニングした際に、最大で4Kの $T_c$ 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。<sup>40)</sup>その処理条件

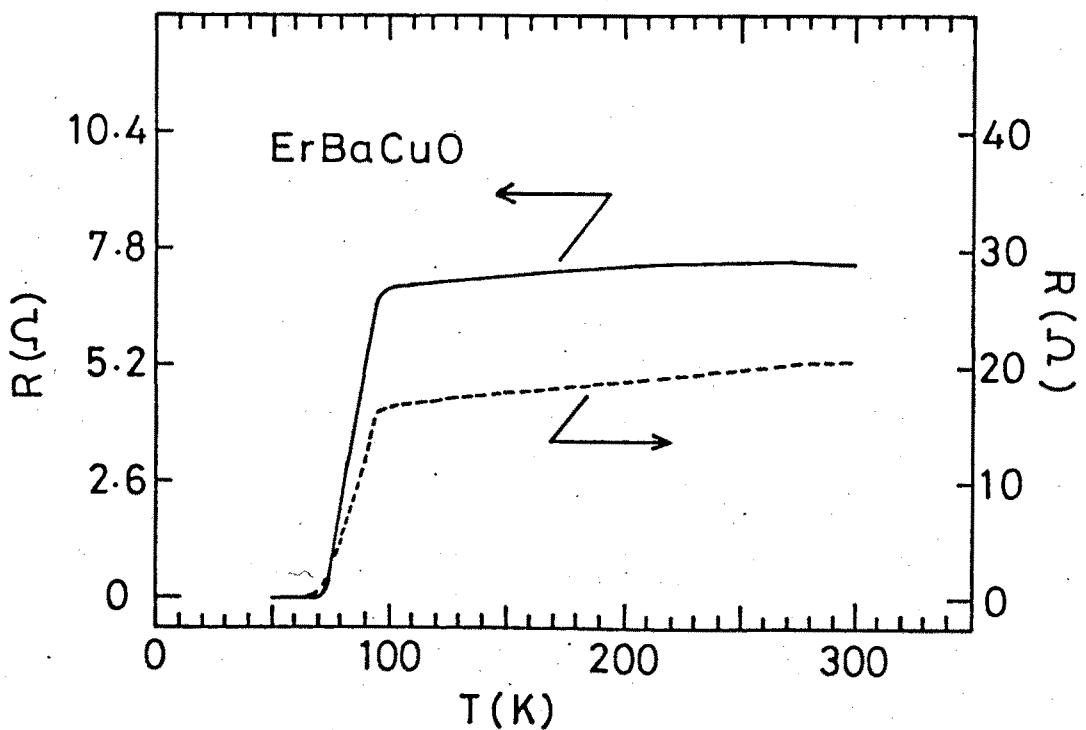


図4.42 パターニング前後における超伝導特性の変化. 実線および  
破線はそれぞれ処理前と処理後のもの.

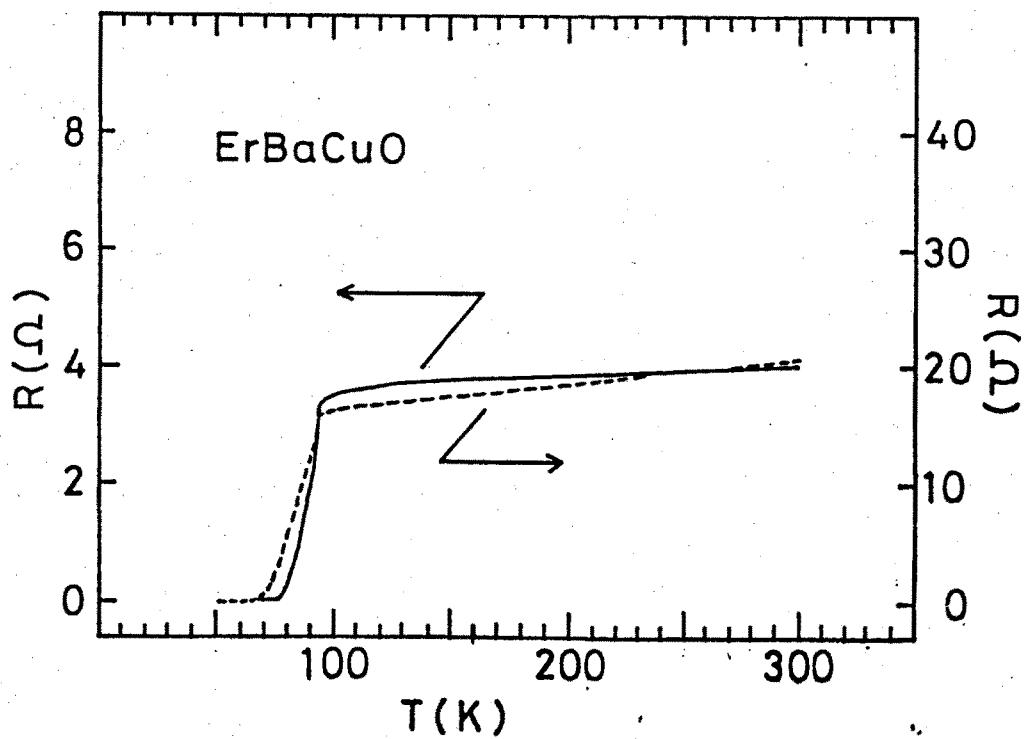


図4.43 酸素プラズマ処理前後における超伝導特性の変化. 破線および  
実線それぞれ処理前と処理後のもの.

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はバ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 <sub>2</sub>
ガス圧	0. 1 Torr
r f 電力	30W
r f 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バターニングし、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 ∝ (1 - T/Tc)<sup>1.5</sup>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。<sup>41)</sup>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、りん酸を用いたバ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 = 35 GHz）を照射した場合の、試作素子の電流 - 電圧特性を図 4. 4.6 に示す。この図において、P<sub>s</sub> : ON, P<sub>s</sub> : 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 - 24 dB は信号波電力の減衰量を相対値で示している）。図 4. 4.6 (a), (b) では f<sub>s</sub> = 35.0 GHz に対応した定電圧ステップが明瞭に観測された。また 77 K (図 4. 4.6 (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、4.2 K から 77 K 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. 4.7 に示す。測定は 4.2 K 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。

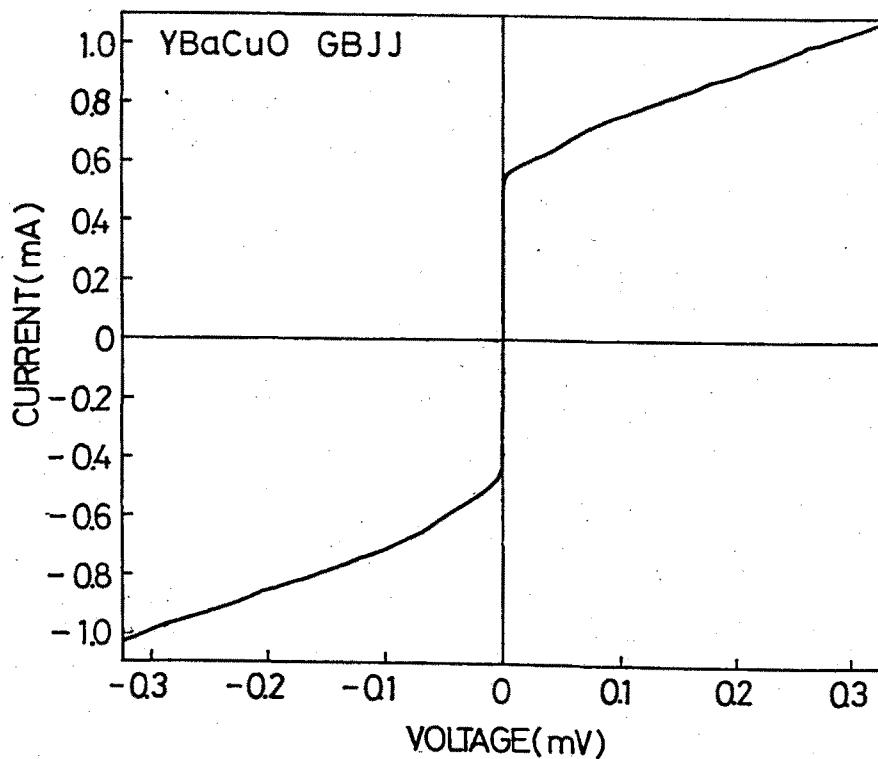


図 4. 4.4 粒界ジョセフソン接合の電流 - 電圧特性。測定は 4.2 K。

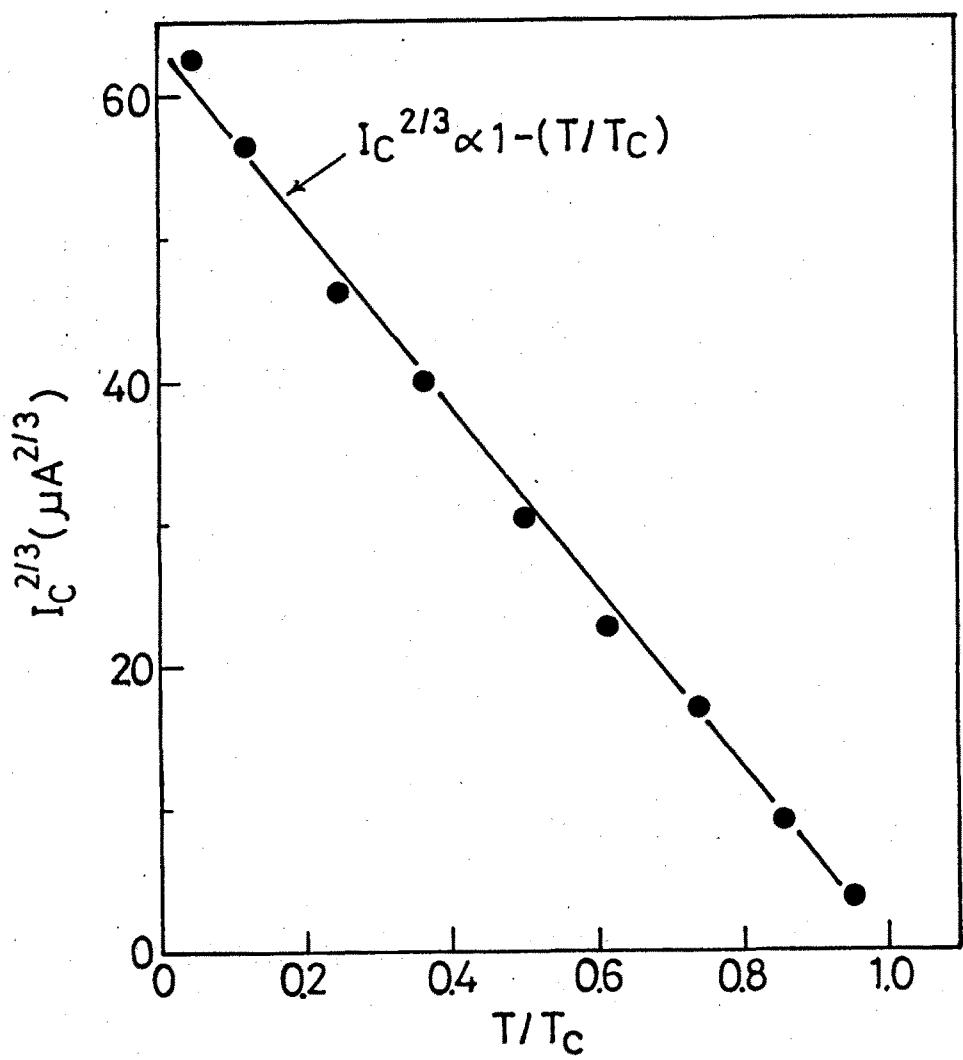
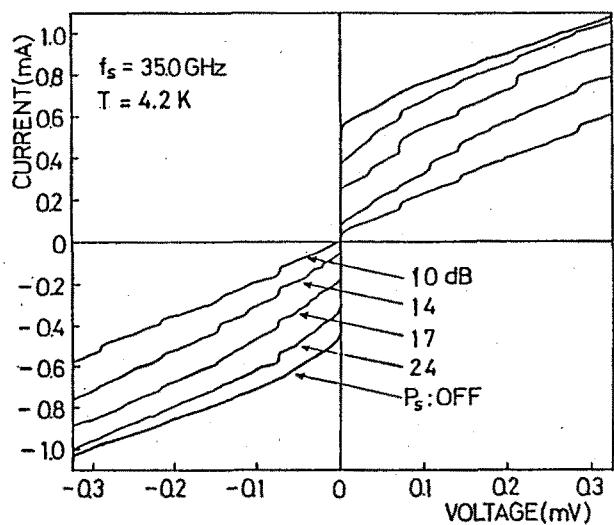
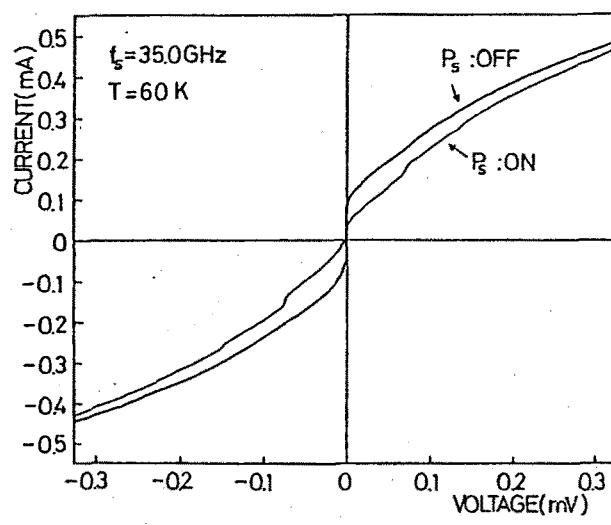


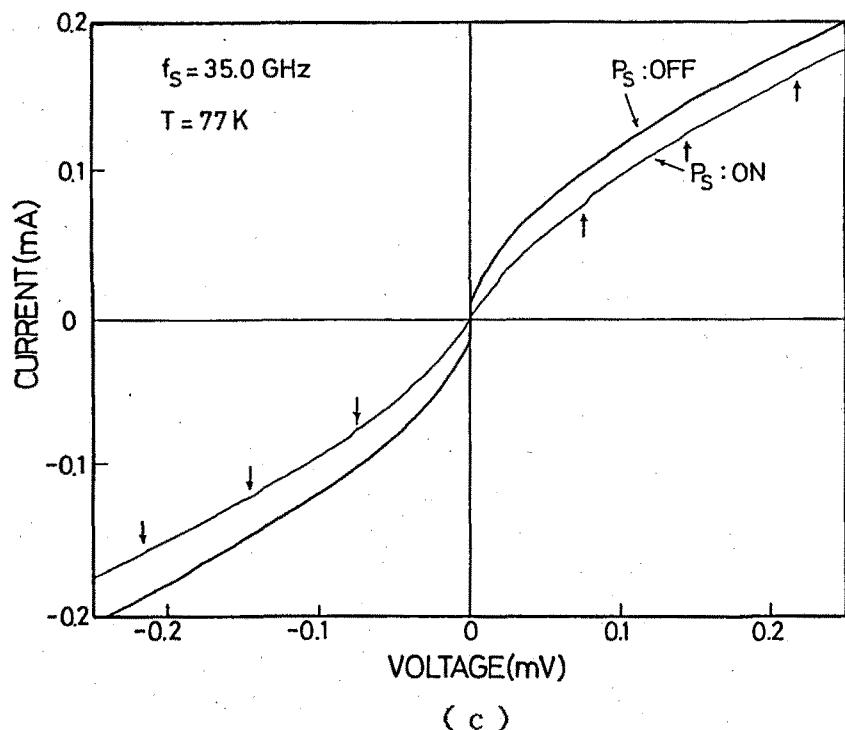
図4.45  $I_c$  の温度依存性。実線は  $I_c \propto (1 - T/T_c)^{1.5}$  として計算したもの。



( a )



( b )



( c )

図 4. 4 6 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. 2 K, 60 K, 77 K で測定したもの.  
マイクロ波周波数は 35. 0 G H z .

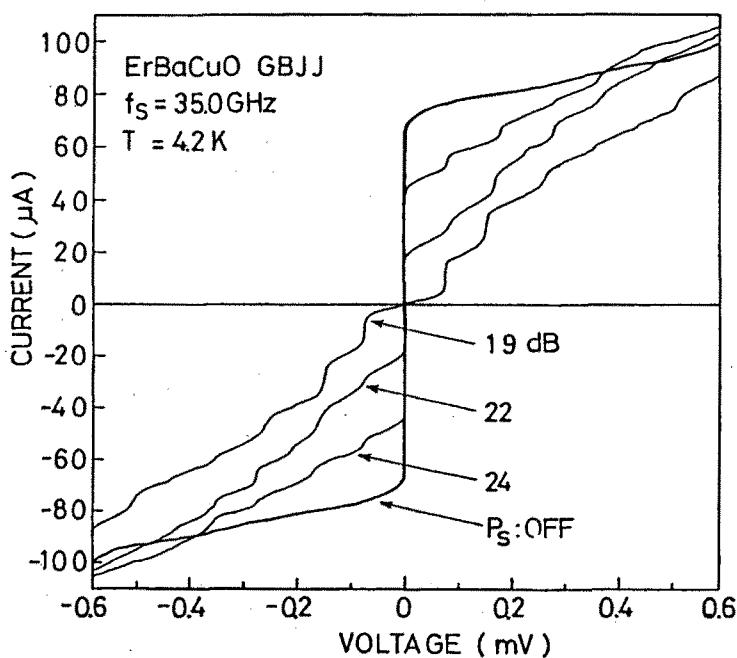


図4.47 ErBaCuO膜を用いた粒界ジョセフソン接合のマイクロ波応答。マイクロ波周波数は35.0GHz。測定は4.2K。

#### § 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) Fe11ox-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E S C A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E S C Aを用いて分析した結果について述べる。まず乾式エッティ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ティ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ティ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ティ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E C S Aを用いて調べた。E S C Aは、M g K $\alpha$  X線(1253.6 eV)を用いて、残留ガス圧 $1.0 \times 10^{-7}$  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 - 2.0 KV, Arガス圧 $5.0 \times 10^{-6}$  Torrで行った。

まず、エッティングを施していない薄膜表面と、ビーム加速電圧2 KV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,

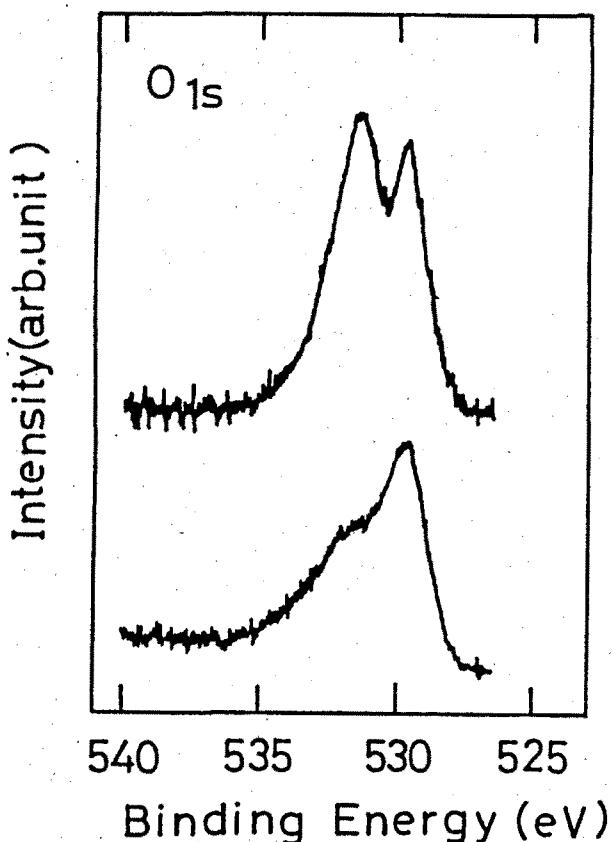


図4. 48 Arビームエッティングに伴うO 1s領域のE S C Aスペクトルの変化。下がエッティング後のもの。

図4.50, 図4.51に示す。酸素O 1 sについては表面では、第1層と第3層のCu-O 2次元平面におけるOの結合状態と第2層のCuと上下で結合しているO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、エッティング後では逆にその強度が減りすぎており、エッティングに伴ってその部分の酸素が一部欠損することが明確である。なお、Cu-O 1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

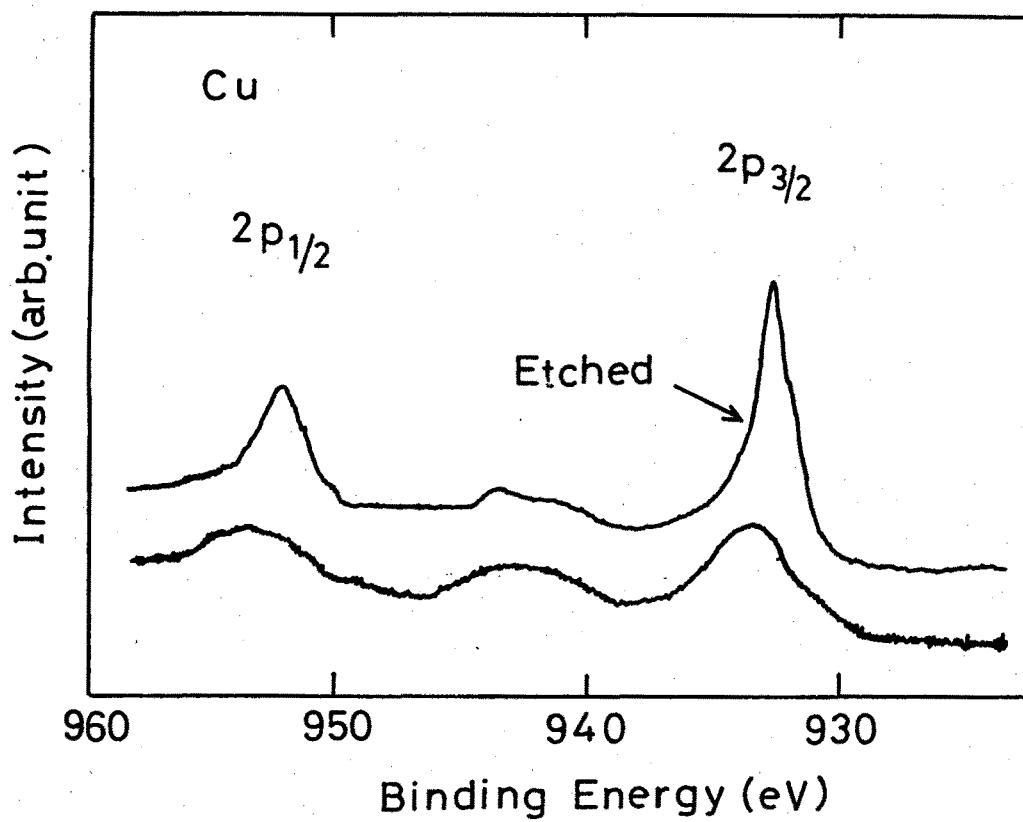


図4.49 エッティングに伴うCu 2p領域のESCAスペクトルの変化。

できない。Cuに関してはその表面でのCu 2 p<sub>3/2</sub>のピークがCu<sup>2+</sup>とCu<sup>1+</sup>の間に存在しており、エッティングによって、更にCu<sup>1+</sup>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、後者はエッティ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、2 KVのArビームエッティングでは、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、エッティング後では、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°C、7時間のアニール処理を施しても

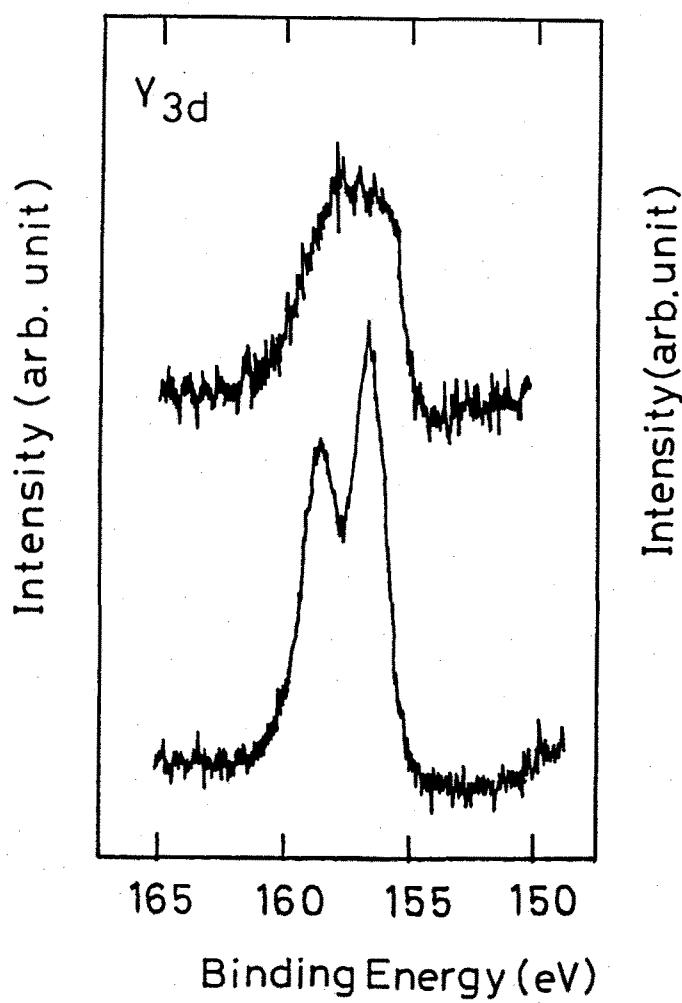


図4. 50 エッティングに伴うY 3d領域のESCAスペクトルの変化。下がエッティング後。

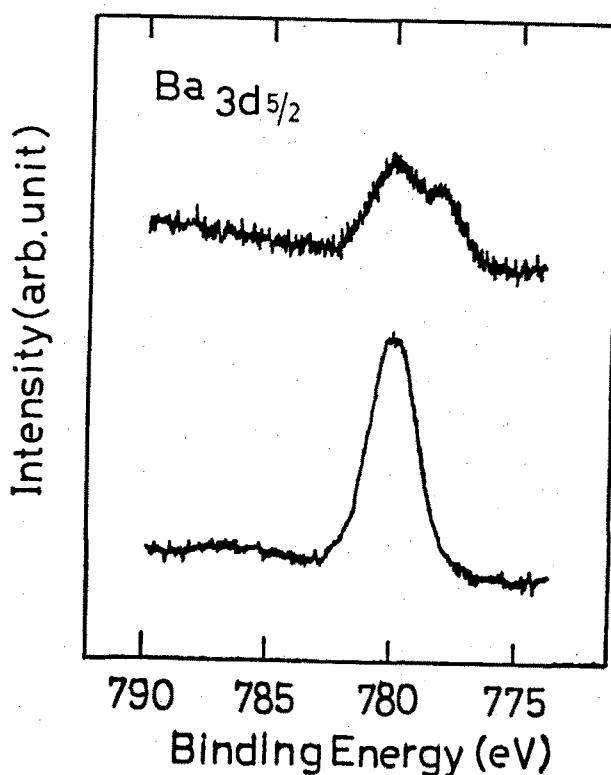


図4. 51 エッティングに伴う3 d<sub>5/2</sub>領域のESCAスペクトルの変化。下がエッティング後。

抵抗が減少しなかったことから、酸素の欠損が Cu-O 1 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。Y 3 d のスペクトルは表面ではブロードであり、エッティング後は  $3d_{5/2}$  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156.40 eV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 778 eV 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。エッティング後では、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、O 1 s と Cu 2 p 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 2  $p_{3/2}$  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 2  $p_{3/2}$  の結合エネルギー 933.40 eV からのエネルギー・シフトを  $\Delta E_B$  とし、比較のために Ba 3  $d_{5/3}$  (表面での結合エネルギーは 779.85 eV) についても示している。0.5 kV の加速電圧では、Cu の  $\Delta E_B$  が 0.3 eV 増加した。この点はほぼ Cu<sup>2+</sup> 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 2.0 eV と増加させた場合は、0.5 eV のときに比べ、約 0.7 eV の結合エネルギーの減少を発生した。この点は Cu<sup>2+</sup> と Cu<sup>1+</sup> 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 ビームエッティングにおいて、その加速電圧を制御することにより、乾式エッティ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。

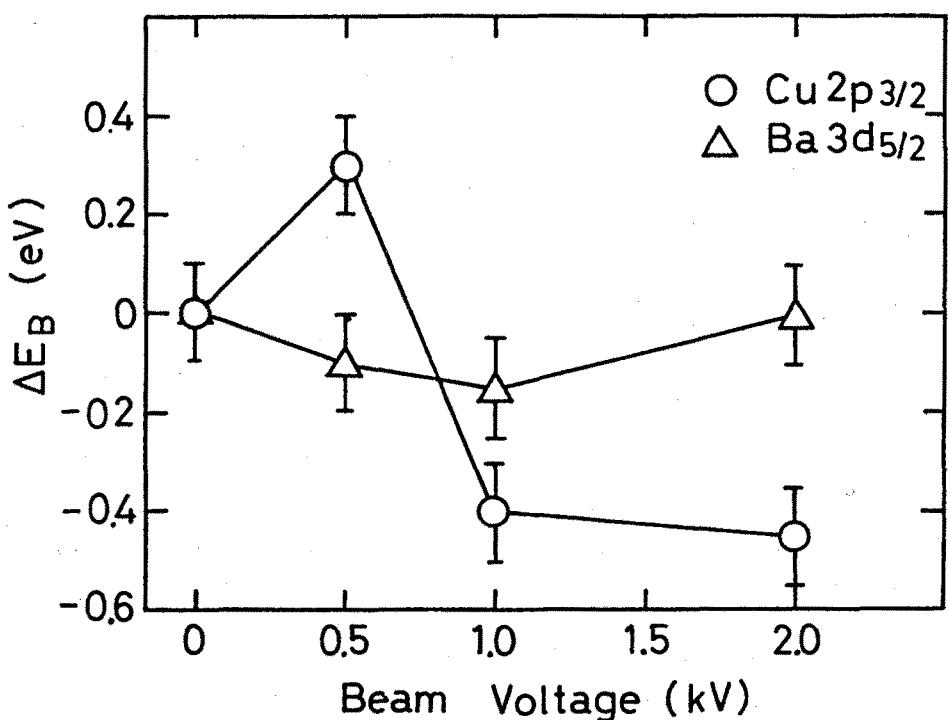
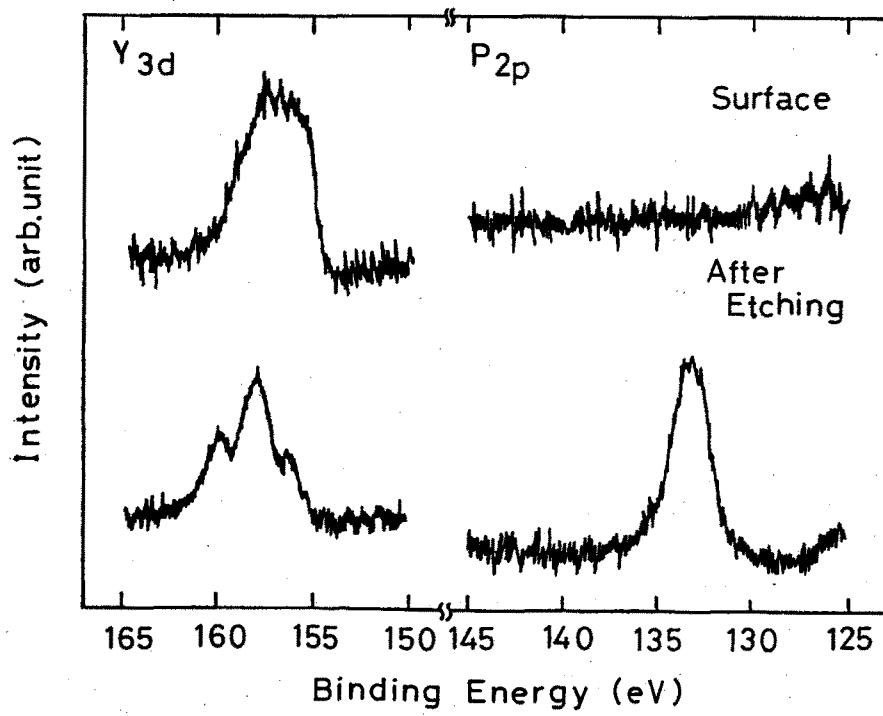


図4.52 ビーム加速電圧とCuおよびBaの結合エネルギーシフトの関係。

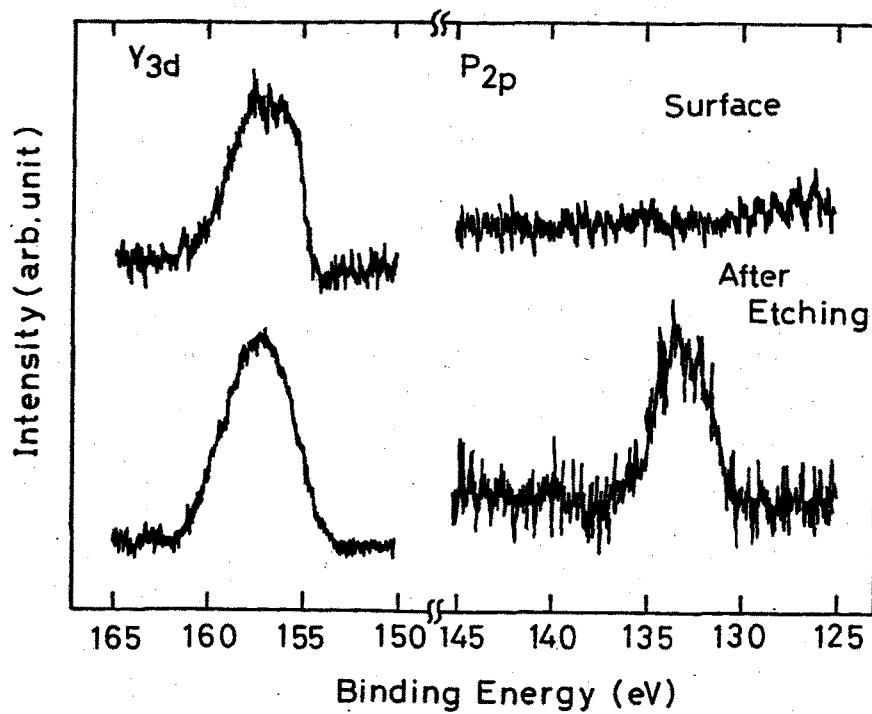
#### § 4. 5. 3 湿式エッティングに伴う表面状態の変化

ここでは、湿式エッティングが如何なる反応過程で進行するのか或はエッティ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6 μm）の表面を約500 nmエッティングしたものとエッティング前の表面におけるY 3dとP 2p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ティングではY 3d領域に3種のシグナルが観測され、エッティングに伴って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、りん酸でのエッティングでは、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ティングでは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 エッティング前後のY 3 d およびP 2 p 領域におけるE S C A  
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.

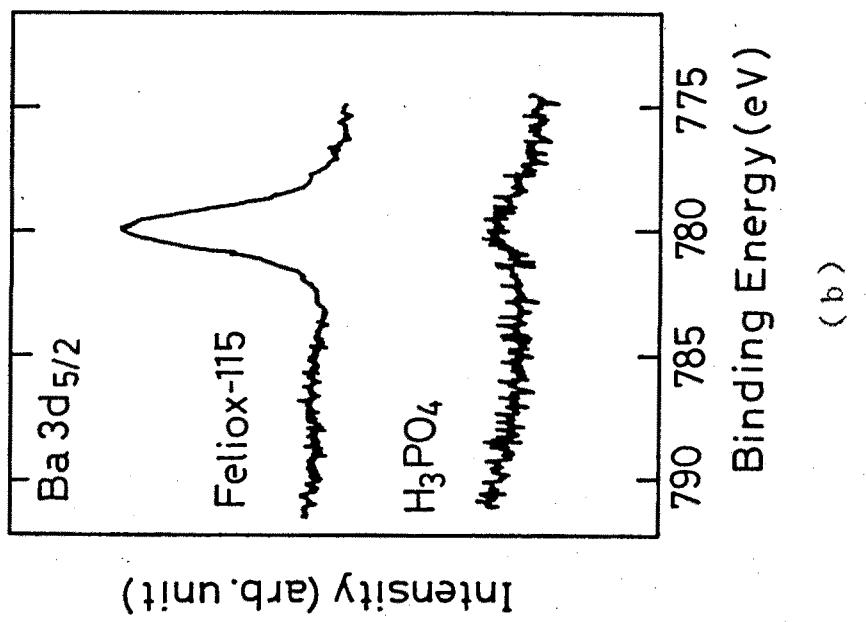
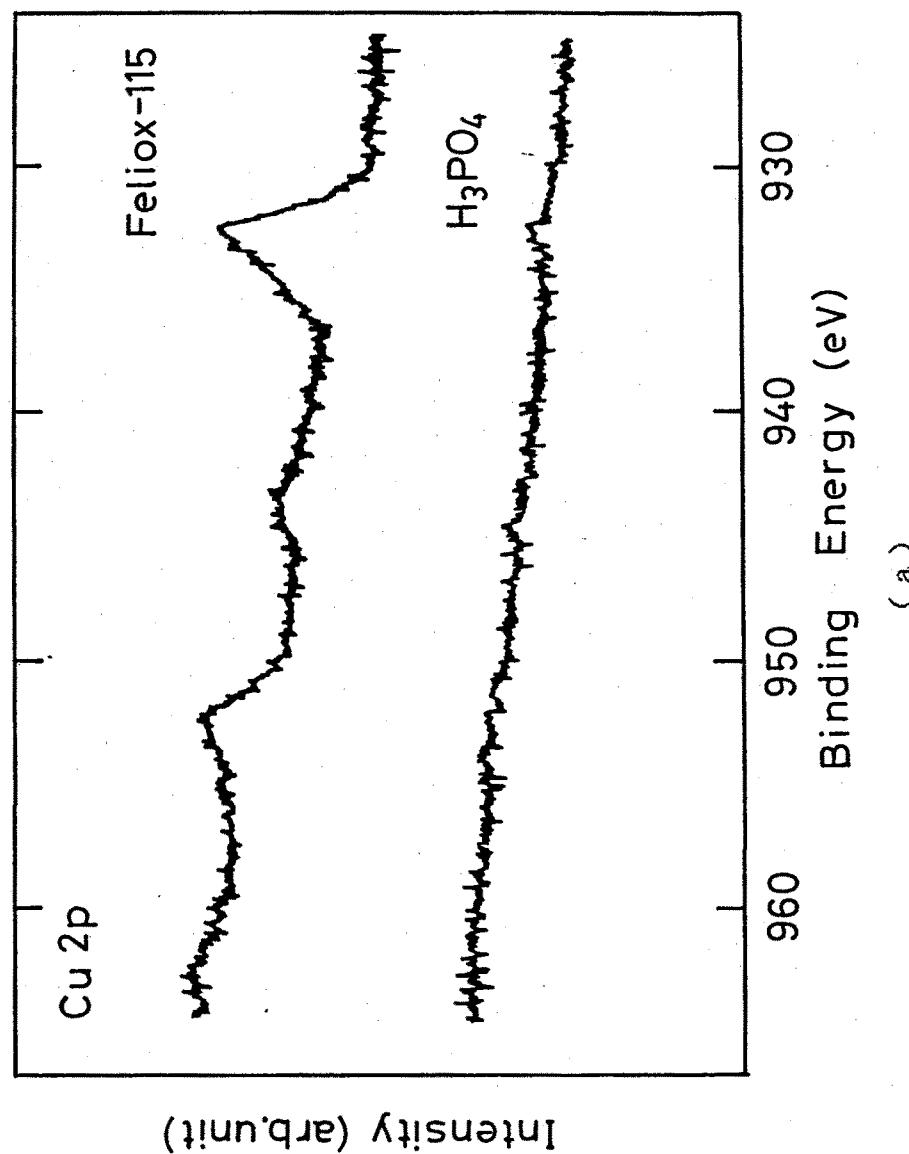


図4. 54 エッティング前後のCu 2p (a) およびBa 3d<sub>5/2</sub> (b) 領域におけるESCAスペクトルの変化。

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、エッティ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 が選択的にエッティングされ、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ティ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ティングプロセスでは、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ティ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ティングでは、そのエッティ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°C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、後者のエッティング特性は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。これらのエッティング技術を用いて、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ECA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ティングが可能となり得ることを示唆した。

## 参考文献

- 1) T.G.Bednorz 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, and S.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.Fueki:  
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.Kobayashi: 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.Yamashita:  
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.Kobayashi,T.Takahashi,M.Tonouchi,Y.Fujiwara, and S.Kita:  
Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987)L1381.
- 22) T.Kajitani,K.Ohashi,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。モンテカルロシミュレーションにより、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ミュ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/半導体間にバッ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<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)混合ガスを用いてNbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>薄膜の作製を試みた。ESCA分析により、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスの導入により、NbNよりも高いT<sub>c</sub>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<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>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。 $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ 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。 $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 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-O 1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。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>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 $T_{c,zero}$ 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。 $\text{SrTiO}_3(110)$ 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、エッティングプロセスとして、りん酸及び $\text{FeLiO}_x - 115$ による湿式エッティングを検討し、それらが優れたものであることを明らかにした。また、 $\text{FeLiO}_x - 115$ はそのエッティング特性として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ビームエッティングでは、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、乾式エッティ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 $\text{FeLiO}_x - 115$ では、そのエッティ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、御鞭撻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に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△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 $2\Delta$ 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 $2\Delta$ 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ボテンシャル $\mu^*$ の発生に起因するとした $\mu^*$ モデルと<sup>1)</sup>、 $2\Delta$ 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<sup>2)</sup>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、 $2\Delta$ 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、 $2\Delta$ 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、 $2\Delta$ 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 $\mu^*$ 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<sup>3)</sup>は次式で与えられる。

$$\frac{d N_q}{d t} = I_0 - R N_q^2 - \frac{2}{\tau_B} N_w \quad (A-1)$$

$$\frac{d N_w}{d t} = \frac{R}{2} N_q^2 - \frac{N_w}{\tau_B} - \frac{(N_{w0} - N_{wt0})}{\tau_{es}} \quad (A-2)$$

ここで

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

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

$$N_{w0} = A T^{+3} \int_0^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (A-5)$$

$$N_{wt0} = A T^{+3} \int_0^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (A-6)$$

$N_q$ は準粒子数,  $N_w$ は $2\Delta$ 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,  $\tau_B$ はフォノンの対破壊時間,  $\tau_{es}$ 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,  $\rho(E) = E / \sqrt{E^2 - \Delta^2}$ ,  $A = 9 N_A / \Theta_D^3$ ,  $N$ は原子数密度,  $\Theta_D$ はデバイ温度である。また、

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

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<sup>4)</sup>が成り立つと仮定するならば、次式が得られる。

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

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。

$$n = \frac{N_a - N_{at}}{4N(0)\Delta_0} \quad (A-9)$$

$N_{at}$  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 = 1.4

K,  $\tau_B = 3.40 \times$

$10^{-11}$  sec と仮定し、

$\tau_{es}$  をパラメータとし

た。図 A. 1 に  $\Delta$  と  $n$

の関係を示す。本モ

デルが、従来の  $\mu^*$ ,  $T^*$

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  $\tau_{es}$  の変化に

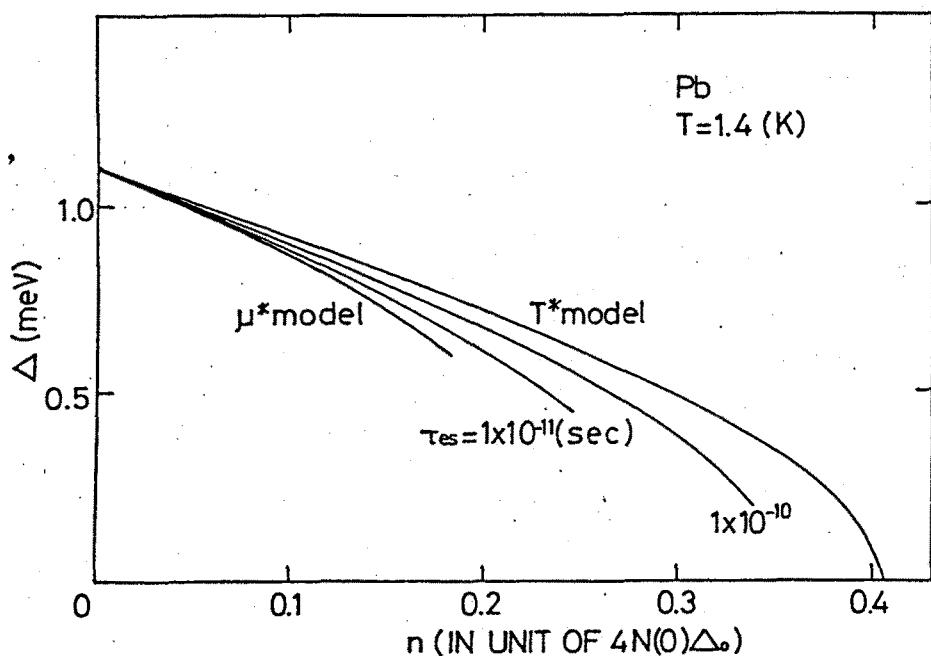
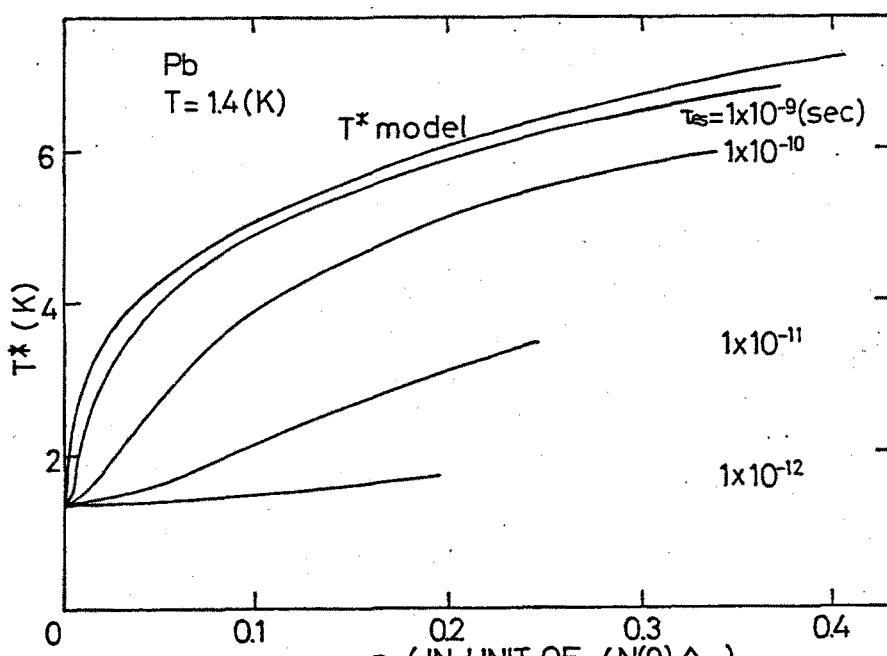
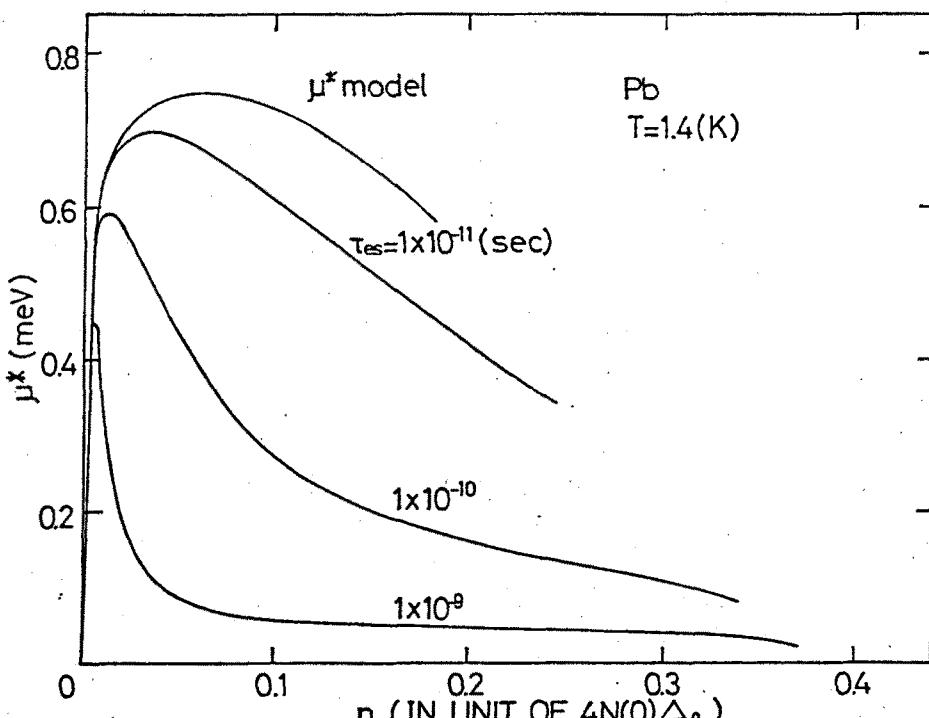


図 A. 1  $\Delta$  と  $n$  の関係。 $\tau_{es} = 1 \times 10^{-11}$ ,  $1 \times 10^{-10}$  sec を仮定した。

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、 $\mu^*$ 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。

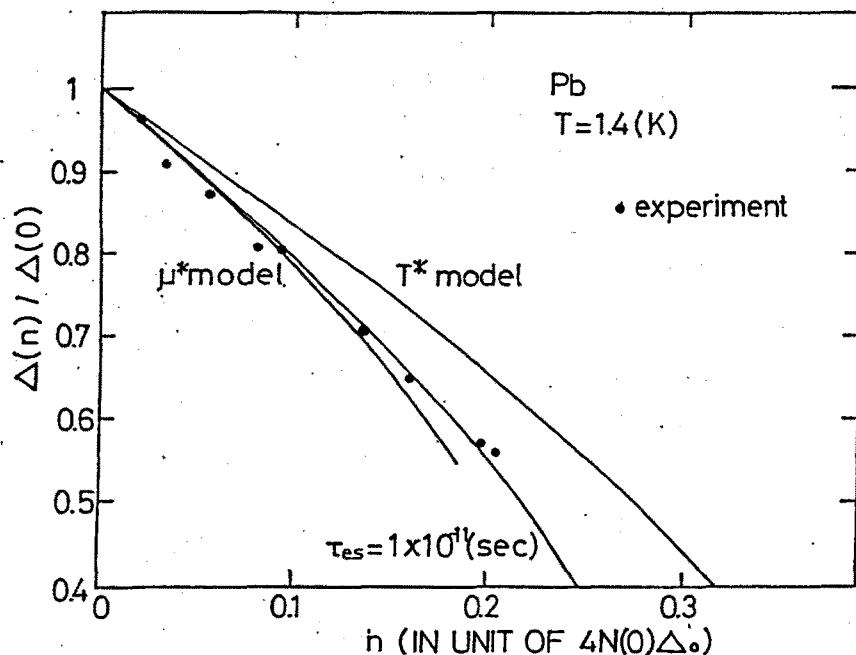


(b)

図A. 2  $\mu^*$  (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 $\Delta$ の変化<sup>5)</sup>に、 $\tau_{es} = 1 \times 10^{-11} \text{ sec}$ 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 $\mu^*$ 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、 $\mu^*$ 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 $\Delta$ 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<sup>6)</sup>、 $\mu^*$ モデルでは $n = 0.069$ であった<sup>7)</sup>。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つ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AIN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AIN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  $\Delta$ と $n$ の関係。縦軸は $n = 0$ の時の $\Delta$ で規格化している。

●は実験結果<sup>5)</sup>。

## [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  $n(\Omega)$  とし、次式で与えられる。<sup>8)</sup>

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

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

ここで、 $E$  および  $\Omega$  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、 $2\Delta$ 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 $2\Delta$ 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,

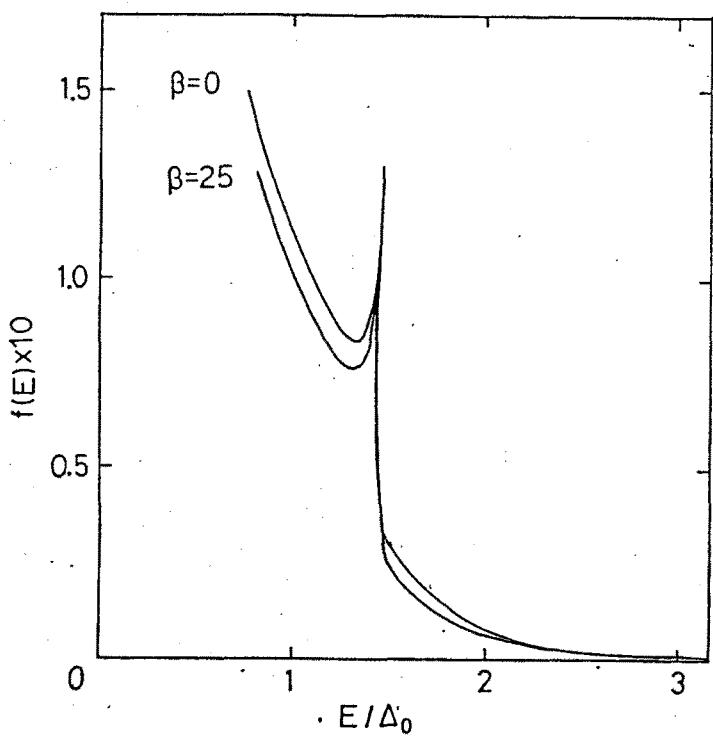
$$\frac{\partial n(\Omega)}{\partial t} = -\frac{\pi}{\hbar} \int_0^\infty \int_0^\infty d\Omega_q d\Omega_{q'} \beta^2(\Omega_q, \Omega_{q'}, \Omega) F(\Omega_q) \\ \times F(\Omega_{q'}) \{ (n(\Omega) + 1) (n(\Omega_q) + 1) n(\Omega_{q'}) \\ - n(\Omega) n(\Omega_q) (n(\Omega_{q'}) + 1) \} \delta(\Omega + \Omega_q - \Omega_{q'})$$

(B-4)

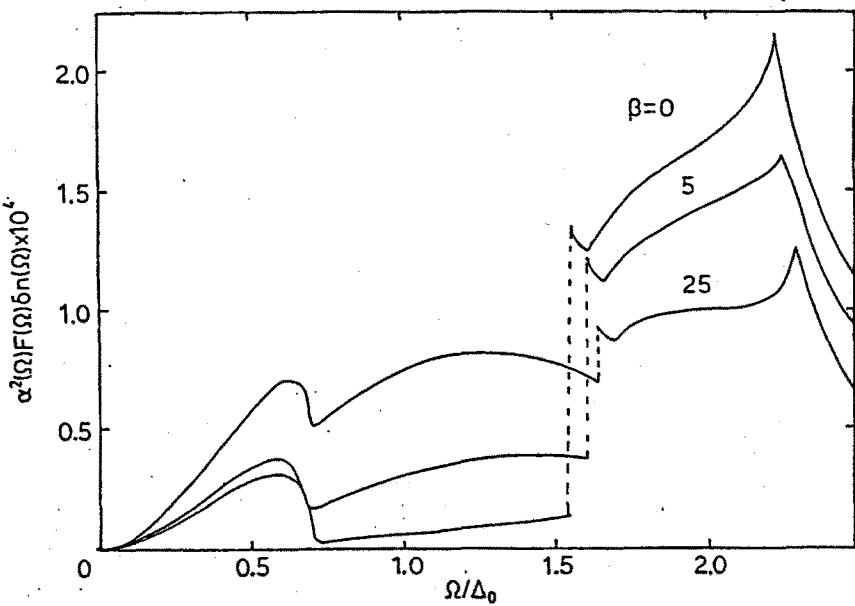
ここで、フォノン-フォノン相互作用における実効的行列要素を  $\beta^2(\Omega_q, \Omega_{q'}, \Omega)$  を定数パラメータ  $\beta$  として解析を行うこととする。材料は Pb を仮定し、熱浴温度を 4.2 K とし、単位面積当たりの接合コンダクタンスを  $6.64 \times 10^4$  ( $1/\Omega \text{ cm}^2$ ) としたときの、 $\beta$  の有無による準粒子分布関数を図 B-1 に示す。 $\beta = 25$  としたときとこの項を考慮していないものとの大きな差は見られなかった。一方、フォノンの分布は、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、 $\beta$  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  $\alpha^2(\Omega) F(\Omega) \delta n(\Omega)$  で示している。ここで、 $\alpha^2(\Omega) F(\Omega)$  はフォノンの状態密度である。1.4 K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  $3.3 \times 10^5$  ( $\text{A} / \Omega \text{ cm}^2$ ) 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 1.4 K での値としては  $3.3 \times 10^4$  ( $\text{A} / \Omega \text{ cm}^2$ ) 程度で非平衡が発生してしまう。本モデルでは  $\beta$  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、 $\beta = 2.5 \times 10^3$  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  $\beta$  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AIN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AINシュタイン分布とすることは妥当な仮定と言える。

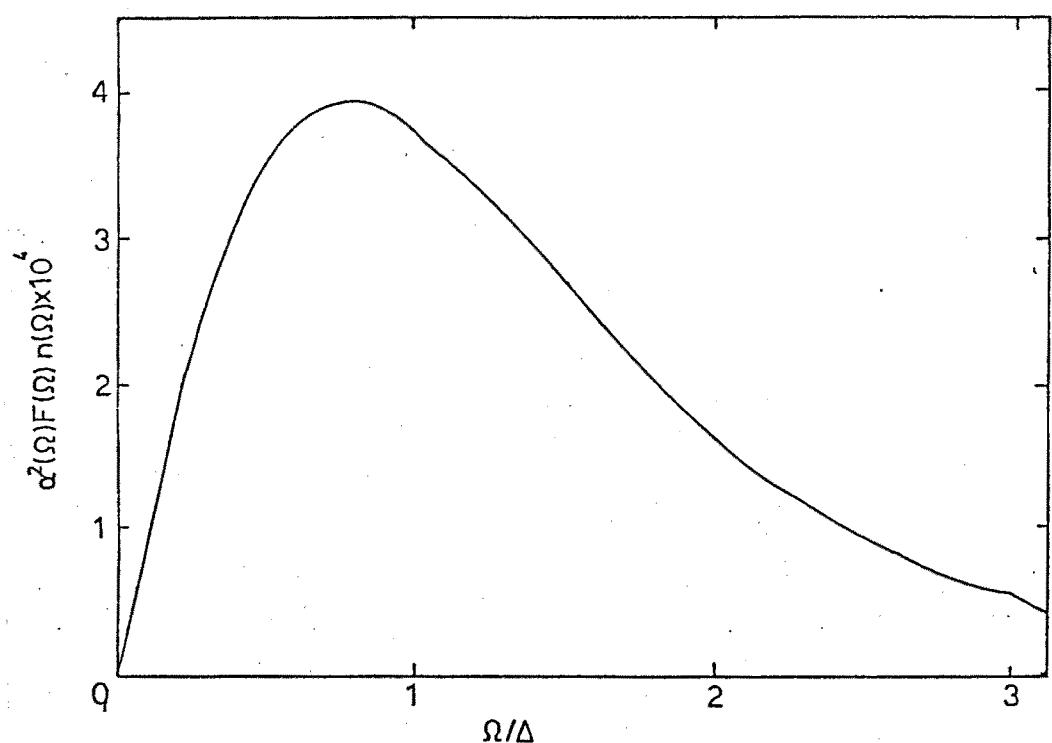
以上、非平衡状態に対する現象論的記述を提案し微視的考察を行った結果、フォノンの内部緩和が非平衡状態の重要な要素であることが明かとなった。現在まで、この非平衡超伝導体の研究は殆ど金属系に限られていた。一方、酸化物高温超伝導体における非平衡状態は、その応用が期待されており、またキャリヤ数が金属系に比べて極めて少ないとから物理的にも興味あるものである。従って、酸化物系における非平衡状態の研究は今後の超伝導エレクトロニクス分野における重要な研究ターゲットとなるであろう。



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  $\Delta$  で規格化している. パラメータ  $\beta$  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  $\Delta$  で規格化している. パラメータ  $\beta$  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、 $\Delta$ 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.Rothwarf 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)8,107(1981)537.
- 7) J.J.Chang and D.J.Scalapino: Phys.Rev.B,10(1974)404.
- 8) J.J.Chang: ”Nonequilibrium Superconductivity, Phonon and Kapitza Boundaries”, Plenum 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<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> Films Reactively Sputtered with a (Ar,N<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 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<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> FILMS REACTIVELY SPUTTERED  
IN (Ar,N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 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<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>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 Semiconductors "  
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,Nol(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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ガスを用いたNbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>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 SCE 85-47 (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 SCE 86-24 (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 SCE 86-38 (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 SCE 87-18 (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 SCE 87-37 (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 SCE 87-38 (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<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を用いたNbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>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<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>CuO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-1/1, 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(I II)"  
 　　第48回応用物理学関係連合講演会(名古屋大学)  
 　　17p-H-7/1, 1987年10月17日
- 13) 高橋哲郎, 斗内政吉, 藤原康文, 小林猛:  
 　　"E<sub>r</sub><sub>1</sub>B<sub>a</sub><sub>2</sub>C<sub>u</sub><sub>3</sub>O<sub>y</sub>における酸素欠損"  
 　　第48回応用物理学関係連合講演会(名古屋大学)  
 　　19a-D-4/1, 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/I, 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