OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長とその電子特性に関する研究
Author(s)	作田, 健
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3088034
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長とその電子特性に関する研究

平 成 3 年 12 月

作 田 健

高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長とその電子特性に関する研究

平成 3 年 12 月

作田　健

内容梗概

本研究は高温超伝導体ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長とその電子特性についての研究成果をまとめたものであり，本文５章と謝辞から構成されている．以下に各章の内容の概略を記す．

第１章　序論

第１章では高温超伝導体の作製およびその電子物性に関する今日迄の発展の経過を要約し，本研究の位置付けを行う．さらに今後の発展のための問題点を示唆し，本論文の目的と意義を明らかにする．

第２章　ＹＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長とマルチヘテロエピタキシー

第２章では，高温酸化物超伝導薄膜のエピタキシャル成長の検討を行い，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長に高圧放電ガス雰囲気中でのスパッタリング成膜法を導入した．その結果，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の結晶性，超伝導特性が理想値（バルク値）に近づき，再現性，安定性も同時に向上した．この結果からＹＢａＣｕＯ結晶は成長時の衝撃に弱いことがあらためてわかった．さらにスパッタリング堆積速度モデルの提案，検討結果を示す．また基板（ＭｇＯ）結晶性の影響についてもあわせて述べる．

後半では，エピタキシャル薄膜成長の応用について述べる．本材料のもつ結晶構造の大きな異方性を利用したＹＢａＣｕＯ／絶縁膜／ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造の作製を試みた．基板上に選択的にＹＢａＣｕＯをエピタキシャル成長させること，さらにその上に絶縁膜を選択的にヘテロエピタキシャル成長させる方法についても述べる．

第３章　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の界面・表面の観察

第３章では，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の結晶成長素過程，表面の安定性，絶縁膜の形成状態についての観察結果およびその考察について述べる．

ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯヘテロ界面を透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）により観察した．ＹＢａＣｕＯはlayer-by-layer的に成長し，Ｃｕ－Ｏ面で終端していた．さらに，上部ＭｇＯ超薄層は堆積直後は概ねＹＢａＣｕＯ全面を覆っているが，その上にさらにＹＢａＣｕＯを成長させると，大きな界面エネルギーが原因して島状に変形し均一に分布しないことがわかった．

また，ＹＢａＣｕＯ表面の結晶安定性について，低速電子線回折（ＬＥＥＤ）を用いて

観察を行った．ＬＥＥＤは表面数原子層の結晶性の情報を反映するので表面の解析には適当である．成膜直後大気に曝したＹＢａＣｕＯの表面は，真空中の加熱処理（５００℃）で除去可能なアモルファス層によって覆われている．加熱処理によって得られた清浄表面は，酸素ガスとは反応しないが，窒素ガスに対しては強い反応を示し表面結晶性の劣化が激しいことが判明した．

第４章　ＹＢａＣｕＯ薄膜の高電界特性

第４章では，高電界をプローブに用いたエピタキシャルＹＢａＣｕＯ薄膜の電子特性の測定および検討について述べる．前半は高電界印加時のキャリア輸送特性について，また後半では，ＭＩＳ電界による超伝導特性の変調について検討した．

エピタキシャルＹＢａＣｕＯ薄膜に対しｃ軸に垂直方向の電流－電界特性を調べた．高電界下では，その電流－電界特性に飽和傾向の生じる新事実を見いだした．この特性を半定量的に解析した結果，フェルミ縮退電子系にもかかわらず，ホットキャリア効果により説明できることがわかった．さらに，このときの条件から，電子の分布と運動モーメントを２次元的に，またキャリアの有効質量を$2m_0$～$5m_0$程度と見積もることができた．

後半ではエピタキシャルＹＢａＣｕＯ薄膜のＭＩＳ電界効果について述べる．ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に対して，絶縁膜を介して電界を印加し，容量の変化を調べた．その結果，印加電界に応じて容量が変化する半導体的な挙動を示すことがわかった．さらに，変化量のキャリア密度依存性も半導体の場合と一致した．これより，高温超伝導体ＹＢａＣｕＯにおいても，電界によってキャリア密度を制御できることがわかった．また，推察されるキャリアは正孔であり，これは，ホール効果測定から得られる極性と一致した．

ついで，いわゆる電界効果トランジスタ（ＦＥＴ）形状を作製し，電界効果による電気特性の変化を調べた．その結果は，電圧発生を生じない臨界超伝導電流値が印加電界によって変化し，さらにフラックス・フローによる電圧発生時の見掛け上の抵抗値が電界によって変化した．このことは，本材料の超伝導特性はキャリア密度に強く依存していることを示している．つまり，キャリア密度をＭＩＳ電界印加によって変化させ，超伝導特性を制御できることを意味している．

第５章　結論

第５章では，第２章から第４章までの研究成果を総括し，本研究で得られた主要な成果についてまとめる．

目　次

第１章　序論 ---------- 1

１－１　研究の背景 ---------- 1

１－２　高温超伝導エピタキシャル薄膜の成長の研究状況 ---------- 4

１－３　高温超伝導エピタキシャル薄膜の電子物性 ---------- 5

１－４　本論文の構成 ---------- 7

参考文献 ---------- 8

第２章　ＹＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長と
マルチヘテロエピタキシー ---------- 9

２－１　まえがき ---------- 9

２－２　薄膜のエピタキシャル成長 ---------- 9

２－３　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長 ---------- 11

２－３－１　高温超伝導薄膜作製の課題 ---------- 11

２－３－２　高圧スパッタリング法の導入 ---------- 13

２－３－３　高圧スパッタリング法によるエピタキシャル成長 ------- 14

（Ⅰ）　エピタキシャル薄膜の作製方法 ---------- 14

（Ⅱ）　スパッタプラズマ状態のガス圧依存性 --------- 16

（Ⅲ）　ターゲットと成長薄膜の組成比 ---------- 18

（Ⅳ）　エピタキシャル性 ---------- 18

（Ⅴ）　ｃ軸長のスパッタガス圧依存性 ---------- 23

（Ⅵ）　転移温度のスパッタガス圧依存性 ---------- 23

（Ⅶ）　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の安定性 ----- 28

（Ⅷ）　酸素圧依存性 ---------- 30

（Ⅸ）　基板温度 ---------- 33

２－３－４　超薄膜のエピタキシャル成長 ---------- 35

２－３－５　高圧スパッタリング成長速度モデルの提案 ---------- 38

２－３－６　ＭｇＯ基板結晶性の成長薄膜に対する影響 ---------- 50

（Ⅰ）　基板表面の結晶性 ---------- 50

（Ⅱ）　基板結晶中のＣＬ異常発光欠陥 ---------- 54

２－４　マルチヘテロエピタキシー ---------- 61
２－４－１　結晶方位の制御 ---------- 61
２－４－２　ダブルヘテロエピタキシー ---------- 63
２－５　選択ヘテロエピタキシャル成長 ---------- 75
２－５－１　選択エピタキシャル成長 ---------- 75
２－５－２　選択ヘテロエピタキシャル成長 ---------- 85
２－６　まとめ ---------- 87
参考文献 ---------- 89

第３章　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の界面・表面の観察 ---------- 91
３－１　まえがき ---------- 91
３－２　透過電子顕微鏡によるヘテロ界面の観察 ---------- 91
３－２－１　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長素過程 ---------- 91
３－２－２　超薄膜ＭｇＯ中間絶縁層の形成 ---------- 94
３－３　低速電子線回折による表面結晶性の観察 ---------- 98
３－４　まとめ ---------- 104
参考文献 ---------- 105

第４章　ＹＢａＣｕＯ薄膜の高電界特性 ---------- 106
４－１　まえがき ---------- 106
４－２　高温超伝導薄膜の電子特性定数の測定 ---------- 107
４－３　高電界印加時の電気伝導特性 ---------- 110
４－３－１　電流－電界特性 ---------- 110
４－３－２　ダイナミック抵抗 ---------- 117
４－３－３　ホットキャリアモデルの提案 ---------- 119
（Ⅰ）　半導体の高電界電気伝導 ---------- 119
（Ⅱ）　高温超伝導薄膜のホットキャリア効果 ---------- 121
４－３－４　考察 ---------- 142
４－４　高温超伝導薄膜の金属－絶縁体－超伝導体（ＭＩＳ）電界効果 -- 145
４－４－１　ＭＩＳ電界効果 ---------- 145
４－４－２　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳダイオードの容量－電圧特性 ----- 148
（Ⅰ）　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳダイオード特性の試算 -- 148

（Ⅱ）　ＭＩＳ容量－電圧測定 ---------- 153
4－4－3　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳＦＥＴ ---------- 157
（Ⅰ）　ＭＩＳＦＥＴ特性の試算 ---------- 158
（Ⅱ）　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳＦＥＴの作製 ---------- 160
（Ⅲ）　ＭＩＳＦＥＴ特性の測定 ---------- 165
4－5　まとめ ---------- 168
参考文献 ---------- 169

第５章　結論 ---------- 172

謝辞 ---------- 175

研究業績目録 ---------- 176

第1章　序　論

1－1　研究の背景

１９１１年に H. Kameringh Onnesが水銀によって超伝導現象を発見した[1]．その転移温度(Ｔｃ)は　4．１５Ｋであった．それ以来，より高いＴｃを持つ物質の探索が続けられてきた．しかしながらＴｃの上昇は図1-1.1に示すように，平均すると０．３Ｋ／年程度であり，しかも，１９７３年にＮｂ$_3$Ｇｅがこれまでの最高値２３．２Ｋを示して以来，１３年間，Ｔｃの上昇は見られなかった．ところが１９８６年にＩＢＭチューリッヒ研究所のBednorz，Müllerらが，ＬａＢａＣｕＯの超伝導特性を発見したことをきっかけとして[2]，酸化物高温超伝導体の研究が精力的に行われた[3,4]．その結果，１９８７年にはＴｃが９０Ｋ台のイットリウム系超伝導体が見いだされた[5]．その後も，１００Ｋ以上のＴｃを有するビスマス系[6]，さらにはタリウム系[7]超伝導体が相次いで発見された．この一連の発見は，各分野に大きな波紋を投げかけた．さらに，高いＴｃを持つ物質の探索は，従来から材料の研究を行っていた分野の研究者のみならず，広範囲の研究者らを巻き込んで，今なお続けられている．これら酸化物高温超伝導体の有する超伝導転移温度は，従来のＢＣＳ理論が予測していた転移温度をはるかに越えており，その超伝導発現機構を説明する理論を求めて，物理学の分野で研究が盛んに行われている．また，これらの高温超伝導体における物性研究，さらには，新しい現象の発見を求める研究も進められている．一方，工業界では，これまで，液体ヘリウム温度(４．２Ｋ)でしか使用できなかった超伝導状態を，高温超伝導体では液体窒素温度(７７Ｋ)でも動作させ得ることから，電力，エレクトロニクス応用への大きな期待が寄せられている．

これらの研究状況をまとめると図1-1.2のようになる．太線は強い関わりを示している．薄膜エピタキシは，これらの研究の中で重要な位置を占めていることが明きらかである．常伝導物性，超伝導物性といった電子物性の研究を進めるためにはやはり良質の材料が必要である．高品質の材料は，それだけ正確な情報を提供するであろう．多結晶では，結晶粒界の性質が強く現れ，結晶の本質を覆い隠す恐れがある．また，素子応用に関しても，エピタキシャル薄膜は欠かせない．たとえば，臨界電流密度はエピタキシャル薄膜によって，大きく向上している[8]．

一方で，電子特性の研究は，得られた知見が超伝導機構の解明の手がかりとなり，また新たな特性が発見されれば，それはまたエレクトロニクスへ応用されるという具合に，これも重要な研究課題である．

以上のように，２重線で囲んだ薄膜エピタキシとその電子特性の研究は超伝導研究の基

盤をなす領域である．本研究はこの研究領域に関するものである．以下に高温超伝導エピタキシャル薄膜に対する研究の課題を挙げて，本研究で検討すべき主題を明確にする．

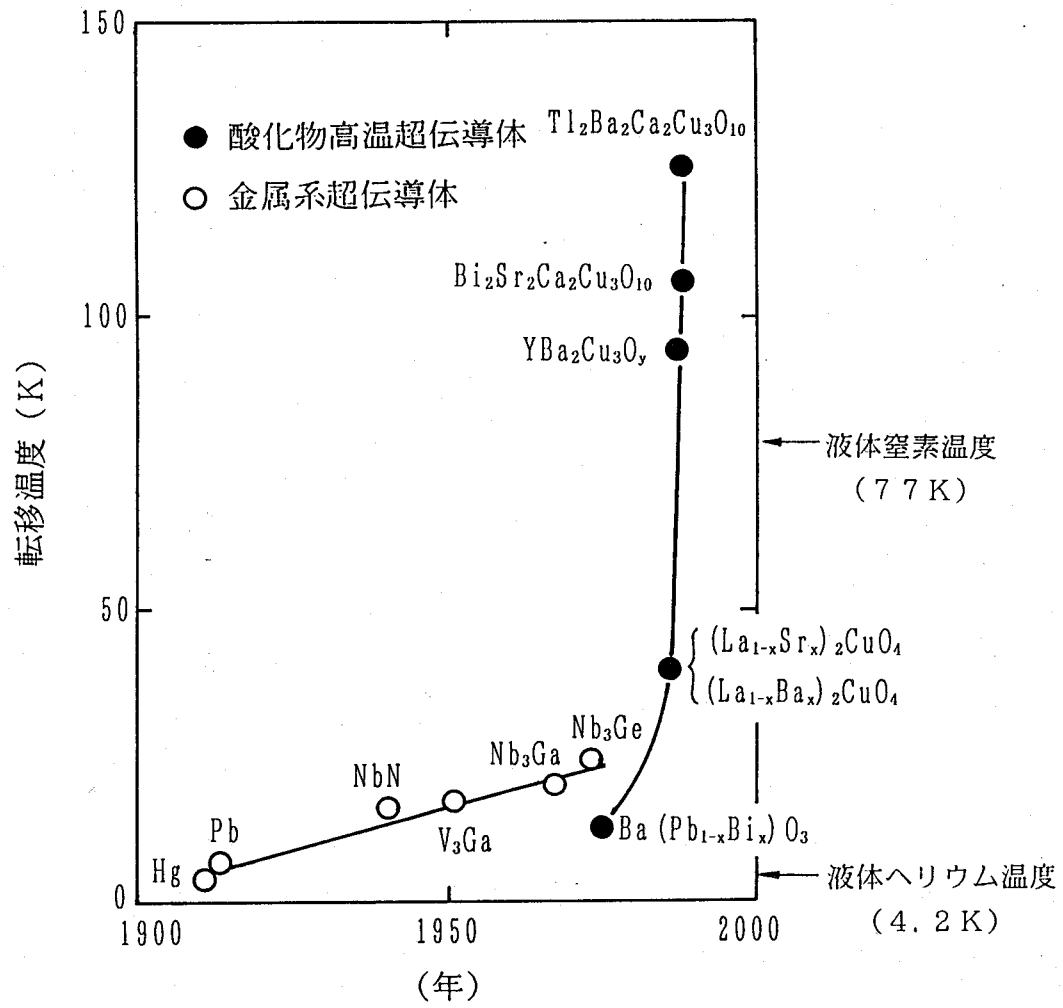


図1-1.1　主な超伝導体の発見年代とその転移温度．超伝導発見以来，遅々として進まなかった転移温度の上昇が酸化物超伝導体の発見以来急激に上昇している．

高温超伝導体の研究状況

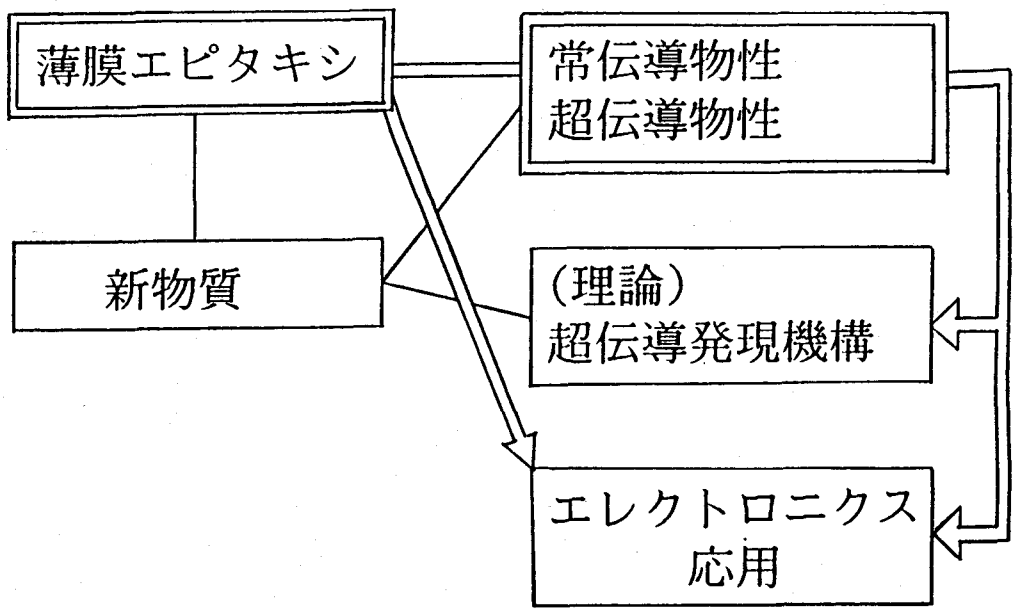


図1-1.2　現在の超伝導薄膜の研究状況.

1－2　高温超伝導エピタキシャル薄膜の成長の研究状況

高温超伝導体の結晶構造の一例を図1-2.1に示す．この図からすぐにわかる特徴は，3層ペロブスカイト構造で結晶異方性が大きい，また，構成元素が4元あるいは5元と多いことである．この特徴が本材料薄膜の研究をより複雑にしている．

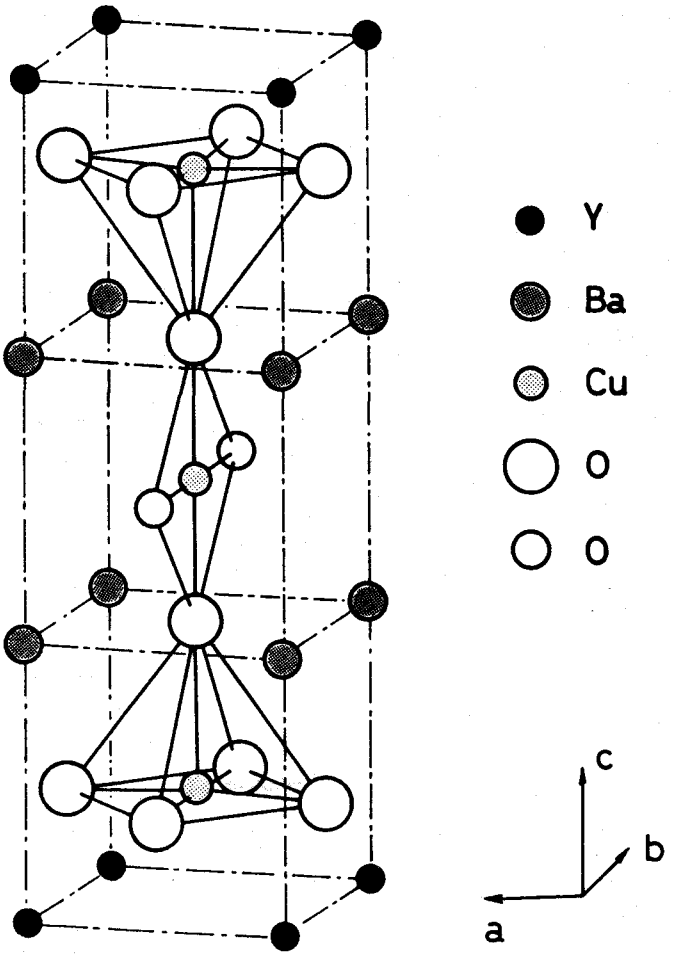


図1-2.1　酸化物高温超伝導体（$Y_1Ba_2Cu_3O_y$）の結晶構造．

まず，エピタキシャル薄膜の成長方法を列挙すれば，①反応性スパッタリング法，②レーザ堆積法，③ＭＢＥ法，④ＣＶＤ法(ハロゲン，有機金属)あるいは⑤共蒸着法と，数多くの方法で成膜されている．半導体分野で使用されている方法は全て高温超伝導体の作製に応用されていると言っても過言ではない．しかも，いずれの方法も一長一短が有り，最適な方法を上げることは困難である．スパッタリング法あるいはレーザ堆積法が比較的多く用いられているようである．筆者らの成膜も，スパッタリング法を主力に，レーザ堆積を併用して行っている．一方，薄膜形態を分類してみると①単層薄膜，②超薄膜，③ヘテロエピタキシ(超伝導体／超伝導体'，超伝導体／常伝導体，超伝導／絶縁体)，④超格子構造，あるいは⑤超伝導／半導体接合等が作製されている．このうち，本研究は，単層薄膜，超薄膜，超伝導体／絶縁体ヘテロエピタキシに関している．

エピタキシャル薄膜の研究は主に高品質化を中心に，多くの研究課題が上げられる．

(1) 基本として高品質化は，大前提であろう．(2) 表面新物質の創造は，高温超伝導体の特性を活かすものとして，期待されるところである．(3) 超伝導性を示すためにはどの程度まで膜厚が必要か． これは，エレクトロニクス応用にとっても重要な問題である．(4) 大面積化の実現．(5) 基板材料に関する研究もエピタキシャル成長には重要な課題である．(6) 成長方位の制御は，本材料が大きな異方性を持っているため，必要不可欠と言える．(7) 異方性を利用したマルチレイヤ構造は，結晶構造の特徴を反映した，独特の研究課題であろう．(8) 結晶の表面あるいはヘテロ界面の様子を探ることは結晶学的にも，エレクトロニクス応用からも必要であろう．(9) 選択成長はエレクトロニクス応用への欠かせない技術である．(10) 実際にエレクトロニクスデバイスの作製は挑戦が始まっている．以上の成長および成長結晶自体を直接研究するほか，結晶学的な見地からも，(11) ＹＢａＣｕＯの成長素過程はその大きな異方性結晶構造を考えれば，非常に興味深い．本論文では，(2) 表面新物質の創造，(4) 大面積化および (10) デバイス作製以外の広範囲にわたって，研究を行い，知見を得ている．とくに，エピタキシャル薄膜の成長に関して，この材料特有の成膜課題が，スパッタリング成膜においては，高エネルギー粒子の衝撃がこの問題の直接の要因であることを指摘し，放電圧力を制御することで，この衝撃を抑制する方法を提案し，その効果を明らかにしている．

１－３　高温超伝導エピタキシャル薄膜の電子特性

ＹＢａＣｕＯは比較的新しい材料であるため，その電子特性はほとんど知られていない．現在 図1-3.1に示すように多くの研究が進められている．特にキャリアの低次元性と散乱機構はその超伝導メカニズムを明らかにする鍵を握る特性として注目されている．これらを探求するには，ありきたりの方法では多くの情報は得られない．散乱機構に対する情報をより多く提供する状態として，高電界の印加があげられる．よく知られているように，高電界下で半導体はホットキャリア状態となり，散乱機構について，多くの情報を提供する．このようなことがＹＢａＣｕＯでも生じるのではないだろうか．ＹＢａＣｕＯのキャリア密度は$10^{21}cm^{-3}$台であり，半導体と比べれば大きいが，金属に比べれば小さい．さらに，キャリアは，ドーピング形であり，キャリア密度の制御が可能である．すなわち，ＹＢａＣｕＯにおいても，常伝導状態では，高電界下でホットキャリア現象が生じる可能性がある．すなわち，ＹＢａＣｕＯの高電界下の常伝導輸送特性を調べることは基礎的な知見を得られることはもちろん，さらに超伝導メカニズムに対する情報を提供し得る重要な研究課題であろう．

ところで，超伝導状態に直流ドリフト電界は侵入できないことはよく知られている．それでは，ＭＩＳ電界すなわち，キャリアドリフトを伴わない電界も侵入できないのであろうか．興味有るところである．金属系超伝導体では，キャリア密度が高いために，基本的に電界の侵入が無く，超伝導状態にＭＩＳ電界が侵入できるかどうかといった検討は，困難であった．しかしながら，高温超伝導体はキャリア密度に関しては，先に触れた理由によってに解決できそうである．すなわち，超伝導体に対するＭＩＳ電界の侵入の可否を調

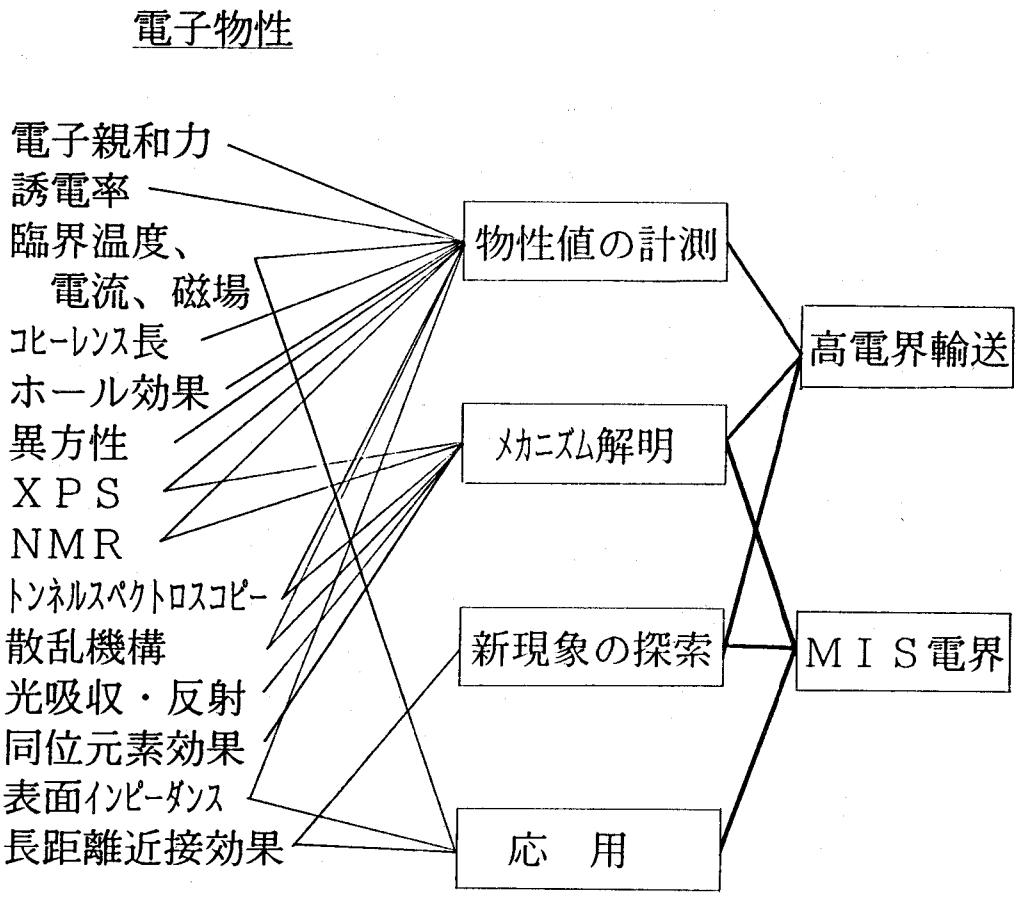


図1-3.1　電子物性研究状況．

べる最初の機会が訪れていると言って良い．そこで，ＭＩＳ電界がＹＢａＣｕＯに侵入可能か否かについて検討を行う．しかしながらＹＢａＣｕＯという材料自体にＭＩＳ電界が侵入するのかすらわかっていない．たとえば，界面準位の存在がＭＩＳ電界の侵入を妨げるかも知れない．そこで，本研究では，まずＭＩＳ電界がＹＢａＣｕＯに侵入できるかどうかを調べ，さらに，このＭＩＳ電界がドリフト電流に垂直に印加された場合，ドリフト電流が変調され得るかどうかを調べた．その結果，ＹＢａＣｕＯにＭＩＳ電界が侵入できるという新しい事実を見いだし，さらに，超伝導状態にも，ＭＩＳ電界は侵入できるという事実を確認した．

１－４　本論文の構成

本論文は高温超伝導体を科学すると言う観点から，著者が行ってきたＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長とその電子特性に関する研究をまとめたものである．

第２章では，ＹＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長について述べる．まず，エピタキシャル成長の課題をまとめ，それに対する解決策として高圧スパッタリング法を提案，その効果について示している．さらに，この高圧スパッタリング法の堆積モデルを提案し，その妥当性を示している．さらに，基板の結晶性がエピタキシャル薄膜に与える影響を指摘し，その解決策の一つとして，アニール処理の効果を示している．また，結晶の大きな異方性を活かした，Ｓ／Ｉ／Ｓダブルヘテロエピタキシャル構造の作製を試みている．さらに，ＹＢａＣｕＯがＳｉに対して大きな固相溶解度を有していることを利用し *in situ* でのＹＢａＣｕＯの選択的なエピタキシャル成長を実現し，さらに，その上にＭｇＯあるいは$SrTiO_3$の選択ヘテロエピタキシャル成長を実現している．

第３章では，ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯのダブルヘテロエピタキシャル構造のＴＥＭ観察を行い，ＹＢａＣｕＯの成長素過程について検討し，さらに超薄膜ＭｇＯ中間層の成長に関してその困難性を指摘している．さらに，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の表面をＬＥＥＤにより観察し，その清浄表面の安定性を調べ，酸素に対する安定性，および窒素に対する不安定性を指摘している．

第４章では，第２章の検討の結果得られた，高品位ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜を使用して，電界に対する特性を調べている．前半はドリフト電界に対する特性である．高電界下ではＹＢａＣｕＯの電流電界特性に非線形が生じることを新たに見い出している．この非線形性がホットキャリア効果により半定量的に説明できることを示している．さらに，この解析から，キャリアモデルについての可能性を示している．後半では，ＭＩＳ電

界効果を扱っている．ＭＩＳダイオード構造を作製し，容量がＭＩＳ電界によって変化することをはじめて見いだし，本材料へのＭＩＳ電界が侵入し得ることを指摘している．さらにＭＩＳＦＥＴ構造素子を作製し，ドリフト電流に対し垂直方向からＭＩＳ電界を印加し，超伝導状態においても，ＭＩＳ電界がキャリアを変調し得ることを確認している．
第５章では，本研究で得られて結果を総括し，本論文の結論をまとめている．

参考文献

1) H.Kamerlingh Onnes: Leiden Comm. **120b, 122b, 124c** (1911).

2) J.G.Bednorz and K.A.Muller: Z.Phys. **B64** (1986) 189.

3) S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa and S.Tanaka: Jpn.J.Appl.Phys. **26** (1987) L1.

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

5) 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.

6) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: Jpn.J.Appl.Phys. **27** (1988) 55.

7) Z.Z.Sheng and A.M.Herman: Nature **332** (1988) 55.

8) S.Tanaka and H.Itozaki: Jpn.J.Appl.Phys. **27** (1988) L622.

第２章　ＹＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長とマルチヘテロエピタキシー

２－１　まえがき

酸化物高温超伝導体は，その結晶構造や成長機構の複雑さ，あるいは原子結合の弱さが原因となって，その薄膜作製には困難がつきまとう．スパッタリング成膜では，プラズマの影響が加わるために状況は一層複雑である．本章ではスパッタリングにおける高エネルギー粒子の衝撃が薄膜成長に多大な影響を与えることを明確にし，その抑制を試みる．さらに，結晶の大きい異方性を利用し，興味あるマルチヘテロエピタキシャル構造の作製に挑戦した．さらに，ＹＢａＣｕＯ成長時に同時にパターニングを行う選択ヘテロエピタキシャル成長の実現を図る．

２－２　薄膜のエピタキシャル成長

薄膜の形成過程は，基板表面の性質，格子定数，成膜時の基板温度，成膜速度，真空度等の要因により左右される[1,2]．とくに，エピタキシャル成長の過程を理解することは高品質薄膜を得るうえで重要である．エピタキシャル成長とは薄膜形成過程における一種の方位成長であり，基板母結晶とある方位関係をもって薄膜が成長することを意味する．語源はギリシャ語で，”上”を意味する「epi」と，配列を意味する「taxis」の合成語である．

高温超伝導薄膜の成長過程を分解して考えるならば，図2-2.1に示すように，５つの過程が考えられる[3,4,5]．（VWBDの理論による）

①吸着

蒸発源から出た原子は基板に衝突し，一部は反射し，残りは吸着する．

②クラスタの形成

吸着原子は基板表面を拡散し，原子同士の２次元衝突を起こして，クラスタ(cluster)を形成するか，あるいはある時間表面に滞在してから，蒸発する．

③核の形成

クラスタは表面拡散原子との衝突あるいは単原子の放出を繰り返すが，原子数がある臨界値越えると安定核(stable cluster)となる．

④核の成長

安定核は表面をマイグレートする原子の捕獲および入射原子の直接衝突により成長する．

⑤核の合体

安定核はさらに成長を続け，隣接する安定核と合体(coalescence)し，やがて連続的な単層膜となる．

エピタキシャル成長では，核の生成③において，図2-2.2(a)に示すように，面内での方位が揃っていることが必要である．(b)のように核の一つの方位（ｃ軸方向）だけが揃っていれば，配向性薄膜となり，(c)のように方位がランダムであれば多結晶薄膜となる．

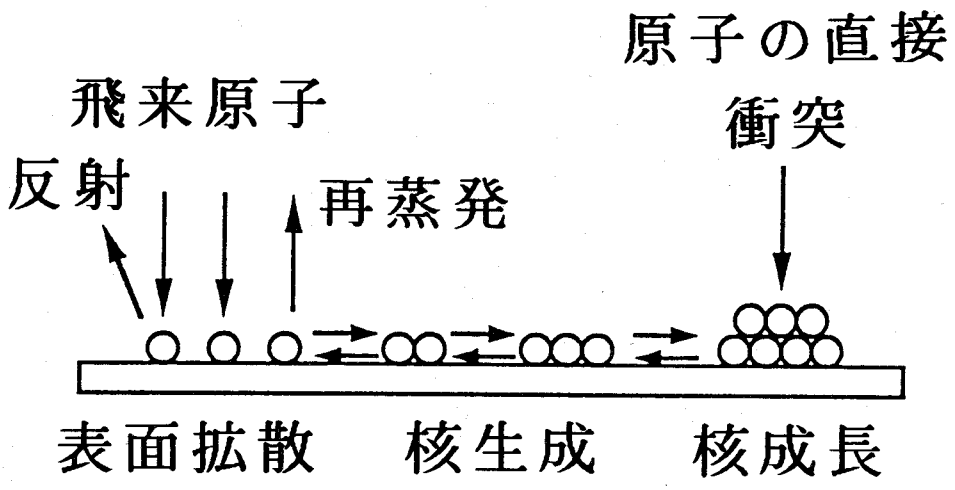


図2-2.1　薄膜の成長モデル[3]．

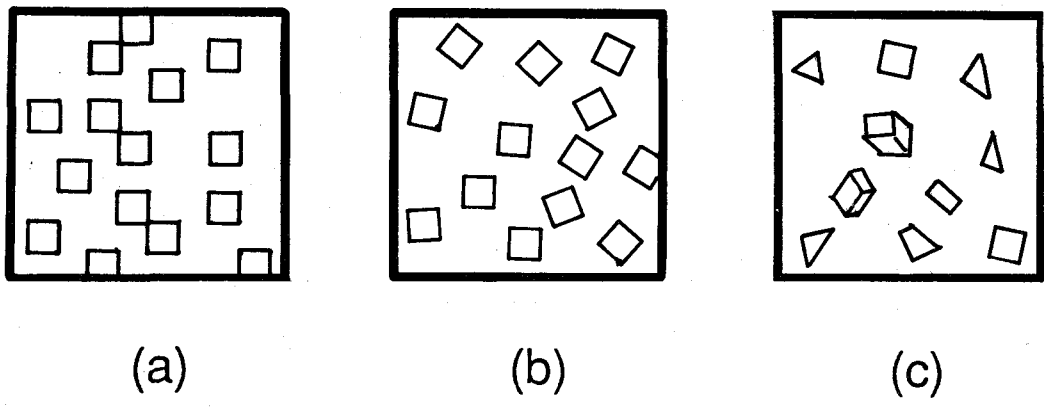


図2-2.2　核の生成モデルと結晶配向性[1]．

２－３　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長

２－３－１　高温超伝導薄膜作製の課題

エピタキシャル薄膜の成長について，まず現在の課題を明らかにすることは，研究を進める上で，有意義であろう．以下に，エピタキシャル成長の課題を示す．

(1)多元化合物のストイキオメトリー

高温超伝導体の構成元素は，図1-2.1 に示したようにイットリウム系では４元，ビスマス系，タリウム系では５元系にもなる．しかも，これらの構成元素は酸素を除き，自己補正機構を持たない．例えば，化合物半導体ではⅤ族元素を過剰に供給しておき，Ⅲ族元素を適量供給すると，Ⅲ族元素は必要な量だけのⅤ族元素と結合する．厳密にストイキオメトリーをとるためには，供給量の制御が必要となってくるが，ある程度までは自分自身でストイキオメトリーを調整しながら成長する機構を持っているため，比較的容易にストイキオメトリーがとれた膜が得られる．しかしながら，高温超伝導体はこの機構を持たないため，ストイキオメトリーのとれた膜を得るためには，成長時に各構成元素の供給量を正確に制御することが必要となる．

それでは，ストイキオメトリーがずれた場合にはどんな問題が生じるだろうか．酸化物高温超伝導体は，組成比の異なる多くの結晶構造を形成する．本論文で扱うイットリウム系では，$Y_1Ba_2Cu_3O_y$のほかに$Y_2Ba_4Cu_8O_y$，さらに絶縁相である$Y_2Ba_1Cu_1O_y$（いわゆるグリーンフェイズ）が存在する．ストイキオメトリーがずれるということは単に析出物が存在するに留まらず，これらの相が膜中に形成される恐れがあることである．結果として，膜質，特性の劣化を引き起こすであろう．

(2)弱い酸素原子ボンド

(a) Ｃｕ－Ｏ１次元チェーンからの酸素の脱離

図1-2.1に結晶構造を示したＹＢａＣｕＯにおいて，Ｃｕ－Ｏ１次元チェーンの酸素が非常に抜け易い．$Y_1Ba_2Cu_3O_y$のｙの値が６～７まで変化する．それにともなって，格子定数が変化する．酸素が不足した状態では，ａ＝ｂ＝０．３８２ｎｍ，ｃ＝１．１８ｎｍの正方晶となる．一方，酸素が十分に入った状態ではａ＝０．３８２ｎｍ，ｂ＝０．３８９ｎｍおよびｃ＝１．１６８ｎｍの斜方晶となる[6]．超伝導性は斜方晶の時に現れ，酸素量が多いほど，高いＴｃを示す．そのため，この抜け易いＣｕ－Ｏ１次元チェーンの酸素を十分結晶中に結合させておく必要がある．

(b) ペロブスカイト構造側壁酸素の結合の弱さ

ペロブスカイト構造側面の酸素原子の結合が余り強くはない．酸化物がいろいろな

構造をもつのもこの理由であると考えられている．酸素が抜けると結晶は膨張して，伝導性を失うことになる．

(3)大きな異方性結晶構造

図1-2.1 に示すようにＹＢａＣｕＯ結晶構造は大きな異方性構造を持っている．これはエピタキシャル成長を困難にするであろう．

(4)基板結晶との反応性

薄膜基板界面では，元素の相互拡散が生じる．これが特性の劣化を引き起こす．Tanakaらはスパッタ成膜したＹＢａＣｕＯにおいて，９２０℃，５時間のアニールによってＭｇが膜中に０．５μｍ程度拡散していることを示している[7]が，*as grown* 状態でもｎｍオーダーでの拡散は十分考えられる．できるだけ，この相互拡散を抑えるような成膜が必要である．

ＹＢａＣｕＯの反応性スパッタリング成膜において以上に示した課題はどの様に関わってくるのであろうか．スパッタ成膜においてＡｒ（あるいは他のスパッタリングガス）がスパッタ膜中に補捉されることが報告されている[8]．この高エネルギーＡｒ粒子は，ターゲットにぶつかる高エネルギーのＡｒイオンが，プロセス過程で中性化され，跳ね返ることにより生成される．これらの基板に達する高エネルギーの中性粒子が成長する膜に埋もれる．すなわち，成長膜は高エネルギー粒子の衝撃に常にさらされている．

同様の基板衝撃は負イオンによっても生じる．ＹＢａＣｕＯの反応性スパッタ成膜ではとくに酸素の負イオンが問題にされている．基板にできる空間電荷シースは，これらのイオンを追い返し減速する．しかし，エネルギーが十分大きいと（ターゲットあるいはターゲットシース中で形成された場合），これらは基板に到達する．この高エネルギーを持った負イオンも中性高エネルギー粒子と同様，基板および成長薄膜に衝撃を与える．

この高エネルギー粒子の衝撃が成長膜の再スパッタをおこし，ストイキオメトリーのずれを生じさせる，Ｃｕ－Ｏ１次元チェーンの酸素の脱離を生じせしめ，さらに，ペロブスカイト構造側壁の酸素の解離をおこす．基板に対しても，高エネルギー粒子の衝撃によって，基板元素の再スパッタが生じ，成長薄膜と基板の元素の相互拡散を引き起こす．反応性スパッタリング成膜において，この高エネルギー粒子の基板衝撃を低減することが課題となる．

2－3－2　高圧スパッタリング法の導入

以上のように，反応性スパッタ成膜では高エネルギー粒子の基板衝撃を低減すれば良いことがわかった．この高エネルギー粒子がなぜ基板にまで到達するのであろうか．高エネルギー粒子の衝突断面積が小さいために起きる，言い換えれば平均自由行程の議論になるであろう．

まず，熱平衡時のＡｒの平均自由行程を求める．平均自由行程は

$$\lambda = 1/(2n\sigma) \qquad (2\text{-}3.1)$$

n　：雰囲気ガス密度（cm^{-3}）

σ　：衝突断面積（$=2.6\times10^{-15}\,cm^{2}$）

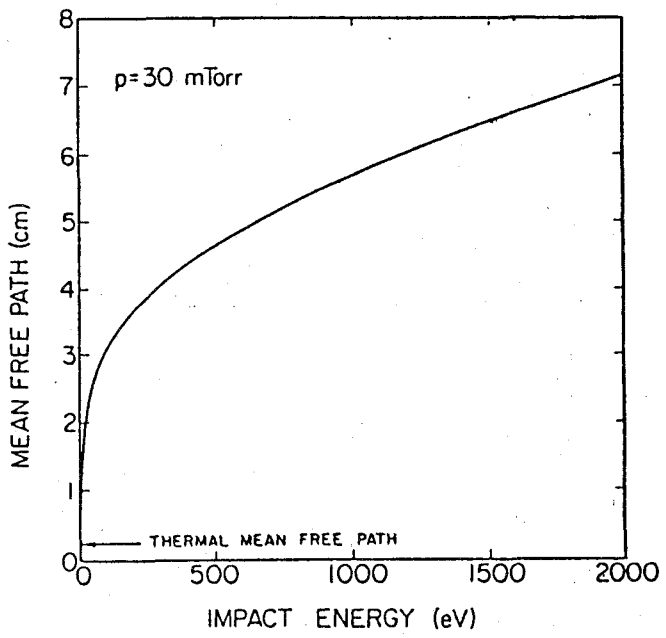


図2-3.1　Ａｒ原子の平均自由行程のエネルギー依存性[9].

で与えられる．圧力が３０ｍＴｏｒｒ（約４Ｐａ）の時，（１）式より熱平衡Ａｒのλは２．５５ｍｍと非常に短い．しかし，この平均自由行程の粒子エネルギー依存性は非常に大きく，図2-3.1に示すように１ｋｅＶになるとおよそ６ｃｍにもおよぶ[9]．ターゲット－基板間距離は数ｃｍであるから，高エネルギー粒子はエネルギーを得てから一度も他の粒子と衝突することなく，すなわち，高エネルギーを保存したまま，基板（成長薄膜）に衝突することになる．かなりのダメージを受けるものと予想される．

平均自由行程を短くする手段が（１）式に示されている．明らかに，ガス密度すなわち放電ガス圧を高くすれば，平均自由行程が短くなる．たとえば１Ｔｏｒｒ（１３３Ｐａ）を仮定すると熱平衡時で，λ＝０．０８５（ｍｍ）となり，１ｋｅＶの高エネルギー粒子の平均自由行程はその２０倍としても約２ｍｍと，先に示した低圧の平均自由行程に比べれば非常に短く，またターゲット－基板間の距離と比べても十分に短くできる．

以上により，高圧スパッタリングは基板および成長薄膜に与えるダメージを低減する成膜法として期待できる．ダメージに弱いＹＢａＣｕＯの成膜に適した方法と考えられる．また，この方法は装置に対する変更を要しないため，系統的な実験が容易に行える利点がある．以下，この高圧スパッタを用いたＹＢａＣｕＯのエピタキシャル薄膜の成長について調べる．

２－３－３　高圧スパッタリング法によるエピタキシャル成長

（Ｉ）　エピタキシャル薄膜の作製方法

酸化物高温超伝導体が発見されて，最初に薄膜化に成功した方法が反応性スパッタリング法である[10]．反応性スパッタリング法は比較的低い真空度で成膜するため，真空蒸着法等に比べ，高い酸素分圧下での成膜が可能である．酸素を十分に結晶中に供給する必要があるＹＢａＣｕＯの成膜には有利である．図2-3.2 に本研究で使用した反応性ｒｆマグネトロンスパッタリング装置の概略図を示す．イオン化したスパッタ粒子（Ａｒ）によって，ターゲット原子をスパッタし，スパッタされた原子を基板上で結晶化させ，薄膜の成長を行うものである．高周波（ｒｆ）電源を使用し，直流電源を使用する場合に比べ，効率よく投入電力を放電に変換できるようになっている．また，絶縁体のスパッタリング成膜にも対応している．さらに，磁界を用いて，電子の基板への衝撃の低減および成膜速度の向上を図っている．　表2-3.1に薄膜の成膜条件を示す．*as grown* で結晶を完成させるため，酸素とアルゴンの混合ガスを使用している．放電ガス圧力は一般的な４Ｐａから高圧スパッタの特徴を調べるため１２０Ｐａまで変化させて，成膜を行った．

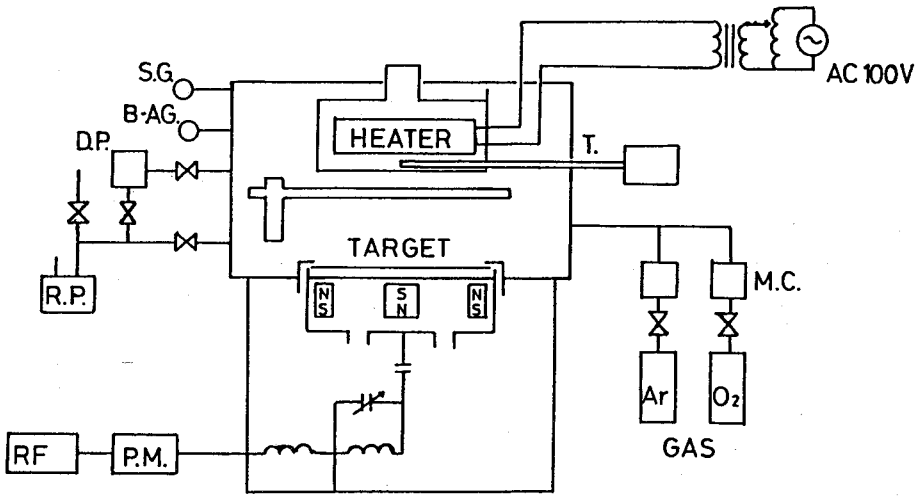


図2-3.2　反応性ｒｆマグネトロンスパッタ装置の概略図．

表2-3.1　ＹＢａＣｕＯの成膜条件

成膜方法	反応性ｒｆマグネトロンスパッタリング法
放電ガス	Ａｒ　＋　O_2（５０％）
スパッタガス圧	４－１２０　Ｐａ
スパッタ電力	５０　Ｗ
基板温度	６６０　℃
ターゲット組成比	１：［１．８－２．０］：［２．８－４．５］
（Ｙ：Ｂａ：Ｃｕ）	焼結体粉末
基板結晶	（１００）ＭｇＯ

ターゲットの構成金属元素の組成比は２－３－１節で述べたように，ストイキオメトリーのずれが生じ易い結晶であるため，重要な点である．一般に，スパッタリング成膜ではターゲットの組成がスパッタ膜に１：１に転写されない．そこでスパッタ成長膜の結晶組成が極力ストイキオメトリック（１：２：３）になるように，各スパッタガス圧においてターゲット組成比の調整を行った．ターゲットの作製は，Y_2O_3，$BaCO_3$および CuOそれぞれの粉末材料を計量，混合し，酸素雰囲気中９００℃で，１２時間仮焼結を行う．その後，再び粉砕混合し再度仮焼結を行う．この処理を３回繰り返す．こうして得られた粉末を直径３インチの銅受け皿に型押し（３００ｋｇ／ｃｍ²），ターゲットとして使用した．

（Ⅱ）スパッタプラズマ状態のガス圧依存性

成長膜に対するダメージを，スパッタガス圧によって平均自由行程が変化すること利用して低減を図る．スパッタガス圧によって，スパッタプラズマの状態が変化するはずである．そこでまず，スパッタガス圧に対するプラズマ発光のスペクトル強度の変化を検討した．**図2-3.3** は４ＰａとＰａにおけるターゲット近傍の発光スペクトルである．プラズマ発光は分子，原子，イオンの各状態から得られ，しかもそれぞれについて無数に近い発光線を持つので，ピークの同定は容易ではない．図では原子状Ａｒからのいくつかのピーク，酸素原子からのピーク，そしてＢａ原子からのピークを見い出すことができたので，それらを対比することから議論をしてみる．スパッタガス圧４Ｐａにおける短波長側のスペクトル（ａ）において，アルゴン原子からの発光は金属系からの発光と比較して，突出した強度を示している．このアルゴン原子からの発光ピークはガス圧を増加すると（ｂ），平均的に１／５に減少している．これに対して，金属系からの発光強度は圧力依存性をあまり明確に示さない．このため，８０Ｐａにおけるスペクトルは比較的平坦になっていることは興味深い．なぜ，アルゴンのみ選択的に圧力依存性が見られるのであろうか．理由は今のところ不明である．つぎに，酸素からの発光スペクトルの圧力依存性を見てみる（（ｃ）および（ｄ））．酸素原子からの発光が同定できているが，アルゴン原子からの発光ピークと比較すると，酸素原子からの発光は圧力の増加に対する減少の割合は少ない．このことは，酸素の励起状態は，アルゴンに比べれば，圧力依存性が少ないことを示している．以上により，高圧スパッタリング成膜では次のことが期待できる．（１）アルゴンの高エネルギー粒子の基板および成長薄膜への衝撃の減少，（２）金属系構成元素の成長に関しては圧力依存性は少ない，（３）プラズマの結晶酸化力については，あまり低下しない．プラズマ分析の結果から判断すると高圧スパッタリング成膜はＹＢａＣｕＯの成長

にとって，好ましい成長状態であることが判明した．

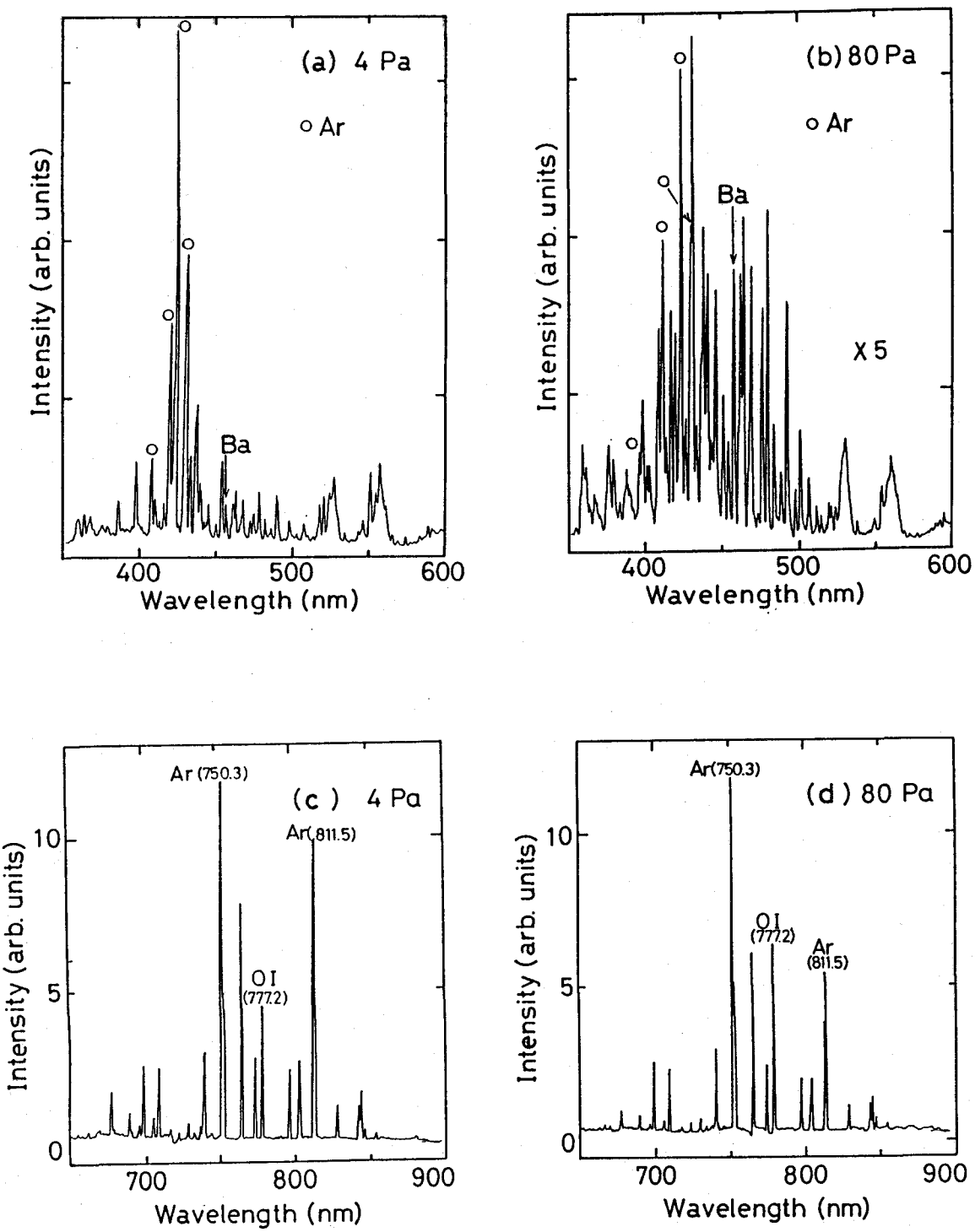


図2-3.3 スパッタプラズマのスペクトル分析．（ａ）および（ｃ）：４Ｐａ，（ｂ）および（ｄ）：８０Ｐａ．

（Ⅲ）ターゲットと成長薄膜の組成比

合金のスパッタにおいてはスパッタ膜の成分はターゲットの温度上昇による合金組成比の変化，基板上での合金成分の再蒸発を無視できる範囲では，ターゲットの初期組成比と同一のスパッタ膜が得られる[11]．しかしながら，ＹＢａＣｕＯのスパッタ成膜においては成長薄膜のストイキオメトリーを合わせるためにはターゲット組成比を大きく調整しなければならなかった．特に，Ｃｕの比率を多くする必要があった．これは，成長薄膜の再スパッタがかなり生じていることを暗示している．Ｃｕのスパッタ率は他の金属元素のスパッタ率と比較して大きいため，再スパッタによって，成長薄膜からＣｕが多量にスパッタされる．これを見越して，ターゲット組成をＣｕの比率を多くする．高圧スパッタによって，基板衝撃が減少すれば，すなわち再スパッタが生じなければ，ターゲットの組成比は，１：１に成長薄膜に転写されるであろう．ターゲットと成長薄膜の組成比のずれは，基板衝撃の強さを反映する．

ターゲットのＣｕ／Ｙ比と成長薄膜のＣｕ／Ｙ比の圧力に対する依存性を調べた結果を**図2-3.4** に示す．各元素の量はＩＣＰ（inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy）によって求めた．薄膜のため，結晶体積が小さく，測定精度にばらつきがあると思われるが，高ガス圧（１２０Ｐａ）で成膜した場合，ターゲットと成長膜の組成比が１：１転写を示すライン（図中の破線）近傍にあることがわかる．一方，低ガス圧（４Ｐａ）で成膜した場合，ターゲット組成に比べ，成長膜中ではＣｕが大きく減少していることがわかる．低ガス圧における再スパッタの激しさを物語るものであろう．高圧スパッタにおいては，高エネルギー粒子の平均自由行程が短くなり，成長薄膜への衝撃が減少することで，再スパッタが低減され，ターゲットと成長薄膜の組成比がほぼ一致する．

（Ⅳ）エピタキシャル性

以上見てきたように，高圧スパッタリング法により高エネルギー粒子の基板衝撃を低減した状態で，ＹＢａＣｕＯを成膜することができるようになった．そこで，実際に成膜した*as grown* のＹＢａＣｕＯ薄膜について以下に検討する．

第１章で述べたように，エピタキシャル薄膜を得ることが最低条件である．そこで最初に，高圧スパッタリングによるＹＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル性および配向性についてＲＨＥＥＤ(reflection high-energy electron diffraction)とＬＥＥＤ(low-energy electron diffraction)およびＸＲＤ(X-ray diffraction)により観察を行った．

試料は（１００）ＭｇＯ基板上にスパッタガス圧１２０Ｐａで成長した薄膜である．膜厚は約１００ｎｍである．得られたＲＨＥＥＤパターンを**図2-3.5** に示す．電子ビームの

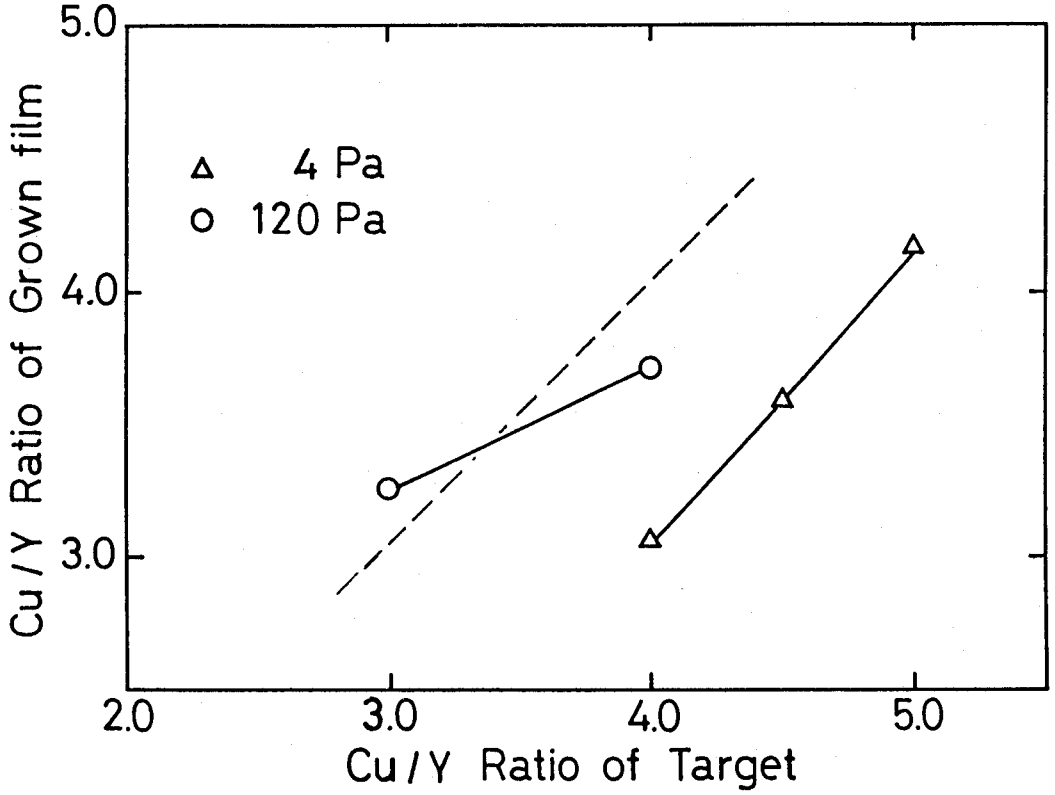
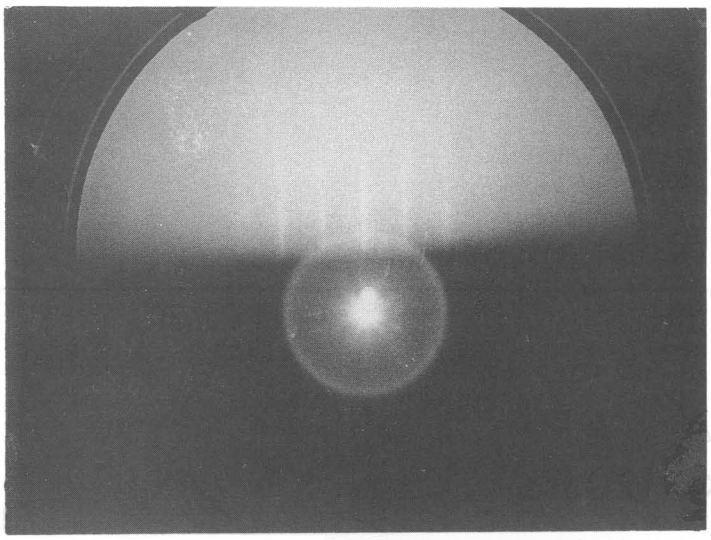
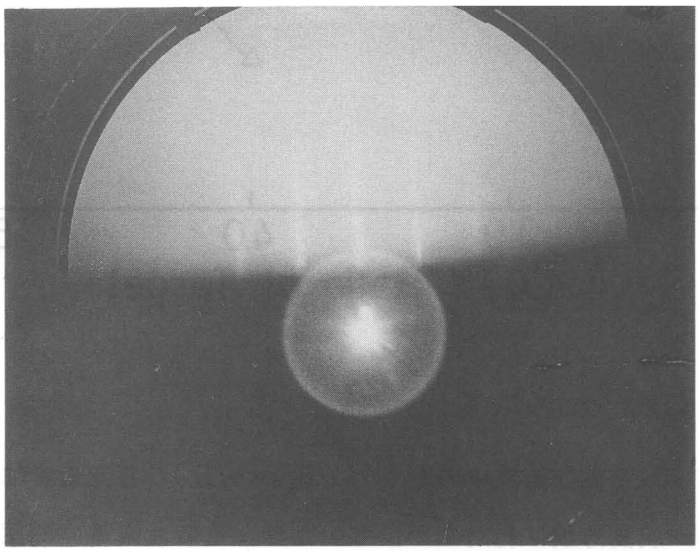


図2-3.4　ターゲットと成膜薄膜中のＣｕ／Ｙ比（mol比）．各元素量はＩＣＰによって求めた．成長薄膜は絶対量が少ないため，その元素量の測定に数％程度の誤差を考慮する必要がある．スパッタガス圧１２０Ｐａで成長した薄膜は，ターゲットと成長薄膜の組成比がほぼ１：１になっている．破線は，薄膜がターゲットの組成比を１対１に反映して成長している状態を示す．



（ａ）



（ｂ）

図2-3.5 ＹＢａＣｕＯ薄膜のＲＨＥＥＤパターン．
スパッタガス圧は１２０Ｐａ，膜厚は１００ｎｍ．電子ビームの入射方向はＭｇＯ基板に対して（ａ）［１００］および（ｂ）［１１０］入射．電子ビームの加速電圧は２５ｋＶ．

入射方向が（１００），（１１０）のいずれの場合もストリークパターンを示しており，成長薄膜の結晶方位は基板面内で揃っていることがわかる．さらに，ＭｇＯ基板のａ軸とＹＢａＣｕＯ薄膜のａ軸（あるいはｂ軸）の方向が一致しており，エピタキシャル成長していることがわかる．さらにＬＥＥＤパターン（図2-3.6)のスポットが明確に現れていることから，基板表面までこの結晶性が損なわれずに成長が続いていることがわかる．ＬＥＥＤパターンの観察では電子ビームが試料に垂直に入射しているために，回折電子線の作り出す逆格子ロッドがスクリーン上に鮮明に現れる．この図のパターンの解析からＹＢａＣｕＯ薄膜が（００１）方位にエピタキシャル成長していることが断言できる．また，電子ビームの加速エネルギーが１３５ｅＶと低いために，ＬＥＥＤの情報は結晶最表面から０．２～０．３ｎｍの浅い領域における結晶性に基づくものである．次にＸＲＤパターンを図2-3.7 に示す．完全な（００１）配向を示しており，他の結晶配向面からの回折ピークは観察されない．このことから，薄膜はｃ軸を基板面に垂直に成長していることがわかる．以上の結果より，高ガス圧下で成膜したＹＢａＣｕＯ薄膜は，ｃ軸配向したエピタキシャル膜であることが確認できた．さらに，ＲＨＥＥＤパターンは，ラウエゾーン上に回折点が生じる完全平滑表面からのパターンではなく，ストリーク状であることから成長結晶の表面は幾分凸凹が存在しているが，比較的平滑な表面であることがわかる．

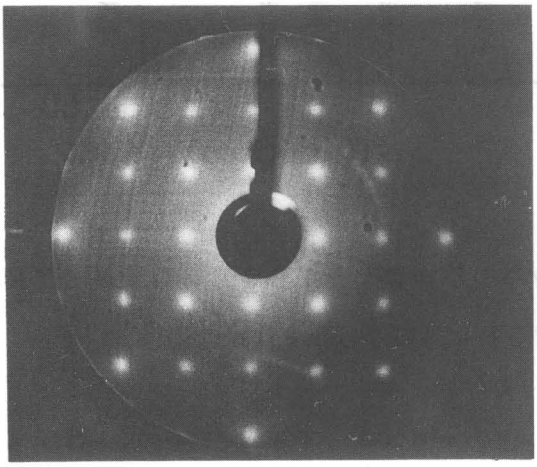


図2-3.6　ＹＢａＣｕＯ薄膜のＬＥＥＤパターン．スパッタガス圧は１２０Ｐａ，膜厚は１００ｎｍ．電子線の加速エネルギーは１３５ｅＶ．

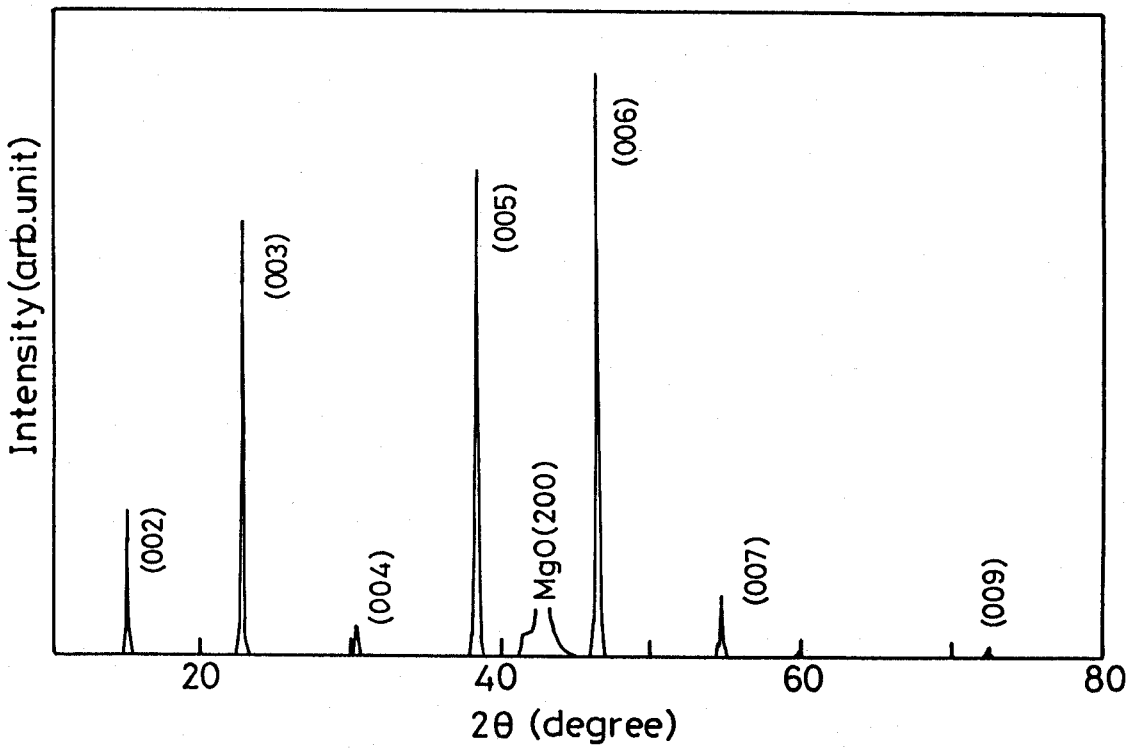


図2-3.7　高圧スパッタリング成膜したＹＢａＣｕＯ薄膜のＸＲＤパターン．スパッタガス圧は１２０Ｐａ．膜厚は１００ｎｍ．

（Ⅴ）ｃ軸長のスパッタガス圧依存性

スパッタ成膜したＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の結晶性に対するスパッタガス圧の影響を調べるため，ＸＲＤパターンからＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜のｃ軸長を求めた．ｃ軸長は結晶構成元素の結合の強さ，特に酸素の抜けた量を反映する．酸素が結晶中に十分取り込まれた（$YBa_2Cu_3O_7$）理想状態ではｃ軸長は１．１６８ｎｍである．酸素の欠損が増えるにしたがいｃ軸長は増加し，Ｃｕ－Ｏ１次元チェーンの酸素が全て抜けた状態では，１．１８３ｎｍとなる．それ以上のｃ軸長を示せばペロブスカイト構造側壁の酸素が脱離していることを示している．**図2-3.8** にｃ軸長のスパッタガス圧依存性を示す．スパッタガス圧１２０Ｐａで成長したエピタキシャル薄膜のｃ軸長はほとんど理想値に近い値を示している．それに対して，低スパッタガス圧（４Ｐａ）で成膜した場合のｃ軸長は１．１９３ｎｍと非常に長く，Ｃｕ－Ｏ１次元チェーン酸素の欠損のみならず，ペロブスカイト構造側壁からの酸素の脱離も生じていることを示している．ここでも，低圧における激しい高エネルギー粒子の成長薄膜への衝撃が確認できるとともに，高ガス圧による高エネルギー粒子衝撃の低減，すなわち，平均自由行程の短縮の効果が顕著に現れている．

（Ⅵ）転移温度のスパッタガス圧依存性

高スパッタガス圧で成膜することでＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の結晶性は，理想に近くなった．この結晶性は超伝導特性に反映されるだろう．低圧成長薄膜（ａ）と高圧成長薄膜（ｂ）の抵抗－温度特性を**図2-3.9** に比較して示す．測定は４端子法によって行った．低圧成長の薄膜は温度の低下にともなう抵抗の減少の割合が小さい．それに比べて，高圧成長の薄膜の抵抗は，温度の低下とともに金属的に原点付近に向かって減少する．キャリア密度の違いが現れている．高圧成長薄膜のキャリア密度は低圧成長膜に比べ，かなり高いと思われる．超伝導転移温度T_{c0}の値が成長時のガス圧に大きく影響されており，低圧では５０Ｋ程度のものが１２０Ｐａで成長した膜は８５Ｋを示している．さらに，超伝導転移温度幅も，低圧成膜ではおよそ２０Ｋと大きいが，高圧成長薄膜では５Ｋ以下と狭く，膜の均一性も向上している．

転移温度（T_{c0}）の系統的なスパッタガス圧依存性を**図2-3.10** に示す．高スパッタガス圧成長したＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜のT_{c0}は８５Ｋから９０Ｋと良好な特性を示している．それに対し低圧で成長した膜の場合，T_{c0}は低くさらに特徴的な点はばらつきが非常に大きいことである．酸素欠損の量が，わずかのスパッタリング条件の違いで大きく変化し，その結果，T_{c0}のばらつきが大きくなったためと考えられる．繰り返すことになるが，高スパッタガス圧による高エネルギー粒子の平均自由行程の短縮と成長薄膜へ

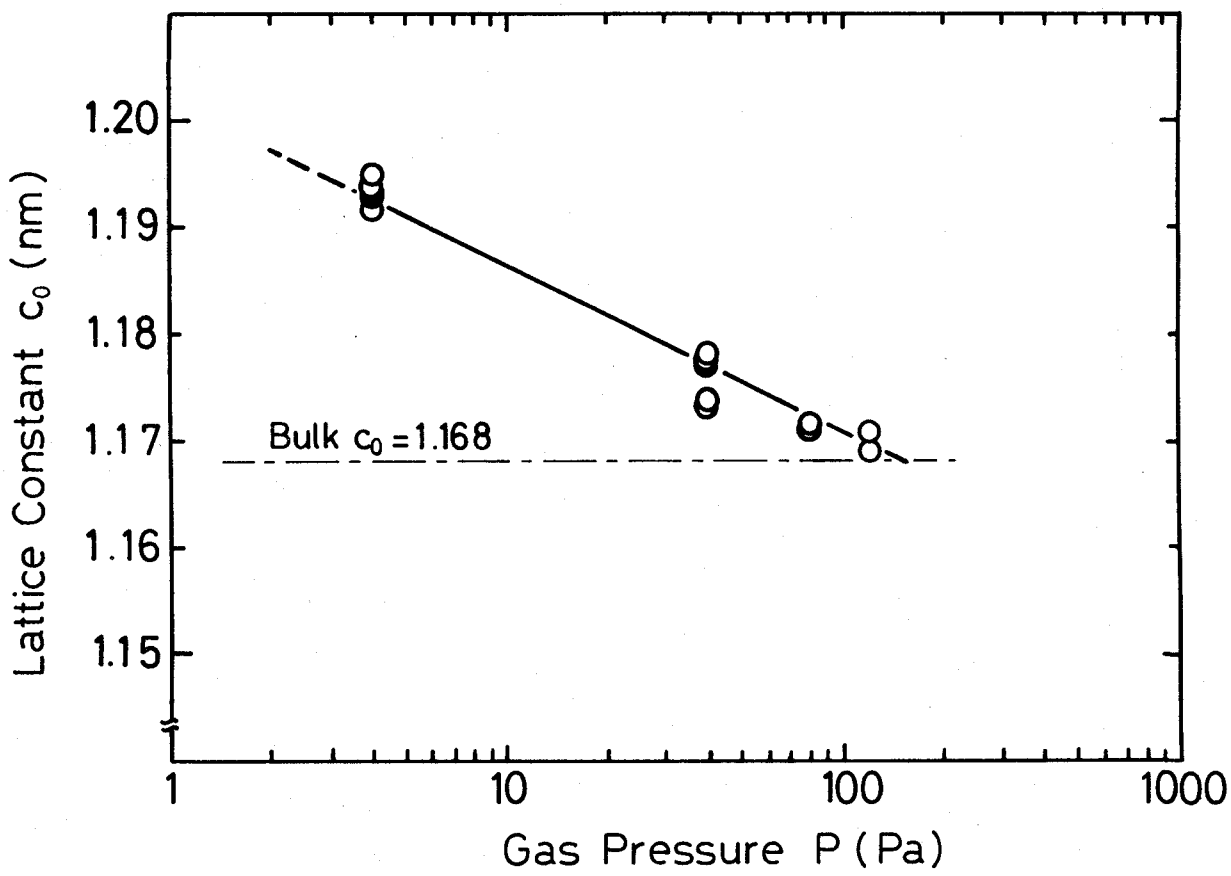
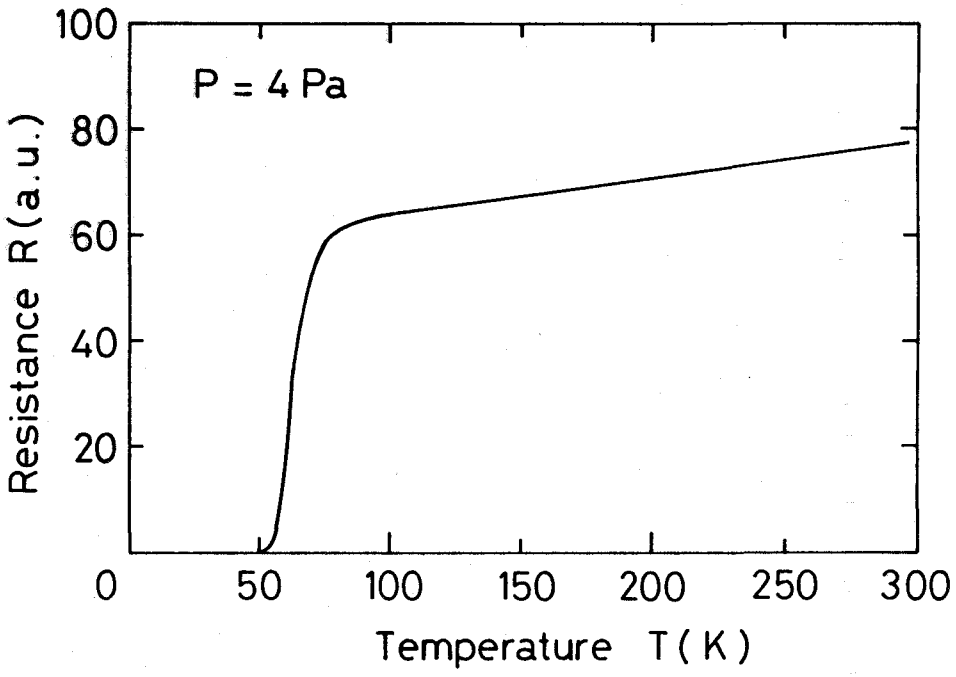
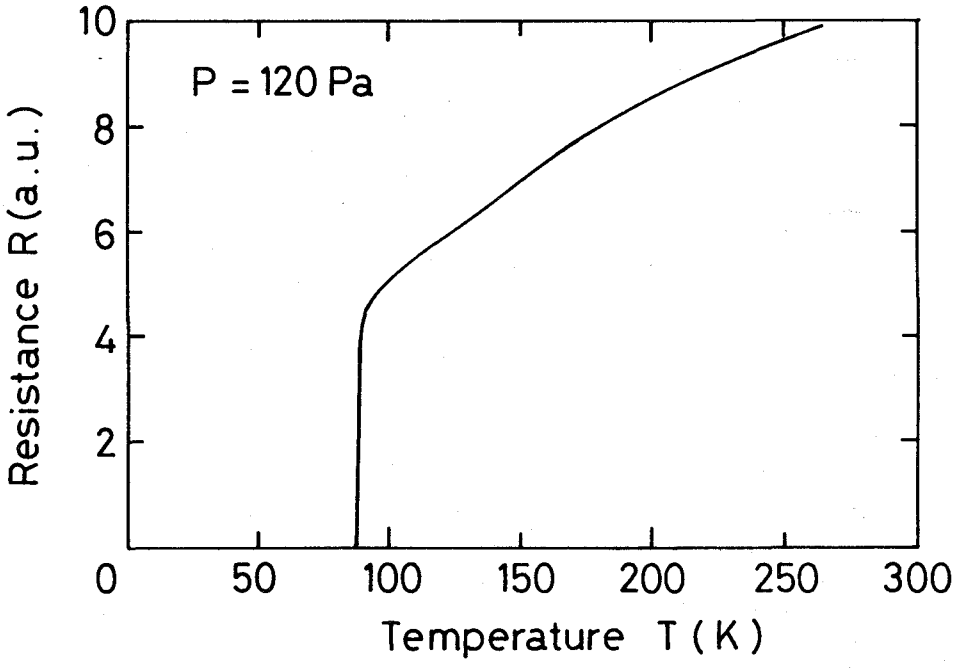


図2-3.8　c軸長のスパッタガス圧依存性．膜厚は１００ｎｍ．Ｙ：Ｂａ：Ｃｕ≃１：２：３に調整した試料で測定した．



(a)



(b)

図2-3.9　スパッタ成膜したＹＢａＣｕＯ薄膜の抵抗－温度特性．スパッタガス圧は（ａ）４Ｐａおよび（ｂ）１２０Ｐａ．

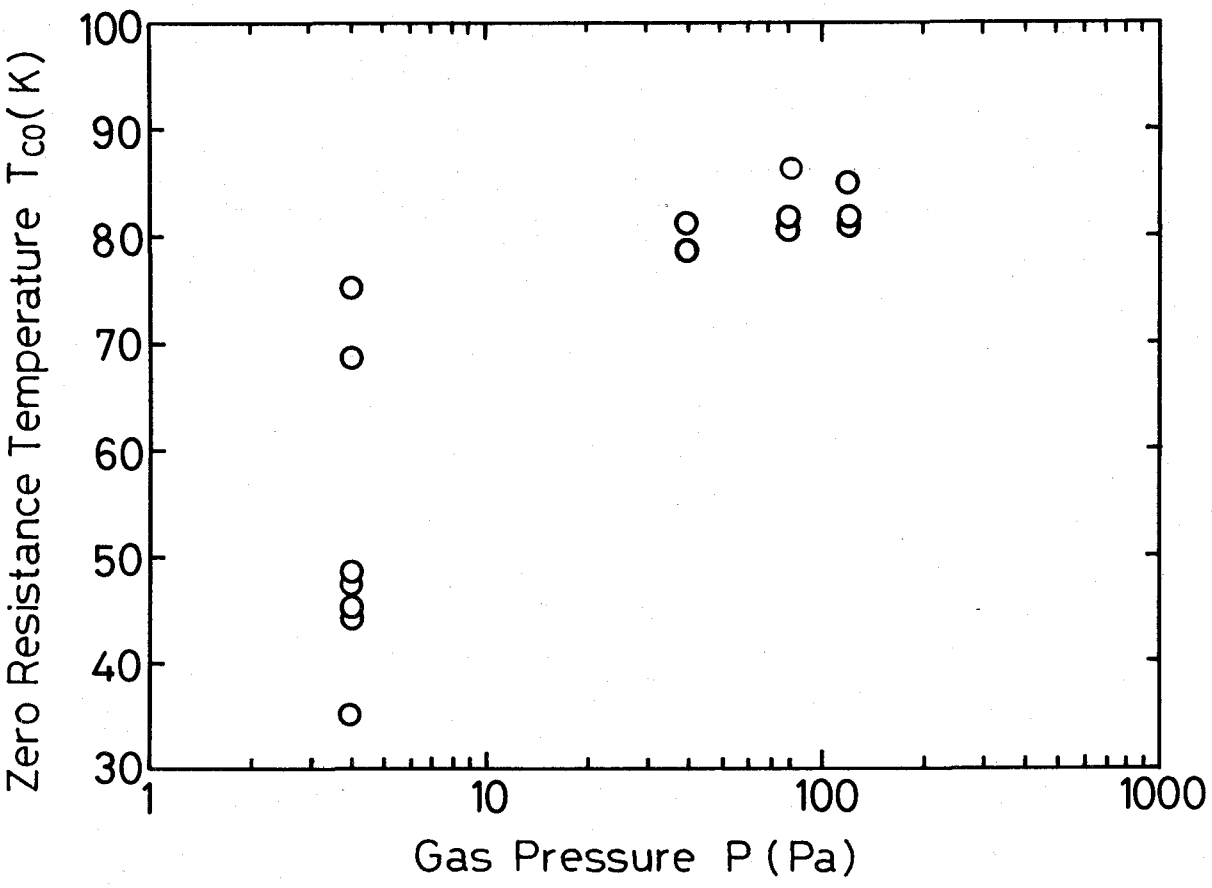


図2-3.10　転移温度のスパッタガス圧依存性．膜厚は１００ｎｍ．Ｙ：Ｂａ：Ｃｕ≃１：２：３に調整した試料で測定した．

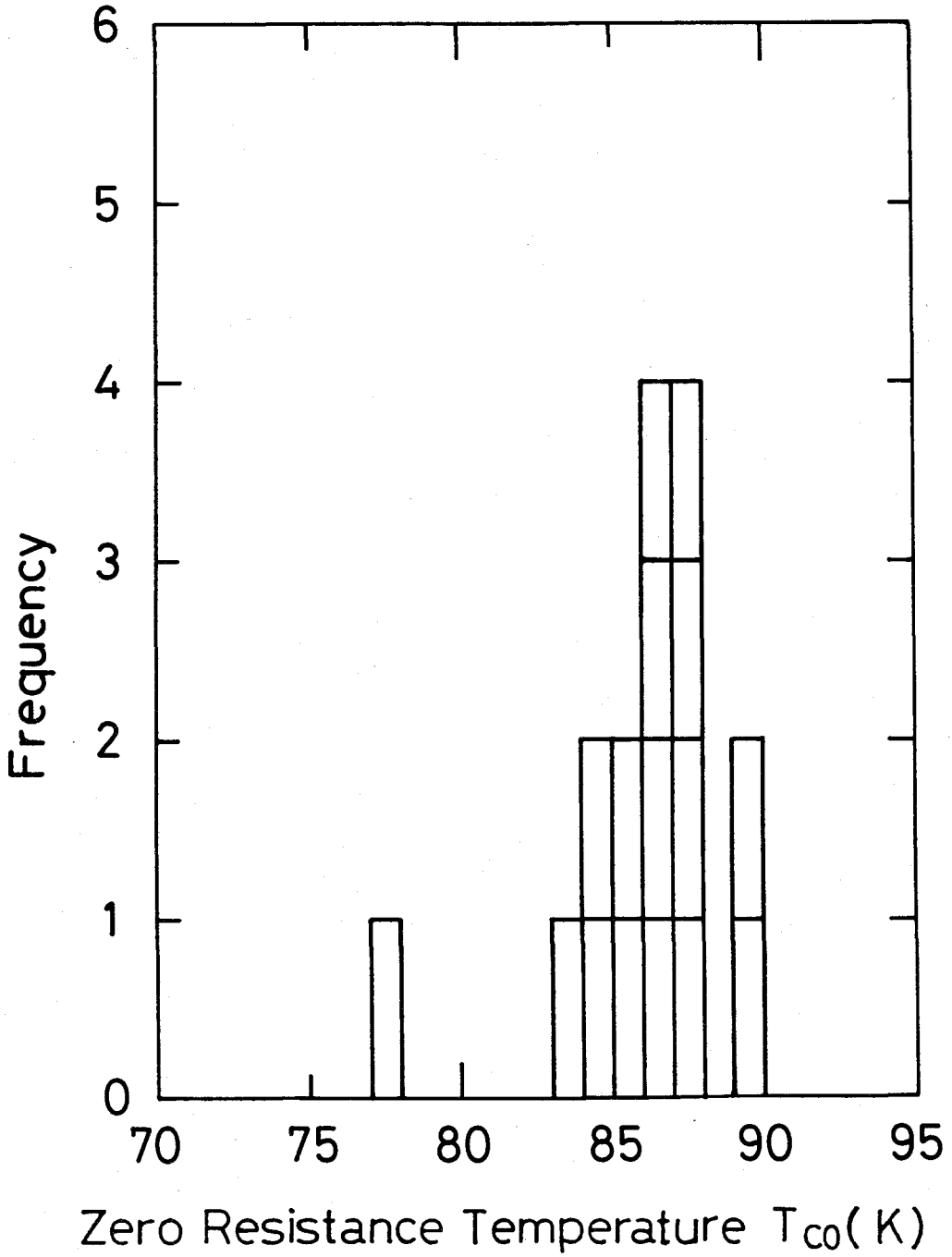


図2-3.11　転移温度の頻度分布．最近１６例．Ｔｃ＝７７Ｋのサンプルは大雨時に成膜した．成膜環境，特に湿度に対する十分な注意が必要であることを示している．

のダメージの減少，その結果，結晶性の向上，特に十分な酸素量が結晶中に取り込まれることによるキャリア密度の増加とＴｃ₀の向上，再現性の向上という図式が成立する．ちなみに，最近成膜したＹＢａＣｕＯ薄膜１６例のＴｃ₀の頻度分布を図2-3.11 に示す．安定して，８５Ｋから９０ＫのＴｃ₀が得られている．この図には例外となる試料が一つあることに気がつく．この試料の作製が大雨の天候状態で行われたこと以外は他の場合と異なる点はない．よって７７Ｋという低いＴｃ₀をもつ粗悪な薄膜の生まれた理由は大気中の高い湿気である．粉末ターゲットを使用していることを考えれば，このことは納得がいく．この材料を扱っていく上で，注意を払わなければならない問題の一つであろう．

（Ⅶ）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の安定性

図2-3.12はＹＢａＣｕＯ薄膜特性の経時変化を示している．サンプルには保護膜等は施していない．さらに，測定は液体ヘリウムベッセルに直接挿入して抵抗－温度測定を行った．測定後，サンプルは大気中の湿気により表面は，一面水滴で覆われるという過酷な試験である．ここでも高圧スパッタリングにより成長した薄膜は，低圧成膜と比べ，卓越した特徴を示した．３０００時間近くの間に６回にわたる測定を繰り返しながら，約３カ月経過してもＴｃ₀はほとんど劣化せず，８０Ｋ以上を保っている．この安定性は，半導体のそれに引けをとらないレベルである．それに対し，低圧スパッタ成長した薄膜は，わずか１回の測定における劣化が激しく，透明に変質し絶縁化した．繰り返すまでもないが，ここでも，高エネルギー粒子の平均自由行程の短縮にともなう結晶性の向上の結果である．しかしながら，常伝導抵抗の値は時間の経過とともに上昇する初期劣化傾向を示した．そして，１５００時間を過ぎるあたりから，その増加は飽和している．結晶の劣化が完全に無いわけではない．劣化の原因として，結晶中の劣化し易い部分が存在する．この場合，劣化し易い部分が全て劣化してしまったので，それ以上の常伝導抵抗の増加が止まった，あるいは，表面から劣化が進行し，この劣化層がパッシベーション層として作用し，劣化の進行を防いだ，等が考えられる．しかし，現在のところこれ以上の議論は困難である．超伝導材料の実用化を図る上での研究課題であろう．

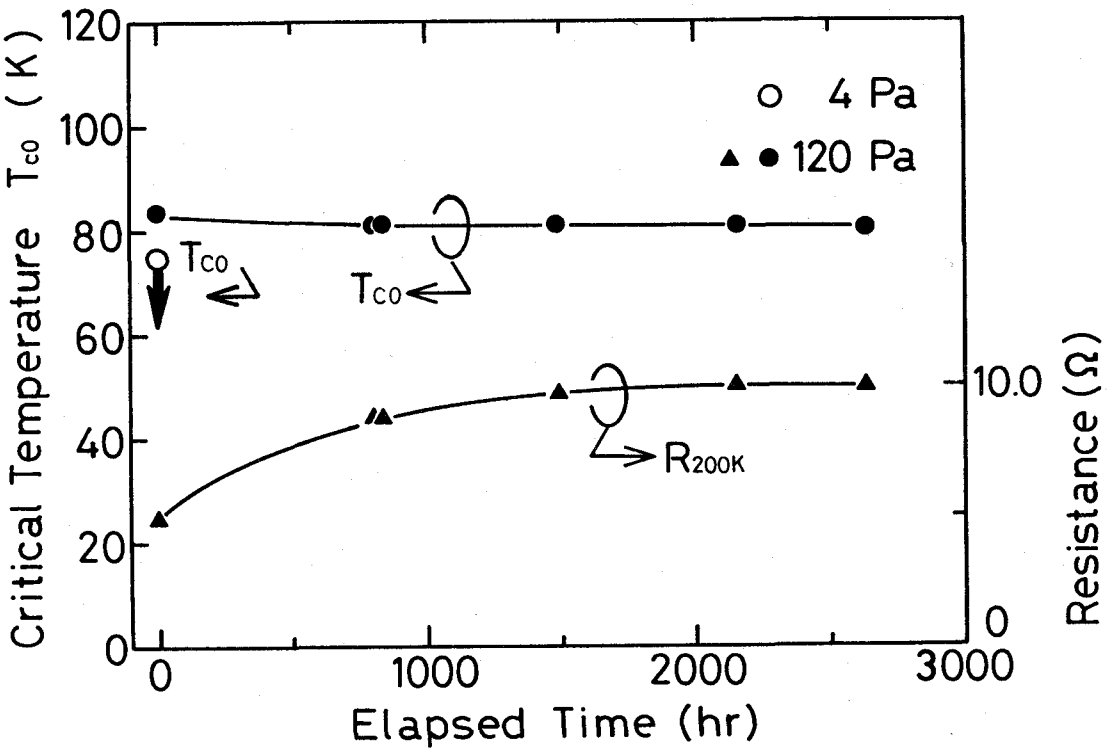


図2-3.12　転移温度と常伝導抵抗（T＝２００K）の時間変化．○，●および▲が測定点を示す．４Ｐａで成長した薄膜は１回の測定で絶縁化し，測定できなくなった．その様子を○と太い矢印で示した．

（Ⅷ）酸素圧依存性

これまでは高圧スパッタリングによる成膜に関して圧力依存性を中心に検討を行った．酸化物の作製にはさらに，適切な温度と酸素圧雰囲気中で行う必要がある．ＹＢａＣｕＯ系を例に，最近の文献および筆者らのデータから，*as grown* で良好な超伝導特性を示すエピタキシャル薄膜の成膜時の酸素圧と基板温度の関係を抽出してみた．**図2-3.13**に示す．明らかに，２つの分布が見られる． on-axisスパッタおよびレーザ堆積法はその他の成膜法，たとえば，電子ビーム蒸着やoff-axisスパッタ法に比べて必要酸素圧は１桁程度高いことがわかる．スパッタ法がこのように高い酸素圧を必要とする理由としては，エネルギー粒子の成長薄膜への衝撃がＹＢａＣｕＯ結晶の酸化を妨げている，あるいは高速スパッタ粒子（金属元素）が基板表面を局所的に加熱し，構成元素の温度は測定される基板温度より高くなっているためと思われる．

それではＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長に必要な酸素圧の下限はどれくらいであろうか．酸素圧に対するTc_0の変化を**図2-3.14**に示す．実験は成長膜にスパッタ粒子の衝撃を抑制するため，アルゴン圧を４０Ｐａと高圧で一定とし，アルゴンガス流量は１０および３０ｓｃｃｍとした．酸素圧はアルゴン流量と酸素流量の比および全圧力値から逆算して求めた．アルゴン流量が１０ｓｃｃｍの場合，導入酸素圧が８Ｐａ以上ではTc_0は８５Ｋでほぼ一定となる．しかし，それ以下の酸素圧領域では，酸素圧の低下にともなって，Tc_0が低下している．一方アルゴン流量が３０ｓｃｃｍの場合は，図中で△印のデータが示すようにカーブが右側にシフトしている．そして酸素圧が１５ＰａでもTc_0値は不良であり結晶成長にとって酸素が不足していることを示す．アルゴン流量の違いによる必要酸素圧の違いは，残留酸素の存在，たとえばターゲットから供給される酸素による．残留酸素の存在は，酸素圧が０Ｐａで成膜しても超伝導転移をおこす薄膜が得られていることからも指摘できる．アルゴンの定圧力を得るために，アルゴンの流量と排気量を比例させているので，残留酸素分圧はアルゴンの流量の増加にともなって降下することを反映した結果であろう．この実験結果から，筆者らの装置における残留酸素を含めた必要酸素ガス圧の最低量はおおよそ２０Ｐａと推察した（アルゴン流量１０ｓｃｃｍ，アルゴン分圧４０Ｐａ）．

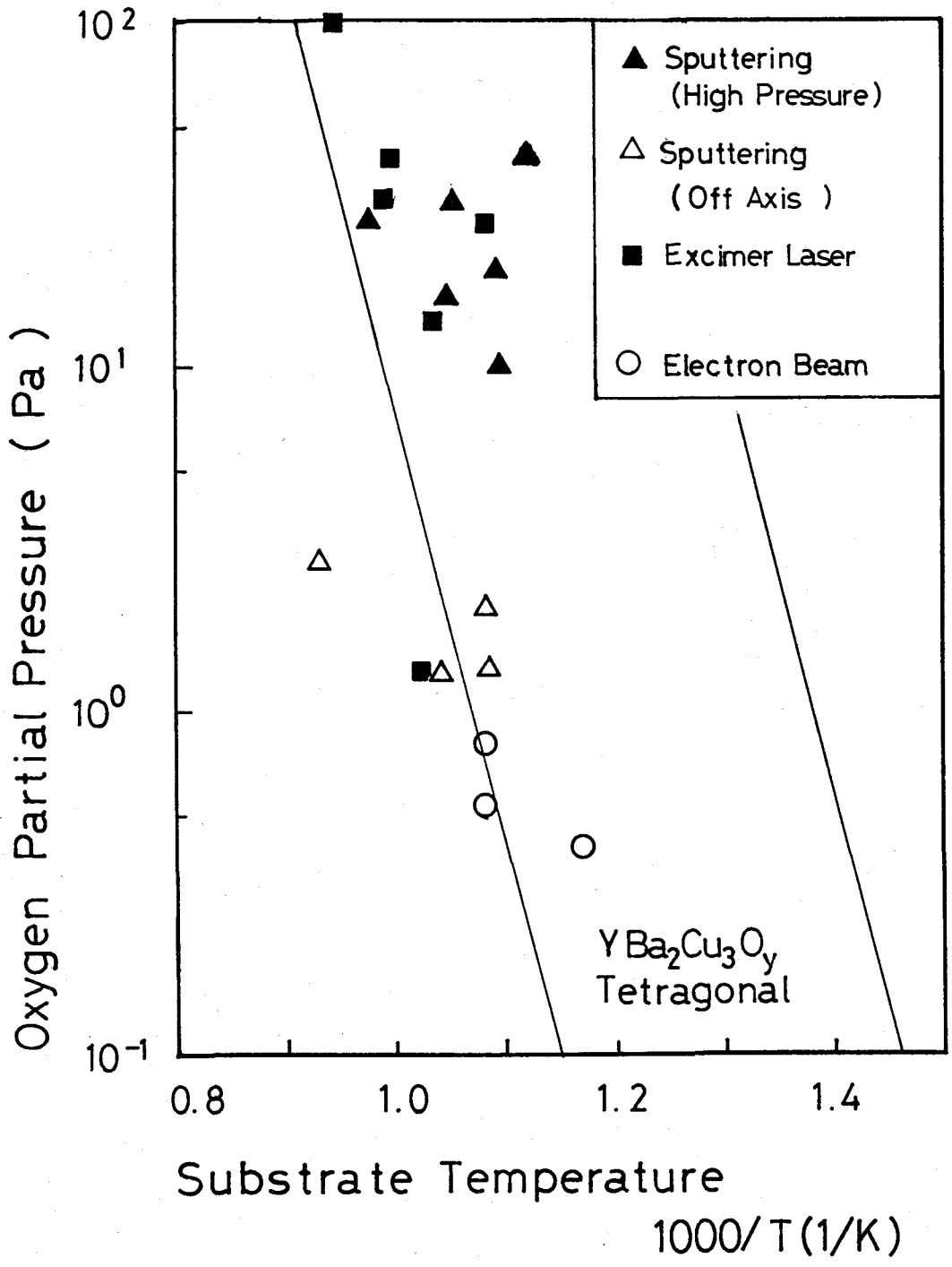


図2-3.13　ＹＢａＣｕＯの平衡酸素圧と成長温度の関係．

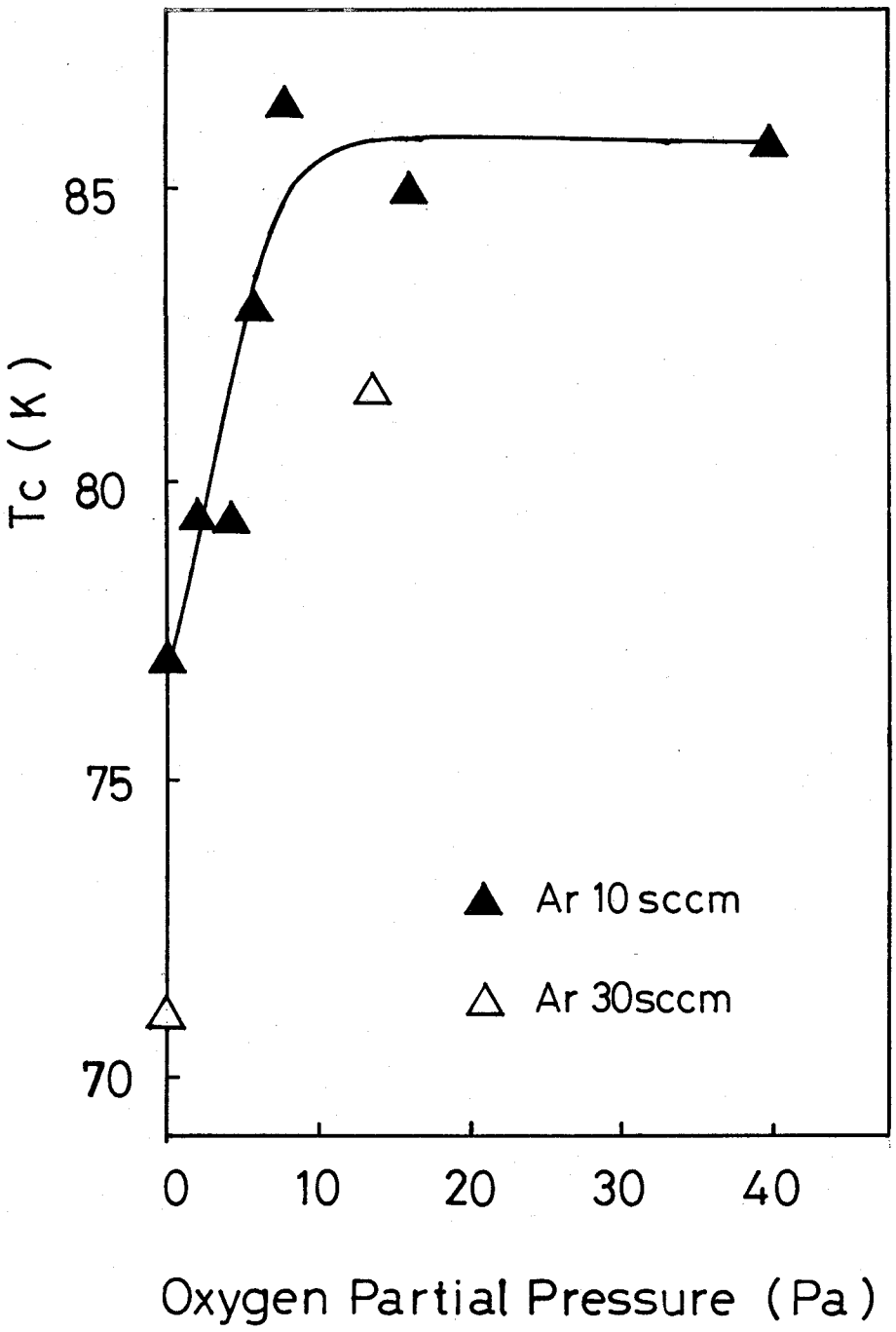


図2-3.14　転移温度の酸素分圧依存性．サンプルはいずれも１００ｎｍ厚のエピタキシャル薄膜．アルゴン圧は４０Ｐａで一定．

（Ⅸ）基板温度

結晶成長にとって基板温度は重要なパラメータの一つである．ここでは基板温度に対する超伝導転移（零抵抗）温度Tc_0の変化を調べた．スパッタガス圧は８０Ｐａ（Ａｒ:O_2＝１：１）一定とした．さらに，いずれの成長薄膜においてもＹ，ＢａおよびＣｕのストイキオメトリーがとれるように，ターゲット組成比を微調整した．ターゲット組成比は，基板温度が高くなればＣｕの比率を高くする必要があった．この理由としてＣｕの再蒸発が考えられる．ＣｕＯは高温で比較的大きな蒸気圧を持つことが知られているので，成膜時の基板温度上昇に従いＹＢａＣｕＯ薄膜内からＣｕ－Ｏの形でＣｕの再蒸発が進行するのであろう．測定される基板温度の値についてはコメントが必要であろう．すなわち，どのようにして測定されているかということである．ここでは，基板結晶を取り付けているホルダの基板結晶近傍の温度を熱電対によって測定し，基板温度と呼んでいる．

測定された基板温度とエピタキシャル薄膜のTc_0の関係を図2-3.15に示す．基板温度の上昇にともないTc_0が上昇することがわかる．基板温度が７００℃において，Tc_0は８９．３Ｋを示した．基板温度をさらに増加させるとTc_0はさらに上昇すると予想される．ＹＢａＣｕＯ系超伝導体の最高のTc_0値は９２Ｋ程度であるから，最適条件の抽出により到達は可能であろうと思われる．一方基板温度が５５０℃以下で成膜したＹＢａＣｕＯ薄膜は超伝導転移を示さなかった．このことは高圧スパッタリング法でも，ＹＢａＣｕＯの結晶成長には十分な熱エネルギーの供給が必要であることを示している．ここで注意しておくことがある．５５０℃の成膜では確かに電気的な特性は劣化してしまい，超伝導特性が失われる状態に至るが，このことは薄膜結晶が成長していないことを示す訳では決してない．実際に結晶性の評価を行うと，ＲＨＥＥＤはエピタキシャル薄膜のパターンをあらわした．すなわち，酸化物結晶自体の成長温度はかなり許容度を持っていることになる．超伝導性を発現するには相当レベルの結晶性が要求される訳である．

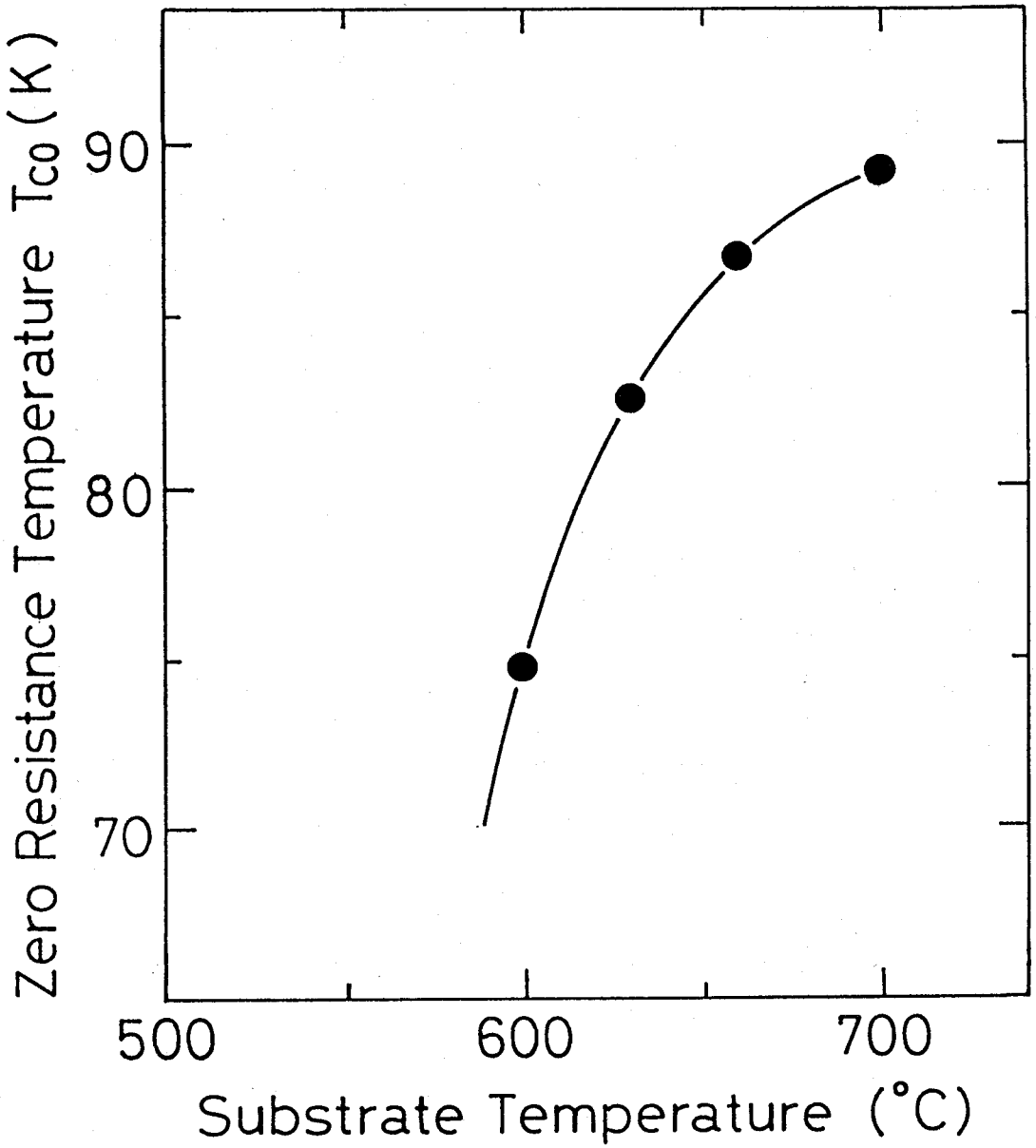


図2-3.15　ＹＢａＣｕＯ薄膜の転移温度と成長基板温度の関係.

２－３－４　超薄膜のエピタキシャル成長

この項では高圧スパッタによる超薄膜の作製を目的として，成長条件の依存性等を調べる．最初に超薄膜の意義について，触れておく．

①物性研究および超伝導機構の解明

酸化物高温超伝導体は$Cu-O_2$２次元面を含んだ層状構造であり，超伝導特性を示す最小単位はこの$Cu-O_2$面１枚とこれを安定させるキャリアをドープするブロック層からなると考えられている．このような酸化物超伝導体をどこまで薄くできるかということは大変興味深い問題であると同時に，超伝導現象の発現の舞台はこの$Cu-O_2$面であるとすると，超伝導機構解明のためには，この面を数層しか含まない薄膜（理想的には１層）を作ることは大変重要である．またこの超薄膜化は，$Cu-O_2$面とブロック層からなる超格子構造への重要なステップとなる．

②エピタキシャル成長の研究

エピタキシャル薄膜成長のためには，その界面や表面状態を明確にすることが必要である．とくに，成長初期過程およびその堆積状態を明らかにすることは重要である．

③超薄膜のデバイス応用

たとえば，酸化物高温超伝導体を用いたＦＥＴはキャリアが$Cu-O_2$２次元面に局在している特徴を活かした素子である．この素子の動作には超薄膜のチャネルが必要となる．

超薄膜は薄膜成長の初期状態である．膜厚が大きくなるとその上に成長するＹＢａＣｕＯ結晶はホモ基板（ＹＢａＣｕＯ）上に成長することになる．しかしながら成長の第１段階はＹＢａＣｕＯ結晶のヘテロ基板（たとえばＭｇＯ）への成長となる．すなわち，数十ｎｍの膜成長とは，必然的に状況が異なっている．超薄膜エピタキシャル成長に際して注意を払わなければならない事柄をまず整理すると次のようになろう．すなわち，

(i)低速成長により膜厚の制御性を高める，

(ii)低速成長により成長核が結晶成長サイトを得やすくさせる．ヘテロ成長であるために，基板面上で十分なマイグレーションをさせなければならないからである，

(iii)ヘテロ界面の薄膜成長ではちょうどイオンミキシングのように基板原子と薄膜原子が相互拡散して劣化しやすい．これを抑制するにはスパッタ粒子のエネルギーを一層厳しく抑えてマイルドな成長を実現しなければならない．

最後の項についていえば”高圧スパッタ”で既に触れているが，これに加えてさらにここでは基板－ターゲット間の距離ℓを変えることを付加して検討を行った．この狙いは以下の通りである．すなわち，プラズマ内の電位の多くはシース部にかかるが残りは電荷中

和部にかかる．この領域に残留する僅かな電界がイオンを加速する作用をしているはずである．そこで基板－ターゲット間距離を拡大すれば電界を低下させることができて，イオン衝撃を一層抑制できることになろう．そこで，基板－ターゲット間距離を拡大すれば成長速度も一緒に低下することになるので，３つの要請事項を併せて満足する可能性がある．表2-3.2 にℓと堆積速度の関係をあげる．ℓが７０ｍｍでは堆積速度は０．０９ｎｍ／ｍｉｎと非常に遅い堆積速度を得ている．図2-3.16に膜厚に対するＴｃ₀を示す．膜厚が大きい場合（＞５０ｎｍ），ℓに依らずいずれの膜もほぼ８５Ｋ程度のＴｃ₀を示している．しかし超薄膜では明らかにℓに対する依存性が見られる．ℓ＝２０ｍｍで成長した１０ｎｍのＹＢａＣｕＯ薄膜は超伝導転移を示さなかった．ℓを大きくすると膜厚を薄くしても，超伝導転移温度が高くなることがわかる．ℓ＝７０ｍｍでは５ｎｍおよそ４ユニットセル分の厚さの膜でＴｃ₀＝５０Ｋが得られている．ℓをさらに大きくするとさらに薄い膜でも超伝導特性を得られるかも知れない．しかしながら，ℓを大きくすると酸化が不十分になって，膜質が低下するとの報告もある[12,13]．

なお，超薄膜の成長もターゲット－基板間距離に応じて，ターゲットの組成比を調整し，薄膜のストイキオメトリーを厳しく合わせている．また，超薄膜でもエピタキシャル性をＲＨＥＥＤにより確認している（図2-3.17）．

表2-3.2　堆積速度とターゲット基板間距離の関係

ターゲット－基板間距離 ℓ（ｍｍ）	堆積速度 ｄ（ｎｍ／ｍｉｎ）
２０	１．００
３５	０．５５
４５	０．３１
５５	０．２０
７０	０．０９

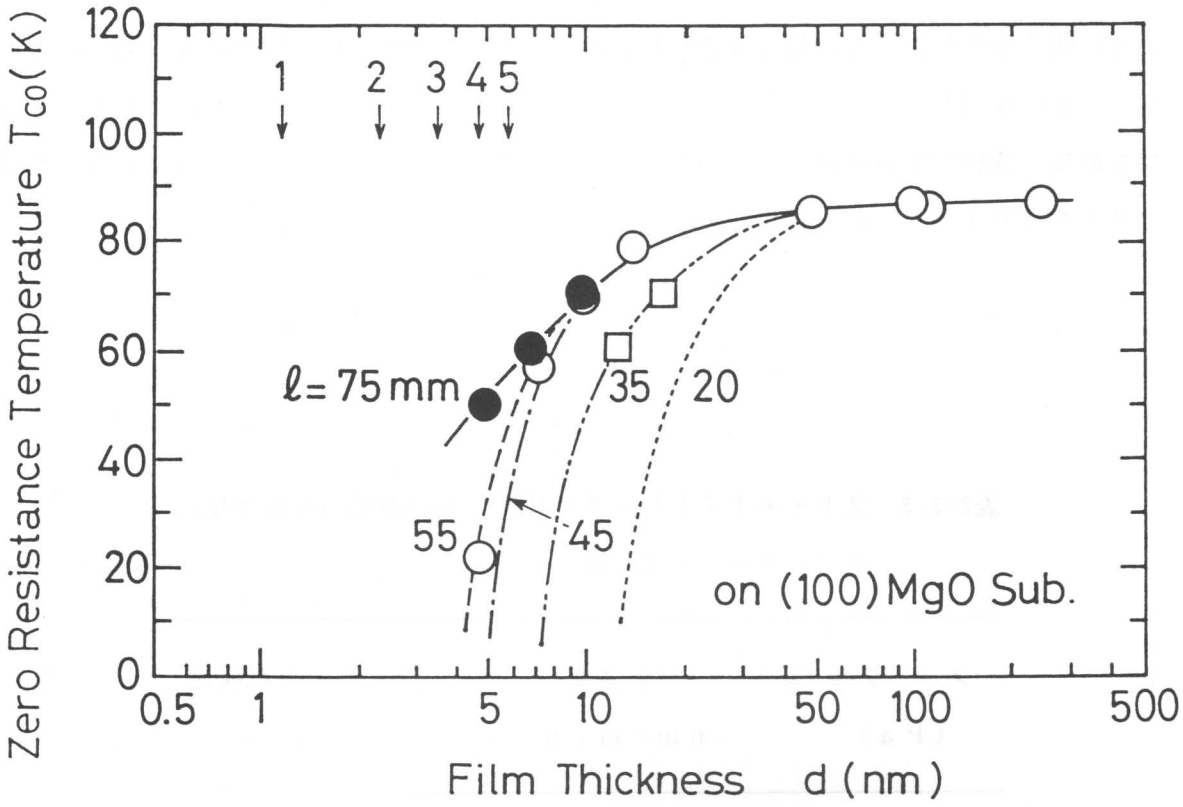


図2-3.16　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の転移温度と膜厚の関係．ℓはターゲット－基板間距離．ストイキオメトリック薄膜．

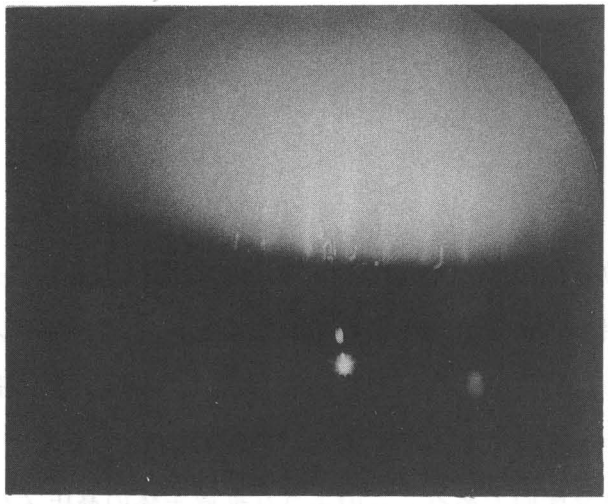


図2-3.17　超薄膜のＲＨＥＥＤパターン．膜厚は９ｎｍ．
Tc_0＝６９Ｋ，ℓ＝７０ｍｍ．

２－３－５　高圧スパッタリング成長速度モデルの提案

高圧スパッタがＹＢａＣｕＯのエピタキシャル成長に著しい効果をもたらすことをこれまでに明らかにした．この項では表2-3.3 に示した圧力増大に伴う成長速度の減少に着目して，その検討を行う．高圧環境で行うスパッタリングについては，これまで事例が少ないために，成膜の基礎知識が不足している．成長速度の物理的解釈は，巨視的な成長メカニズムを理解する上で基本的な知見を与える．

表2-3.3　ストイキオメトリックＹＢａＣｕＯ薄膜の成長速度のスパッタガス圧依存性

スパッタガス圧（Ｐａ）	成長速度（ｎｍ／ｍｉｎ）	ターゲット組成比 Ｙ：Ｂａ：Ｃｕ
4	4．0	1：2：4．5
40	1．93	1：2：3．5
80	0．7	1：2：3
120	0．25	1：2：3

ところでスパッタ粒子は，大きく分けて２種類の粒子より成り立っている．すなわち，ターゲットから飛び出した初速度を保持した直線流と，スパッタリングガス粒子との衝突によって熱平衡化(thermalize)された拡散流である．スパッタガス圧が高くなる，あるいはターゲットからの距離が遠くなると拡散流が支配的になる[14,15]．数十Ｐａの高圧下では，拡散流がかなり支配的である．このような拡散主体の高圧スパッタリングを想定したモデルを，できるだけ単純化して構築することを試みる．

本モデル構築のために，幾つかの仮定を使用した．以下にその仮定を示す．

①ＹＢａＣｕＯ薄膜のエピタキシャル成長において，基板のまわりには酸化のための十分な酸素量が供給されている．

②結晶化速度は十分に大きく，成長は基板に到達するＹ，ＢａおよびＣｕの３金属原子の量に支配される．

③３種類の金属元素を同等とし，単元素として扱う．

④アノード電圧と陰極降下電圧を等しいとする．

⑤陰極暗部で Ar^+イオンは加速・散乱される．ターゲット面におけるAr^+イオンはエネルギー分布を持ち，その分布の形は陰極降下電圧をV_cとして，

$$dN(V) = \frac{N_0 d}{2\lambda(\mathrm{Ar})} \times \exp\left\{-\frac{d}{2\lambda(\mathrm{Ar})}\frac{V}{V_c}\right\} \times \frac{dV}{V_c} \qquad (2\text{-}3.2)$$

とする．ただし，d は陰極暗部の幅，λ(Ar）は Ar^+イオンが多数のＡｒ原子に衝突するときの平均自由行程である[16]．ガス圧の変化に対し，d とλ(Ar）は同様に変化するので，上式の与える Ar^+イオンのエネルギー分布は放電ガス圧には影響されない．

⑥イオン電流（～放電電流）とアノード電圧を一定にすれば，ターゲットのスパッタ量は圧力によらない．

⑦十分高圧のため衝突主体の粘性プラズマが形成されており，スパッタ粒子は拡散によりターゲットから基板結晶まで輸送される（定常状態の拡散方程式が成立する）．

⑧一度粘性プラズマ中に突入したスパッタ粒子は，損失なく拡散輸送されるが，ターゲットからスパッタされた直後の粒子は後方散乱されて一部がターゲット面に帰還する（拡散領域にある粒子も同様に後方散乱されるが，短い平均自由行程のため全体として基板に向かって流されて行く）．

以上の仮定のもとに，スパッタ粒子の流れの記述を行う．

（Ａ）ターゲットのスパッタ量

まず，放電電圧と放電電流は実験において，おおむね固定されているので仮定⑤，⑥から生成されるスパッタ粒子の数（毎秒，放出されるスパッタ粒子の面密度）は，圧力に依らず一定である．これをS_0とする．S_0は，

$$S_0 = s J_i / q \qquad (2\text{-}3.3)$$

である．ここで，s は陽極電圧V_c におけるスパッタ率，J_i はイオン電流密度であるが，放電電流に近似できる．

（B）スパッタ粒子の拡散

拡散領域のスパッタ粒子の挙動は，粒子保存された３次元拡散方程式に従うので，スパッタ粒子密度n の一般的な記述は

$$\partial n / \partial t = D(P) \nabla^2 n \qquad (2\text{-}3.4)$$

で表される.拡散定数 D は十分に粘性（平均自由行程が十分に短い）が達成されているとして，アインシュタインの関係を満たす．その移動度が平均自由行程におおよそ比例するので，D も圧力の関数(～反比例)になる．定常状態ができており,そこでは密度分布 n が時間的にまったく変化しないので，(2-3.4)式から

$$D(P) \nabla^2 n = 0 \qquad (2\text{-}3.5)$$

となる．スパッタ粒子の衝突は多数の中性スパッタリングガス粒子との間で生じる．中性スパッタリングガス粒子はチャンバ内に広く一様に分布しているので，場所依存性はない．よって，D が場所の関数でないことから(2-3.5)式は，

$$\nabla^2 n = 0 \qquad (2\text{-}3.6)$$

である．すなわち，スパッタ粒子の分布 n はよく知られたLaplaceの方程式を満足する．

基板結晶の表面は飛来してくるスパッタ粒子を総て捕獲して，結晶化させる働きをする．この捕獲に特別の機構が存在する訳ではなく，単なる付着である．拡散により基板に到達する粒子はごく自然に付着すると考えて良い．つまり，基板の存在はスパッタ粒子の拡散になんらの影響も与えないのである．このように考えると，先の拡散方程式は，”$z = 0$ の位置に置かれた円盤ターゲットに粒子のソースを持つ”ことが境界条件になり，他の領

域については自由空間の扱いでよい．実際のエロージョン領域はドーナッツ形状であるが，計算を簡単化するために円盤に近似する．スパッタ量 S_0 がターゲット全域で均一であるから，スパッタ粒子密度もターゲット直上では面内均一であると仮定しても誤差にはならない．

対称球座標 (r,z) で図2-3.18のLaplaceの方程式を解くと，かなり良い精度のもとに次の結果を得る．すなわち，

$$n(r,z)=N_0F(r,z) \tag{2-3.7}$$

$$F(r,z)=\frac{2}{\pi}\mathrm{Tan}^{-1}\left\{\frac{\sqrt{2}\times a}{\sqrt{r^2-a^2+\sqrt{(r^2-a^2)^2+4a^2z^2}}}\right\} \tag{2-3.8}$$

となる．a はターゲットの半径である．N_0 はターゲット直上（$z=0, r\leqq a$）におけるスパッタ粒子密度である．スパッタ量 S_0，スパッタ粒子の後方散乱，そして拡散流の３者の平衡条件が N_0 を決める．

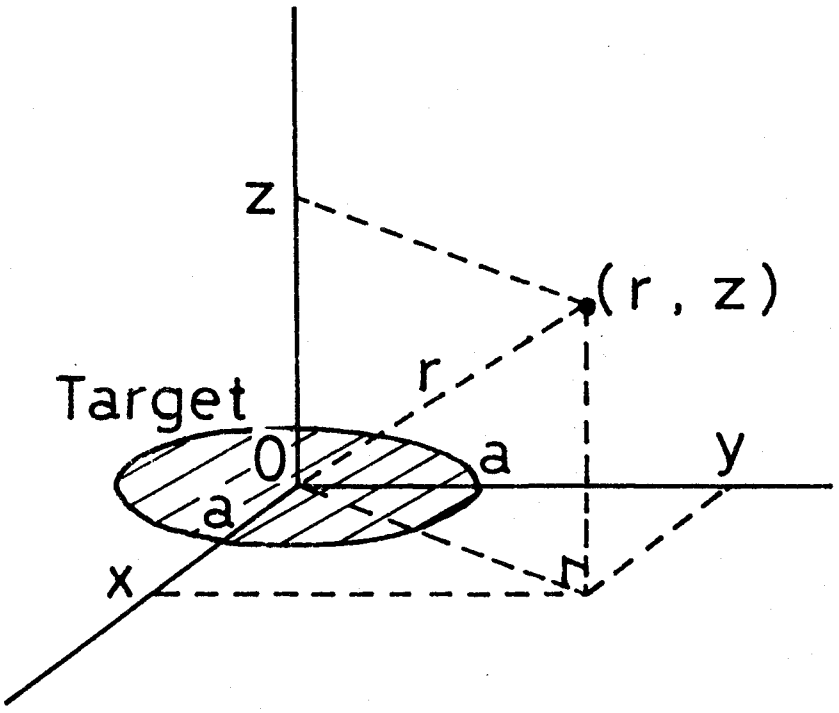


図2-3.18　n の計算モデル（対称球座標）

（C）後方散乱

後方散乱について考察する．⑧で仮定したように，後方散乱はターゲット表面の極く近傍でのみ生じている．

ターゲット面の再付着率を，簡単のため1とする．再付着率に圧力依存性が無ければ，値は問題にならない．後方散乱の確率は，ターゲット表面近傍のスパッタ粒子密度$n(r, z=0)$に比例，スパッタ粒子の平均自由行程λ_{Ar+O_2}に反比例（衝突周波数に比例）すると考えられる．スパッタ粒子密度n は$N_0(P)$ と書ける．これより後方散乱によってターゲットに帰還するスパッタ粒子は，単位面積当たり，

$$N_B=\alpha(\lambda/\lambda_0)\,N_0(P)\,, \tag{2-3.9}$$

となる．係数αは，2体衝突を介して，スパッタ粒子1個について後方へ散乱する確率と後方散乱に実質的にかかわる拡散層の厚さの積，λ_0は基準圧力における平均自由行程である．上に与えた後方散乱粒子の面密度は面内で均一である．

以上の考察をもとに，スパッタ粒子の流れに関する記述を次式で得る．

$$A(S_0-N_B)\equiv D_0(\lambda/\lambda_0)N_0(P)\iint(\partial F/\partial z)_{z=0}\,dS\,, \tag{2-3.10}$$

である．ここで，A はターゲットの面積である．これより，

$$N_0(P)=\frac{S_0}{\alpha\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)+\left\{D_0\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)\iint\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{z=0}dS/A\right\}}\,, \tag{2-3.11}$$

となる．堆積速度$R(P)$は基板結晶の配置している場所（$z=\ell$）の，軸上拡散流で与えられる．基板付着係数を1とおき，原子数から厚さに換算するための係数（密度やアボガドロ数，など）をβとして，

$$\begin{aligned}R(P)&=\beta D_0(\lambda/\lambda_0)(\partial n/\partial z)_{z=\ell,\,x=y=0}\,,\\&=\beta(2/\pi)D_0(\lambda/\lambda_0)\times N_0(P)\{a/(a^2+\ell^2)\}\end{aligned} \tag{2-3.12}$$

と得られる．堆積速度R とターゲット－基板間距離ℓ の関係が明らかになっているのは興味深い．

求められた$R(P)$ に，先の$N_0(P)$ を代入して以下の簡単な表現式を得ることができる：

$$R(P)=\frac{C_2}{1+C_1P^2}\ , \tag{2-3.13}$$

$$C_1=\frac{\alpha A}{D_0P_0{}^2\iint\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{z=0}\mathrm{d}S}\ ,$$

$$C_2=\beta S_0A\left\{\frac{\left(\frac{a}{a^2+\ell^2}\right)}{\iint\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{z=0}\mathrm{d}S}\right\}\ .$$

ここで，P_0 は基準圧力で，その時の拡散定数がD_0 である．係数C_1，C_2 は本来ともに理論的に算出できる値であるが，これまでのところ後方散乱に関する係数αが不明であるため，ここでは理論算出できない．実験データから，フィッティングにより決定する．

以上のように求められた堆積速度$R(P)$ は高圧領域ではP^{-2}に比例する．一方，低圧領域では，ただし依然として拡散が支配的な領域では，一定値に漸近することがわかる．

次に，実験結果との比較により係数C_1，C_2 を決定する．**表2-3.3** に示したデータを使用するが，ここで注意を要する．すなわち，スパッタガス圧が４Ｐａのデータの信憑性である．ターゲットと成長膜の組成比が大きく異なっており，これは，成長膜の再スパッタ・再蒸発が激しく起こっていることを示す．すなわち，表に示した成長速度は本来の堆積速度を示しておらず，堆積と離脱が同時に進行している状態での差引の量を示した，見かけ上の堆積速度であろう．計算には，４０～１２０Ｐａにおける成長速度を用いるのが妥当であろう．この３点に対して，最小二乗法により係数を決定した．その結果，堆積速度に関して，次式を得た．圧力P の単位はＰａである．

$$R(P)=\frac{5.41}{1+1.125\times10^{-3}\times P^2} \qquad (2\text{-}3.14)$$

[nm/min]

堆積速度$R(P)$の計算結果および実測値を図2-3.19に示す．高圧領域では良くフィティングしているのがわかる．一方で，４Ｐａの実験データがカーブから大きくはずれていることである．４Ｐａでのスパッタリングは十分拡散主体の成膜であるから，本来は統一的にカーブに乗るはずである．この大きなずれはやはり，”基板から堆積粒子が再スパッタ・再蒸発”していることに起因していると考えられる．４Ｐａにおける高エネルギー粒子の基板（成長薄膜）衝撃効果を裏付ける結果であろう．

それでは次に，(2-3.12)式を用いて，ターゲット－基板間距離ℓと堆積速度の関係について，実験結果と比較する．表 2-3.2 に示したように実験結果はℓの増加にともない堆積速度が単調に低下している．一方，計算において，$R(P)$は(ℓ^2+a^2)に反比例する．ここで，aはターゲットの半径であるが，これまでの解析ではターゲットを円盤形状で近似した．しかし，実際のエロージョン領域はドーナッツ形状をしている．aの値を幾らにすれば良いだろうか．そこで，ドーナッツ形状の面積を実際に測定し，その面積を持つ円盤で代用した．半径aはほぼ２０ｍｍとなる．この値を用いて計算した結果が図2-3.20である．比較的良い一致が計算結果と実測値の間にみられた．

このターゲット形状の近似を使用する場合には注意が必要である．すなわち，ℓが小さいとき，計算結果は誤差が大きくなることである．極端な例，たとえば$r=\ell=0$の場合，つまり原点において，実際のドーナッツ形状をしたターゲットではz方向の拡散が０となり，堆積速度も０である．しかしながら，円盤ターゲット近似を使用すると，有限の堆積速度が得られることになってしまう．

円盤ターゲット近似はℓに対して，どの程度まで使用できるであろうか．ドーナッツ形状のターゲットを仮定し，差分法によるシミュレーションにより堆積速度を求め，解析解と比較を行った．図2-3.21に結果を示す．予想通りℓが小さいところ$(\ell<a=20)$では解析解とシミュレーション解の形状は大きく異なっている．しかしながら，ℓが大きくなるとその差はほとんど生じていない．これは，ℓが大きいところでは堆積速度がターゲット面積に依存していることを示している．実際のスパッタリングにおいては，ℓはある程度以上の距離をとるので，堆積速度は円盤形状のターゲットで近似した解析解を用いて見積もることができる．

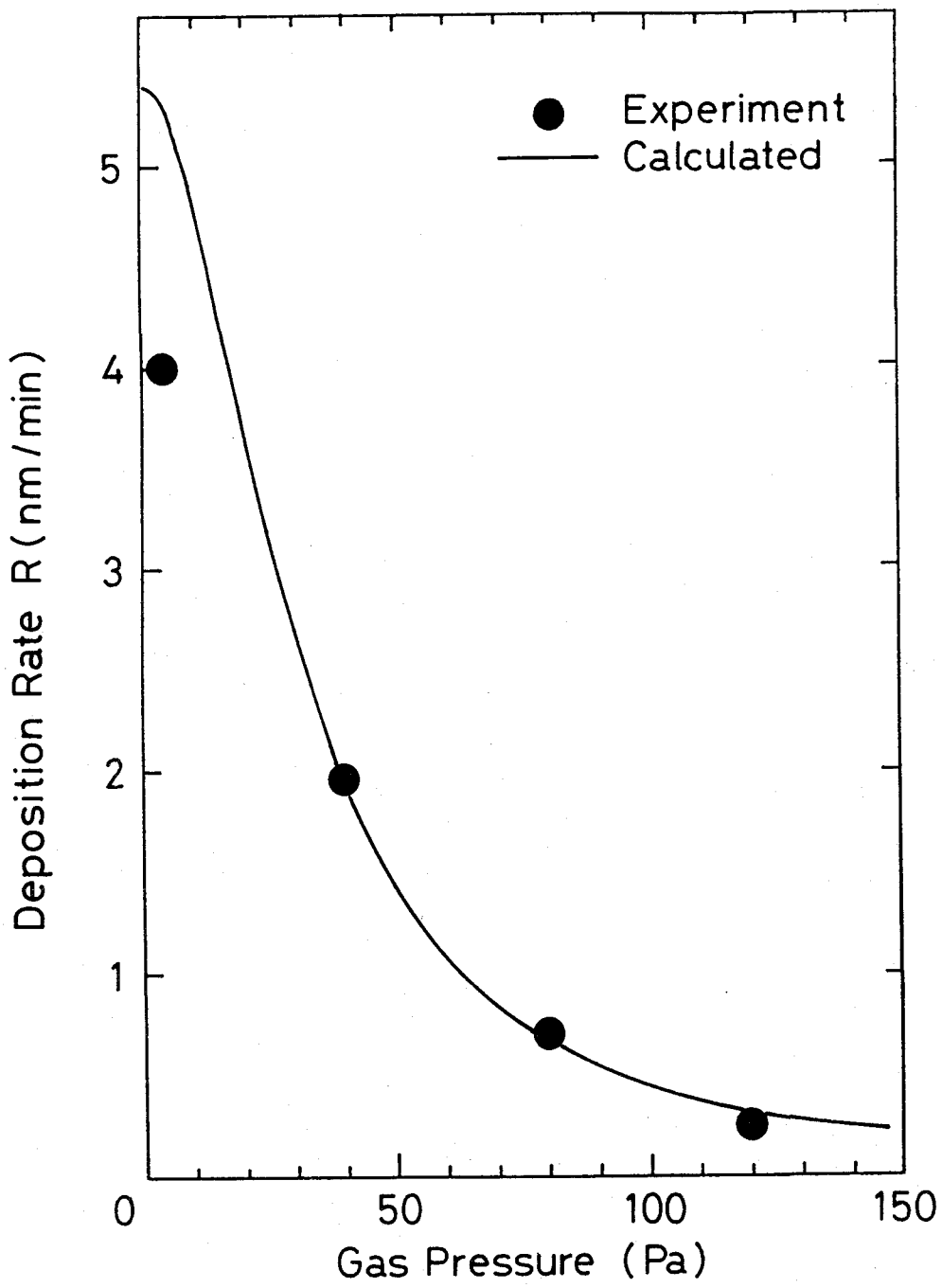


図2-3.19　堆積速度とスパッタガス圧の関係．●は実験データ．計算結果は実線で示した．

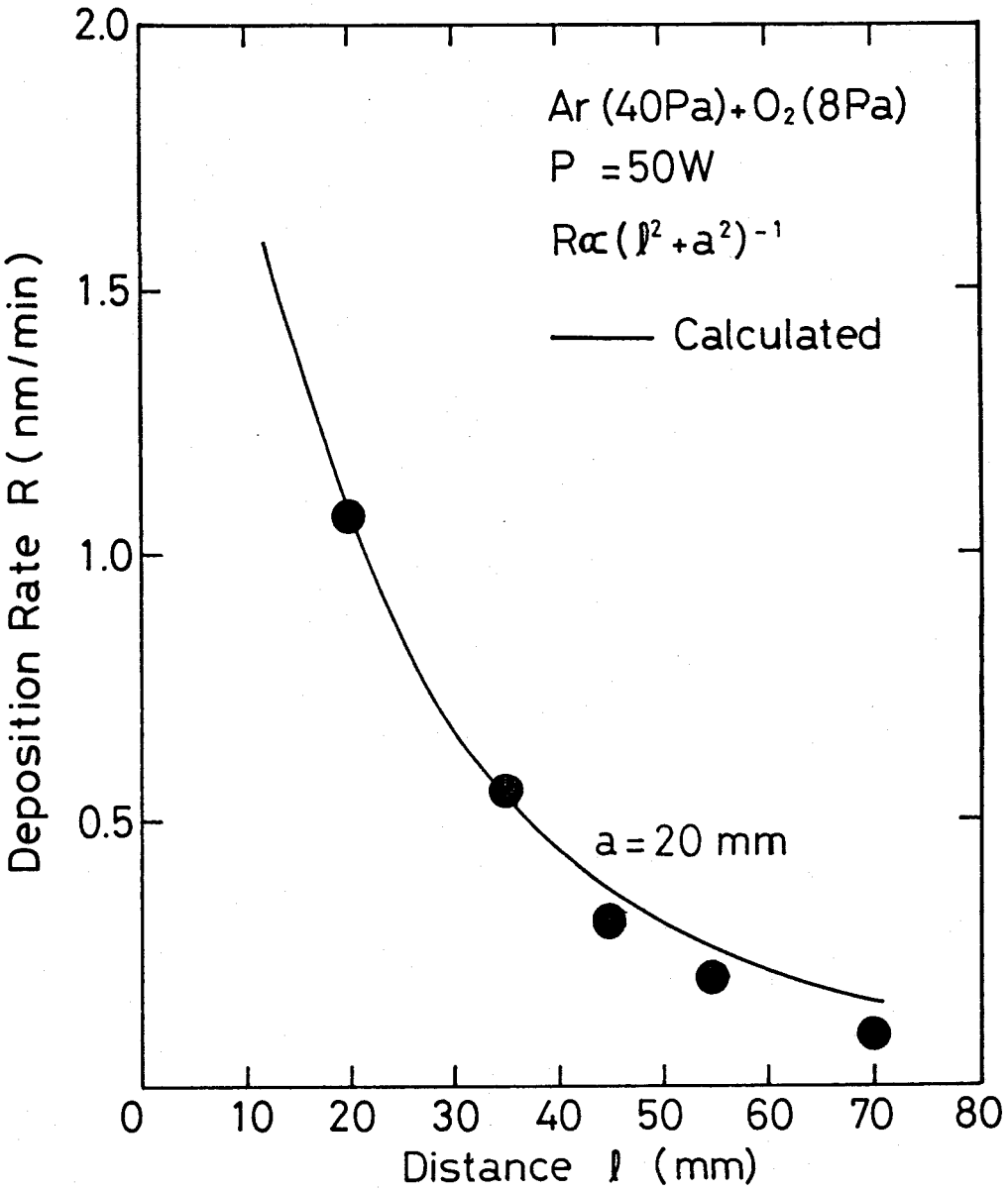


図2-3.20　堆積速度とターゲット－基板間距離依存性．●は実験データ．計算結果は実線で示した．計算値は，定数×$(\ell^2+20^2)^{-1}$ を $\ell=20$ の値にフィッティングして求めた．

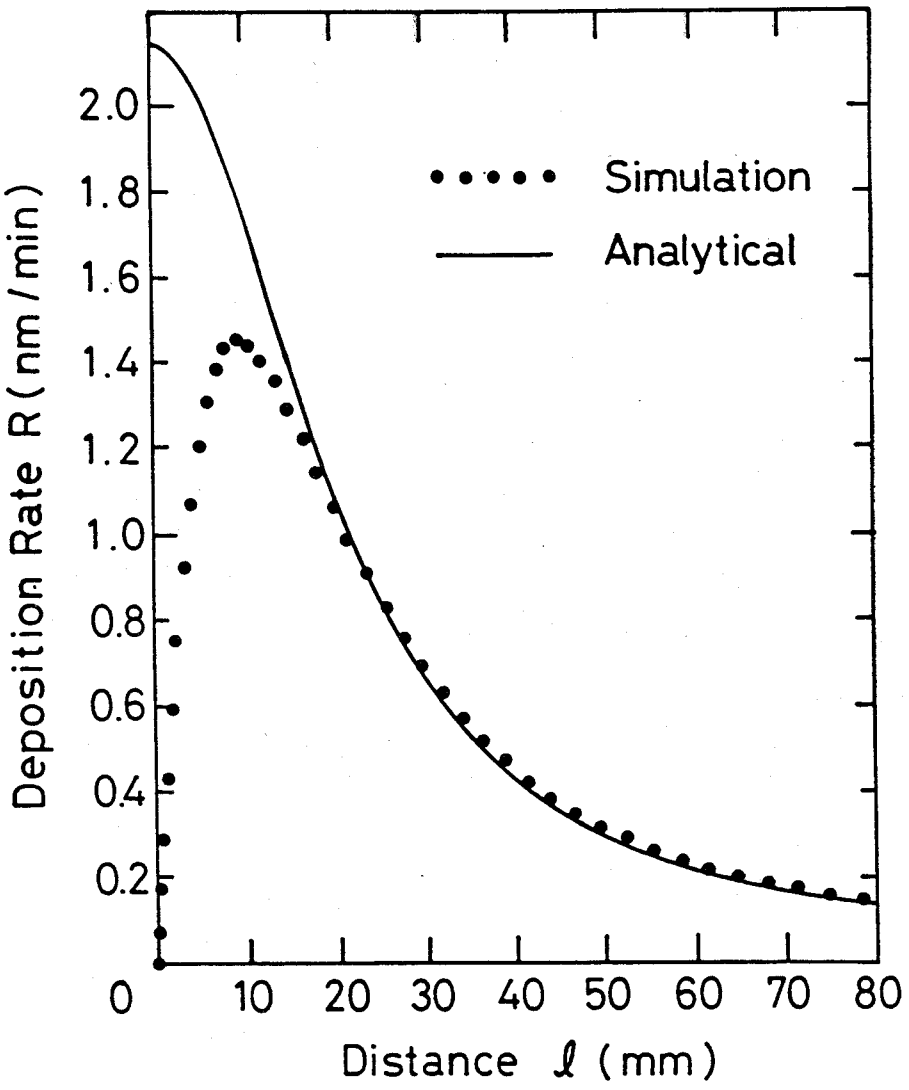


図2-3.21　堆積速度のターゲット－基板間距離依存性．解析解とシミュレーションの比較．ターゲット形状は，解析解では円盤形状で近似，一方シミュレーションは実際のドーナッツ形状を用いた．

ここで提案したモデルは全空間におけるスパッタ粒子の分布を記述している．つまり，あらゆる方向への粒子の流れを記述し得ることが大きな特徴である．この特徴を利用すれば従来得ることが困難であった非対称系の成長モデルについて容易に解を与えることができる．一例として，off-axis法に適用した．off-axis法では基板結晶を軸から離して配置すると共に，基板結晶の面を軸に平行に合わせる． このためにz 方向に加速された粒子の衝撃を回避できるので高品質薄膜を得るのに適しているとされている．さて(x,y,z) 点に配置された基板結晶の上に成長する粒子は(x,y,z) 点でx 方向（または y 方向）に拡散流を持ったものに限られる．すなわち，x 方向の拡散流は次式で表される．

$$\beta N_0(P)\times\frac{\partial F(x,y,z)}{\partial x}\ . \qquad (2\text{-}3.15)$$

先に求めた$N_0(P)$, $F(x,y,z)$ の関係式(2-3.8),(2-3.11)を上式に代入すればoff-axisスパッタリングに対する堆積速度が算出できる．既に議論した on-axisスパッタリングの結果と上式(2-3.15)の計算結果をあわせて図2-3.22に示す． on-axis法と比べ，off-axis法については，ターゲット近傍でℓ の変化に対する堆積速度の変化が大きいことがわかる．またoff-axis法では基板サイズの分だけℓ が幅をもっているために，成長膜厚に分布が生じやすい訳であるが，その予想される分布の程度をこの図から見積もることが可能である．

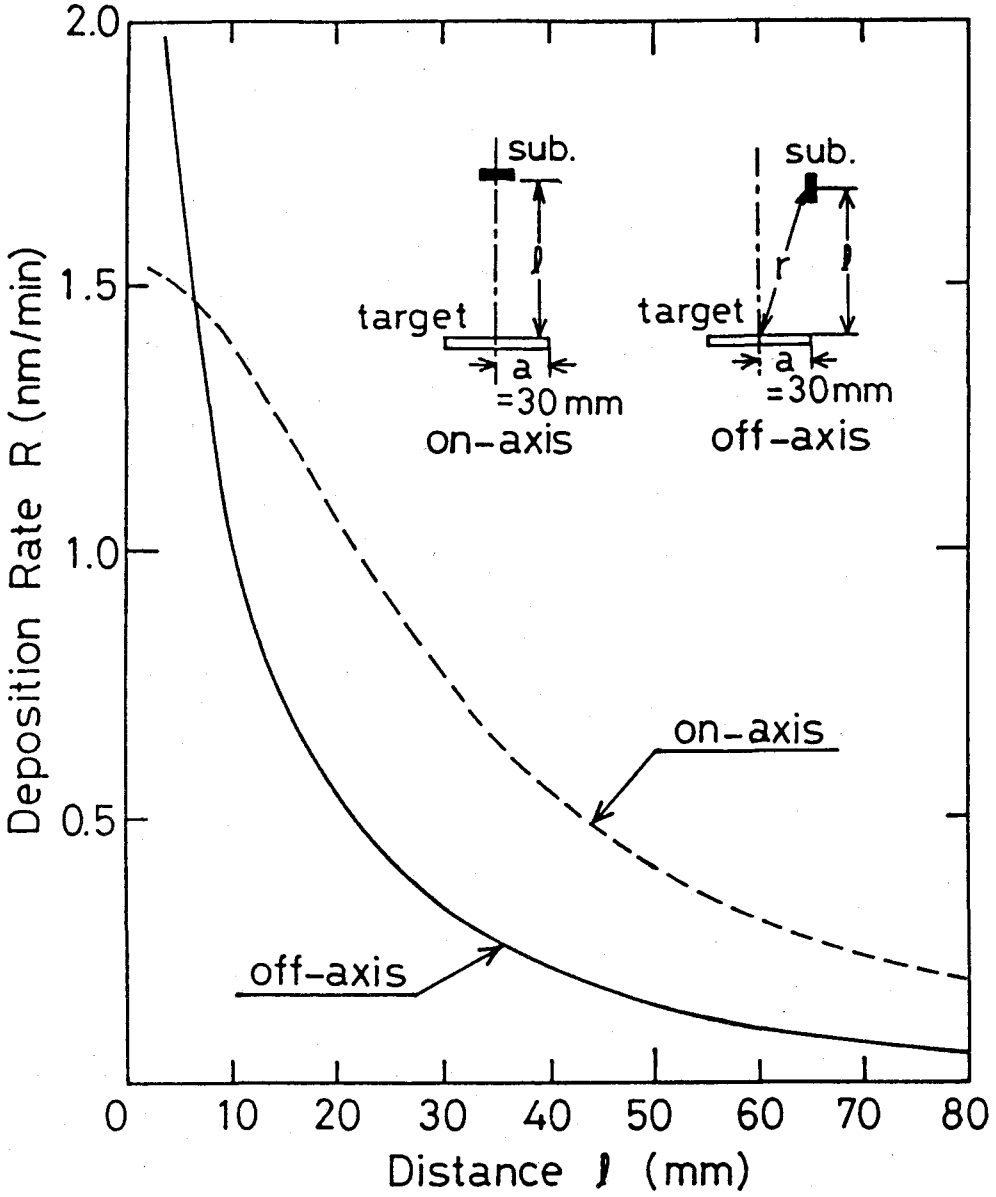


図2-3.22　off-axisスパッタリングによる堆積速度とターゲット－基板間距離の依存性．
使用したパラメータは図2-3.21と同一，a ＝３０．

２－３－６　ＭｇＯ基板結晶性の成長薄膜に対する影響

ＹＢａＣｕＯのエピタキシャル成長に用いる基板材料としては，おもにＭｇＯあるいは$SrTiO_3$が使用されている．これらの結晶は，エピタキシャル薄膜用基板結晶に求められる，格子整合性，熱膨張係数整合性を比較的満足している．一方で，より良い基板材料を求めて研究が行われ，なかでも$LaGaO_3$，$NdGaO_3$といった希土類ガレート結晶が注目されている．これらの結晶の格子定数，熱膨張係数を表2-3.4 にまとめる．希土類ガレートのＹＢａＣｕＯとの整合性が非常によいことがわかる．しかしながら，これらの結晶は高温超伝導薄膜の基板材料に適した材料として，最近，研究開発が始まったばかりである．そのため，まだ結晶性についても問題が多く，一般的な研究用の道具として使える段階ではない．ＭｇＯあるいは$SrTiO_3$は従来から，良く知られた材料であり，結晶性も比較的良好である．しかしながら，$SrTiO_3$は強誘電体結晶であり，高周波デバイス応用を一つの柱と考えられている高温超伝導薄膜の基板結晶材料としては，適用範囲が狭い．それに対し，ＭｇＯは比誘電率が小さく，格子定数の整合性は$SrTiO_3$と比較すると劣るが許容範囲であろう．

薄膜成長にとって，基板の状態およびその処理は重要な検討課題であろう．ここでは，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜成長の基板結晶に使用されるＭｇＯ結晶について，その表面結晶性，欠陥についての観察，およびそれらがＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に与える影響，さらにその改善策としてのアニール処理に付いて記述する．

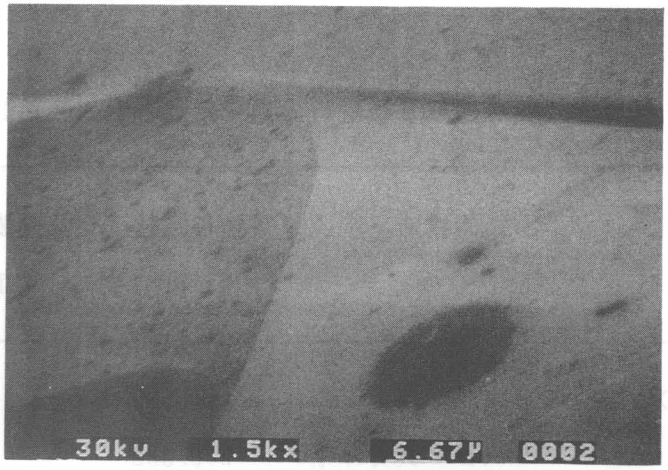
（Ｉ）基板表面の結晶性

ＭｇＯ基板は，電融法により製造した単結晶を（１００）面で切り出し，鏡面研磨によって表面仕上げを施してある．まずこの状態のＭｇＯ基板表面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した．表面モフォロジーを図2-3.23(a) に示す．何らかの構造が見られ，かなり表面が粗面であることがわかる．酸素雰囲気中，１０２０℃で７時間アニールを施したＭｇＯ基板のＳＥＭ観察結果を図2-3.23(b) に示す．構造が消失し，表面の平坦性もかなり改善されている．基板表面のアニール処理による原子レベルの変化をＲＨＥＥＤによって，さらに観察した．アニール処理前後のＲＨＥＥＤパターンを図2-3.24に示す．アニール前の基板からの回折パターンは (a)に示すように，ぼやけて，またスポット的であり，表面にはかなり凸凹があることを示している．これに対し，アニール後の基板からの回折パターン (b)は，比較的鮮明で，(c) に示した理想平滑表面からのみ得られる回折パターン，すなわちラウエゾーン上にスポットが現れるパターンが得られている．すなわち，ア

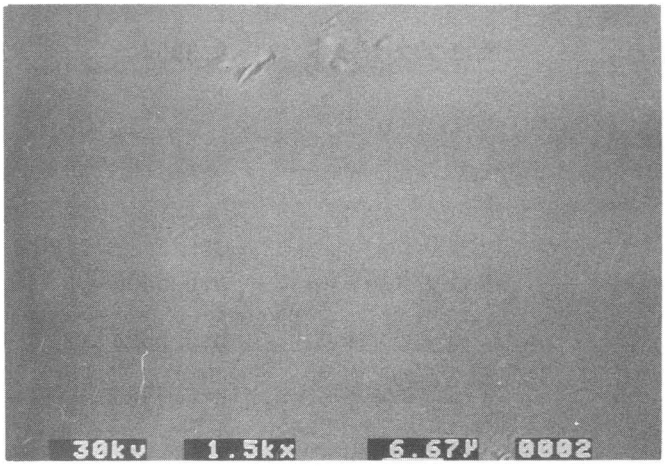
ニール処理後は原子レベルで見てもほとんど理想的な平滑表面が得られていることを示している．アニール処理により表面原子の再構成が生じたと考えられる．

表2-3.4　ＹＢａＣｕＯ薄膜基板材料の格子定数と熱膨張係数[17-20]

	結晶構造	格子定数（ｎｍ）	熱膨張率（１／Ｋ）
ＹＢａＣｕＯ	層状ペロブスカイト	a:0.389 b:0.382 c:1.168	$8\text{-}14\times10^{-6}$
ＭｇＯ	岩塩	0.42112	13.8×10^{-6}
$SrTiO_3$	ペロブスカイト	0.3904	9.4×10^{-6}
$LaGaO_3$	ペロブスカイト	a:0.5496 b:0.5524 c:0.7787	10.55×10^{-6} （400℃）
$NdGaO_3$	ペロブスカイト	a:0.5426 b:0.5502 c:0.7706	$\sim9\times10^{-6}$
Ｓｉ	ダイヤモンド	0.543	4.2×10^{-6}

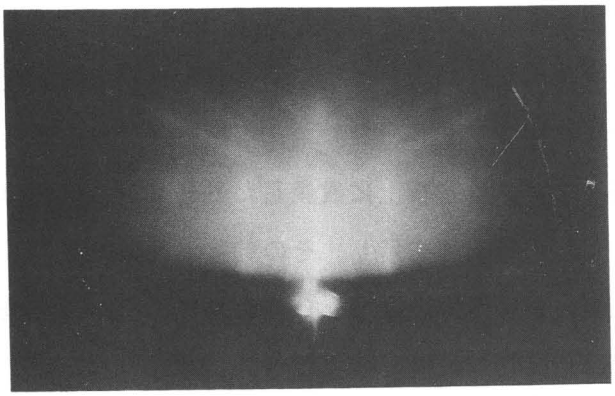


（a）

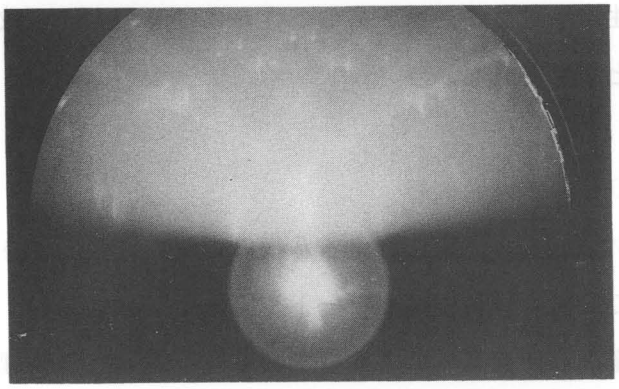


（b）

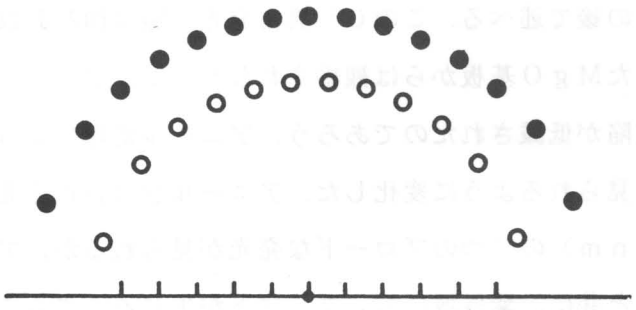
図2-3.23　ＭｇＯ基板結晶表面のＳＥＭ写真．（ａ）アニール前，（ｂ）アニール後．（ｂ）に見られる表面はピントを合わせるための傷を除いて，非常に平滑である．



（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

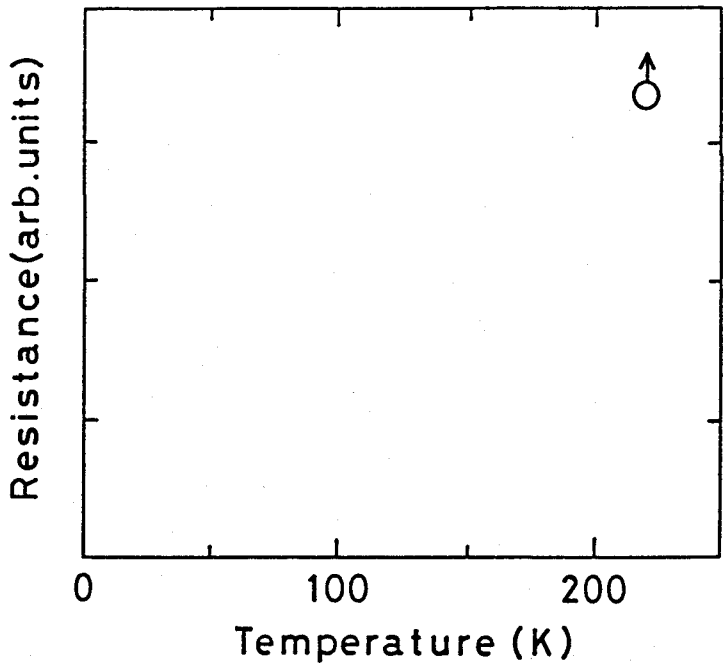
図2-3.24　ＭｇＯ基板結晶のＲＨＥＥＤパターン．（ａ）アニール前，（ｂ）アニール後，（ｃ）ラウエゾーン上のスポット．加速電圧は２５ｋＶ，入射方向は［１００］．

このＭｇＯ基板の表面結晶性の変化がその上に成長するＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の特性にどのように影響を与えるかを調べた結果が図2-3.25である．膜厚が５ｎｍの超薄膜の抵抗－温度特性を調べた．アニール処理を施さないＭｇＯ基板上に成膜したＹＢａＣｕＯ超薄膜はほぼ絶縁状態（＞２０ＭΩ）で，温度特性は測定不能であった．それに対し，アニール処理を施したＭｇＯ基板上に成膜したＹＢａＣｕＯ超薄膜は温度の低下とともに抵抗が減少し，また超伝導転移を示し，その転移温度は約５０Ｋであった．なお，膜厚が５０ｎｍ以上の比較的厚い薄膜ではＭｇＯ基板のアニールの有無による差異は見られなかった．基板の影響は成長初期段階で強く現れ，膜が厚くなるとＹＢａＣｕＯ本来の特性を表すよう，ＹＢａＣｕＯ自身が結晶性を改善しながら，成長するのであろう．

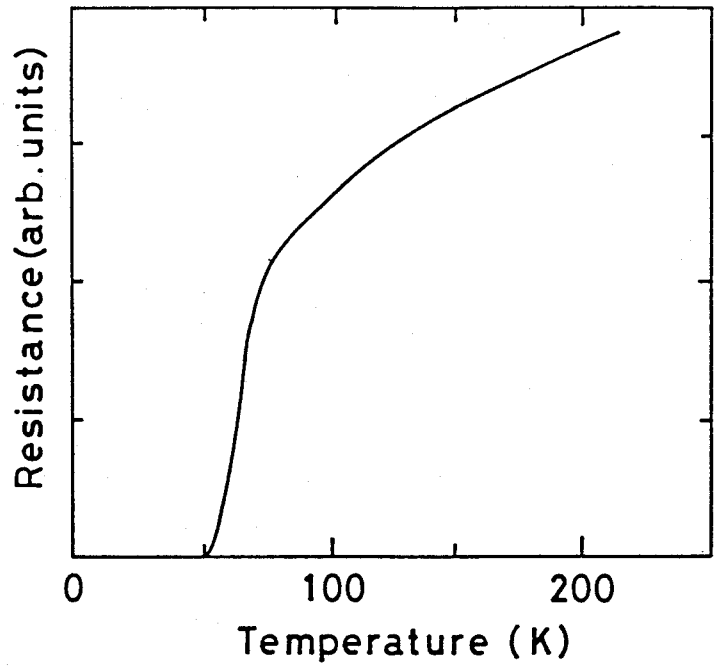
以上より，ＹＢａＣｕＯの超薄膜はその基板の表面結晶性に強く依存していることがわかった．良好な結晶性と平滑性が必要である．さらに，そのための改善策としてアニール処理が有効であることが示された．

（Ⅱ）基板結晶中のＣＬ異常発光欠陥

ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に与える基板の影響について，さらに検討を進めた．ＳＥＭ装置を使用して，ＭｇＯ基板のカソードルミネセンス（ＣＬ）発光を調べた．ＣＬ異常発光が，結晶欠陥から良く見られるからである[21,22]．無処理ＭｇＯ基板からのＣＬ発光の様子を図2-3.26(a) に示す．無数のＣＬ異常発光部が基板全面にわたって存在していることがわかる．ＭｇＯ基板中にＣＬ異常発光を示す何らかの欠陥が結晶全体に存在していると考えられる．このＣＬ異常発光欠陥がＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に及ぼす影響について，この後で述べる．このＣＬ異常発光欠陥は図2-3.26(b) に示すように，アニール処理を施したＭｇＯ基板からは観察されなかった．アニール処理によって，この結晶性が向上し，欠陥が低減されたのであろう．アニール処理によってＣＬの発光スペクトルも，図2-3.27に見られるように変化した．アニール前は青色発光（～４００ｎｍ）と赤色発光（～７００ｎｍ）の二つのブロードな発光が見られるが，アニール処理後は青色発光強度が弱くなると共に，紫外域にピークシフトが生じる．さらに赤色発光強度は強くなっている．これら，ＣＬ異常発光の原因あるいは発光スペクトルの変化について，今後検討を行わなければならないが，アニール処理がこのＣＬ異常発光欠陥の低減に効果があることがわかった．



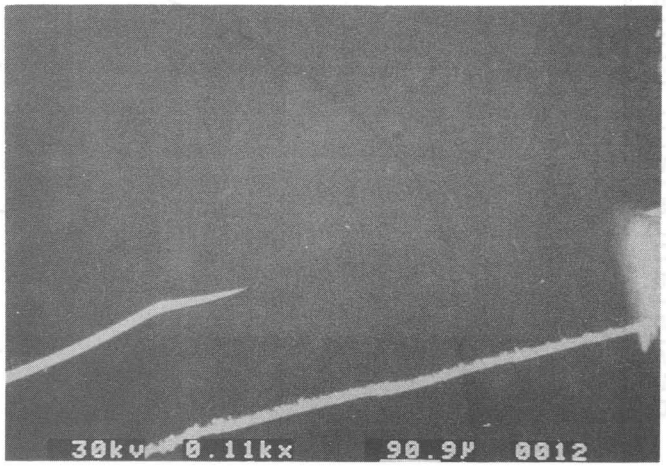
（a）



（b）

図2-3.25　ＹＢａＣｕＯ超薄膜の抵抗－温度特性．（ａ）アニールを施していないＭｇＯ基板上，（ｂ）アニール処理ＭｇＯ基板上．ＹＢａＣｕＯの膜厚は５ｎｍ．

（a）



（b）

図2-3.26　ＭｇＯ基板結晶のＣＬ発光写真．（ａ）アニール前，ＣＬ異常発光部が多くみられる（細かい白い領域）．下部の太い白線は位置合わせのため入れた傷．（ｂ）アニール後．加速電圧はいずれも２８ｋＶ．

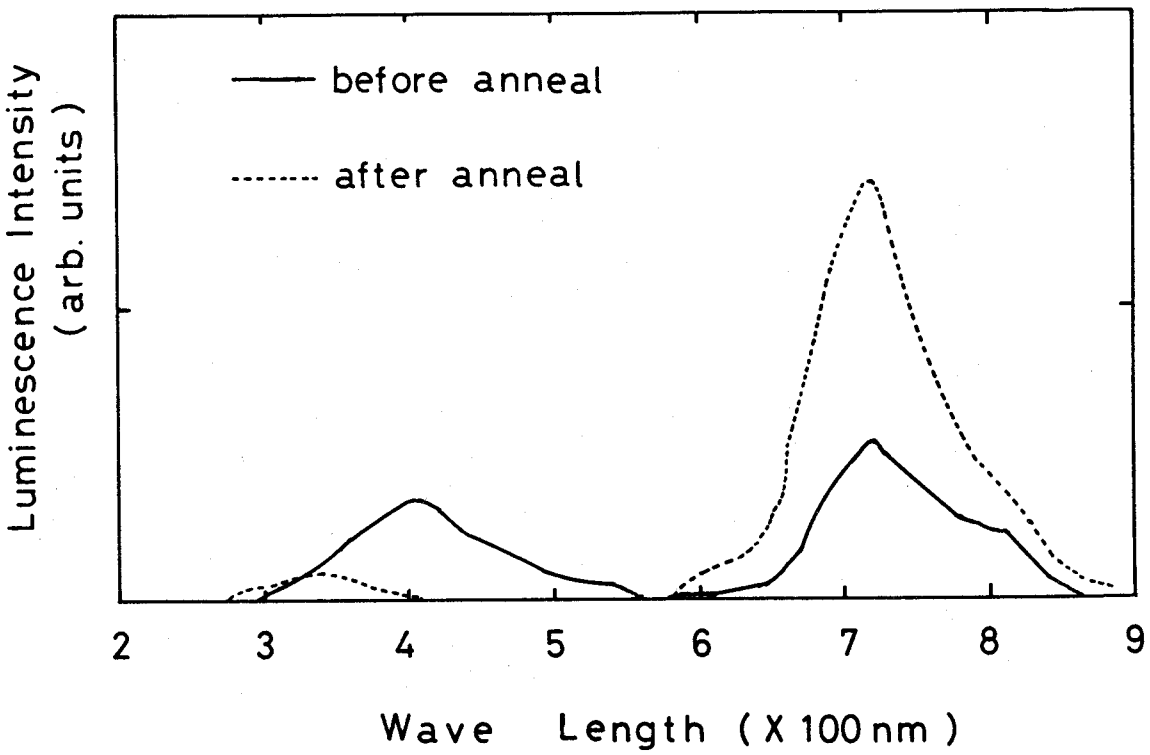


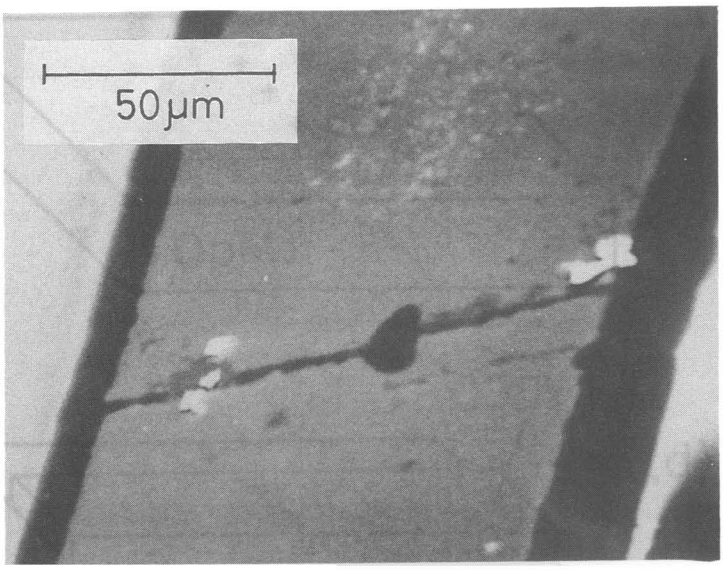
図2-3.27　ＭｇＯ基板結晶からのＣＬスペクトル．加速電圧は２８ｋＶ．

さて，このＭｇＯ基板結晶のＣＬ異常発光欠陥はＹＢａＣｕＯ薄膜にどのような影響を与えるかが，次の問題である．結論は，このＭｇＯ基板の欠陥の性質がＹＢａＣｕＯ薄膜中へ伝搬しＹＢａＣｕＯの膜質を劣化させる，であった．

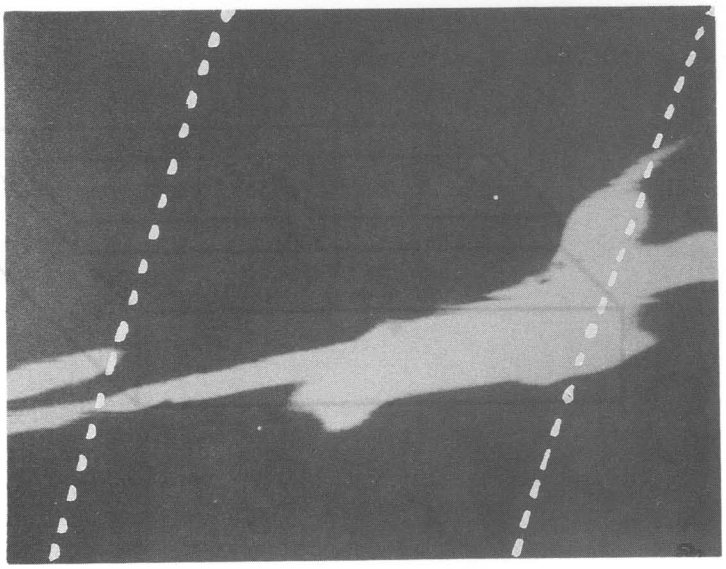
図2-3.28はＹＢａＣｕＯの劣化を示した写真である．ＭｇＯ基板上にＹＢａＣｕＯ薄膜を成長させH_3PO_4によりストリップライン状にパターニングする[23]．写真の例ではライン幅は１００μｍである．このストリップラインの両端にパルス電界を印加する．印加電界を次第に増加させていくと，おおむね２～３ｋＶ／ｃｍで，ストリップラインは突然絶縁化する．絶縁化した，ＹＢａＣｕＯストリップラインのＳＥＭ写真が図2-3.28(a) である．電界印加前には無かったクラックが生じている．このクラックが絶縁化の直接の原因である．(a)と同じ領域のＣＬ観察を行った結果が同図(b) である． ＹＢａＣｕＯにクラックが生じた領域を含んでＣＬの異常発光が観察された．ＹＢａＣｕＯの無い部分から連続している領域であることから，これは，先に触れたＭｇＯ結晶からの異常発光欠陥であることがわかる．これらの結果から，図2-3.29に模式図で示したように，ＭｇＯ結晶の異常ＣＬ発光欠陥(a) の性質がＹＢａＣｕＯに伝搬し，ＹＢａＣｕＯ薄膜中に膜質の劣った領域を形成(b)，そこに，高電界が印加されるとクラックを発生し(c)，ストリップラインが絶縁化する，プロセスが生じることが明らかになった．

全ての原因はＭｇＯ基板結晶中のＣＬ異常発光欠陥にあった訳である．この欠陥は，先に述べたように，アニールによる結晶性の改善により，低減することができる．すなわち，アニールはこのＹＢａＣｕＯの結晶性劣化領域を形成する要因を取り除く効果があることが判明した．

以上の検討により，アニール処理はＹＢＣＯのエピタキシャル成長を行う上で，ＭｇＯ基板結晶の結晶性を改善する効果があり，これは，ＹＢａＣｕＯ薄膜の結晶性を向上させる効果があることがわかった．



（a）



（b）

図2-3.28　クラックを生じたＹＢａＣｕＯストリップラインの様子（ａ）ＳＥＭイメージ，（ｂ）ＣＬイメージ．（ａ）と（ｂ）は同一箇所を観察している．加速電圧は３０ｋＶ．

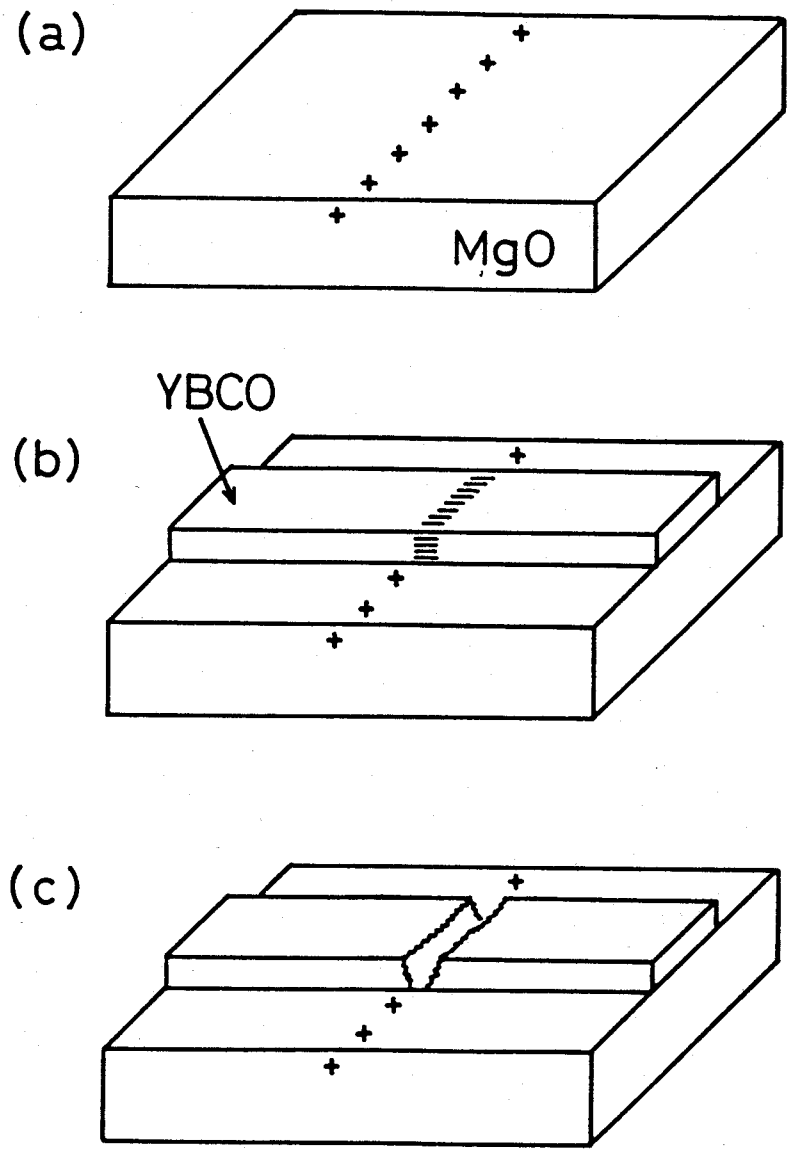


図2-3.29　ＹＢａＣｕＯ劣化プロセスの模式図．（ａ）ＭｇＯ結晶中のＣＬ異常発光領域（×），（ｂ）ＭｇＯ基板の欠陥の性質が成長ＹＢａＣｕＯ膜中に伝搬（≡），（ｃ）高電界の印加により，ＹＢａＣｕＯの劣化領域にクラックが発生．

２－４　マルチヘテロエピタキシー

高温超伝導体の結晶構造は図1-2.1 に示したように，大きな異方性を持っている．これがエピタキシャル薄膜の成長にとって問題の一つとなることは，２－１節で論じた．しかしながら，逆に異方性によってはじめて可能になる興味深い多層構造の作製は，今後，高温超伝導体の物理研究を進める上でも，またエレクトロニクス応用を考えた場合でも，非常に意義のあることであろう．本節では，この多層構造の例として，上下のＹＢａＣｕＯの結晶方位を独立に制御したＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造（ＤＨＳ：Double Hetero-epitaxial Structure）の作製を試みた．その結果，たとえば（００１）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯのような上下層で非対称な結晶方位を持ったＤＨＳの作製を実現した．

２－４－１　結晶方位の制御

ＤＨＳの作製に先立って，ＹＢａＣｕＯの結晶方位を制御する手段を検討する必要がある．一般に，結晶方位は成長時の基板温度に強く依存している．そこでＹＢａＣｕＯ成長方位の基板温度依存性を調べた．基板は温度に依らず（００１）ＭｇＯを使用した．結果を模式的に図2-4.1に示し，各配向膜のＲＨＥＥＤパターンを図2-4.2に示す．基板温度５５０℃と比較的低温側ではＹＢＣＯは（１１０）配向する．この配向膜はＲＨＥＥＤパターン(a) が示すように，短周期（１層ペロブスカイト）構造を反映した回折パターンのみを示し，長周期（３層ペロブスカイト）構造を示すパターンは現れていない．これは，ＹＢａＣｕＯの（１１０）配向においてはそのｃ軸方向が，ＭｇＯ基板の［１００］方向と［０１０］方向に等確率で向くため，単結晶にはならないためである．次に，６００℃程度では，ＹＢａＣｕＯは（１００）方向のユニットセルが基板面上で互いに９０° 方位を変えて混在する．したがってこの場合も，（１１０）配向の時と同じ理由で単結晶にはならず，その結果，図2-4.2(b)に示すＲＨＥＥＤパターンは短周期構造を反映した回折パターンのみが生じている．基板温度が６５０℃以上になるとｃ軸配向になる．ＲＨＥＥＤ観察により図2-4.2(c)に示すような回折パターンが得らた．この場合は先の場合と異なり，結晶方位が揃った単結晶的な成長が可能である．正確にはａ軸とｂ軸の方向まで一致しないために双晶（twin）が発生するので単結晶薄膜とは言えないが，ＹＢａＣｕＯではａ軸とｂ軸の長さがほぼ一致するため，単結晶的エピタキシャル薄膜と言って差し支えないだろう．さらに，回折パターンはストリーク状となり，表面の平坦性も比較的得られている．ただし，長周期構造を示すパターンはこのストリークパターンに沿って生じるため，明確に現れない．

以上により，基板温度に対するＹＢａＣｕＯの配向性がわかった．この知見をもとに，ＤＨＳ構造の作製を行う．

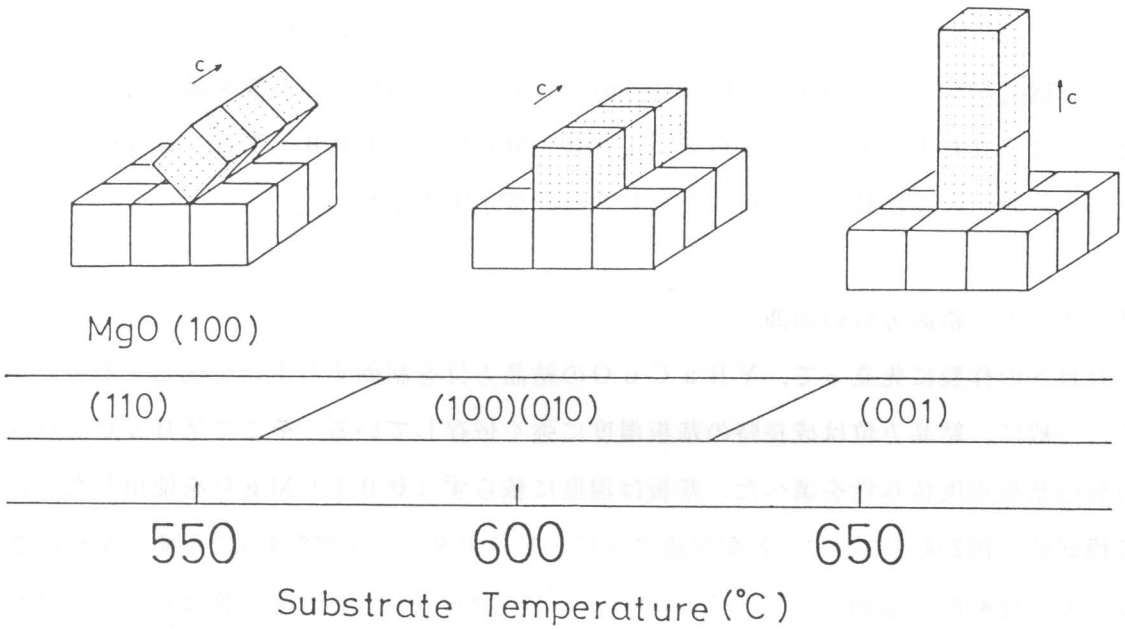
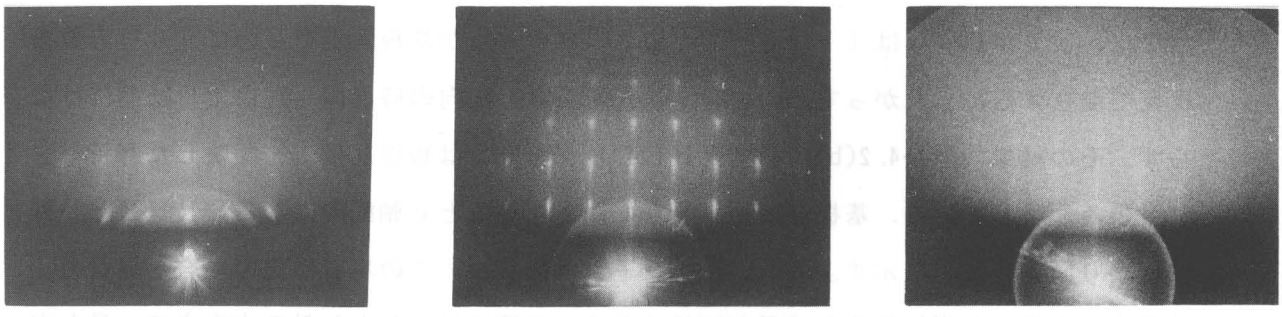


図2-4.1　ＹＢａＣｕＯ配向性と成長基板温度の関係



（ａ）　（ｂ）　（ｃ）

図2-4.2　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜のＲＨＥＥＤパターン．成長基板温度はそれぞれ（ａ）５５０℃，（ｂ）６００℃および（ｃ）６７０℃．

２－４－２　ダブルヘテロエピタキシー

ＤＨＳ構造の作製において，中間絶縁層材料の選択は重要である．中間絶縁層に望まれる性質として，

（1）できるだけ低温でＹＢａＣｕＯ薄膜上にエピタキシャル成長する，

（2）ＹＢａＣｕＯと格子整合性があること，

（3）ＹＢａＣｕＯから酸素の剥奪をおこさないこと，

（4）ＹＢａＣｕＯと元素の相互拡散あるいは，反応を生じないこと，

（5）できれば酸素雰囲気下での成膜が可能なこと，

等が挙げられる．ＤＨＳを研究に活用する場合，中間層とＹＢａＣｕＯの界面に存在するキャリアあるいは超伝導粒子が，薄膜の中に存在するキャリアと比較してむしろ一層重要であろう．そのため，コヒーレンス長が短い高温超伝導体では，界面の数層の格子の乱れが，電子特性の劣化を引き起こすであろう．さらに，酸素の脱離を生じ易いこの系に対して，できるだけ，酸素を供給しながら成膜できるならばそれに越したことはない．

これらの課題に対して，ＭｇＯは適当な材料の一つである．ＭｇＯはＹＢａＣｕＯ薄膜の基板材料として広く用いられており，その結晶構造は先に示した性質を満足している．さらに，ＭｇＯは酸素雰囲気下でも成膜可能である．そこで，ＤＨＳの中間層としてＭｇＯを用いた．ＭｇＯの成膜は表2-4.1 に示すようにスパッタリング堆積を行った．ＭｇＯはターゲットから昇華的にスパッタされ，基板上に堆積・成長する．なお，ＹＢａＣｕＯの成膜は基板温度が５００－７００℃であることを除き，表2-3.1 に示した通りである．

表2-4.1　ＭｇＯの成膜条件

成膜方法	ｒｆマグネトロンスパッタリング法
放電ガス	Ａｒ（＋O_2）
スパッタガス圧	１　Ｐａ
スパッタ電圧	０．８　ｋＶ
基板温度	３００－６００　℃
ターゲット	ＭｇＯ焼結体

（１１０）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１１０）ＹＢａＣｕＯ構造

先に示した条件のもとで，図2-4.3 に模式的に示したＤＨＳを作製する．（１１０）ＹＢａＣｕＯは，成長基板温度を低くすることで，（００１）ＭｇＯ上でも作製可能であるが，ＹＢａＣｕＯのｃ軸までも揃えるため，ここでは（１１０）ＳｒＴｉO_3 を使用し，単結晶的エピタキシャル成長を行った．

第１ステップとして，（１１０）ＳｒＴｉO_3 上に第１層ＹＢａＣｕＯを基板温度６００℃で１５０ｎｍ成膜した．（００１）ＭｇＯ基板上と異なり，ＹＢａＣｕＯはこの温度でも（１１０）ＳｒＴｉO_3 上には（１１０）配向する．第１層を成長したときのＲＨＥＥＤパターンを図2-4.4(a)に示す．（００１）ＭｇＯ上ではｃ軸が９０° 異なる結晶配向が可能なため，長周期構造を示すパターンが得られなかったが，（１１０）ＳｒＴｉO_3 基板上ではエピタキシャル成長すれば，ｃ軸の方向は揃うはずである．図2-4.4(a)の回折パターンは確かに，短周期構造を示す強いスポット間に長周期構造を示す２個の弱いスポットが観察される．この第１層は確かに（１１０）配向して，（１１０）ＳｒＴｉO_3 にエピタキシャル成長していることがわかる．

続いて，ＭｇＯの堆積を基板温度３００℃で行った．膜厚は２５ｎｍである．図2-4.4(b) はこの中間ＭｇＯ薄膜層を観察したＲＨＥＥＤパターンである．ＭｇＯは（１００）配向したエピタキシャル膜になっている．ＲＨＥＥＤ観察では微妙な結晶構造の歪を抽出できないが，ＭｇＯの自然配向方位が（１００）であるとはいえ，なぜ（１１０）ＹＢａＣｕＯ上に，ＭｇＯが（１００）エピタキシャル成長するのか不明である．おそらく（１００）ＭｇＯから幾分変形しているものと考えられる．この理由はともかく構造の対称性から，この（１００）ＭｇＯ上には（１１０）ＹＢａＣｕＯがエピタキシャル的に成長する可能性がある．

最後に第３層のＹＢａＣｕＯをこのＭｇＯの上に成長させた．このＹＢａＣｕＯ層の成長基板温度は６７０℃と第１層と同一条件である．膜厚はやはり１５０ｎｍである．この層のＲＨＥＥＤパターンを図2-4.4(c)に示す．長周期構造を示すスポットも見られ，かなり長距離秩序も保たれた（１１０）成長していることが確認できる．しかし，回折パターンは全体的にリングに沿ったようなパターンであることから，完全なエピタキシャル成長にはまだ距離があるように思われる．

ところで中間のＭｇＯを高温で成膜した場合はどうであろうか．５５０℃で成膜した中間ＭｇＯ層，およびその上に成膜したＹＢａＣｕＯ層のＲＨＥＥＤパターンを図2-4.5 に示す．ＭｇＯは主として（１１０）配向を示しているが，（１１１）配向したドメインの

存在も見られ，多結晶薄膜であった．この上に成膜された第３層のＹＢａＣｕＯからのＲＨＥＥＤパターンは短周期構造からの回折スポットのみを示しており，長周期構造からの回折スポットは見られない．第３層ＹＢａＣｕＯは中間ＭｇＯ層の多結晶性を反映して，長距離秩序が失われたと思われる．

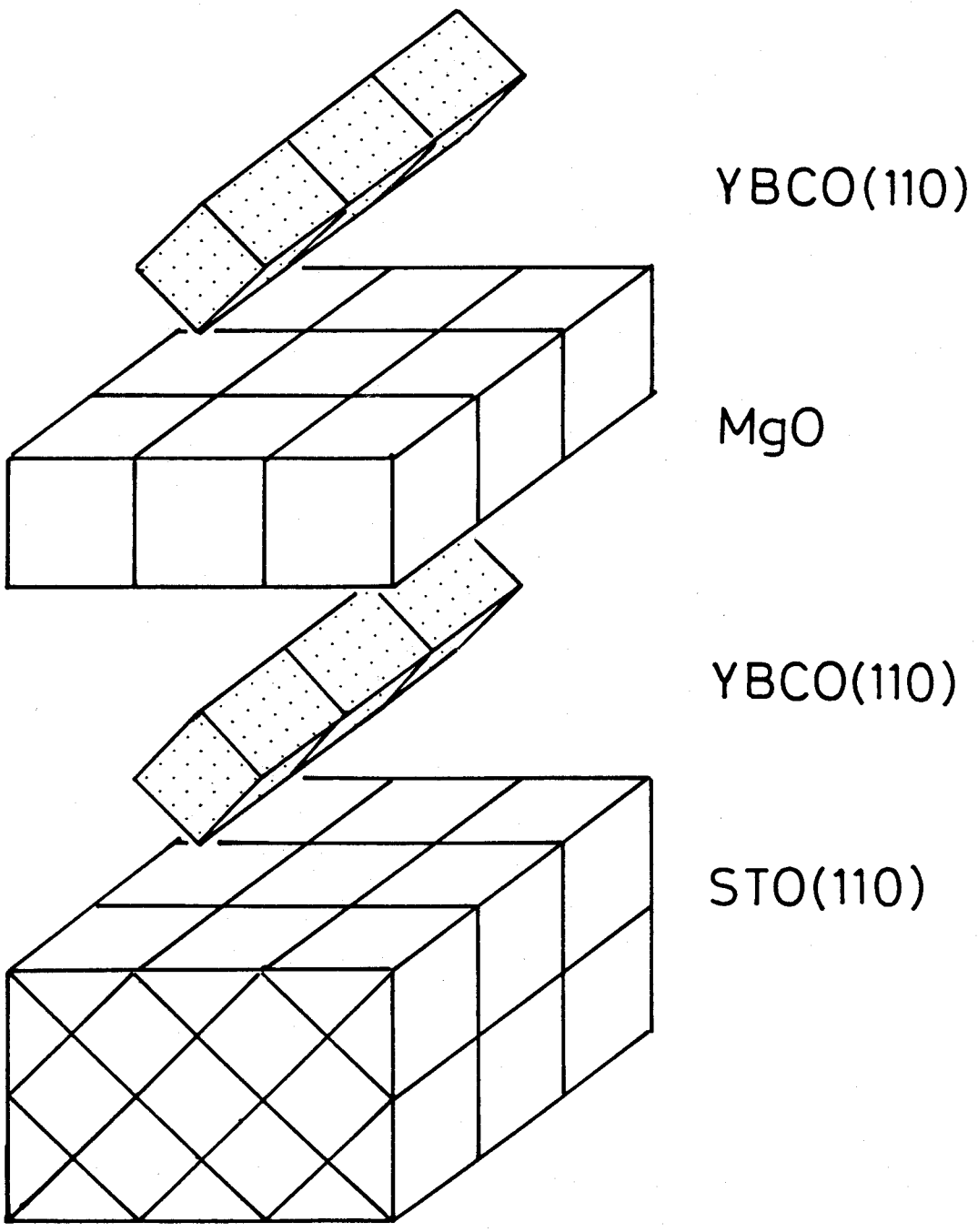
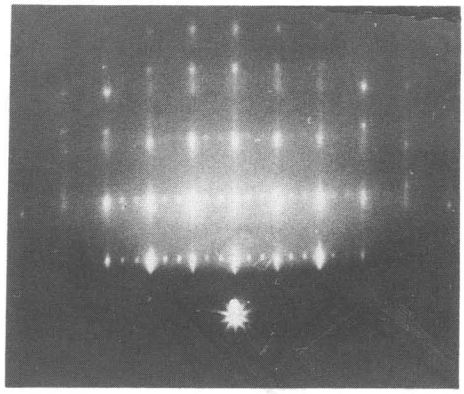
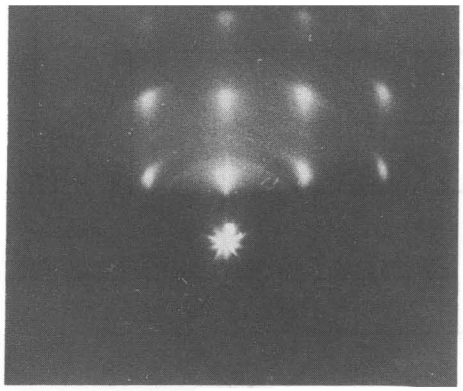


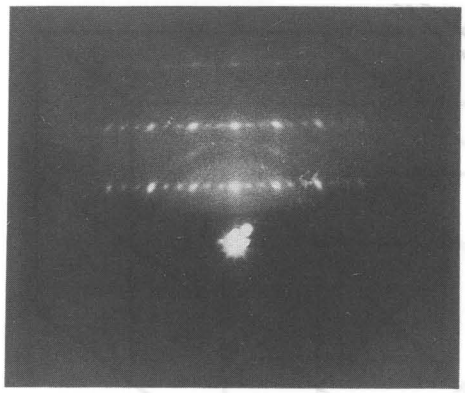
図2-4.3　（１１０）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１１０）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造の模式図．



（ａ）

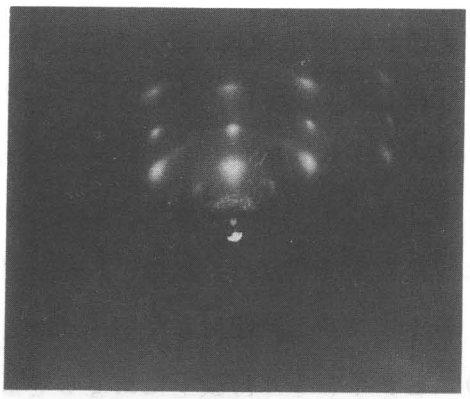


（ｂ）

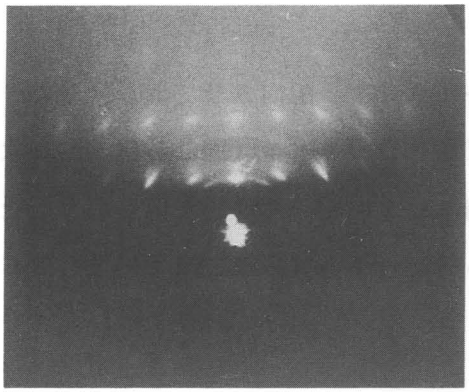


（ｃ）

図2-4.4　（１１０）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１１０）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造各層のＲＨＥＥＤパターン．（ａ）下部ＹＢａＣｕＯ層，（ｂ）中間ＭｇＯ層（３００℃成膜）および（ｃ）上部ＹＢａＣｕＯ層．



（ａ）



（ｂ）

図2-4.5　（１１０）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１１０）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造各層のＲＨＥＥＤパターン．（ａ）中間ＭｇＯ層（５５０℃成膜）および（ｂ）上部ＹＢａＣｕＯ層．

（００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯ構造

次に図2-4.6 に示す上の層と下の層で結晶方位を変えた非対称ＤＨＳの作製を試みた．ここでは２－４－１項の知見を活用した．すなわち基板温度により結晶方位を制御した．各層のＲＨＥＥＤパターンを図2-4.7に，また図2-4.8にＸＲＤパターンを示す．第１層の下部ＹＢＣＯは６００℃で成膜した．膜厚は１２０ｎｍである．この基板温度ではＹＢａＣｕＯは（１００）あるいは（０１０）配向してエピタキシャル成長するはずである．確かに図2-4.7(a)が示すように，エピタキシャル薄膜ではあるが，単層ペロブスカイト構造から回折パターンのみ現れ，長周期構造は見られない．単結晶薄膜でないことがわかる．さらに，図2-4.8(a)から，若干（００１）配向したドメインも存在したことがわかる．

続いてこのＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜上にＭｇＯを成長させた．基板温度は３５０℃，膜厚は２０ｎｍである．ＸＲＤパターン（図2-4.8(b)）から，ＭｇＯは基板と一致したピークしか見られず，ＲＨＥＥＤパターン（図2-4.7(b)）もやや不鮮明ではあるが，（１００）配向エピタキシャル膜であることがわかる．さらに，ＹＢａＣｕＯのＸＲＤピークは変化していないことから，３５０℃の加熱で，ＹＢａＣｕＯの結晶方位は変化しないことがわかった．

最後に，ＹＢａＣｕＯを（００１）配向させて成長させた．基板温度は６７０℃，膜厚は１２０ｎｍである．ＲＨＥＥＤパターン（図2-4.7(c)）およびＸＲＤパターン(図2-4.8(c))から，（００１）配向エピタキシャル薄膜が得られたことがわかる．さらに，ＸＲＤでは，（１００）配向からのピークも見られ，第１層ＹＢａＣｕＯも変化していないことが確認できた．

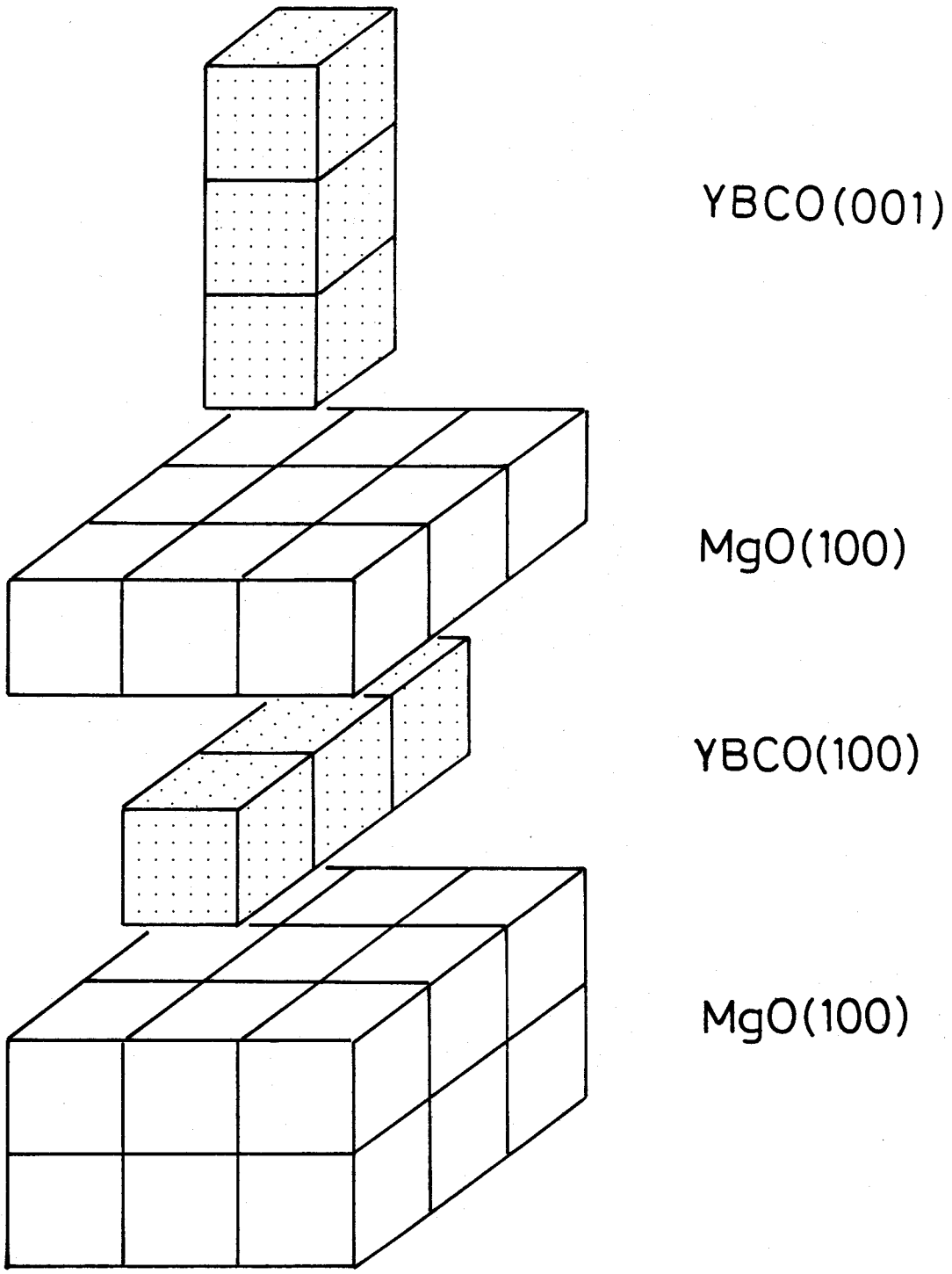
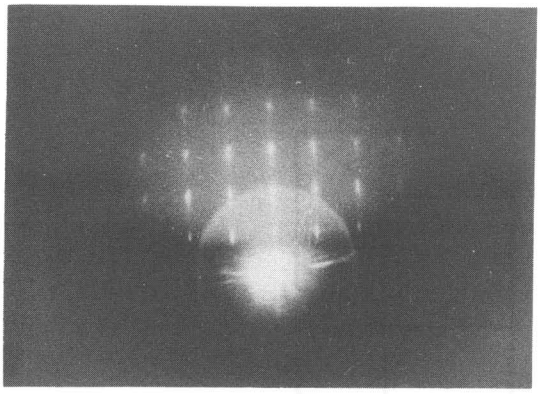
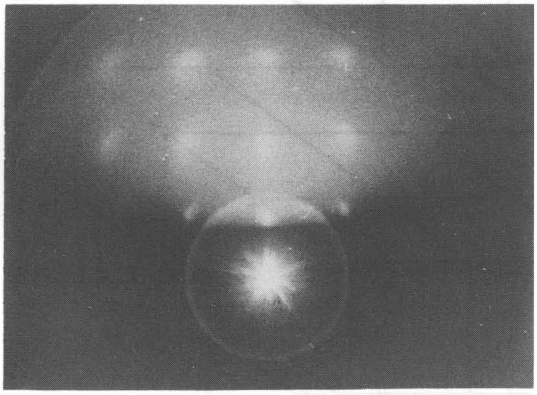


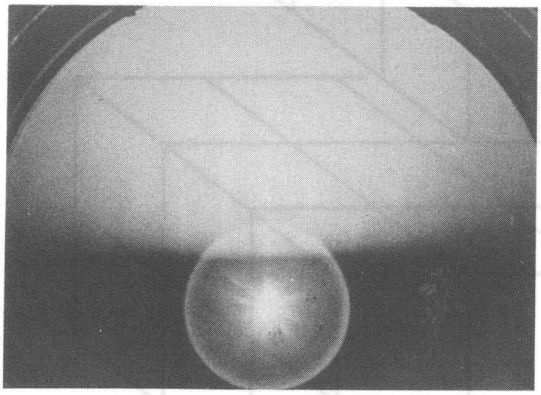
図2-4.6 （００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造の模式図.



（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

図2-4.7　（００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造各層のＲＨＥＥＤパターン．（ａ）下部ＹＢａＣｕＯ層，（ｂ）中間ＭｇＯ層（３００℃成膜）および（ｃ）上部ＹＢａＣｕＯ層．

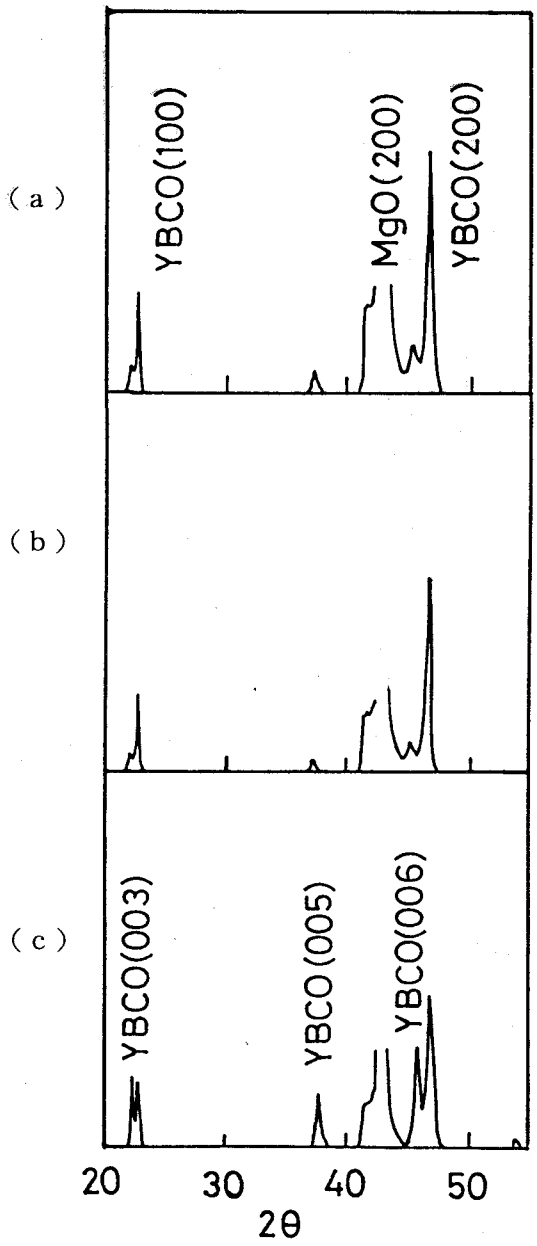


図2-4.8　（００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造各層のＸＲＤパターン．（ａ）下部ＹＢａＣｕＯ層，（ｂ）下部ＹＢａＣｕＯ層＋中間ＭｇＯ層および（ｃ）下部ＹＢａＣｕＯ層＋中間ＭｇＯ＋上部ＹＢａＣｕＯ層．

（００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯ構造

本節最後に作製した構造は図2-4.9 に示すように，上下のＹＢａＣｕＯ層をともに（００１）配向させたＤＨＳである．ただし，ＭｇＯ薄膜の厚さを２ｎｍと超薄膜とした．上下のＹＢａＣｕＯ層は６７０℃で成膜し，また，ＭｇＯは３５０℃で成膜した．各層のＲＨＥＥＤパターンを図2-4.10に示す．上下のＹＢａＣｕＯ層のＲＨＥＥＤパターンはいずれもストリーク状であり，比較的平坦な表面を持って（００１）エピタキシャル成長していることがわかる．一方ＭｇＯ超薄層の回折パターンは膜厚が厚い場合に比べて幾らか弱く不鮮明であるが，ＹＢａＣｕＯからの回折パターンも見られず，（１００）配向してＹＢａＣｕＯ表面を全面覆ってエピタキシャル成長していることがわかる．ＭｇＯ超薄膜がそれに続くＹＢａＣｕＯの成膜条件でも安定しているかどうかを調べるため，ＭｇＯ成膜後のシングルヘテロエピタキシャル構造をＹＢａＣｕＯ成膜温度に相当する６７０℃で加熱処理を行った．加熱処理後，このシングルヘテロエピタキシャル基板をＲＨＥＥＤで観察した結果は，図2-4.10(b) のパターンと変わりがなく，加熱処理に対してはＭｇＯ超薄膜層は安定していることがわかった．

この超薄膜ＭｇＯ中間層を含むＤＨＳについて，続く第３章で透過電子顕微鏡により微細構造を観察した．その結果によると，上下ＹＢａＣｕＯ層の（００１）エピタキシャル成長およびＭｇＯの（１００）ヘテロエピタキシャル成長が確認されている．しかしながら超薄膜ＭｇＯ中間層は，上部ＹＢａＣｕＯの成長によって変形していることが明らかになった．詳細については第３章で述べる．

以上のように，ＹＢａＣｕＯ成長方位の基板温度依存性を利用し，結晶方位を組み合わせた種々のＤＨＳ作製を試み，それを実現した．

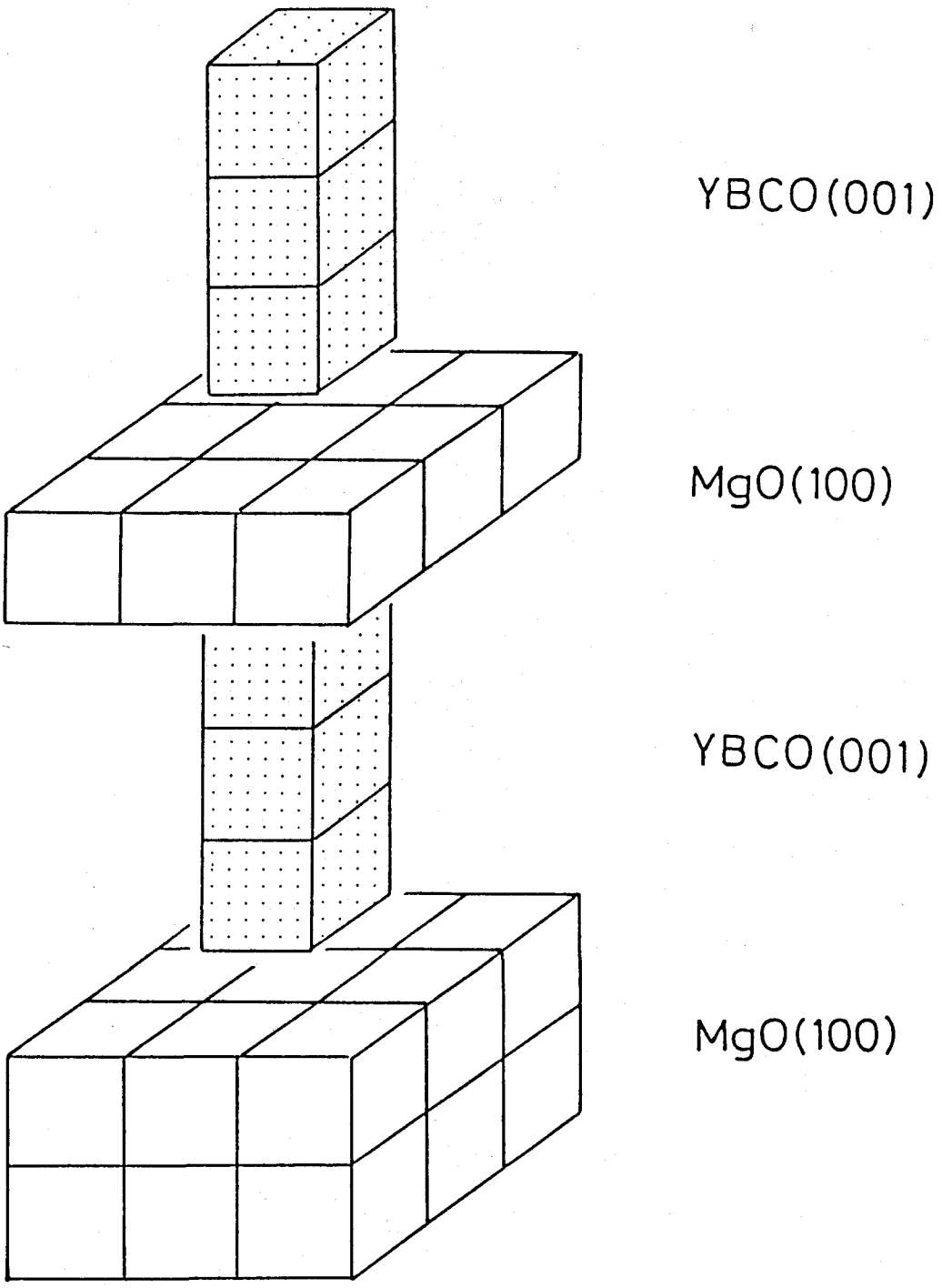
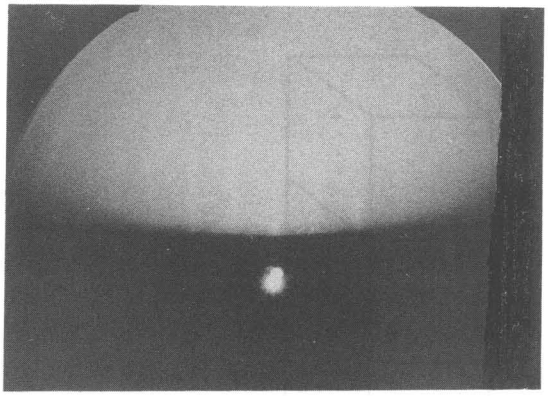
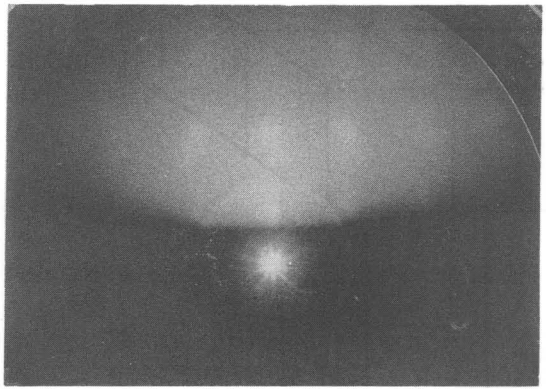


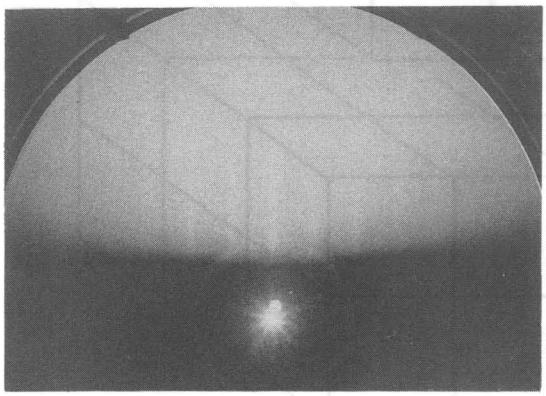
図2-4.9　（００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造の模式図．



（a）



（b）



（c）

図2-4.10　（００１）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造各層のＲＨＥＥＤパターン．（ａ）下部ＹＢａＣｕＯ層，（ｂ）中間ＭｇＯ層および（ｃ）上部ＹＢａＣｕＯ層．

２－５　選択ヘテロエピタキシャル成長

高温超伝導体の研究を進める上で，パターニング技術は物性研究上も，デバイス応用を考える上でも欠かせない技術である．表面・界面の研究には絶縁体との接合が用いられる．この場合，良好な界面を得るためには，接合形成は *in situ* による連続成膜を用いる必要がある．このとき，超伝導体のパターニングは困難になる．絶縁膜形成後のパターニングは同時に絶縁体もパターニングされ，超伝導体の露出部分をつくることになる．これを防ぐためのパターニング技術を検討した．ＹＢａＣｕＯ成長時に同時にパターニングされていれば良い．選択エピタキシーである．その後，絶縁体をヘテロエピタキシャル成長させる．このとき，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル領域にのみ，ヘテロエピタキシャル成長する．選択ヘテロエピタキシャル成長である．

基板上にあらかじめＹＢａＣｕＯと反応性の強い材料を用いて，パターニングしておき，その上にＹＢａＣｕＯを堆積させると，反応性材料上にはＹＢａＣｕＯは成長しないし，基板結晶が露出した窓の部分にはＹＢａＣｕＯが成長するだろう．これが，ＹＢａＣｕＯの選択成長の考え方である．この考え方に基づき，ＳｉあるいはＳｉＯ$_2$を使用して選択成長が提案されている[24,25]．この技術を弱結合ジョセフソン素子に応用している．しかしながら，彼らは，その成長膜の性質についてはなにも議論していない．もし，この選択成長がエピタキシャル成長あるいはさらに選択ヘテロエピタキシャル成長まで進められれば，その技術の展開は単に弱結合素子にとどまらないであろう．

本節ではこの選択エピタキシャル成長・選択ヘテロエピタキシャル成長についての可能性を調べる．

２－５－１　選択エピタキシャル成長

ＹＢａＣｕＯに対するＳｉの固相溶解度は大きいことがわかっていた．そのため，例えばＳｉ基板上にＹＢａＣｕＯを成長させるには一般にはバッファ層を使用する[26]．そこで，ＹＢａＣｕＯとの反応材料として，Ｓｉの酸化物，具体的にはＳｉＯを使用した．選択エピタキシャル成長および２－５－２項で述べる選択ヘテロエピタキシャル成長の工程を図2-5.1 に示す．まず，ＳｉＯをＭｇＯ基板上に抵抗加熱蒸着により堆積する（厚さ５０－６０ｎｍ）．一般的なリフトオフ法（レジストはＡＺ－１３５０Ｊ）により，パターニングする(a)．ＭｇＯ基板結晶が露出した窓をもち，残りがＳｉＯで覆われた基板ができる．次にＹＢａＣｕＯを堆積する(b)．最後に絶縁体（ＭｇＯ，ＳｒＴｉＯ$_3$）の堆積を行う(c)．ＭｇＯの堆積は２－４節で示したｒｆマグネトロンスパッタリング法で堆積した．一方，ＳｒＴｉＯ$_3$（ＳＴＯ)はエキシマ・レーザ堆積法によった．この場合はＹＢａ

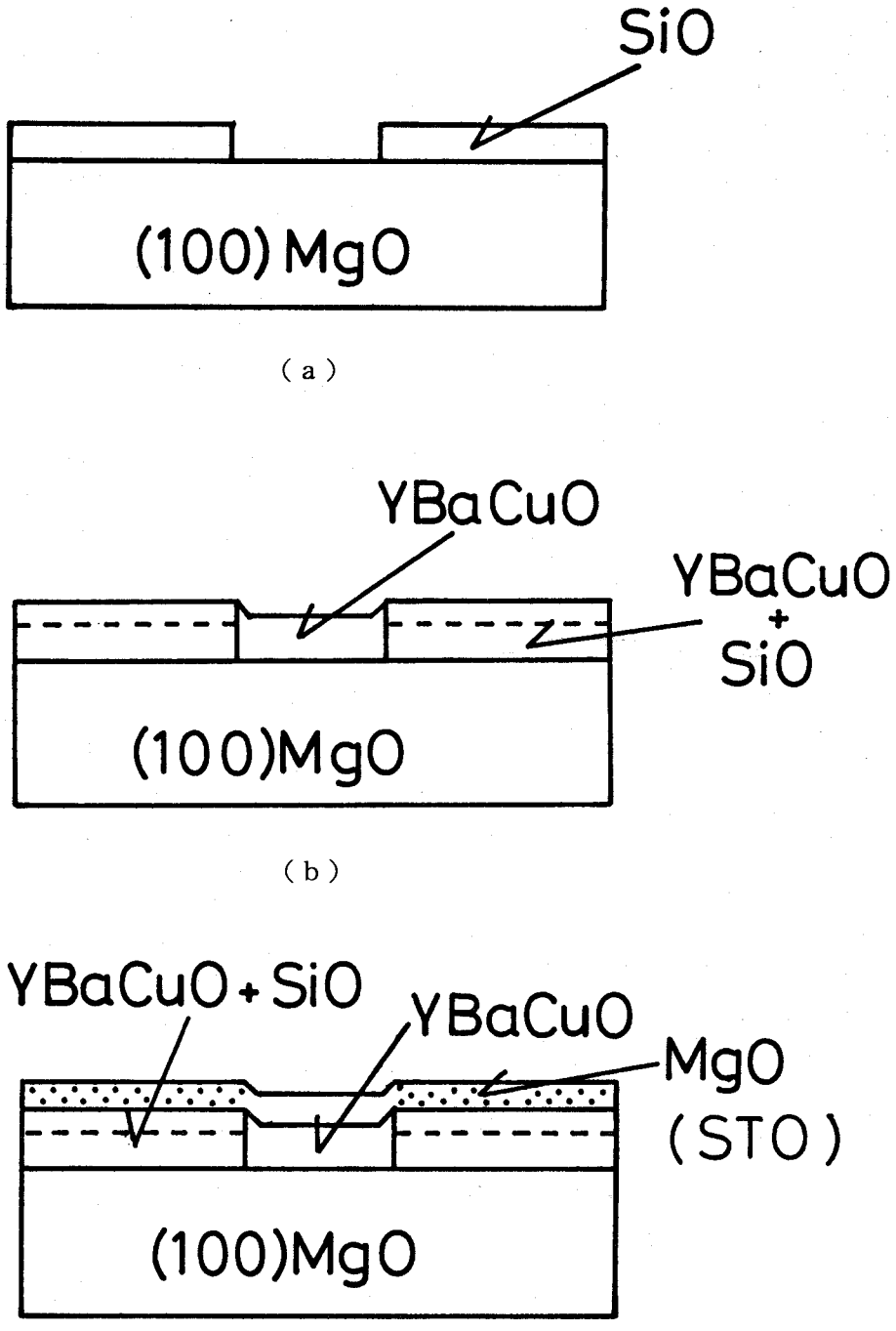


図2-5.1　選択ヘテロエピタキシャル成長の工程．（a）SiO_xによるパターニング，（b）選択エピタキシャル成長，（c）選択ヘテロエピタキシャル成長．

ＣｕＯの堆積もエキシマ・レーザ堆積法で行い，*in situ* 連続成膜をおこなっている．

評価はＸＲＤ，ＲＨＥＥＤ観察により結晶性を，またオージェ電子分光法（ＡＥＳ）およびelectron probe microanalysis（ＥＰＭＡ）により，元素プロファイルの観察を行った．また，ＳＥＭ観察も適宜行った．

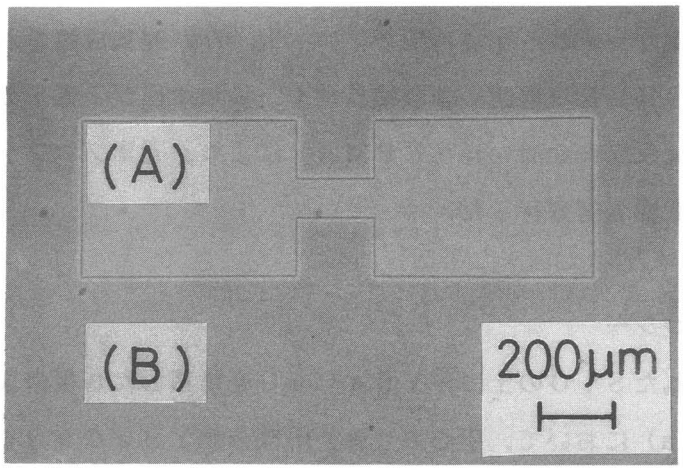
（Ⅰ）表面モフォロジー

パターニングされたＳｉＯの上に，ＹＢａＣｕＯを堆積した基板の表面モフォロジーを**図2-5.2** に示す．(a) において，中心の（Ａ）の部分がＹＢａＣｕＯをＭｇＯ上に直接堆積した部分，周辺の（Ｂ）の部分がＳｉＯ／ＭｇＯ上にＹＢａＣｕＯを堆積した部分である．（Ａ）領域の色は黒く金属的であるのに対し，（Ｂ）の部分は黄色く半透明であった．(b)および(c)はそれぞれ，（Ａ）および（Ｂ）領域の拡大写真である．（Ａ）領域の薄膜の表面は幾らか，析出物が見られるが基本的には平滑である．この析出物は通常のＭｇＯ基板結晶上にＹＢａＣｕＯを成膜したときも見られる程度である．たぶん過剰のＣｕであり，薄膜のストイキオメトリーを合わせれば無くなるであろう．これに対し，（Ｂ）領域は非常に表面が荒れている．この違いはＳｉＯの有無であり，ＳｉＯ層とＹＢａＣｕＯの反応によるものであろう．

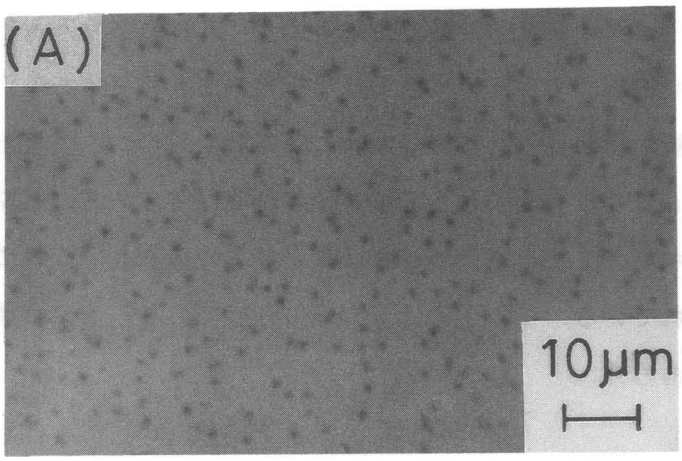
（Ⅱ）ＹＢａＣｕＯ結晶性

ＸＲＤとＲＨＥＥＤ観察により，ＹＢａＣｕＯの結晶を評価する．**図2-5.3** はＳｉＯ上にＹＢａＣｕＯを堆積した基板のＸＲＤパターンである．(a) はパターニングされたＳｉＯ上に，また(b) は全面ＳｉＯ上にそれぞれＹＢａＣｕＯを堆積している．(b) のパターンには基板の（００１）ＭｇＯからのピークを除いて，ＹＢａＣｕＯ系を含む結晶からのピークは見られない．これは，ＳｉＯがＹＢａＣｕＯの結晶化を妨げ，アモルファス質の形成のみが起きたためである．(a) の基板はＳｉＯ層にＭｇＯが露出した窓が開いている．この基板からのＸＲＤパターン(a) はＹＢａＣｕＯ結晶からのピークが見られる．その成長方位は図に示すように（００ℓ）配向している．(a)と(b)を比較すると，ＳｉＯの窓を通してＹＢａＣｕＯはＭｇＯ基板上で結晶化・成長し，ＳｉＯ上にはアモルファスで堆積していることがわかる．すなわち，ＹＢａＣｕＯは選択成長している．

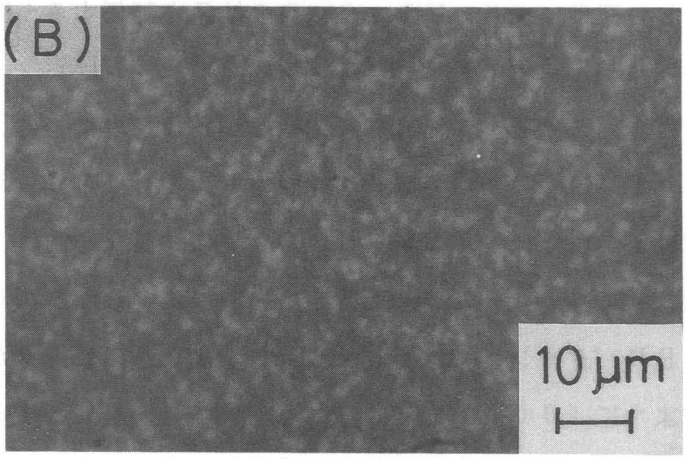
次にＲＨＥＥＤ観察により，エピタキシャル性を調べた．この観察もＸＲＤ観察と同様にＳｉＯパターニング基板と全面ＳｉＯ堆積基板を比較した．それぞれのＲＨＥＥＤパターンを**図2-5.4**(a)および(b) に示す．(b) のパターンには結晶からの回折パターンはなく，ハローパターンだけが見える．これは，ＹＢａＣｕＯがアモルファス質で基板上に堆積し



(a)

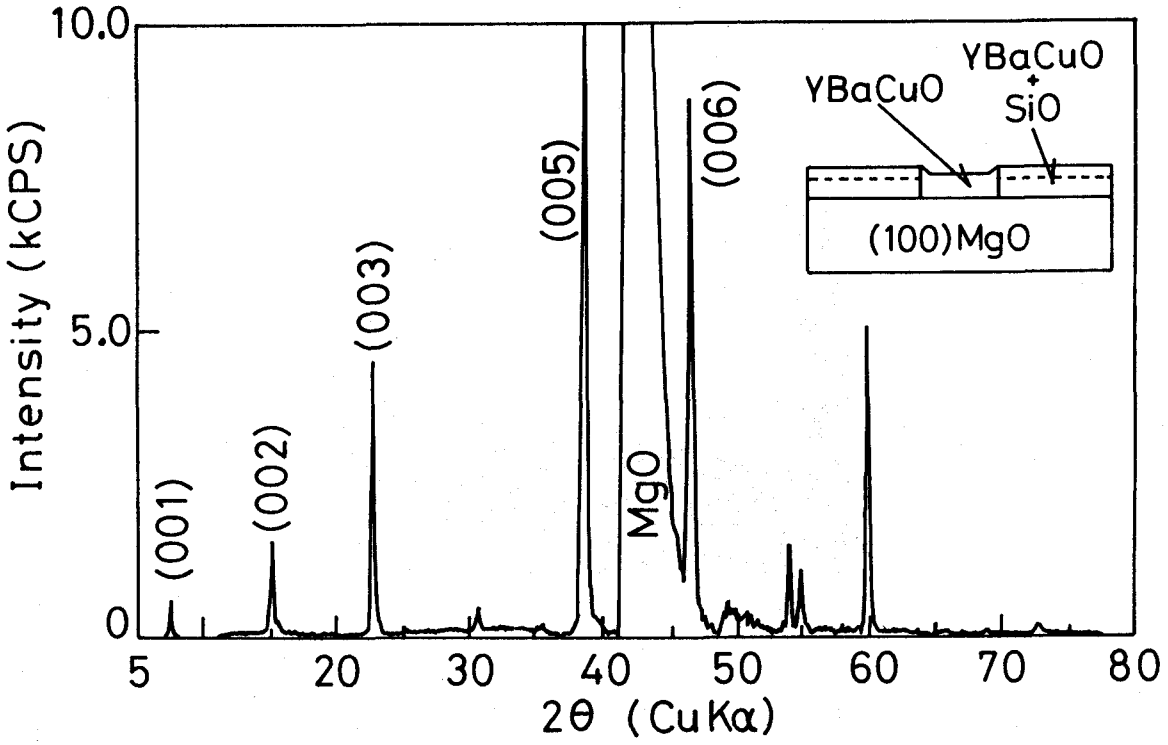


(b)

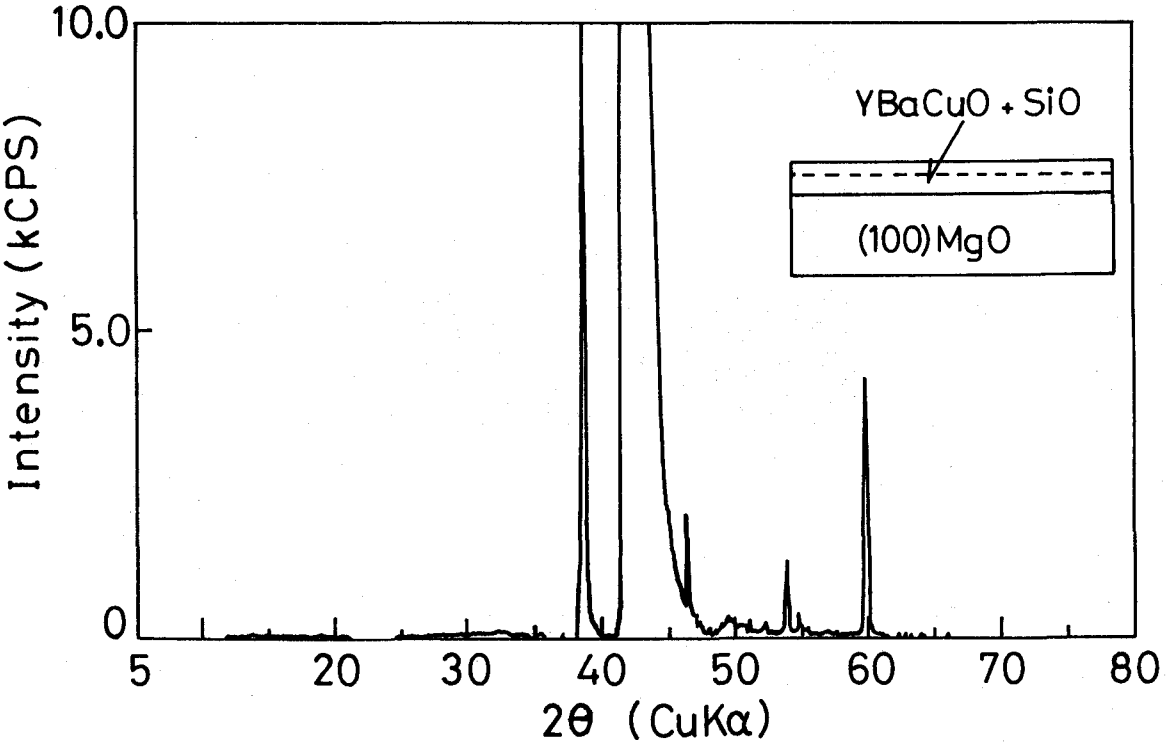


(c)

図2-5.2　選択エピタキシャル成長の表面モフォロジー．（A）領域は
ＭｇＯ基板上にＹＢａＣｕＯがエピタキシャル成長している．
（B）領域はＳｉＯとＹＢａＣｕＯの相互拡散領域である．
（b）および（c）はそれぞれの領域の拡大写真である．

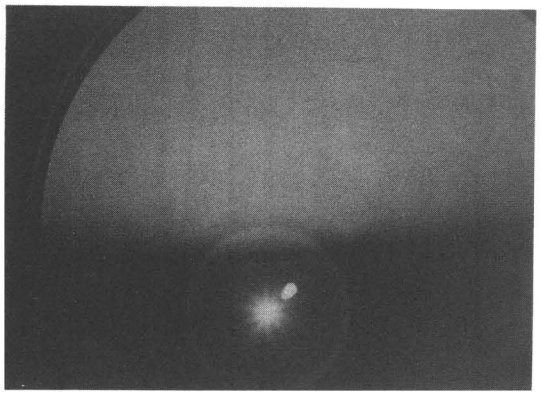


（a）

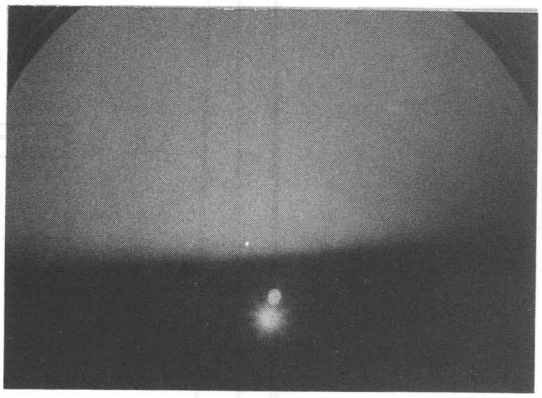


（b）

図2-5.3　選択エピタキシャル成長のＸＲＤパターン．（ａ）パターニングＳｉＯ基板，（ｂ）全面ＳｉＯ基板．



（ａ）



（ｂ）

図2-5.4　選択エピタキシャル成長のＲＨＥＥＤパターン.
（ａ）パターニングＳｉＯ基板，（ｂ）全面ＳｉＯ基板.

ていることを示している．先のＸＲＤの結果（図2-5.3(b)）と一致する．一方，回折強度は弱いながら，(a) ではストリークパターンが観察される．このストリークパターンはハローパターンをバックグランドにともなっている．ＭｇＯ全面にＹＢａＣｕＯが成長した基板のＲＨＥＥＤパターン（図2-3.5） および図2-5.4(c)の回折パターンと比較することで，この基板上にはエピタキシャル成長したＹＢａＣｕＯとアモルファス層が混在していることがわかる．すなわち，窓の部分のＹＢａＣｕＯは（００１）にエピタキシャル成長している．パターニングしたＳｉＯ基板を使用することで，選択エピタキシャル成長を実現することができた．

ちなみに，図2-5.4(a)の弱い回折強度はＳｉＯの窓の面積を考慮すると説明がつく．ここで使用したパターンは窓の面積が全体の１０％程度である．さらに一つの窓は図2-5.2(a) に示した大きさである．すなわちＹＢａＣｕＯが結晶成長する面積は，ＲＨＥＥＤ観察において，電子ビームが基板表面を回折する面積と比べて小さい．そのため，ＹＢａＣｕＯからの回折パターンの強度が弱くなったのである．

（Ⅲ）組成分布

これまでのＸＲＤおよびＲＨＥＥＤ観察により，ＳｉＯ上のＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏはアモルファス質となることがわかった．これは，なんらかの化学的な反応が生じていると思われる．そこで，構成元素の深さ方向のプロファイルを直接測定した．

図2-5.5 はＳｉＯの上にＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏが堆積した領域のＡＥＳプロファイルである．Ｓｉ原子が表面にまで存在している．Ｓｉ原子はＹＢａＣｕＯの成長温度で容易にＹＢａＣｕＯ膜中へ拡散していくことを示している．一方，Ｙ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏの層からＳｉの層にわたって，Ｂａ原子の拡散が見られる．これらのことから，ＳｉとＢａの多量の相互拡散がＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｏ薄膜の結晶化を妨げていることがわかる．その結果，堆積した膜は半透明ガラス質のＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｓｉ－Ｏとなることがわかった．

深さ方向と同様に，面内方向の分布も興味あるところである．この分布をＥＰＭＡによって調べた．測定サンプルの形状を図2-5.6(a)に，測定したプロファイルを(b) に示す．金属の電極がＳｉＯ窓のＹＢａＣｕＯ成長領域に埋め込まれているが，ここで注目する個所は，領域１と領域２の境界である．Ｂａのプロファイルは明確ではないが，Ｓｉについては急峻な変化が見られる．ＥＰＭＡの分解能も考慮にいれて，Ｓｉの拡散は１μｍあるいはそれ以下であると見積もられる．この値は，現状の高温超伝導体に選択エピタキシャルを応用する上で十分に小さい値であろう．

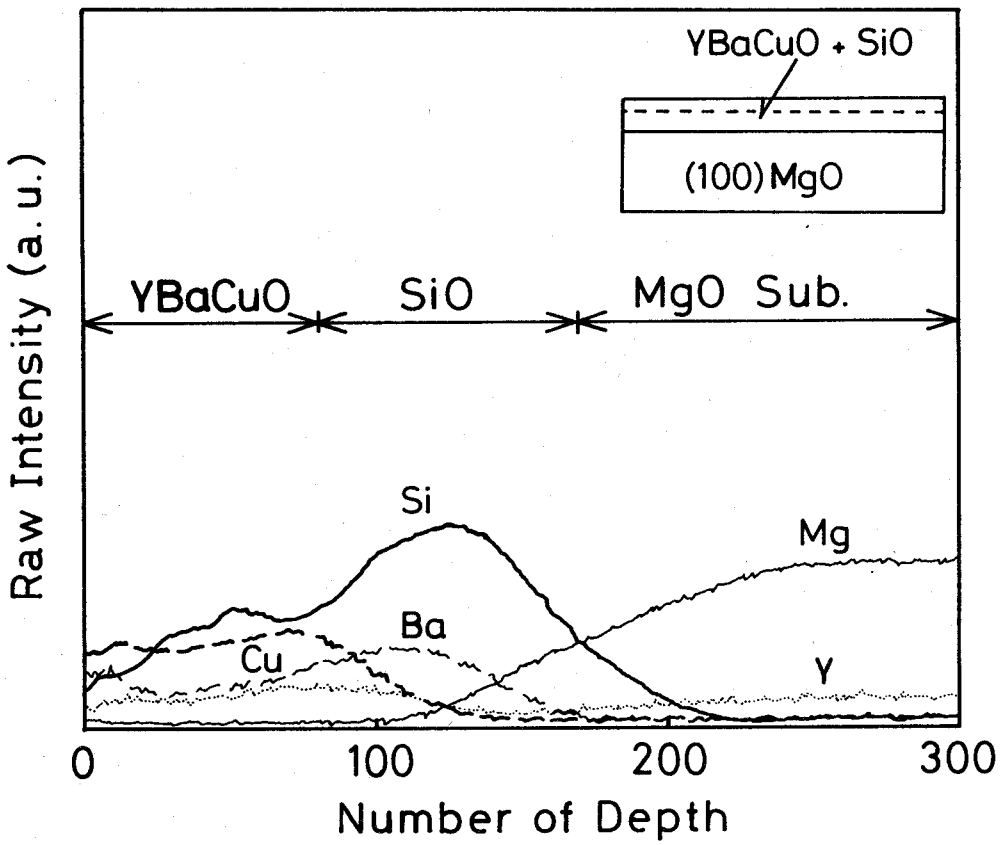
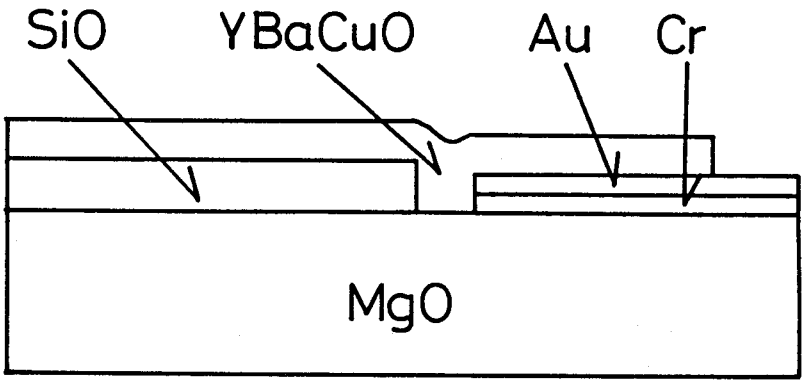
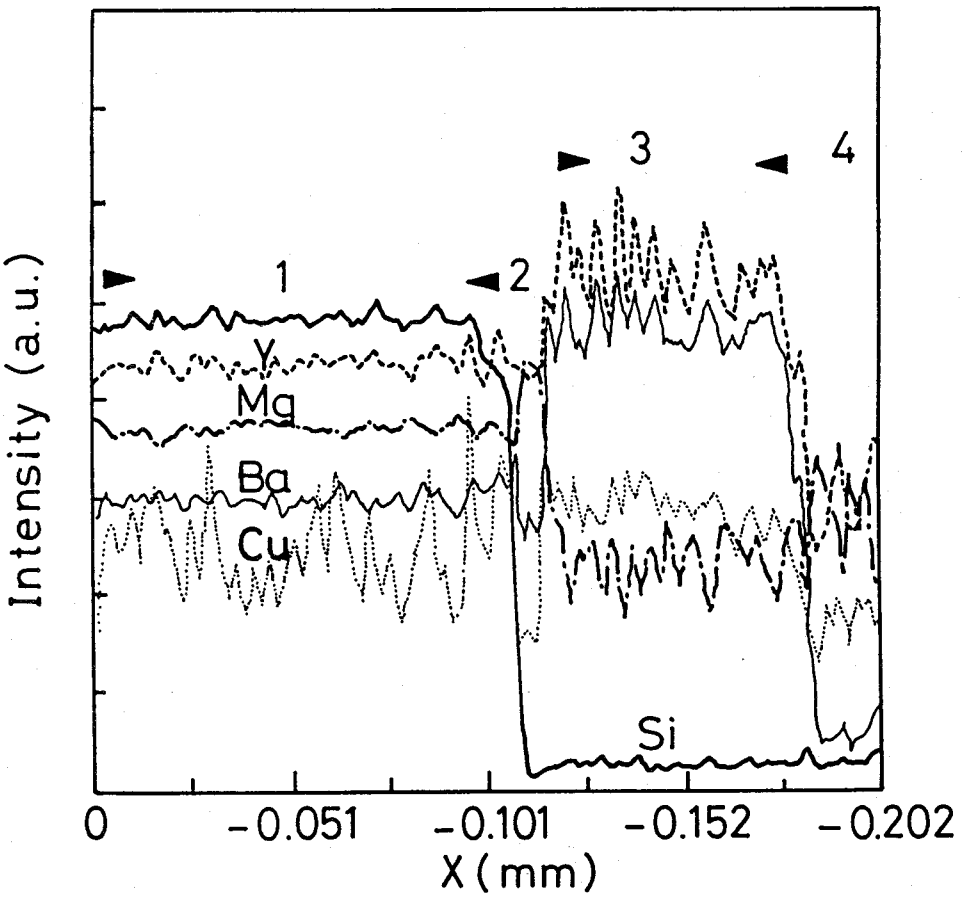


図2-5.5　ＡＥＳ測定による元素の深さ方向の分布．ＹＢａＣｕＯ／ＳｉＯ／（ＭｇＯ基板）．ＹＢａＣｕＯの膜厚は４０ｎｍ．



（a）



（b）

図2-5.6　ＥＰＭＡ測定による元素の面内分布．（ａ）測定試料断面図．ＹＢａＣｕＯ／パターニングＳｉＯ／（ＭｇＯ基板）．電極材料のＣｒとＡｕが埋め込まれている．（ｂ）測定結果．

（Ⅳ）電気特性

選択エピタキシャルＹＢａＣｕＯ薄膜の電気的特性を４端子法を用いて測定した．抵抗－温度特性を図2-5.7 に示す．チャネルのサイズは長さ２００μｍ，幅１００μｍ，膜厚は１００ｎｍである．室温における抵抗率は １．５ｍΩｃｍとなり，標準的なＹＢａＣｕＯ膜（約０．１ｍΩｃｍ）と比べると大きいが，選択成長の大きな問題ではない．転移温度は ８４．５Ｋと標準薄膜と変わらない．一方アモルファス領域のＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｓｉ－Ｏ層は室温抵抗が測定系の上限である２０ＭΩ以上であった．これは，この領域が絶縁体であり，集積化の際のアイソレーション領域として使用できることを示している．

ここでつけ加えて置くと，この選択エピタキシャル成長はＹＢａＣｕＯの成膜方法として，反応性ｒｆマグネトロンスパッタリング法，エキシマ・レーザ堆積法にかかわらず，同様の結果を得ている．

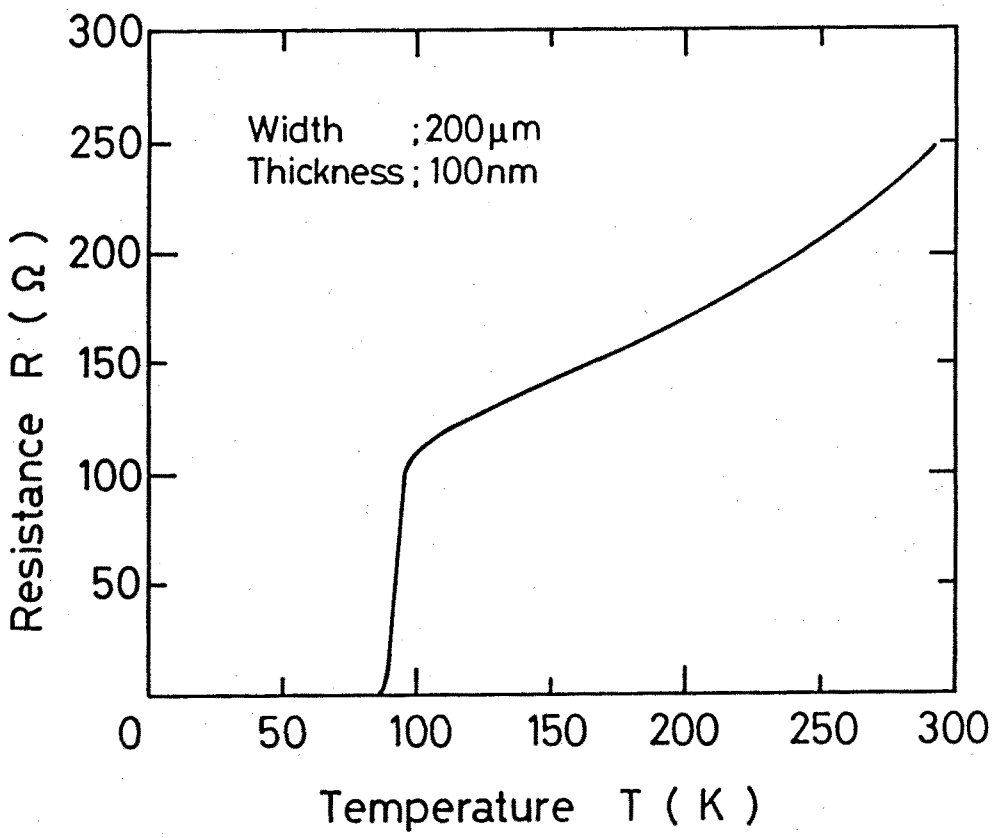


図2-5.7　選択エピタキシャル成長したＹＢａＣｕＯ薄膜の抵抗－温度特性．ＹＢａＣｕＯの成長はエキシマ・レーザ堆積法を使用した．

2－5－2　選択ヘテロエピタキシャル成長

選択エピタキシャル成長が実現できた．次の課題は選択ヘテロエピタキシャル成長である．ＹＢａＣｕＯの選択エピタキシャル薄膜を作成後，*in situ* で連続して，ＭｇＯあるいは$SrTiO_3$を堆積する．ＭｇＯ（$SrTiO_3$）は２つの異なった領域に堆積することになる．１つはエピタキシャル（００１）ＹＢａＣｕＯ上であり，もう１つはアモルファスＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｓｉ－Ｏ領域である．

ＭｇＯまで堆積したサンプルをＸＲＤによって調べたが，結果は**図2-5.3**(a)と同じであった．そのため，結果は示していない．スパッタ成膜したＭｇＯは（１００）配向することを考えれば，基板のピークと重なり，堆積したＭｇＯのピークはマスクされてしまう．つまり，この上部ＭｇＯ層の解析にはＸＲＤは不適当である．しかし，ＹＢａＣｕＯ層については上部ＭｇＯの成長を行っても変化が無いことが確認された．

ＲＨＥＥＤ観察はこの場合でも有効である．表面層からの回折を調べるため，基板の影響はでないからである．結果を**図2-5.8** にしめす．２つのパターンが存在している．１つはスポット的なパターンで，もう１つはリング状のパターンである．それぞれ，エピタキシャル（１００）ＭｇＯ結晶および多結晶に対応している．エピタキシャル（１００）ＭｇＯ領域はエピタキシャル（００１）ＹＢａＣｕＯ領域の上に成長したものであり，多結晶領域は残りのＹ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｓｉ－Ｏ領域上に堆積した膜である．２－５節のヘテロ構造の観察結果および第３章で述べるＴＥＭ観察の結果より，エピタキシャルＹＢａＣｕＯ上のＭｇＯはエピタキシャル成長することが示されており，この選択的なＭｇＯのエピタキシャル成長が生じていると考えられる．すなわち，（００１）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯの選択ヘテロエピタキシャル成長が実現された．

このときの電気的特性に付いては，とくに結果を示さないが絶縁層を堆積することによる変化はみられなかった．

また，エキシマ・レーザ堆積による$SrTiO_3$についても，選択ヘテロエピタキシャル成長がＭｇＯの場合と同様に実現した．

この選択ヘテロエピタキシャル成長はまだ初期段階ではあるが，今後の高温超伝導体の素子作成を行う上で，

(1) ＹＢａＣｕＯ表面が絶縁層で保護されている，

(2) ＹＢａＣｕＯ周辺は電気的にアイソレートしており，

(3) *in situ* 連続成膜されることで絶縁膜－ＹＢａＣｕＯ界面準位の低下が期待される，

といった点で，有効な作製技術と思われる．

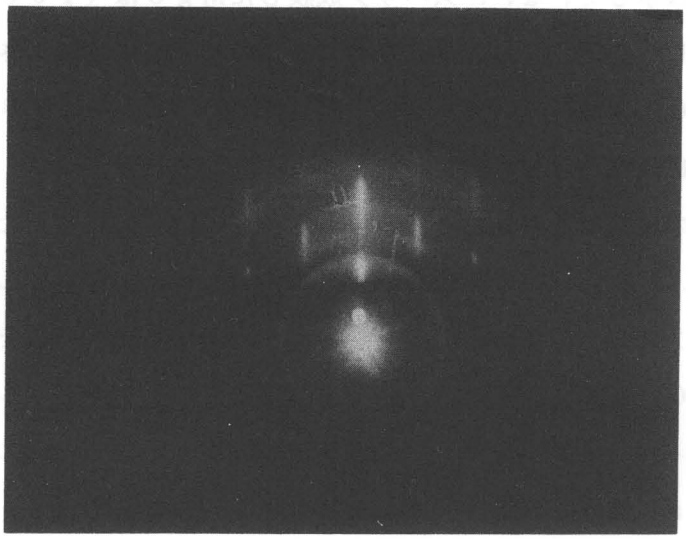


図2-5.8　ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯ選択ヘテロエピタキシャル成長薄膜のＲＨＥＥＤパターン．エピタキシャルＹＢａＣｕＯ領域上に成長したエピタキシャル（１００）ＭｇＯからのスポット的パターンと，Ｙ－Ｂａ－Ｃｕ－Ｓｉ－Ｏ領域上に成長した多結晶ＭｇＯからのリング状パターンが見られる．

２－６　まとめ

本章では，高温超伝導体であるＹＢａＣｕＯの薄膜成長に関して，考察を行った．

反応性スパッタ成膜によるＹＢａＣｕＯのエピタキシャル成長に関して，以下の結論を得た．

（１）エピタキシャル成長の課題を明確にし，スパッタ成膜ではこの課題が高エネルギー粒子の基板・成長薄膜への衝撃であると考えた．そこで，スパッタガス圧の制御を行うことで，高エネルギー粒子の平均自由行程を短縮し，基板・成長薄膜への衝撃の低減を試みた．プラズマ分光の結果，高ガス圧下では，特にＡｒの励起エネルギーの低減に顕著な効果があることがわかった．

（２）高圧反応性ｒｆマグネトロンスパッタリング法によって，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長を示した．さらに，スパッタガス圧を高くすることで，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の結晶性，超伝導特性，再現性および安定性が向上した．このことから，反応性スパッタリング法によるエピタキシャル成長は，成長時の高エネルギー粒子の衝撃に弱いことが明らかになった．

（３）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の超伝導特性の成膜時の酸素分圧依存性および基板温度依存性について調べた．酸素分圧は一定値以上必要であることがわかった．また，基板温度の上昇につれて転移温度が増加した．

（４）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル超薄膜の作製を試みた．ターゲット－基板間距離を変えることで，成長速度を制御，さらに，衝撃の低減を実現した．その結果５ｎｍ（約４ユニットセル）の膜において，零抵抗温度５０Ｋを得た．

（５）高圧スパッタリングの堆積速度モデルを提案した．圧力依存性およびターゲット－基板間距離依存性に関して見通しの良い結果を得た．さらに，実測値と比較し，本モデルの妥当性を示した．さらに，本モデルをoff-axis法に適用し，off-axis法による成膜の分布を見積もった．

（６）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル成長に与えるＭｇＯ基板の影響を調べた．ＭｇＯ基板

の表面の平坦性はＹＢａＣｕＯ超薄膜の成長に強く影響を与えていた．また，ＭｇＯ基板中のＣＬ異常発光を示す欠陥はＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に伝搬する問題があった．これらの対策としてＭｇＯ基板のアニール処理が有効であることを示した．

また，マルチヘテロエピタキシーに関して次の結果を得た．

（７）（００１）ＭｇＯ基板結晶上のＹＢａＣｕＯの成長方位は成膜時の基板温度に強く依存しており，低温（＜５５０℃）では（１１０）配向，６００℃前後では（１００）配向，高温（６５０℃）以上では（００１）配向したエピタキシャル成長することがわかった．

（８）ＹＢａＣｕＯの強い結晶構造の異方性を活かしたＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造を作製した．基板温度を変えてＹＢａＣｕＯの成長方位を制御し，次の構造を作製した．（１１０）$SrTiO_3$ 基板を使用することでｃ軸の方向も揃えた（１１０）ＹＢａＣｕＯ／（００１）ＭｇＯ／（１１０）ＹＢａＣｕＯ構造，上下の結晶方位を変えた非対称構造を持つ（００１）ＹＢａＣｕＯ／（００１）ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯ／（００１）ＭｇＯ基板構造，中間のＭｇＯ層を２ｎｍとした（００１）ＹＢａＣｕＯ／（００１）ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯ構造の３種類である．いずれの構造も各層の成長直後のＲＨＥＥＤ観察により，エピタキシャル成長していることを示した．

さらに，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜を成膜時にパターニング，*in situ* で絶縁層を形成する選択ヘテロエピタキシャル成長を試みた．その結果，以下の成果を得た．

（９）ＹＢａＣｕＯのＳｉに対する固相溶解度の高さを利用し，ＳｉＯを表面にパターニングした基板を用いることで，ＹＢａＣｕＯは選択的にＳｉＯで覆われていないＭｇＯ基板部分にエピタキシャル成長する．一方，ＳｉＯ上では，ＳｉとＢａの相互拡散によりアモルファス相が形成され，この領域は絶縁体であることがわかった．これにより，ＹＢａＣｕＯの選択エピタキシャル成長が実現した．これは素子化において，アイソレーションとして使用可能である．

（１０）ＹＢａＣｕＯの選択エピタキシャル成長薄膜上に絶縁膜（ＭｇＯ，$SrTiO_3$）を堆積すると，エピタキシャルＹＢａＣｕＯ領域にはヘテロエピタキシャル成長することがわかった．また，アモルファス領域には多結晶が成長することがわかった．これにより

選択ヘテロエピタキシャル成長が実現した．この技術により，良好なＹＢａＣｕＯ－絶縁体界面を持つパターン化されたＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜を得ることができる．

参考文献

1) 金原　粲，藤原英夫：薄膜　(Shokabou, Tokyo Japa, 1979) p.39.

2) B.Lewis: Thin Solid Films, **1** (1972) 162.

3) S.Namba: *Thin Film Handbook*, ed. Japan Society for the promotion of Science 131st Commitee (Ohmsha, Tokyo Japan, 1983) p.64.

4) M.Volmer and A.Weber: Z.Phys.Chem. **119** (1925) 277.

5) R.Becker and W.Doring: Ann.Phys. **24** (1935) 719.

6) R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Rietman, S.M.Zahurak and D.Werder: Phys. Rev. **B36** (1987) 5719.

7) S.Tanaka, H.Nakanishi, K.Higaki and H.Itozaki: Jpn.J.Appl.Phys. **29** (1990) 1059.

8) H.F.Winters and E.Kay: J.Appl.Phys. **38** (1967) 3928.

9) J.M.E.Harper, J.J.Cunomo and R.J.Gambino: J.Vac.Sci.Technol. **15** (1978) L1597.

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

11) W.L.Patterson and G.A.Shirn: J.Vac.Sci.Technol. **4** (1967) 343.

12) H.Adachi, K.Hirochi, K.Setsune, M.Kitakabe and K.Wasa: J.Appl.Phys. 51 (1987) 2263.

13) T.Kamada, K.Setsune, T.Hirano and K.Wasa: J.Appl.Phys. 52 (1988) 1726.

14) R.S.Upadhye, M.K.Kong and E.J.Hsieh: J.Vac.Sci.Technol. **A8** (1988) 1891.

15) R.S.Upadhye and E.J.Hsieh: J.Vac.Sci.Technol. **A8** (1990) 1348.

16) W.D.Davis and T.A.Vanderslice: Phys.Rev. **131** (1963) 219.

17) R.M.Fleming, B.Batlogg, R.J.Cava and E.A.Rietman: Phys.Rev. **B35** (1987) 7191.

18) E. Riano and J. L. Amoros Portoles: Bol. Real. Soc. Espan. Hist. Nat., Secc. Geol. **56** (1958) 391.

19) R. S. Roth: J. Research NBS, RP2736 **58** (1957).

20) S. Geller: Acta Cryst. **10** (1957) 243.

21) S. J. Pennycook and L. M. Brown: J. Lumin. **18/19** (1979) 905.

22) M. A. Velednitskaya, V. N. Rozhanskii, L. F. Comolova, G. V. Saparin, J. Schreiber and O. Brümmer: Phys. Stat. Sol. (a) **32** (1975) 123.

23) Y. Yoshizako, M. Tonouchi and T. Kobayshi: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1533.

24) J. Mannhart, M. Scheuermann, C. C. Tsuei, M. M. Oprysko, C. Chi, C. P. Umbach, R. H. Koch and C. Miller: Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1271.

25) T. Hatano, A. Fujimaki, Y. Nakasha, Y. Takai and H. Hayakawa: *Ext. Abst. 1989 Int. Superconductivity Electronics Conf.* (1989, Tokyo) p. 233.

26) H. Myoren, Y. Nishiyama, N. Miyamoto, Y. Osaka and T. Hamasaka: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L2213.

第３章　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の界面・表面の観察

３－１　まえがき

第２章の検討によりＹＢａＣｕＯの高品質エピタキシャル薄膜が得られるようになった．本章ではこの薄膜の界面および表面の観察を行い，ＹＢａＣｕＯの結晶成長素過程および超薄膜中間ＭｇＯ層の様子について，さらに，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の表面の安定性について，検討を行う．

３－２　透過電子顕微鏡によるヘテロ界面の観察

透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）は格子像を直接観察することができる．微小領域を拡大するので，全体像を議論する場合は注意が必要だが，結晶微細構造をきわめて明確に示し，多くの知見が得られる．ここでは先の２－４－２項で作製したダブルヘテロエピタキシャル構造をＴＥＭ観察し，ＹＢａＣｕＯ結晶成長素過程およびＹＢａＣｕＯ上の超薄膜ＭｇＯの成長について検討を行う．

３－２－１　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長素過程

ＴＥＭ観察を行った試料は２－４－２項で作製した（００１）ＹＢａＣｕＯ／（００１）ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯ ＤＨＳである．ＭｇＯの厚さは２ｎｍとなるように，スパッタ堆積時間を調節した．各層は *in situ* 連続成膜を行っている．

図3-2.1 が本構造においてはじめて得られた断面ＴＥＭ格子像である．最上層のＹＢａＣｕＯはＴＥＭ観察用サンプル作製のためのイオンミリングによりかなりダメージを受けているが，わずかに残った領域によりそれと判断できる．

このＴＥＭイメージから本項では特にＹＢａＣｕＯ結晶について検討を行う．ＭｇＯ基板結晶は図には示されていないので，この図からは，エピタキシャル性については不明であるが，ＹＢａＣｕＯの結晶は整然と成長していることがわかる．下部ＹＢａＣｕＯ／中間ＭｇＯ界面は，下部ＹＢａＣｕＯを成膜した段階ではその表面に該当する．*in situ* 連続成膜したエピタキシャル成長であるから，下部ＹＢａＣｕＯの表面はその上にＭｇＯが堆積しても状態を変えることはないだろう．この部分を見ると，ＹＢａＣｕＯ最表面はミクロな範囲で原子オーダーでの平坦性を持っている．さらに，ＹＢａＣｕＯの表面には単位格子の整数倍のステップが見られる．本図では右側のＹＢａＣｕＯ表面（界面）と左側

の表面（界面）がちょうどＹＢａＣｕＯの１ユニットセル分ずれていることがわかる．さらに広い範囲での観察を行った結果，いずれもＹＢａＣｕＯ表面はユニットセルの整数倍のステップで終端していた．また最表面構成面はいずれのステップ表面でも同一の原子面であることがわかる．

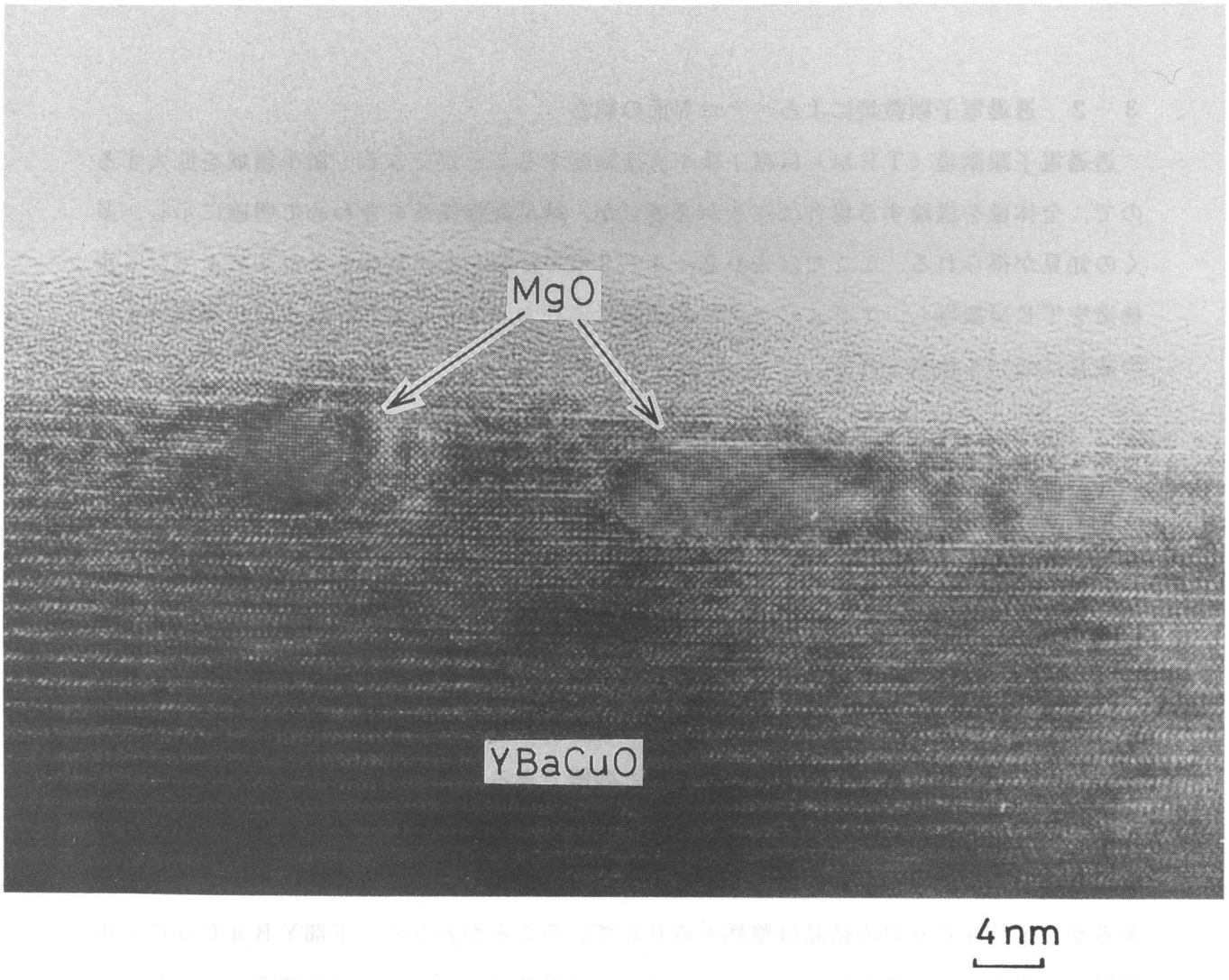


図3-2.1　（００１）ＹＢａＣｕＯ／（００１）ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯダブルヘテロエピタキシャル構造の断面ＴＥＭ格子像．ＭｇＯ層の堆積予定厚さは２ｎｍ．加速電圧は３００ｋＶ．

これらのことから，ＹＢａＣｕＯ結晶素過程に関する知見として以下のことがわかった．まず，表面におけるユニットセル分のステップは，ＹＢａＣｕＯの結晶成長がＳｉやＧａＡｓといった半導体薄膜の成長でよく知られた，kink成長であり，またlayer-by-layer的成長であることを示している．図3-2.2 に示すように，各構成元素が基板表面に付着する．これらの元素が集まってクラスターとしてのユニットセルを形成する．このクラスターが基板表面をマイグレートして，kink部に結晶として取り込まれる．このプロセスが順次発生して，結晶は層状に成長する．そのため，ＹＢａＣｕＯの表面には成長途上のユニットセル単位のステップが生じることになる．また，その表面はすべて同一の面で終端している．この成長機構については，レーザ堆積時の *in situ* ＲＨＥＥＤ観察において，成長にともなう回折像の強度振動が見られ，layer-by-layer的成長していることが間接的に確認された[1]．

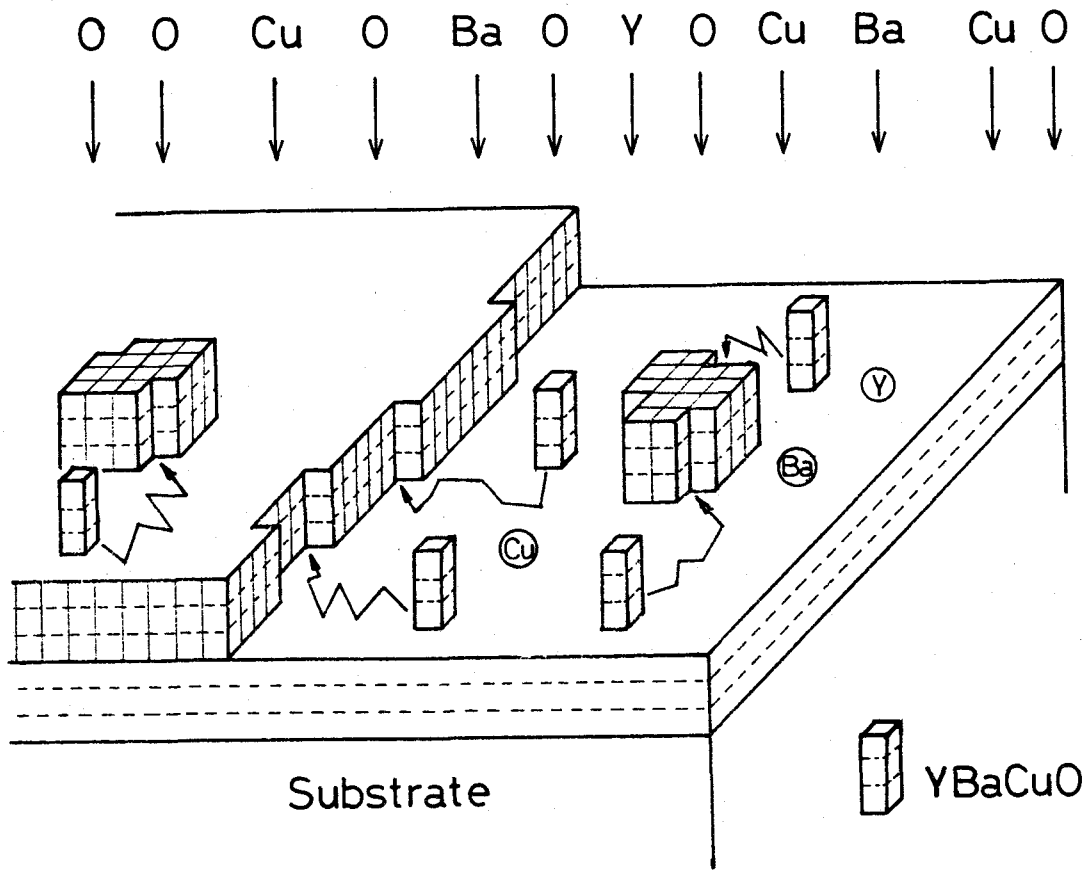


図3-2.2　ＹＢａＣｕＯの成長素過程

さらに，ＴＥＭ像のコントラストからこの面はＣｕ－Ｏ１次元チェーンであるという興味深い事実が判明した．この終端面については最近，Oak Ridge National Lab.（米）も，別の測定から同様の結果を報告している[2]．

３－２－２　超薄膜ＭｇＯ中間絶縁層の形成

さて次に，ＭｇＯ超薄膜について検討する．ＭｇＯはＹＢａＣｕＯ上にエピタキシャル成長していることがわかる．しかしながら，その形状は均一な膜ではなくて，island状になっている．これに関しては後でさらに議論を行う．ＹＢａＣｕＯとＭｇＯの界面に目を向けると，その界面は急峻であり，格子の乱れは単位胞以内であることがわかる．ただし，元素の相互拡散がどの程度あるかはこの写真からは判断できない．

それではisland状のＭｇＯについて検討を行う．ＭｇＯのislandの厚さは約４ｎｍである．これは堆積予定膜厚２ｎｍの約２倍である．ＭｇＯの分布を調べるため平面ＴＥＭ観察を行った．**図3-2.3** がその観察結果である．モアレ縞の間隔はＹＢａＣｕＯの格子定数とＭｇＯの格子定数から計算される値[1]とほぼ一致している．すなわち，モアレ縞の生じている部分がＭｇＯが存在している領域である．この領域はおおむね全領域の約５０％である．これが，ＭｇＯの膜厚が予定の２倍になった理由である．

ところでＭｇＯとＹＢａＣｕＯが作るモアレ縞の方向はおおむね同一方向を向いているが，完全に揃ってはいない．これは，いずれかあるいは両方の結晶方位が場所によってずれていることを示している．このずれの原因としてはまず，ＹＢａＣｕＯのｓｕｂ－ｇｒａｉｎが考えられる．ＹＢａＣｕＯはその成膜温度では正方晶であり，温度の低下につれて，酸素を吸収し，斜方晶へ変化する．この結晶構造の変化にともない双晶の発生は免れない．エピタキシャル薄膜においても状況は変わらず，そのエピタキシャル膜中には多くのｓｕｂ－ｇｒａｉｎが存在する．ＭｇＯがこのｓｕｂ－ｇｒａｉｎの方位に沿って，成

---

[1]： モアレ縞の間隔は次式で与えられる．

$$d_m = \frac{d_1 \cdot d_2}{|d_1 - d_2|}$$

d_m：モアレ縞の間隔，d_1：結晶１の面間隔，d_2：結晶２の面間隔

d_1にＭｇＯ(200)の面間隔0.2107nm，d_2にＹＢａＣｕＯ(200)の面間隔0.1943nmを代入するとd_mは2.4963nmとなり，図から読みとった値～2.5nmと一致する．

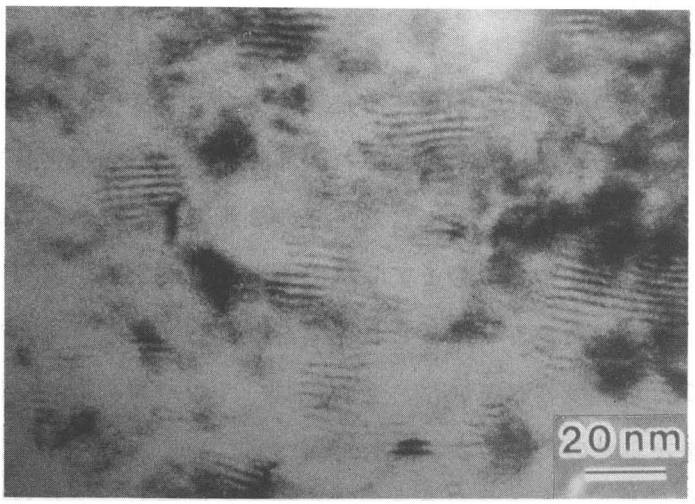


図3-2.3　図3-2.1と同構造の平面ＴＥＭ像

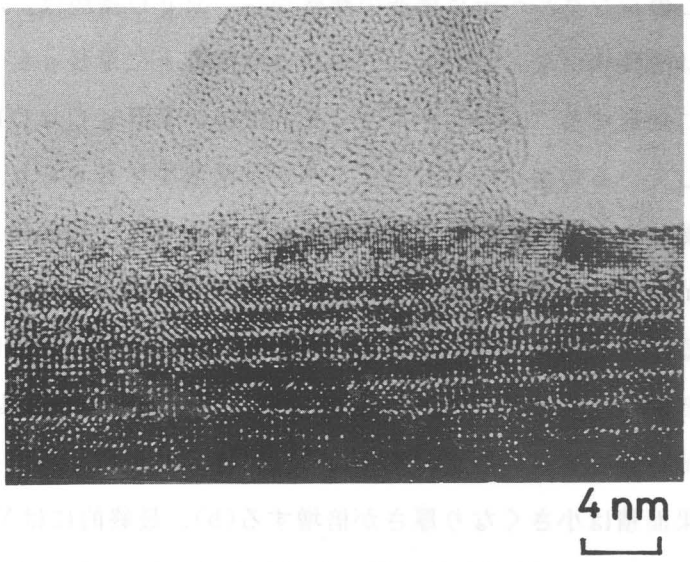


図3-2.4　（００１）ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯ
シングルヘテロエピタキシャル構造の断面ＴＥＭ像．ＭｇＯ薄膜の堆積予定膜厚は２ｎｍ．加速電圧は３００ｋＶ．

長すれば，各ＭｇＯのislandに生じるモアレ縞の方向はぶれてしまう．さらに，モアレ縞のぶれが生じる原因は，ＭｇＯ自体の成長方位のぶれである．ＹＢａＣｕＯとＭｇＯは格子定数が～１０％異なるため，エピタキシャル成長するためにはどこかにその不整合を吸収する箇所が必要となる．いわゆるミスフィット転位と呼ばれる場所である．island状ＭｇＯは膜全体としてこの不整合を吸収する必要がなく，個々のisland毎にこの不整合を吸収すれば良い，すなわち各islandがそれぞれ結晶軸をずらして不整合を吸収する．この場合もモアレ縞の方向は，ぶれることになる．この２点のいずれかあるいは両方が**図3-2.3**に見られるＭｇＯとＹＢａＣｕＯのモアレ縞の方向のずれの発生原因と考える．

ところで，２－４節においてＲＨＥＥＤ観察を行った結果は２ｎｍでも薄膜状のＭｇＯが成長していることが示唆されていた．それでは，（超薄膜）ＭｇＯはどの時点でこのようなisland形状をとったのだろうか．それを調べるために，（００１）ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯ　シングルヘテロエピタキシャル構造を作製し，ＴＥＭ観察を行った．試料作製は，先のＤＨＳと同様で，ただ上部のＹＢａＣｕＯ層がないだけである．ＭｇＯ層の厚さも２ｎｍに相当する時間だけ堆積している．このシングルヘテロ構造の断面ＴＥＭ像を**図3-2.4** に示す．この場合のＭｇＯは比較的均一にＹＢａＣｕＯ表面を覆う薄膜状になっている．ただし，さらに広範囲での観察を行うと，まだピンホール的に途切れた部分が存在していた．このシングルヘテロ構造の観察から，ＭｇＯ薄膜は，ＹＢａＣｕＯの表面に堆積した直後は薄膜状になっている．このＭｇＯ薄膜上にＹＢａＣｕＯを成膜するとＭｇＯはisland状に変形することがわかった．それでは，ＹＢａＣｕＯ成膜の何がＭｇＯの変形を引き起こしているのか．このシングルヘテロ構造をＹＢａＣｕＯの成膜温度である６７０℃まで加熱した．その結果は２－４節で示したように，超薄膜ＭｇＯに変化はない．すなわち，上部ＹＢａＣｕＯ層の存在自体が超薄膜ＭｇＯのisland状への変形を引き起こしていると考える．すなわち，**図3-2.5** に示した変形が超薄ＭｇＯ層に生じている．ＹＢａＣｕＯ表面に堆積したＭｇＯ超薄膜は比較的均一にＹＢａＣｕＯ表面を覆っている(a)．その上にさらにＹＢａＣｕＯの堆積が始まると，ＭｇＯは分散して隣接するＭｇＯと積み重なり，その結果面積は小さくなり厚さが倍増する(b)．最終的にはＹＢａＣｕＯの膜中に埋め込まれた，mesotaxiyと呼ばれる形状が形成される(c)．一般に超薄膜が形態変形を余儀なくされるのはヘテロ界面エネルギーσが大きい場合である．ここで作製したＤＨＳのように$\sigma_{MgO-YBaCuO}$が適当に大きい場合には，少なくともＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯシングルヘテロ界面だけの過剰エネルギーに薄膜構造は耐えているが，上下面から挟まれるダブルヘテロ構造では界面エネルギーが２倍に達するため，ＭｇＯはもはや平面構造を維持することが困難になって界面の面積を最小化を図るべく，island状に変形するものと解釈でき

る.

以上の点から，超薄膜中間絶縁層の材料はその界面エネルギーの大きさも考慮して，選択する必要がある.

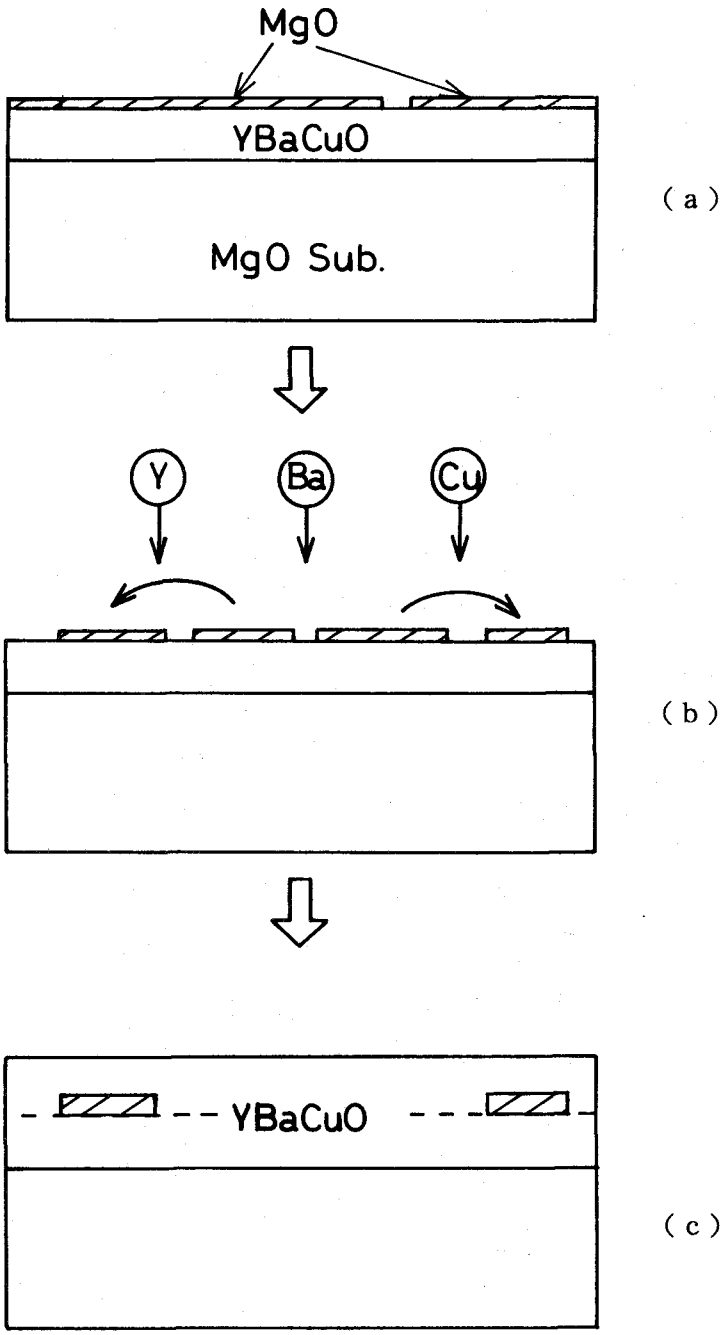


図3-2.5　ＭｇＯ超薄層の変形模式図

３－３　低速電子線回折による表面安定性の観察

高温超伝導体を層構造素子に適用する場合，表面が重要になってくる．超伝導－絶縁体－超伝導（ＳＩＳ）素子では高温超伝導体の表面が安定でないため，その超伝導性の劣化が生じる．また，第４章で扱う金属－絶縁体－超伝導体（ＭＩＳ）電界効果形素子では表面準位の影響が電圧によるＭＩＳ容量の変化を妨げる．このような問題を把握した上で，エレクトロニクス応用が進むであろう．

このように重要な高温超伝導体表面の安定性についていくつかの報告がなされている[3-11]．その多くは，結晶成長の容易さと劈開により清浄表面が得やすいためＢｉＳｒＣａＣｕＯ単結晶に関するものである．本節ではＹＢａＣｕＯの薄膜表面の安定性について検討する．清浄表面をガスに曝し，その変化を低速電子線回折（ＬＥＥＤ）により観察した．

実験には（００１）ＭｇＯ基板上に成膜した（００１）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜を使用した．その膜厚は約１００ｎｍで，超伝導転移温度（零抵抗温度）はいずれも８７－８９Ｋである．その作製は第２章で示した高圧反応性スパッタリング法によった．薄膜作成後，大気中をへてＬＥＥＤ観察用チャンバに移される．この時，特別な保護処理は施していない．チャンバは高真空に保たれ（5×10^{-10} Ｔｏｒｒ以下），５００℃でのアニール中でも1×10^{-9}Ｔｏｒｒ以下である．試料はモリブデンのホルダーにステンレスの爪で固定され，プラチナフィラメントの抵抗加熱の輻射熱により加熱される．ＬＥＥＤ観察の際，電子ビームの加速電圧は，常に１３５Ｖで行った．実際には，加速電圧が６０Ｖ以上で回折パターンの観察ができた．

まず*as grown* エピタキシャル薄膜をＬＥＥＤ観察した．しかしながら，結果は**図3-3.1**(a)に示すように，回折パターンは得られなかった．一方で，*as grown* エピタキシャル薄膜は大気に曝されてもＲＨＥＥＤパターンは，これまでに示したように，ストリークパターンを示している．結晶最表面について，ＲＨＥＥＤは無力である．ＬＥＥＤは加速電圧が低いため，電子ビームの結晶中への侵入は数オングストロームであり，結晶最表面の状態を反映する．ＬＥＥＤの回折像が観察されないことからは，大気に触れた*as grown* ＹＢａＣｕＯ薄膜の結晶最表面はアモルファス質あるいはガス分子などの初期汚染層で覆われていることを示している．この層について詳細はまだ不明である．構成元素の分析等を進めることが必要であろう．このエピタキシャル薄膜を真空中で，５００℃程度で加熱すると，**図3-3.1**(b)に示すように非常に明確なスポットパターンが得られた．初期汚染層の清浄化が進んだことによる．この清浄表面を１気圧の純粋酸素ガスに曝した後，再びＬＥ

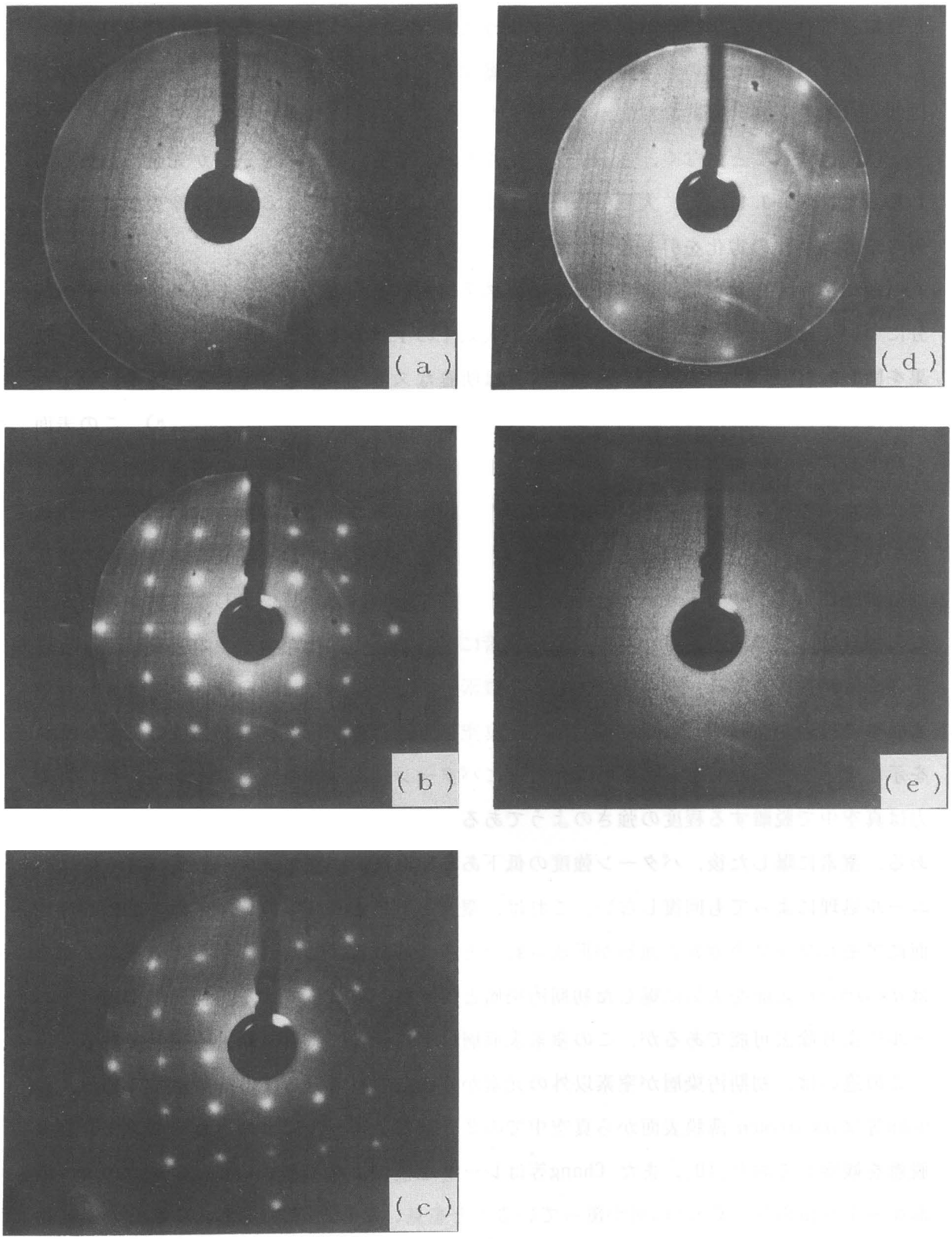


図3-3.1 ＬＥＥＤパターンの酸素および大気曝露による変化．成膜後，大気中をへてＬＥＥＤチャンバに搬送され（ａ），真空中５００℃３時間アニールを行った（ｂ）．その後，純粋酸素１気圧に曝露し（ｃ），その後再び大気に曝した（ｄ）．この試料を再びアニールした（ｅ）．

ＥＤ観察を行っても，図3-3.1(c)に示すように回折パターンに変化の徴候は見られなかった．このＹＢａＣｕＯの清浄表面を大気に曝すとＬＥＥＤパターンのスポット強度は非常に弱くなることが，図3-3.1(d)から判明した．この場合，真空中に放置しておいてもパターンは回復することはなく，さらにアニールを施しても，逆にパターンが完全に消失してしまった（図3-3.1(e)）．大気中の酸素を除くガス成分がＹＢａＣｕＯ清浄表面に対して何らかの結晶性の劣化を引き起こしていると思われる．

一般にＹＢａＣｕＯは水分および炭酸ガス系に弱いと一般に言われている．その他の成分についてはほとんど報告がない．そこで大気中の主成分である窒素について調べた．結果を図3-3.2に示す．アニール後の表面(a)は明確なスポットが確認できる．酸素に曝した直後はスポット強度はいったん弱まるが(b)，真空中放置で次第に回復する(c)．この表面を約１気圧の純粋窒素ガスに曝すとスポットは非常に弱まった．窒素の場合は酸素と異なり，真空中の放置ではパターンの回復は起きず(d)，またここには示さないがアニール処理を施してもパターンは回復しなかった．この窒素に対するＹＢａＣｕＯ清浄表面の様子は窒素圧が1×10^{-5}Ｔｏｒｒと希薄でも生じることが図3-3.3 に示した実験からわかる．この場合は，清浄表面を得た直後に希薄窒素に曝している．以上の一連の実験結果から以下のことが推察される．清浄表面に対し，酸素は原子あるいは分子の形でのＹＢａＣｕＯ表面への付着が生じる．酸素に曝した後，真空排気直後の回折パターン強度の低下がそれを示している．しかしながら，時間とともにパターン強度は回復することから，その付着力は真空中で脱離する程度の強さのようである．一方，窒素は酸素と様子が異なるようである．窒素に曝した後，パターン強度の低下あるいは消失が生じ，真空放置，さらにはアニール処理によっても回復しない．これは，窒素とＹＢａＣｕＯの清浄表面が反応し最表面にアモルファスの窒素表面層が形成されたと考えられる．しかしながらこの窒素表面層は*as grown* 表面を大気に曝した初期汚染層とは状態が異なっている．初期汚染層はアニールにより除去可能であるが，この窒素表面層はアニールによって除去不可能である．

この違いは，初期汚染層が窒素以外の元素から構成されていることを暗示している．Tanaka等は*as grown* 薄膜表面から真空中での３３０℃アニールにより，カーボン化合物の脱離を観察しており[10]，また Chang等はレーザ堆積によるＹＢａＣｕＯの*as grown* 表面を～１ｎｍのＢａＣｕO_2層が覆っていることを見いだした[7]．もし，これらの不純物層が常に*as grown* 薄膜表面に作り出されるとすれば，この層が大気中の窒素との反応を防いでいるのかも知れない．

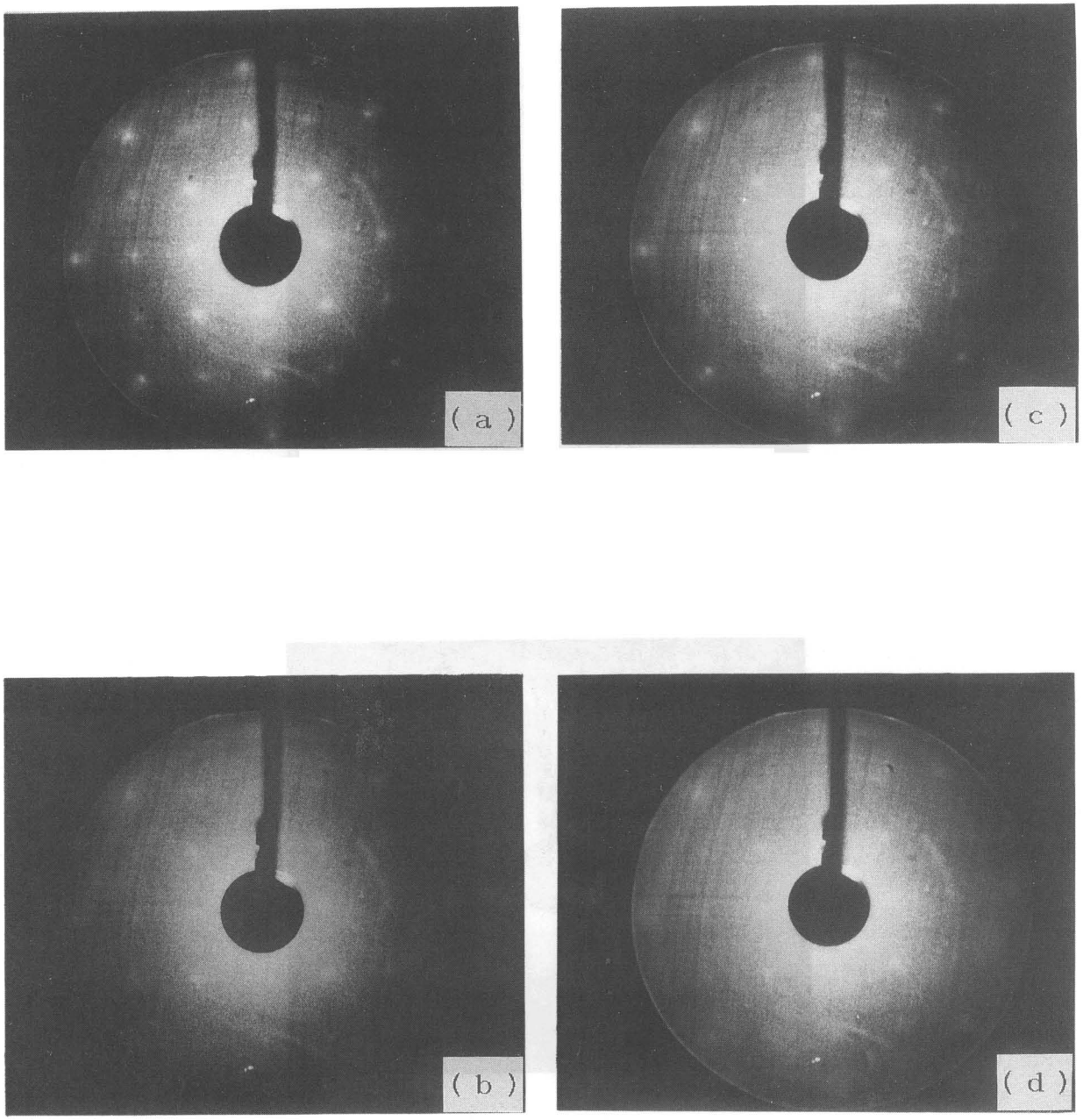
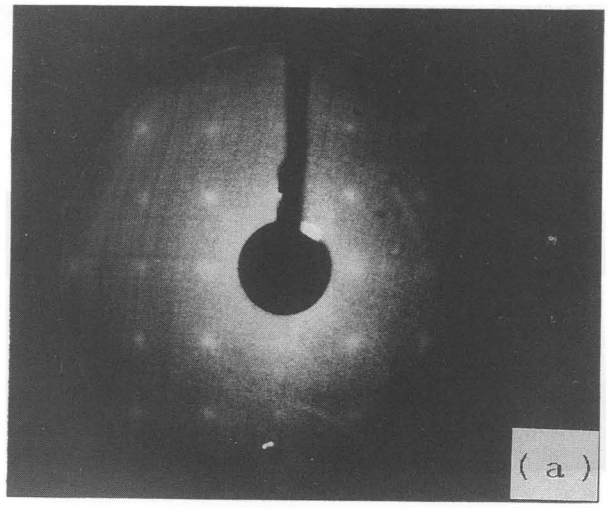


図3-3.2　酸素および窒素にさらした場合のＬＥＥＤパターンの変化．（ａ）アニール処理後の表面，（ｂ）純粋酸素１気圧に曝した直後，（ｃ）さらに真空中で時間が経過した表面，（ｄ）その後，純粋窒素１気圧に曝し，真空中で十分時間の経過した表面．



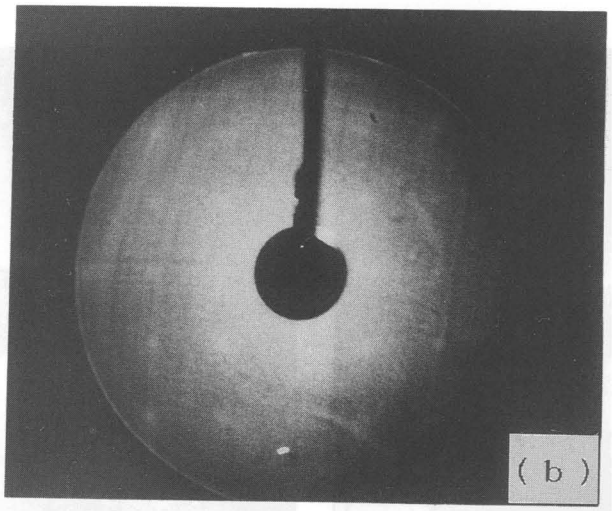


図3-3.3 希薄窒素に曝した場合のＬＥＥＤパターンの変化．
（ａ）窒素に曝す前，（ｂ）1×10^{-5}Ｔｏｒｒの
窒素に曝した後．

ところで，ＹＢａＣｕＯの清浄表面はＢｉＳｒＣａＣｕＯの清浄表面と状況が異なるようである．ＢｉＳｒＣａＣｕＯ試料では，大気中で劈開した面でも無処理状態で直ちにＬＥＥＤパターンが得られる（図3-3.4，[4,6]）．この違いは最表面原子のボンドの安定性によっている．よく知られているように，ＢｉＳｒＣａＣｕＯ結晶の向かい合ったＢｉ－Ｏ面の結合は非常に弱く，この部分で劈開が生じる．そのため，劈開したＢｉ－Ｏ面は大気に曝されてもその結晶性を保つであろう．一方，ＹＢａＣｕＯの最表面層は３－２節で述べたように，Ｃｕ－Ｏチェーンで終端している．バルク結晶中ではこの層はｃ軸に沿った上下の原子と強く結合している．このため，表面にむき出しにされたＣｕ－Ｏチェーン層は結合しやすい状態にある．すなわち，最表面原子の結合力の強さの違いが，観察されたＹＢａＣｕＯとＢｉＳｒＣａＣｕＯの清浄表面の安定性の違いを生じさせると考えられる．

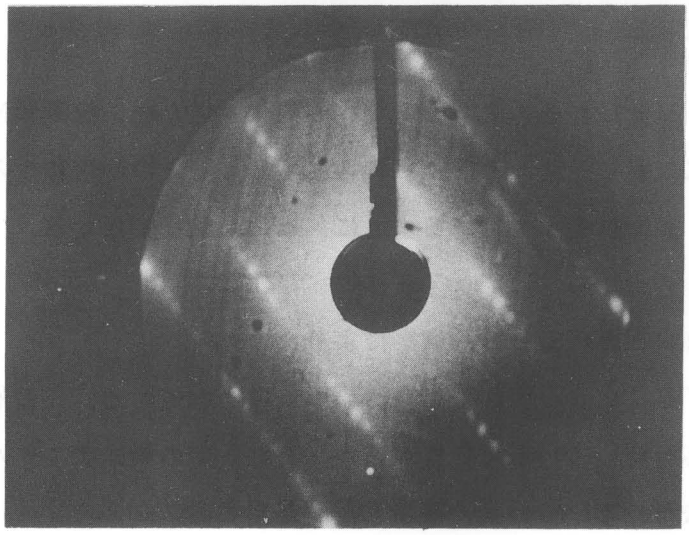


図3-3.4　ＢｉＳｒＣａＣｕＯ結晶の大気中劈開面のＬＥＥＤパターン．加速電圧は５０Ｖ．

３－４　まとめ

本章では，ＹＢａＣｕＯ薄膜のＴＥＭ観察およびＬＥＥＤ観察により，結晶成長の素過程，超薄膜ＭｇＯの成長およびＹＢａＣｕＯ表面の安定性について検討を行った．その結果を以下にまとめる．

ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ基板ダブルヘテロエピタキシャル構造のＴＥＭ観察により，

（１）ＹＢａＣｕＯの核形成は１．１７ｎｍの大きなユニットセル単位で生じる．

（２）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長は半導体の薄膜成長と同様，kink成長，かつlayer-by-layer的な成長であることがわかった．またその終端面（最表面層）はＴＥＭ像のコントラストから，Ｃｕ－Ｏ１次元チェーン面であることがわかった．

（３）ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯはエピタキシャル成長をしている．その界面の乱れは１単位胞以内である．

（４）ＹＢａＣｕＯ－ＭｇＯ界面エネルギーが比較的大きいため，超薄膜ＭｇＯはＹＢａＣｕＯ表面には均一に成長するが，その上にさらにＹＢａＣｕＯが堆積するとエネルギーの増加に耐えられず，表面積を小さくするように，island状に変形する．

さらに，ＹＢａＣｕＯ表面のＬＥＥＤ観察により，

（５）*as grown* のＹＢａＣｕＯ表面は初期汚染層に覆われている．この層が保護面となり，他のガスとの反応を防いでいる可能性がある．また，この層はアニール処理（真空中，５００℃）により除去可能で，その後，清浄表面が露出する．

（６）ＹＢａＣｕＯの清浄表面に酸素は付着するが，真空中では離脱する程度の付着力である．しかし，ＹＢａＣｕＯ清浄表面は窒素に対しては，表面層を形成し，さらにこの表面層は真空中５００℃のアニール処理では除去できなかった．

参考文献

1) T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki and H. Terauch: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2684.

2) S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, D. P. Norton, D. H. Lowndes, R. Feenstra, H. R. Kerchner and J. O. Thomson: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 765.

3) N. G. Stoffel, Y. Chang, M. K. Kelley, L. Dottl, M. Onellion, P. A. Morris, W. A. Bonner and G. Margaritondo: Phys. Rev. **B37** (1988) 7952.

4) S. Nakanishi, N. Fukuoka, K. Nakahigashi, M. Kogachi, H. Sasakura, S. Minamigawa and A. Yanase: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L71.

5) R. P. Vasquez, M. C. Foote and B. D. Hunt: J. Appl. Phys. **66** (1989) 4866.

6) H. Fujimoto, W. Futo, H. Higashi, S. Kishida, H. Tokutaka, K. Nishimori, N. Ishihara, K. Yamamoto and S. Koyama: *Advances in Superconductivity Ⅲ*, (*Proc. 3rd Int. Symp. Superconductivity*, Sendai, 1991) eds. K. Kajimura and H. Hayakaa, (Springer-Verlag, Tokyo, 1991) p. 1057.

7) C. C. Chang, M. S. Hegde, X. D. Wu, B. Duuta, A. Inam, T. Venkatesan, B. J. Wilkens and J. B. Wachtman, Jr: J. Appl. Phys. **67** (1990) 7483.

8) S. J. Pennycook, M. F. Chisholm, D. E. Jesson, D. P. Norton, D. H. Lowndes, R. Feenstra, H. R. Kerchner and J. O. Thomson: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 765.

9) Y. Hwu, L. Lozzi, S. LaRosa, M. Onellion H. Berger, F. Gozzo, F. Levy and G. Margaritondo: Appl. Phys. Lett. **59** (1991) 979.

10) S. Tanaka, T. Nakamura, M. Iijima, N. Yoshida and S. Takano: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1458.

11) H. Tokutaka, S. Kishida, H. Fujimoto, K. Nishimori and N. Ishihara: Surf. Sci. **242** (1991) 50.

第４章　ＹＢａＣｕＯ薄膜の高電界特性

４－１　まえがき

酸化物高温超伝導材料の電子物性を多くの観点から明らかにすることは，超伝導機構の解明のためにも，またこの材料のエレクトロニクス応用を進める上でも，重要な課題であろう．

これまでの知見について簡単に触れておこう．まずキャリアに注目すると，従来の金属系超伝導体では，キャリアは電子のみであったのに対し，酸化物高温超伝導系ではホールキャリア系が主である．また，そのキャリア密度は高い超伝導転移温度を持つにもかかわらず，～$10^{21}cm^{-3}$と金属系と比して低く，これにともないコヒーレンス長も極めて短い．さらに興味深い点はキャリア密度を，酸素量を変えることで制御できることである．すなわち，これらの系は半導体のドーピングと類似の概念が適用できる[1]．

結晶構造が$Cu-O_2$面を含む層状構造であることを反映して，その電気特性にも種々の異方性が報告されている[2-4]．このことはＹ系のＣｕ置換効果や，Ｂｉ系・Ｔℓ系結晶中の$Cu-O_2$面数と転移温度の相関などから示唆されているが，直接的な検証はなされていない．

酸化物高温超伝導体の物性として超伝導機構の問題と絡んで重要なことは電子相関が強いことを示唆する実験報告がなされていることであろう．この電子相関の問題を深刻に受けとめると，このキャリア系にはエネルギーバンド構造におけるフェルミ流体という従来の電子デバイス材料のほとんどに適用されてきた描像がまったく適用できないことになる．例えば，Varma 等は，電荷密度およびスピン密度の揺らぎとそれらと強く結合する電子系の存在を仮定したモデルを構築し，酸化物高温超伝導体は，通常のフェルミ流体とは区別してマージナルフェルミ流体であると主張した[5]．

物性探求の実験も多く行われ，抵抗率やホール測定については数多く報告されている[6-8]．しかしながら，これらのほとんどの測定は磁界の有無を含め，各温度における特性を精密に調べることを目的としており，用いた電界の範囲は通常の低電界の範囲を越えず，十分にキャリアが熱的緩和をしている状態を対象としていた．

以上のように，物性的には金属系との違いが存在するであろうことは予想されているが，実際の実験では，その多くは従来からの金属系の超伝導材料の扱いの延長にあった．しかしながら，この材料が従来の金属系超伝導材料とはその性質をかなり異にし，むしろ半導体的な性質を合わせ持つことを考えると，これらの材料系に対するアプローチは，従来の

超伝導材料の扱いとは異なった発想と手段が必要であろう．

本章では，いわば半導体分野的なアプローチ，すなわち高電界をプローブとして，高温超伝導材料ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の電子特性にメスを入れることを試みる．具体的には，前半ではキャリアのドリフト方向に高電界を印加し，電流の様子を探る，一方後半ではＹＢａＣｕＯにＭＩＳ電界が侵入し得るのか，さらには超伝導体にＭＩＳ電界，すなわちキャリアのドリフトを伴わない電界が侵入し得るのか，という点について検討を行った．

４－２　高温超伝導薄膜の電子特性定数の測定

ＹＢａＣｕＯ薄膜の電子物性について検討を行う上で，その結晶本来の情報を得るためには単結晶的な薄膜が必要である．さらに，本材料は結晶構造に強い異方性を有し，その電気特性にも異方性が報告されており，試料に用いる薄膜はエピタキシャル薄膜が必要である．多結晶薄膜あるいは単なる配向膜では，その結晶粒界の特性が本質を隠す恐れが大きい．さらに，異方性についての検討が不可能である．すなわち，$Cu-O_2$ 面の揃った（００１）配向エピタキシャル薄膜は，そのａｂ面方向あるいはｃ軸方向の電子特性を調べるのに適していることが明らかで有ろう．この（００１）配向エピタキシャル薄膜は，第２章で検討し，高品質の薄膜が得られるようになった．この材料の電子物性を本格的に検討する準備が整ったと言える．

高電界の実験に先立ち，ＹＢａＣｕＯ薄膜のの基礎電子特性定数の測定を行った．先に述べたように，試料は高圧反応性ｒｆマグネトロンスパッタリング法による（００１）配向エピタキシャル薄膜である．基板は（１００）ＭｇＯを用いた．

このエピタキシャル薄膜に対してホール効果測定を行い，その結果得られたキャリア密度および低電界移動度の温度依存性を図4-2.1および2に示す．金属では一般にキャリア密度は温度の変化に対してほとんど変化しない．しかしＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜では図4-2.1に示したように温度の増加に従い，キャリア密度も増加している．またキャリア密度の桁も$10^{20}cm^{-3}$台と小さい．半導体と金属の中間程度の値を示している．一方，移動度は図4-2.2に示すように温度の増加にともない減少している．移動度の温度変化は格子温度T_ℓの－３／２乗に比例している．これは，キャリアの散乱が主にフォノンとの作用によって起きていることを示している．また，移動度の桁も数$10\,cm^2V^{-1}s^{-1}$と小さい値である．さらに，キャリアの極性はこのホール測定の結果からホールであることが確認できた．

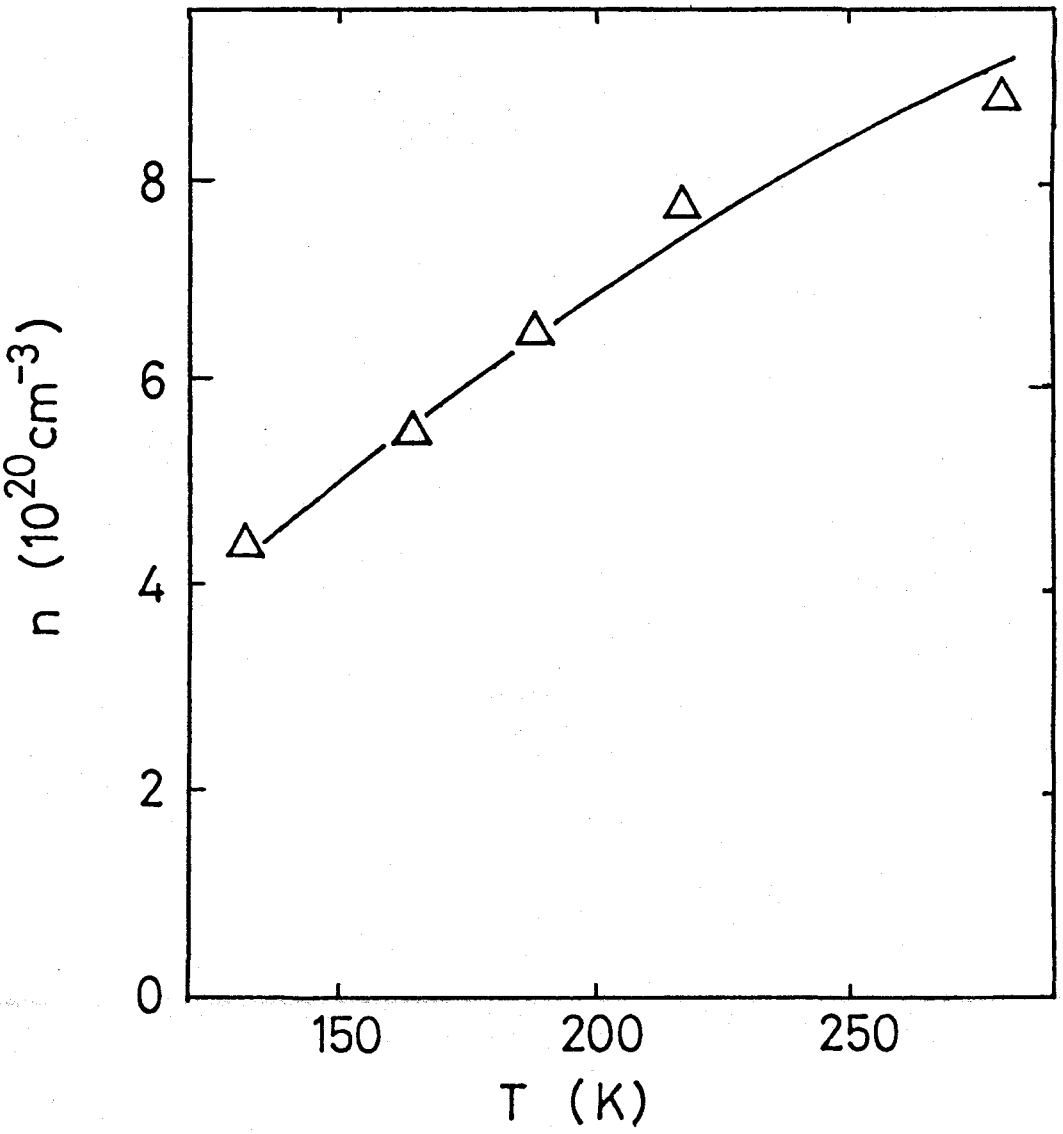


図4-2.1　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜のキャリア密度の温度依存性．膜厚は１００ｎｍ．

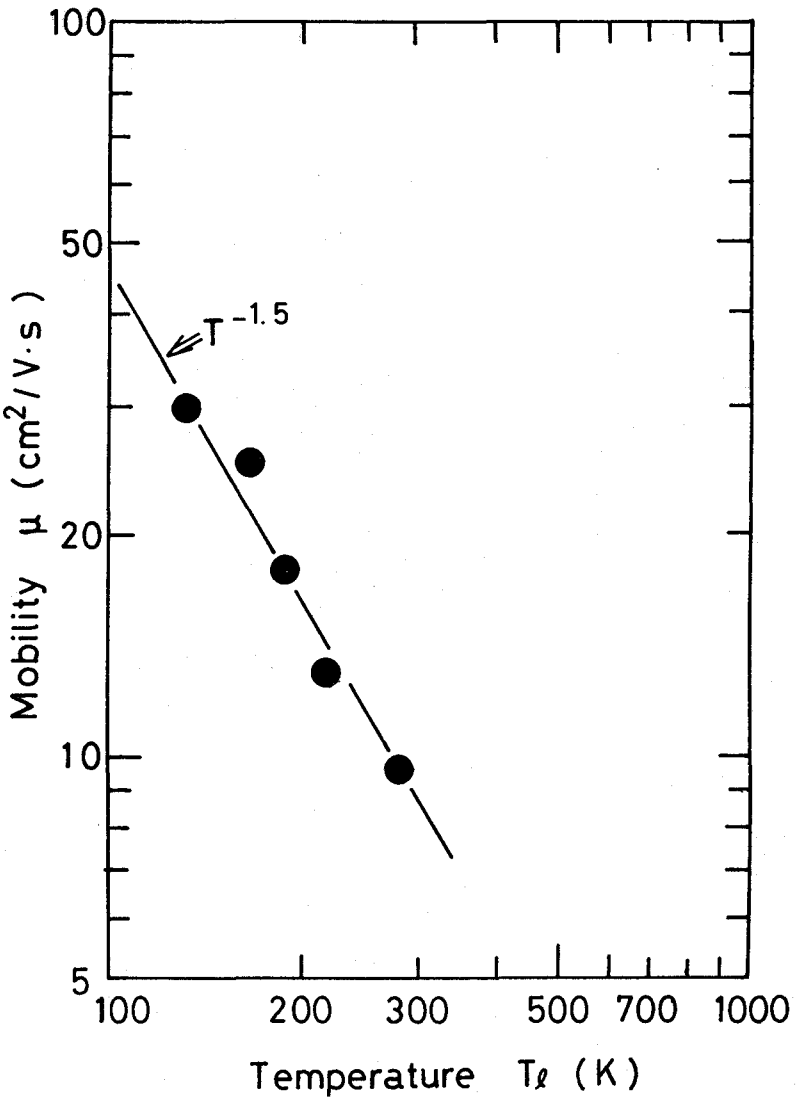


図4-2.2　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の移動度の温度変化.
図4-2.1と同試料.

４－３　高電界印加時の電気伝導特性

４－１節で述べたように，酸化物高温超伝導体の電子物性を明らかにする実験が数多く試みられてきた．とくに常伝導状態の電気伝導特性は集中的に実験が行われ，抵抗率やホール測定についてはかなりのデータが蓄積されてきた．しかしながら，これらのほとんどは数値の厳密さを求めることを目的としており，印加電界は低電界の範囲にとどめ，キャリアが熱的緩和している状態を対象にしている．この物質系の電気伝導機構を明らかにするためには，通常の測定も勿論必要であるが，より特殊な状況における伝導特性がおそらくより多くの情報を提供するであろう．

不純物半導体に高電界をかけた場合，キャリア温度が格子温度より高い，いわゆるホットキャリア状態になり電流－電圧特性がオームの法則からはずれてくる現象がみられる．この現象はキャリアと音響フォノンあるいは光学フォノンとの散乱によって説明されている．酸化物高温超伝導体は金属に比べるとキャリア密度が低いことから，このホットキャリア状態が実現されることが期待できる．このホットキャリア状態の輸送特性を詳細の検討することで，キャリアの散乱機構を明らかにするための知見を得る可能性がある．また，ホットキャリア現象はキャリアの低次元性によっても影響を受けることが知られており，とくにヘテロ界面における２次元電子ガスの輸送現象は一つの研究テーマを形成している．ＹＢａＣｕＯのキャリア系も２次元的にCuO_2面にあると考えられており，もしそうであれば高電界輸送現象は２次元性に関する情報を提供し得ると期待できる．

この材料の特異な電子系において，ホットキャリア状態が発生するかどうか，不明であるが，本節ではこの挑戦的な高電界輸送特性の測定を試みた結果を示す．さらにその結果に基づいて，キャリアモデルの半定量的な理論解析を行った．

４－３－１　電流－電界特性

高電界伝導特性測定試料は，以下の手順によって作製した．反応性ｒｆマグネトロンスパッタリング法により，（００１）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜を成膜する．成膜条件等は第２章で述べたとおりで，膜厚は約１００ｎｍである．超伝導転移温度（零抵抗温度）は８６Ｋ以上である．このＹＢａＣｕＯ薄膜をリン酸を用いて，**図4-3.1** に示すような形状にエッチングを施す[9]．エッチング用レジストはＡＺ－１３５０Ｊを使用した．オーミック電極として，Ａｇを抵抗加熱蒸着し，良好なコンタクト形成のため，酸素雰囲気中３００℃，３０分間アニールを行った[10]．試料形状にはくびれを設け，この部分に高電界が効率よく印加できるようにした．くびれにかかる電圧は電極間電圧V の１／３となり印加電界E は$E=V/3$（ｋＶ／ｃｍ） となる．この形状は消費エネルギーを効率よ

くＭｇＯ基板に発散することでジュール熱の発生をできるだけ抑える．

当初，高電界印加実験において，第２－３－６項で触れたようにＹＢａＣｕＯのクラック発生による絶縁化が問題となった．しかしながら，ＭｇＯ基板のアニール処理を採用することで，印加電界が数１０ｋＶ／ｃｍまでの実験においては，この絶縁化の問題は無くなった．

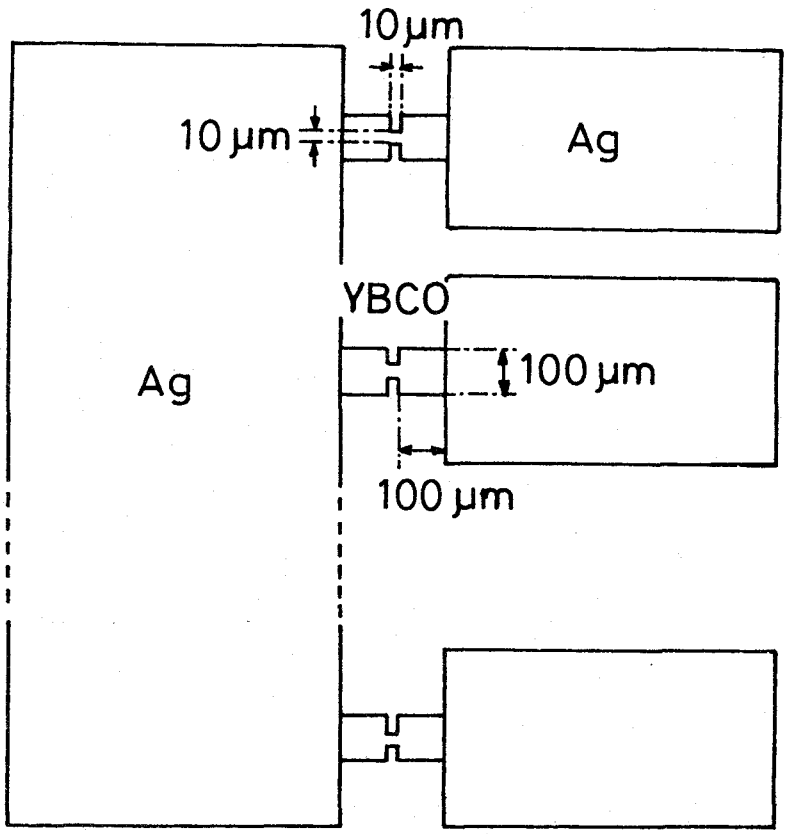


図4-3.1　高電界伝導特性測定試料の形状．

電流－電界特性の測定には２０ｎｓ幅，繰り返し周期１００Ｈｚのパルス電圧を使用し，その印加方向は結晶のａｂ面に平行である．さらに試料温度を転移温度以上の範囲で変化させて測定を行った．すなわち，測定は全て常伝導状態で行っている．

試料として，超伝導相のＹＢａＣｕＯ薄膜とともに，半導体相のＹＢａＣｕＯ薄膜についても測定を行った．半導体相の試料の抵抗－温度特性は，温度の上昇に対して抵抗は減少する．半導体相のＹＢａＣｕＯ薄膜の作製は超伝導相の薄膜を真空中で５００℃のアニールを施し，強制的に結晶中の酸素をわずかに脱離させた（その後電極形成のための酸素中３００℃アニール処理が加わる）．そのため，この薄膜の結晶性は基本的に超伝導相の薄膜と変わらない．

（Ｉ）超伝導相薄膜

超伝導相ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の常伝導状態における電界－電流特性を調べた．測定結果例を**図4-3.2**に示す．異なるウエファーから作製した２個の試料（ＨＦ－３およびＨＦ－７）の電流－電界特性を示す．測定温度はそれぞれ９５Ｋおよび１４５Ｋである．この特性は特徴的な曲線を描いている．すなわち，低電界領域では電流はオームの法則にしたがって流れている．電界の増加に比例して電流値も増加する．しかし，ある一定電界値（非線形開始電界，E_{ns}）を越えると，オームの法則からはずれ，飽和傾向を示す非線形伝導特性が現れる．絶対値は異なるが，２つの異なるウエファーから，さらにここでは示していないが，測定した他のサンプルにおいてもこの飽和非線形性がいずれも観察された．さらに，印加パルス電圧の幅を２００ｎｓでも測定を行ったが，同様の結果が得られた．

さて，この飽和非線形特性はなにに起因するのであろうか．金属ではこのような非線形性に付いての報告はない．一方，半導体においてはよく似た非線形特性がよく知られている．いわゆるホットキャリア効果である．キャリア密度が半導体と比較してかなり高いため，本当にＹＢａＣｕＯにおいて観察された非線形性がホットキャリア効果と断言はできないがその可能性は高いだろう．測定に使用した２０ｎｓ幅の狭いパルス電圧はジュール熱の問題を排除すると考えられる．しかし，実験的に確認することも重要であろう．このＹＢａＣｕＯ薄膜に生じた非線形電流－電界特性の理論的な解析を進める前に，熱的な作用について実験を行った．

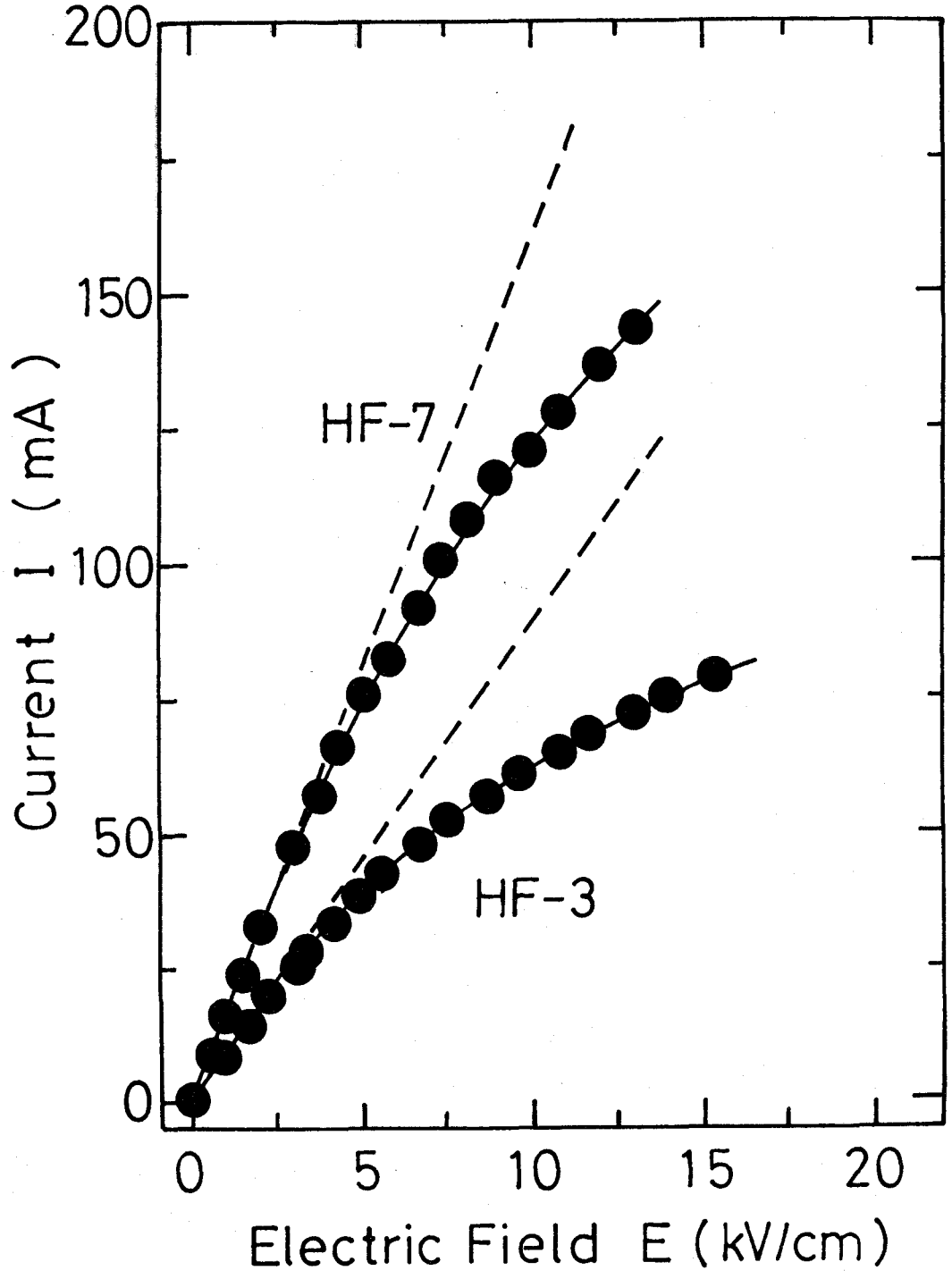


図4-3.2 超伝導相ＹＢａＣｕＯ薄膜の電流電界特性．異なるウエファーからの２つのサンプル，ＨＦ－３およびＨＦ－７．測定温度はＨＦ－３が９５Ｋ，ＨＦ－７が１４５Ｋ．点線はオーミック特性を示す．

（Ⅱ）半導体相薄膜

半導体相のＹＢａＣｕＯ薄膜を用いた試料について，電流－電界特性を調べた．この実験によって，ジュール熱の影響が無いことが確認される．測定試料の抵抗－温度特性は，図4-3.3 の挿入図に示すように，温度の上昇につれて抵抗値が減少する．すなわちこの試料においては，ジュール熱による試料温度の上昇が生じれば，それにともなって抵抗は減少する．その結果，電流は電界の増加に対して，オームの法則より過剰に流れる非線形性を示すであろう．このことを確認するために，まず実験は直流電界を印加して測定を行った．その結果は図4-3.3 の▲で示すように電界の増加に対して，電流は過剰非線形特性を示した．確かにジュール熱の効果が生じていることがわかる．一方，ジュール熱の発生を極力抑えるよう２０ｎｓのパルス電圧で測定した場合は，図中の●で示すように，超伝導相と同様に，飽和非線形特性が生じている．この実験結果は，２０ｎｓ幅でのパルス測定においてジュール熱ではその電流－電界特性の非線形性を説明することはできないことを，示している．すなわち，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に生じた飽和非線形特性は，ＹＢａＣｕＯの電子特性の本質によって生じる現象であろう．

なお，ここで本測定に使用した薄膜ＳＨＦ－１の準備の仕方について少し触れておく．この薄膜は通常の良質な超伝導特性を持つものとしてあらかじめエピタキシャル成長をおこなう．次にこの薄膜を超高真空チャンバに設置して４００℃程度の真空アニールを施す．この過程において薄膜結晶内のＣｕ－Ｏ１次元チェーン部から酸素が抜け出して，ホールのドープ量が減少する．その結果，薄膜の超伝導性が消失すると共に抵抗－温度特性が半導体的なものに移る訳である．ここで強調すべきことは，用いた薄膜の結晶母体は健全なものであって，ただ単にドープ量のみが低減されただけである．以上のことから図4-3.3 のデータは十分に意味を持ったものであると言えよう．

（Ⅲ）　温度依存性

ＹＢａＣｕＯの非線形飽和特性の試料温度依存性を調べた．図4-3.4 にその１例を示す．温度の低下にともないＥ$_{ns}$が減少し，非線形性が強く現れていることがわかる．これは，キャリア密度の低下と移動度の増加がかかわっているもと考える．Ｅ$_{ns}$の移動度に対する依存性は定性的に半導体のホットキャリア現象と同様の傾向を示している．

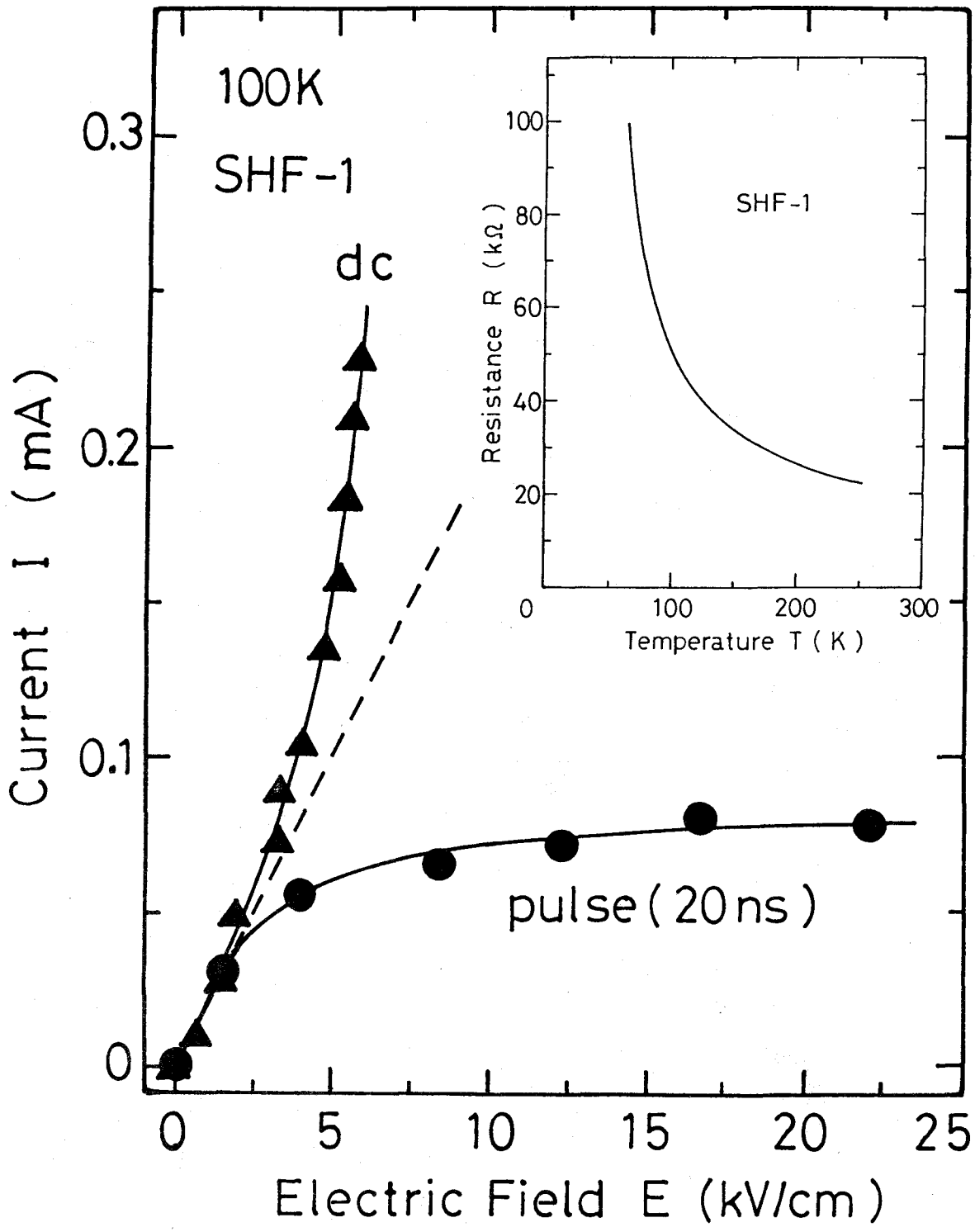


図4-3.3　半導体相ＹＢａＣｕＯ薄膜の電流－電界特性．●はパルス電圧，▲は直流電圧を試料に印加した．点線はオーミック特性を示す．挿入図は測定試料の抵抗－温度特性である．

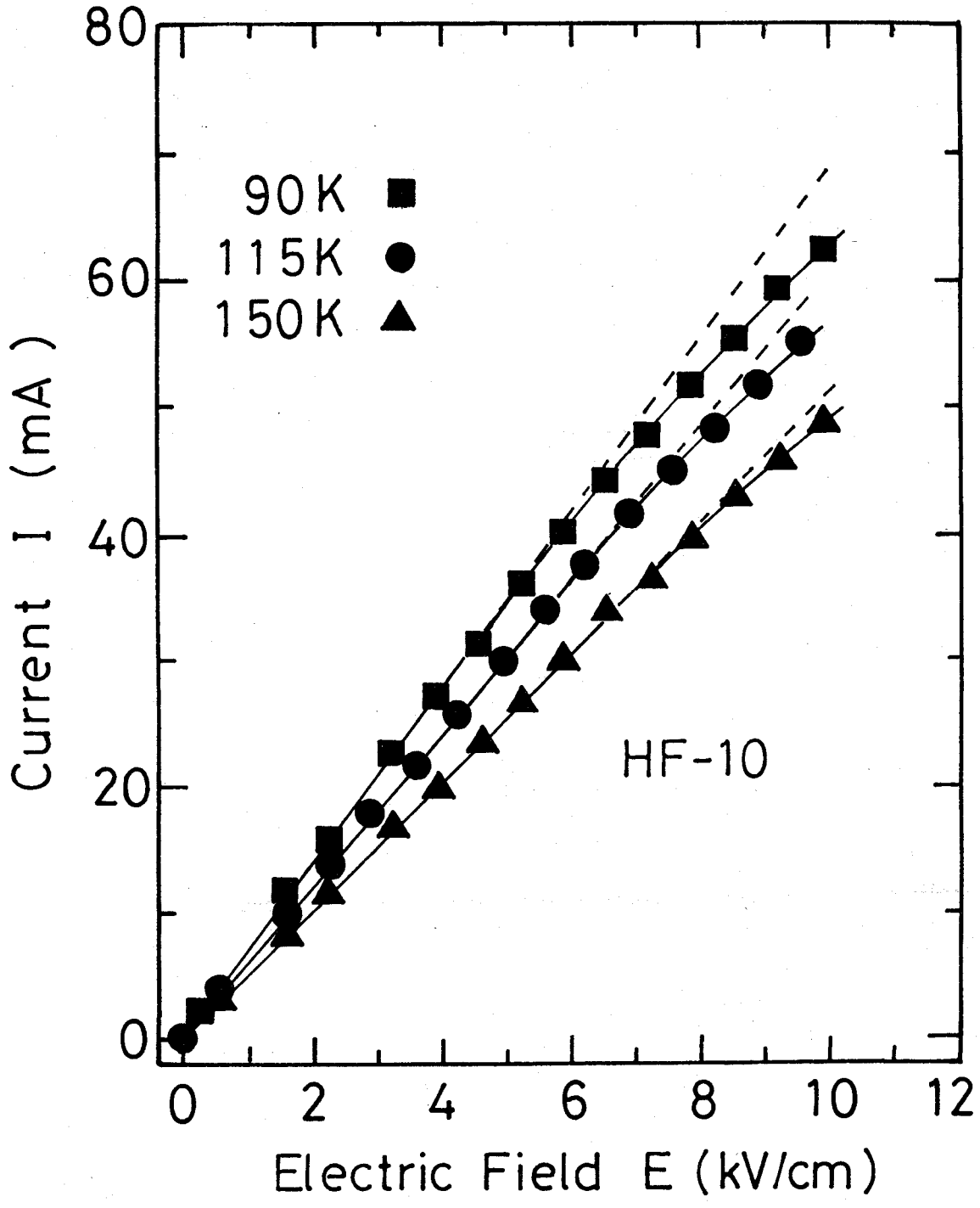


図4-3.4　電流－電界特性の温度依存性．超伝導相ＹＢａＣｕＯ薄膜．

４－３－２　ダイナミック抵抗

パルス電圧による非線形性とあわせて，ダイナミック抵抗の測定を行った．ダイナミック抵抗は電流－電界特性の微分抵抗（∂Ｖ／∂Ｉ）に相当する．非線形の生じる電流－電界特性から，ダイナミック抵抗は先のパルス抵抗（Ｖ／Ｉ）と異なった値を示すことが予想される．その値はパルス抵抗より大きくなるはずである．

ダイナミック抵抗の測定方法は以下の通りである．図4-3.5 の図中に示した回路を使用し，高電界状態（ホットキャリア状態？）を作り出すパルス電圧に重畳して，プローブとなるｒｆ小信号を試料に印加する．ｒｆプローブ信号の周波数は５０～１００ＭＨｚ，電圧は約０．５V_{p-p}，またパルス電圧の幅は２００ｎｓを使用した．ｒｆプローブ周波数はＹＢａＣｕＯのエネルギー緩和時間に対し，十分低い領域である必要がある．この場合は，熱的平衡にあるホットキャリア状態が得られる．ＹＢａＣｕＯのエネルギー緩和時間の正確な値は不明であるが，半導体のような通常の材料のエネルギー緩和時間が概ね 10^{-10} から 10^{-11} 秒台であり，酸化物高温超伝導体のＹＢａＣｕＯにおいてもそれほど変わらないだろう．ＹＢａＣｕＯの移動度が低いことを考慮にいれると，エネルギー緩和時間はさらに短くなるであろう．この測定で使用した数１０ＭＨｚ台のプローブ信号は適当な選択だろう．ダイナミック抵抗はパルス電圧を印加した状態のプローブ信号の電圧と相当する電流から直接計算した．得られた測定値はしかしながら，寄生容量が並列に接続された状態の値である．そこで，試料形状から見積もられる寄生容量の影響を差し引いた．

１５０Ｋでの実験結果を図4-3.5 に示す．パルス抵抗とダイナミック抵抗はいずれも ２．５ｋＶ／ｃｍ以下の低電界領域ではほぼ同じ値を示し，また電界に寄らず一定のオーミック抵抗を示している．印加電界をさらに増加すると抵抗値は増加する傾向が見られる．その増加の様子は，期待されたように，ダイナミック抵抗の方が明らかにパルス抵抗より大きい．このことはＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の非線形電流－電界特性がその本質から生じていることを示している．

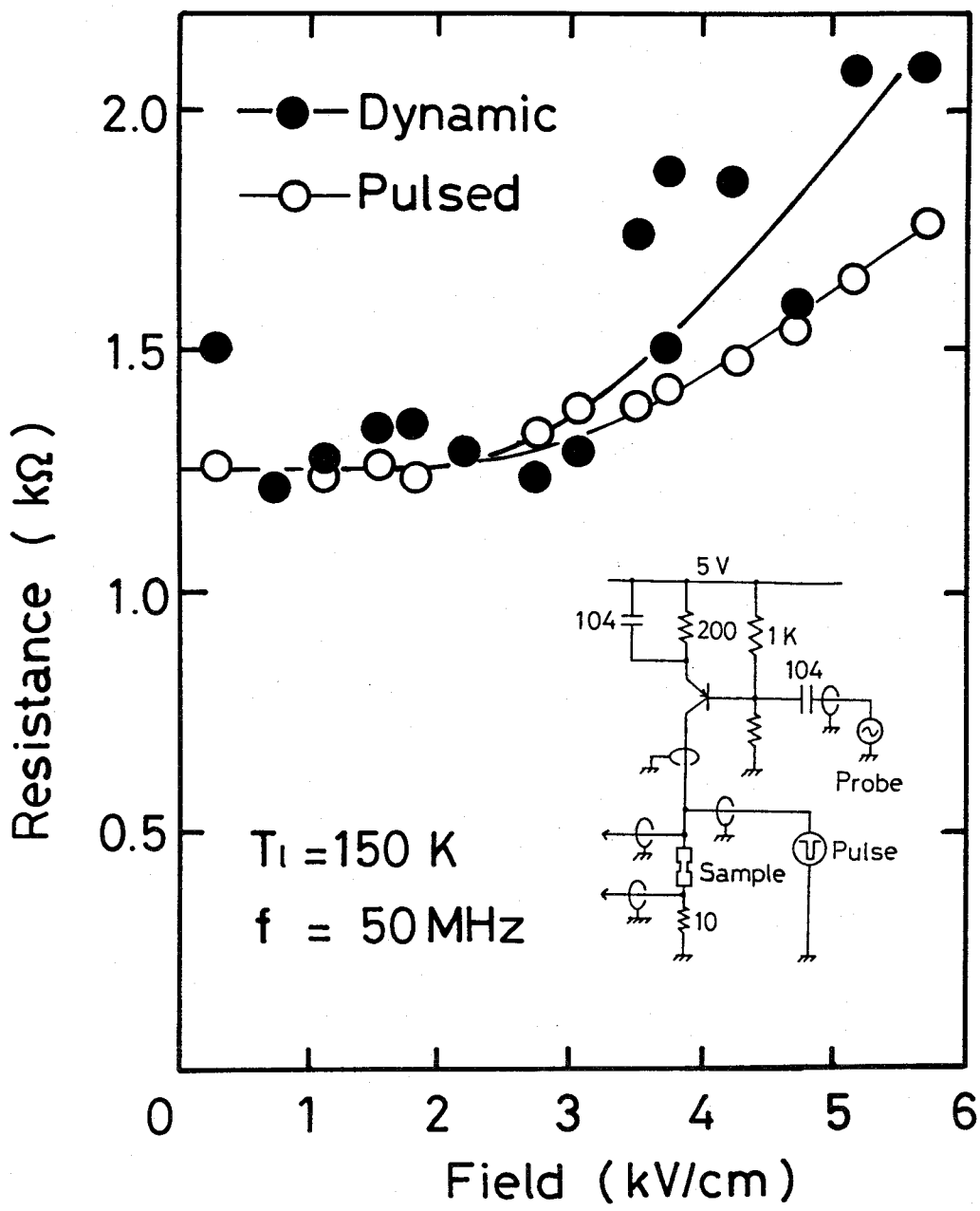


図4-3.5　ダイナミック抵抗－電界特性．超伝導相ＹＢａＣｕＯ薄膜．挿入図は信号印加回路．

４－３－３　ホットキャリアモデルの提案

前項で示したようにＹＢａＣｕＯのエピタキシャル薄膜において，半導体の場合と類似した高電界下における非線形性が観察された．半導体の場合はホットキャリア効果として知られる．ＹＢａＣｕＯのような縮退電子系においても，ホットキャリア効果が生じるか，またその場合，電流－電界特性はどの様に変化するかを半定量的に検討する．

（Ｉ）　半導体の高電界電気伝導[11,12]

最初に半導体の高電界効果に触れておく．低電界領域では，半導体のドリフト速度v_dは電界に比例する（$v_d=\mu E$ ）．さらに，移動度μは電界に依存しない．しかしながら，高電界下では移動度に非線形が生じ，いくつかの場合にはドリフト速度の飽和が見られる．さらに電界が高くなると衝突電離現象（impact ionization)が起きる．

熱平衡状態では，キャリアはフォノンの吸収，放出を行い，実効的なエネルギーの変化は零である．電界が印加されるとキャリアはエネルギーを電界から与えられ，また，吸収するフォノンより多くのフォノンを放出してそのエネルギーを失い，熱平衡状態を保つ．さらに電界が高くなるとキャリアは電界から与えられたエネルギーをフォノンとして放出しきれなくなり，キャリア系のエネルギーは熱平衡時に比べて，高くなる．増加したエネルギーがキャリア間で，分配されるとキャリア系で実効的に熱平衡状態が成立し，キャリアの実効的な温度T_eが定義できる．T_eの値は励起フォノンの放出によるエネルギーバランスが達成されるまで増加する．この時T_eは格子温度T_lに比べ高くなるので，この状態をホットキャリア状態と呼ぶ．

n－Ｇｅの電流密度－電界特性を**図4-3.6** に示す[13]．低電界ではいずれの温度でもいわゆるオームの法則に従っている．さらに，電界が増加すると電流密度がオームの法則からずれ，飽和傾向を示し始める．温度が高くなれば，この非線形を生じ始める電界E_{ns}も高くなることがわかる．

他の半導体材料でもホットキャリア現象が生じる．**図4-3.7** に高純度のＧｅ，ＳｉおよびＧａＡｓの特性を示す[14,15,16]．Ｇｅの電子およびホールの飽和ドリフト速度は約６×１０^{6}ｃｍ／ｓ，Ｓｉは１×１０^{7}ｃｍ／ｓである．ＧａＡｓの場合は３×１０^{3}Ｖ／ｃｍ以上の電界で負性微分移動度が存在し，高電界のドリフト速度は６×１０^{6}ｃｍ／ｓ に漸近する．この負性微分移動度はＧａＡｓのエネルギーバンド構造によっている．伝導電子が，高移動度の伝導帯の底［谷と呼ばれる］から低移動度の高いエネルギー状態にあるサテライトの谷に移動することで生じる現象である．

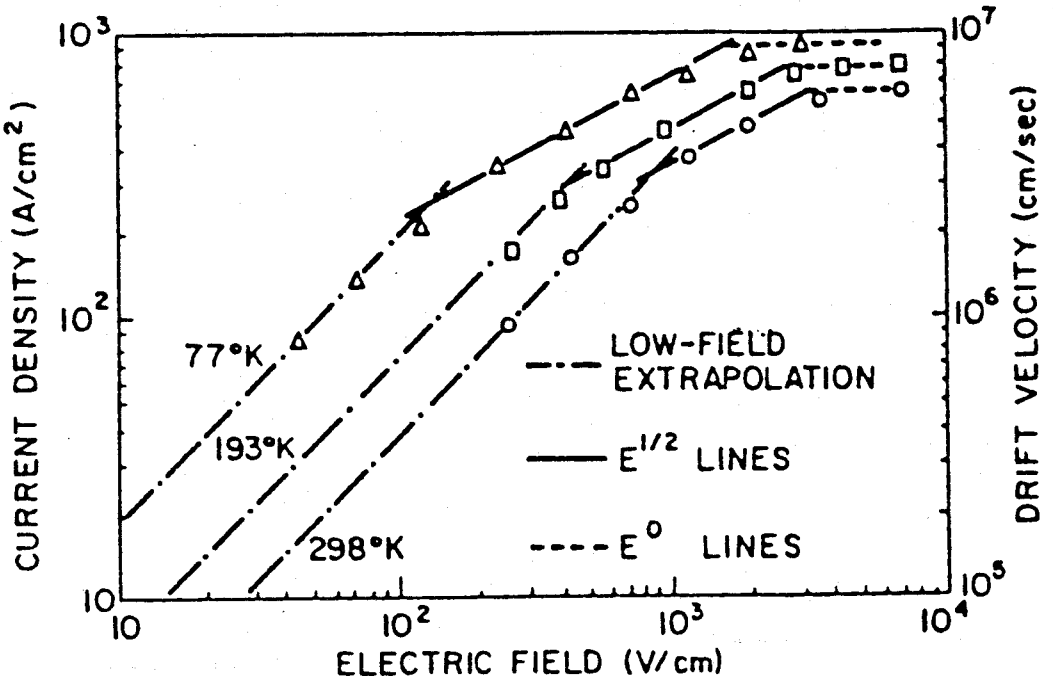


図4-3.6　n－Ｇｅ の電流密度－電界特性[13].

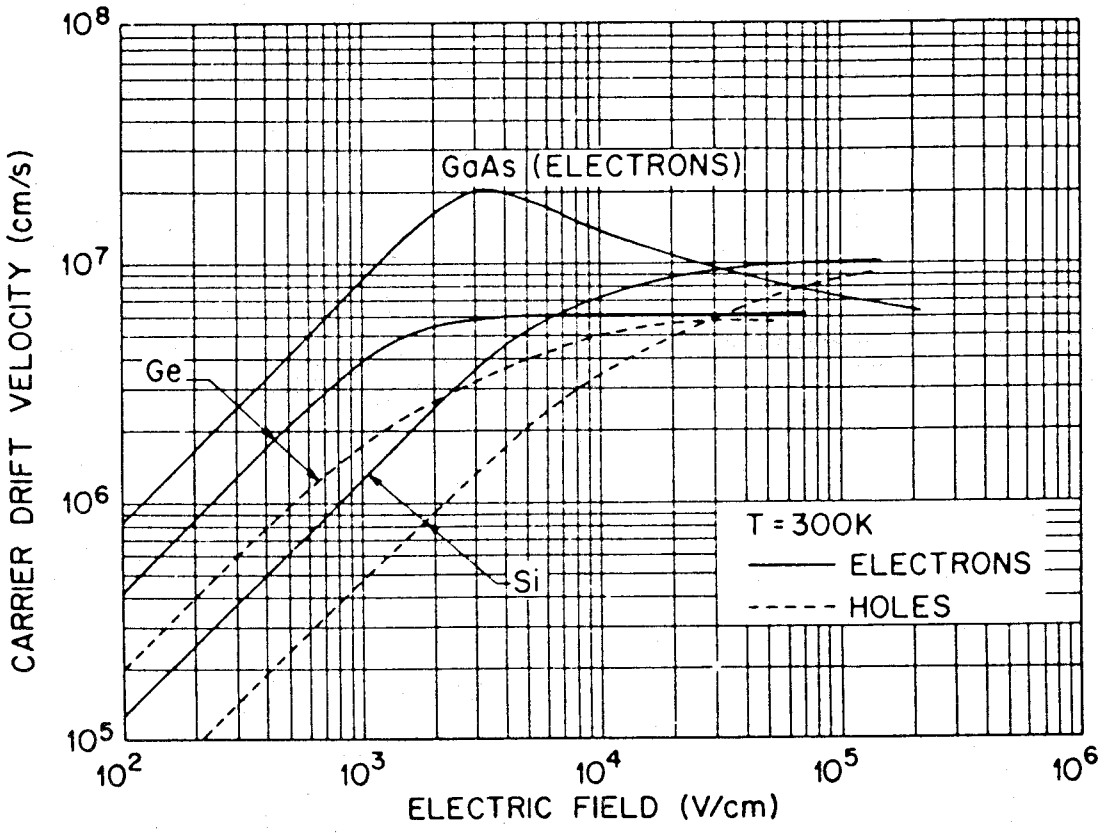


図4-3.7　Ｇｅ，ＳｉおよびＧａＡｓのドリフト速度－電界特性[14, 15, 16].

半導体のように高いキャリア移動度を持つ系では，長い平均自由行程と低い衝突確率のため電子温度の上昇が生じ易い．それに対し，金属のように高キャリア密度で低いキャリア移動度の材料では，高電界下でもキャリア温度の上昇は見られず，仮に多少の上昇が生じてもその電流－電界特性に非線形は生じない．

（Ⅱ）　高温超伝導薄膜のホットキャリア効果

4－2節で示したＹＢａＣｕＯの非線形電気伝導特性は，そのE_{ns}がその移動度μに強く依存していた．この点から，この特性はホットキャリア効果によるものではないかと推察した．しかし，金属のように縮退電子系でこのような非線形特性は報告されていない．実際にはＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜のキャリア密度は図4-2.1 に示すように，低温で$5\times10^{20}\,cm^{-3}$と，金属と半導体の中間に位置している．これはＹＢａＣｕＯにおいても非線形特性が生じる可能性を示している．そこで，観測された非線形電気伝導特性をホットキャリア効果によると仮定し，解析を試みる．

解析はボルツマン輸送方程式による半導体輸送現象[12]に基づいて進めた．ただし，半導体ではマクセル－ボルツマン分布を使用しているが，この解析ではフェルミ－ディラック分布を用いた．

①導電率の算出

一般に運動する多数の粒子の位置と速度に関する分布は，粒子自身の運動，外力および他の粒子との散乱によって時々刻々変化する．ここで，粒子の位置$\boldsymbol{r}$ と波数ベクトル$\boldsymbol{k}$からなる空間で電子やホール等の粒子の時刻t における状態を指定する分布関数$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$ を粒子が位置$\boldsymbol{r}$ ，波数ベクトル$\boldsymbol{k}$ の状態にある確率として定義する．すると$\boldsymbol{r}$ と$\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ ，$\boldsymbol{k}$ と$\boldsymbol{k}+\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ の領域に囲まれた体積素片$\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 内にある粒子数は，

$$N f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k} \quad , \qquad (4\text{-}3.1)$$

となる．ここで，N は全粒子数である．

位相空間の体積素片$\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 内の粒子は，

（１）拡散により運動する，

（２）外力によって加速され波数$\boldsymbol{k}$ が変わる，

（３）他の粒子との散乱によって波数$\boldsymbol{k}$ が突然変わる，

の３つの過程によって素片外の状態に移る．しかし，Liouvilleの定理のよれば，一定の外力を受けて運動する粒子は散乱を受けなければ$(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k})$ 空間の流線に沿って運動し，よって図4-3.8 に示すように時刻t に素片$\mathrm{d}\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 内にあった粒子は，時刻$t+\mathrm{d}t$ には$\boldsymbol{r}+\mathrm{d}$

r ，$k+\mathrm{d}k$ を中心とした$\mathrm{d}r'\mathrm{d}k'$ 内にある．したがって，状態密度が粒子の運動によって変わらなければ粒子の保存から，

$$f(r+\dot{r}\,\mathrm{d}t, k+\dot{k}\,\mathrm{d}t, t+\mathrm{d}t)=f(r,k,t)\ , \qquad (4\text{-}3.2)$$

が成り立つ．しかし散乱があると粒子は流管の外へ飛び出したり，外から入ってきたりして(4-3.2)式が成立せず，散乱による変化分だけ時刻t と時刻$t+\mathrm{d}t$ とで分布関数が異なる．すなわち散乱がある時の粒子の保存則を与える関係，

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{scattering}}-\frac{\partial r}{\partial t}\cdot\nabla_r f-\frac{\partial k}{\partial t}\cdot\nabla_k f\ , \qquad (4\text{-}3.3)$$

が成り立つ．

(4-3.3) 式の右辺の第1項は散乱による粒子分布の変化，第2項は空間的な粒子密度の勾配がある時の拡散による粒子分布の変化，第3項は電場や磁場によって外力を受けるために起こる粒子分布の変化を与える．定常状態では分布関数は時間的に変化せず$\mathrm{d}f/\mathrm{d}t=0$ であるから，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{scattering}}=\dot{r}\cdot\nabla_r f+k\cdot\nabla_k f\ , \qquad (4\text{-}3.4)$$

となる．

一般に外力と分布関数の位置に関する勾配とによって分布関数は熱平衡状態の分布関数f_0 とは違ったものになるが，散乱は分布が熱平衡からずれるのを阻むように働き定常状態を作り出す．したがって適当な緩和時間τを定義すると散乱による項は分布の平衡からのずれ$(f-f_0)$ に近似的に比例し，次のように書ける：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{scattering}}=-\frac{f-f_0}{\tau}\ . \qquad (4\text{-}3.5)$$

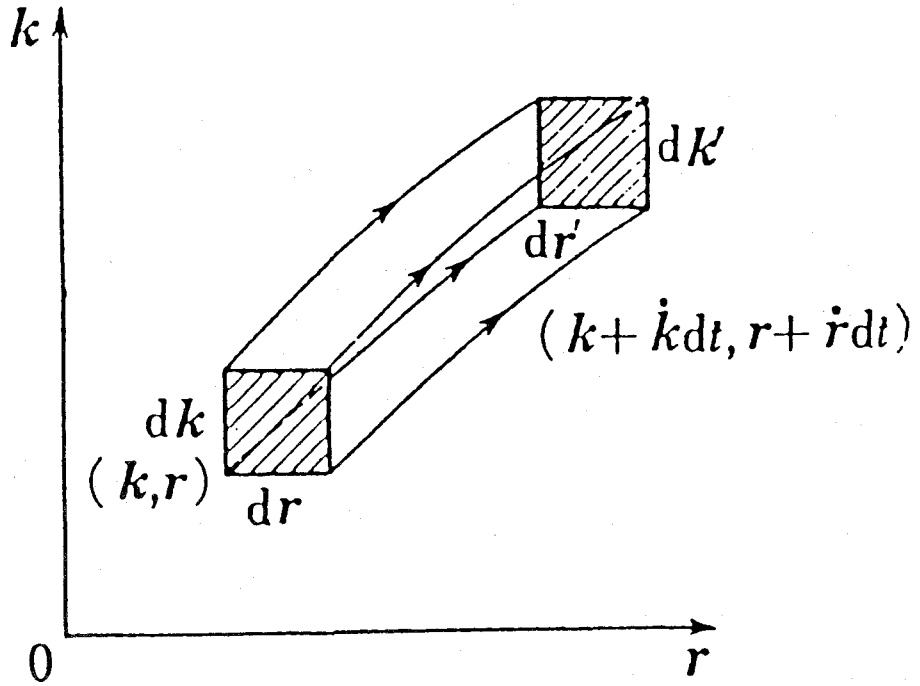


図4-3.8　Liouvilleの定理

また，分布関数の熱平衡状態からのずれ$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)$が小さいとして分布関数を

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)=f_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)+g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{k},t)\ , \qquad (4\text{-}3.6)$$

と書く．ドリフトによる項は外力として電界のみが印加されているとし，さらに簡単のため電子密度および温度の勾配がないと仮定すると，熱平衡状態の分布関数f_0は場所的に一様で，$\nabla_r f_0$は零である．このことと$\partial \boldsymbol{k}/\partial t=e\boldsymbol{E}/\hbar$を用いると，(4-3.4)式より，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{scattering}}=\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\cdot\nabla_k(f_0+g)\ , \qquad (4\text{-}3.7)$$

となり，$\nabla_k(f_0)\gg\nabla_k(g)$とし，

$$\nabla_k(f_0)=\frac{\partial\varepsilon}{\partial t}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}=\hbar\upsilon\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\ , \qquad (4\text{-}3.8)$$

ε：キャリアのエネルギー

υ：キャリアの速度

を用いると(4-3.7)式は，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{scattering}}=\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}e\upsilon\cdot\boldsymbol{E}\ , \qquad (4\text{-}3.9)$$

となる．したがって(4-3.5)式と(4-3.9)式より分布関数の熱平衡状態からのずれgは，

$$g=\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\tau e\upsilon\cdot\boldsymbol{E}\ , \qquad (4\text{-}3.10)$$

で表される．

導電率は電流と電界の関係を表すので，導電率を求めるには電流密度J を計算する必要がある．

$$J=\int e v f \mathrm{d}k=\int e v g \mathrm{d}k \qquad \left(\because \int v f_0 \mathrm{d}k=0\right)$$

$$=e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau v(v\cdot E)\mathrm{d}k$$

$$=\left(\frac{e\hbar}{m^*}\right)^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau k(k\cdot E)\,d k$$

,(4-3.11)

電界E がx 方向とすると，J もx 方向のみである．したがって，

$$J=\left(\frac{e\hbar}{m^*}\right)^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau k_x^2 E\,\mathrm{d}k\ . \qquad (4\text{-}3.12)$$

散乱が3次元であるときには，$\mathrm{d}k=4\pi k^2\mathrm{d}k$ であり，$\varepsilon=\hbar^2k^2/(2m^*)$，$\langle v^2\rangle/3=\langle v_x^2\rangle$ の関係を用いると，J は，

$$J=\frac{16\pi e^2}{3\hbar^2}\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau E\varepsilon Z(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\ . \qquad (4\text{-}3.13)$$

これより導電率σは

$$\sigma=\frac{16\pi e^2}{3\hbar^2}\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau \varepsilon Z(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon\ , \qquad (4\text{-}3.14)$$

となる．ここで運動量緩和時間の平均値$<\tau>$を

$$\langle\tau\rangle=\frac{\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\varepsilon\tau(\varepsilon)Z(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon}{\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\varepsilon Z(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon} \quad , \qquad (4\text{-}3.15)$$

と定義すると，(4-3.14)式で表されるσは，キャリア密度n ，有効質量m^* を用いて，

$$\sigma=\frac{n\mathrm{e}^2\langle\tau\rangle}{m^*} \quad . \qquad (4\text{-}3.16)$$

一方，散乱が2次元的に起こる場合は，$\langle v^2\rangle/2=\langle v_x^2\rangle$ の関係を用いて，J は，

$$J=\frac{2\pi^2\mathrm{e}^2}{m^*}\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\tau E\varepsilon Z(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \quad , \qquad (4\text{-}3.17)$$

となる．したがってσは，

$$\sigma=\frac{2\pi^2\mathrm{e}^2}{m^*}\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\tau\varepsilon Z(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \quad , \qquad (4\text{-}3.18)$$

となり，σは(4-3.16)式と同様に表される．3次元挙動と2次元挙動の違いは，運動量緩和時間および状態密度に現れる．

ここで，熱平衡状態の分布関数として何を使用するかが問題である．酸化物高温超伝導体は，その超伝導発現機構のみならず，キャリア系がフェルミ流体かあるいはそうでないか未だに意見の分かれるところである．ここでは，単純にヘビリードープされた半導体で近似できるとし，

$$f_0=\frac{1}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_BT_e}\right)} \qquad (4\text{-}3.19)$$

のフェルミ－ディラック分布関数を採用する．すると電子温度T_eはフェルミ－ディラック分布関数に含まれるので，σにT_eを反映した状態を記述し得る．したがって，キャリアがホットすなわちT_e＞格子温度T_lの状態によってσが減少するかどうかの検討が可能になる．この検討を行う際，ＹＢａＣｕＯのキャリアの挙動および散乱媒体を考慮に入れる必要がある．既に何度か述べたように，キャリアの２次元的挙動が期待されているが，まだ確実な報告は無い．また散乱機構についてもフォノン散乱[17,18]，スピン系の揺らぎによる散乱[19]，ホロン・スピノン散乱[20]，電子－電子散乱[21]等が提案されている．これらの散乱機構は(4-3.3) 式の右辺第１項に，該当する記述を幾つでも加算の形で代入すれば良い．しかしながら，最近の研究成果によって，結局はフォノン，とくに光学フォノンが散乱媒体として有力である．また，例えば電子－電子散乱はキャリア内のエネルギーの緩和を議論する際は有効である．しかし，いったんキャリアが平衡状態になれば，この項はここで議論を行っているドリフト電流に対しての寄与は小さい．そこで以降の検討には光学フォノン散乱のみを考慮して，検討を進める．すなわち，キャリアモデルとして，(i)光学フォノン散乱であり，(ii)キャリアは２次元的に局在し（ｃ軸長の１／３に局在すると仮定），その挙動については(iii)２次元的，または(iii')３次元的である，を仮定した．２次元的なキャリアの運動については半導体ヘテロ構造によって形成される，量子井戸と同じものを仮定する．

② ３次元キャリアの電流－電界特性[12]

ここではまずキャリアの挙動が３次元的な場合について取り扱う．すなわちキャリアがフェルミオンで，散乱が３次元空間内で起こるとする．

(4-3.14)式より導電率を求めるには，運動量緩和時間τを知る必要がある．ここで全エネルギーε_2からε_1へ，時間t　で遷移が起こる確率P_{12}は，

$$P_{12}=\frac{2\pi t}{\hbar}|H'_{12}|\delta(\varepsilon_1-\varepsilon_2)\ , \qquad (4\text{-}3.20)$$

と表される．ここでH'_{12}は遷移前後の摂動ポテンシャルH'の行列要素である．(4-3.20)

式を用いて，キャリアが散乱によって状態$\boldsymbol{k}$ からフォノンを1つ放出あるいは吸収する単位時間あたりの遷移確率を求めると，

$$\frac{1}{\tau}=\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{q}\{|(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},N_q-1|H'|\boldsymbol{k},N_q)|^2\delta(\varepsilon_{k+q,Nq-1}-\varepsilon_{k,Nq}) + |(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q},N_q|H'|\boldsymbol{k},N_q)|^2\delta(\varepsilon_{k-q,Nq+1}-\varepsilon_{k,Nq})\}\ , \tag{4-3.21}$$

となる．第1項はフォノン吸収による項，第2項はフォノン放出による項である．N_q は波数ベクトル$\boldsymbol{q}$ を持つフォノンの平均の数で，

$$N_q=\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T_l}\right)-1}\ , \tag{4-3.22}$$

k_B ：ボルツマン定数

と表され，T_l に依存する．ここで，

$$\varepsilon_{k+q,Nq-1}-\varepsilon_{k,Nq}=\frac{\hbar}{2m^*}(2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{q}+q^2)-\hbar\omega_q\ . \tag{4-3.23}$$

(4-3.23)式において，全ての$\boldsymbol{q}$ について和をとらなければならない．そこで球座標系（q，θ，ϕ）での積分を考えると簡単である．

$$\sum_q F(\boldsymbol{q})\rightarrow\int_{q=0}^{q=q_0}\int_{\theta=0}^{\theta=\pi}\int_{\phi=0}^{\phi=2\pi}\frac{V}{(2\pi)^3} \times F(q)q^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi\,\mathrm{d}q\ . \tag{4-3.24}$$

ただし，V は結晶の体積を表す．(4-3.21)式と(4-3.24)式より，フォノン$\boldsymbol{q}$ を吸収する場合について，ϕ とθ について積分し，定数項を除いて書くと，

$$I(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})=\int_{\theta=0}^{\theta=\pi}\delta\left(\frac{\hbar^2}{m^*}kq\cos\theta+\frac{\hbar^2q^2}{2m^*}-\hbar\omega_q\right)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta$$

$$=\frac{m^*}{\hbar^2kq}\int_{-\hbar^2kq/m^*+\hbar^2q^2/2m^*-\hbar\omega_q}^{\hbar^2kq/m^*+\hbar^2q^2/2m^*-\hbar\omega_q}\delta(x)\,\mathrm{d}x$$

, (4-3.25)

となる．光学フォノンによる散乱については，

$$I_{op}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})=\frac{m^*}{\hbar^2kq}\ , \qquad (4\text{-}3.26)$$

$$\mathrm{for}\quad k\left\{\left(1+\frac{\hbar\omega_o}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}-1\right\}<q<k\left\{\left(1+\frac{\hbar\omega_o}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}+1\right\}$$

となり，フォノン$\boldsymbol{q}$ を放出する場合は，

$$I_{op}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})=\frac{m^*}{\hbar^2kq}\ , \qquad (4\text{-}3.27)$$

$$\mathrm{for}\quad k\left\{1-\left(1-\frac{\hbar\omega_o}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}<q<k\left\{1+\left(1-\frac{\hbar\omega_o}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}$$

のように得られる．

(4-3.26)式および(4-3.27)式より，光学フォノン散乱の運動量緩和時間τ_3を求める．運動量緩和時間は電界方向の運動量に比例する．フォノンの吸収，放出の項はそれぞれ，散乱確率に対して，（$1-\cos\theta'$）および（$1-\cos\theta''$）を乗じる必要がある．ここでθ'およびθ''はそれぞれ$\boldsymbol{k}$ と$\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$ および$\boldsymbol{k}$ と$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$ の間の角度である．$\boldsymbol{k}$ が散乱後大きさをほとんど変えないとすると余弦定理より$1-\cos\theta=q^2/(2k^2)$ の関係が成立し，

$$\frac{1}{\tau_s}=\frac{m^*V}{2\pi\hbar^3 k}\left[\int_{k(1+\hbar\omega_o/\varepsilon)^{1/2}-k}^{k(1+\hbar\omega_o/\varepsilon)^{1/2}+k}|(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}|H'_{op}|\boldsymbol{k})|^2 q\frac{q^2}{2k^2}\mathrm{d}q\right]$$

$$+\frac{m^*V}{2\pi\hbar^3 k}\left[\int_{k-k(1-\hbar\omega_o/\varepsilon)^{1/2}}^{k+k(1-\hbar\omega_o/\varepsilon)^{1/2}}|(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}|H'_{op}|\boldsymbol{k})|^2 q\frac{q^2}{2k^2}\mathrm{d}q\right]$$

, (4-3.28)

と得られる．ただし，行列要素は次のようになる．

$$|(\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}|H'_{op}|\boldsymbol{k})|^2=\frac{D_t^2K^2\hbar}{2V\rho\omega_o}\left\{N_q+\frac{1}{2}+\frac{\delta N_q}{2}\right\} \qquad (4\text{-}3.29)$$

$$\delta N_q=\pm 1$$

ただし，D_t ：相互作用定数

K ：逆格子ベクトル

T_e に対するσは，(4-3.28)式を(4-3.16)式に代入することにより得られる．

③２次元キャリア系の導電率

２次元的な挙動による量子井戸の形状については簡単のためその深さを無限大と仮定する．キャリアはz 方向に量子化されるものとする．

フェルミ準位を求めると，第１サブバンドの基底エネルギーが高く状態密度も大きく，さらに，第２サブバンドの基底エネルギーは第１サブバンドの４倍程度大きくなる．そのため，第２以上のサブバンドに存在するキャリアはほとんど無視できる．そこで，キャリアは第１サブバンドに集中しているとして以降の議論を進めても，問題は生じないだろう．

２次元キャリア系の場合も３次元系と同様にして，T_e に対するσを求めることができる．その違いは行列要素に現れる．３次元系の行列要素$|(\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}|H'_{op}|\boldsymbol{k})|^2$ を２次元系では$|(\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}|H'_{op2}|\boldsymbol{k})|^2$ にすればよい．２次元系の行列要素は Ridleyが次の式を与えている[22],

$$|(\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}|H'_{op2}|\boldsymbol{k})|^2=|(\boldsymbol{k}\pm\boldsymbol{q}|H'_{op}|\boldsymbol{k})|^2\cdot|G(q_z)|^2 \quad . \tag{4-3.30}$$

q_z はフォノンの２次元チャージシートに垂直な方向（z 軸方向）の波数である．ここで $|G(q_z)|^2$ は形状因子（form factor)と呼ばれるもので，z 軸方向の波動関数に起因している．第１サブバンドの波動関数に対しては，以下のように与えられ[23]，

$$G(q_z)=\int_0^{L_z}\frac{2}{L_z}\sin\left(\frac{\pi z}{L_z}\right)\exp(iq_zz)\,dz \quad , \tag{4-3.31}$$

および，

$$|G(q_z)|^2=\left[\frac{\sin\left(\frac{L_zq_z}{2}\right)}{\left(\frac{L_zq_z}{2}\right)\times\left\{1-\left(\frac{L_zq_z}{2\pi}\right)^2\right\}}\right]^2 \quad . \tag{4-3.32}$$

ここで，L_z はチャージシートの厚さである（ここではｃ軸長の１／３で仮に与える）．

(4-3.30)式から(4-3.32)式は２次元系で一般に適用できる式である．とくにＳｉ－ＭＯＳＦＥＴや変調ドープＦＥＴの電子の振る舞いをよく示している．これらは表面（界面）での電子であった．すなわち，キャリアはサーフォンと衝突，散乱を起こしている．一方，ここで扱っているシステムは，表面に限られた物ではなく，チャージシートが表面から膜中の全領域に層状に配されいる．すなわち，ＹＢａＣｕＯのキャリアは半導体の表面電子とは異なる．すなわちＹＢａＣｕＯにおいて主な散乱フォノンはサーフォンではなバルクフォノンである．そのため，散乱にかかわることのできるフォノンは q_z 方向の波数を持たないフォノンに限られる．

q_z ＝０の場合，(4-3.32)は１となる．これは完全２次元系の形状因子として知られる．このことから，２次元系の運動量緩和時間 τ_{op2} は，

$$\frac{1}{\tau_{op2}}=\frac{SD_t^2K^2\hbar}{4\pi V\rho\omega_0}\left\{N_{q0}\int_{k(1+\hbar\omega_0/\varepsilon)^{1/2}-k}^{k(1+\hbar\omega_0/\varepsilon)^{1/2}+k}h(q,0)\,q\frac{q^2}{2k^2}\,dq\right.$$

$$\left.+(N_{q0}+1)\int_{k-k(1-\hbar\omega_0/\varepsilon)^{1/2}}^{k+k(1-\hbar\omega_0/\varepsilon)^{1/2}}h(q,0)\,q\frac{q^2}{2k^2}\,dq\right\}$$

(4-3.33)

$$h(q,0)=2\left\{\left(\frac{\hbar^2}{m^*}kq\right)^2-\left(-\frac{\hbar^2q^2}{2m^*}+\hbar\omega_q\right)^2\right\}^{-\frac{1}{2}}\qquad(4\text{-}3.34)$$

となる．ここで，S およびV はそれぞれキャリアの局在している面積とキャリア局在領域の体積に相当する．

④計算結果

以上の解析をもとに計算した，低電界の移動度で規格化したホットキャリアの導電率を図4-3.9に示す．横軸は平均キャリア密度である．キャリアが２次元的挙動および３次元的挙動を示すと仮定した結果を示している．表4-3.1 に使用した各定数を示す．ＹＢａＣｕＯの光学フォノンエネルギーあるいは有効質量といった定数は，確実な値が不明であり，光学フォノンエネルギーについてはＧｅの値$\hbar\omega_0$＝２６ｍｅＶを使用した．また，有効質量については仮に$2m_0$ （m_0 は自由電子の質量）とした．

この図から明らかにT_e がわずか８０Ｋの上昇で，σが低下することがわかる．さらに，２次元挙動と３次元挙動のいずれの場合でも，σの低下が生じる最大のキャリア密度n_cが存在している．すなわち，半導体のような低キャリア密度ではσの低下が生じ，金属のような高キャリア密度ではσの低下が生じ難くなることを示している．図4-3.9において，n_cの値が３次元の場合に比べ２次元の場合は５倍程度高い．ＹＢａＣｕＯの低温におけるキャリア密度は～5×10^{20}ｃｍ$^{-3}$であり，このことを考慮すると２次元電子系が実験結果を説明できそうである．３次元系ではＹＢａＣｕＯのキャリア密度領域では非線形性を生じることはなさそうである．これは２次元系において，井戸の幅が狭くなればそれに反比例して状態密度は増加し，その結果フェルミレベルは３次元に比べ低下することから説明できる．

２次元系においてT_e の増加にともない，高電界におけるσは図4-3.10に示すように低

下している．しかしながらn_cの値は，T_eの上昇にもかかわらず，あまり変化しない．基本的にn_cはT_eにあまり依存しないと思われる．それに対して，有効質量m^*の影響は非常に大きいことが図4-3.11に示されている．ここでもキャリア温度の増加は８０Ｋで計算しているが，n_cはm^*の増加に伴い，単調に増加している．曲線の形自体はいずれの場合も同じであるが，m^*の増加にともない曲線全体がキャリア密度の高い方へシフトしていく．ここでＹＢａＣｕＯのキャリア密度（～５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$）を適用するとm^*の下限は～２m_0と見積もられる．上限については後で，議論する．

計算されたm^*依存性は状態密度の変化によって説明される．大きなm^*は状態密度を大きくし，フェルミレベルを低下させる．そのため，キャリア密度が高くても多くのキャリアが分布関数の裾に存在することになる．T_eは分布関数の裾の形状に影響を与えるので，フェルミレベルの低い系ほどホットキャリア効果の影響が強く現れる．いいかえれば，もし状態密度が非常に大きければ，高密度のキャリアガスでも，希薄ガスのように振る舞えるということである．

ここで，光学フォノンエネルギーの値の影響について，触れておく．計算を２６～６６ｍｅＶの範囲で行ったが，その結果はn_cには全く影響を与えないことが判明した．

表4-3.1　計算に使用したＹＢａＣｕＯの物理定数

移動度	μ	０．００３	ｍ^2／（Ｖ・ｓ）
平均自由行程	ℓ_{ae}	７．５×１０$^{-10}$	ｍ
低電界導電率	σ	２．７０×１０^5	Ｓ／ｍ
キャリア局在幅	L_z	０．４	ｎｍ
密度	ρ	６．３８×１０^3	ｋｇ／ｍ^3
相互作用係数	$D_t K$	１．４０×１０$^{-8}$	ｅＶ／ｍ

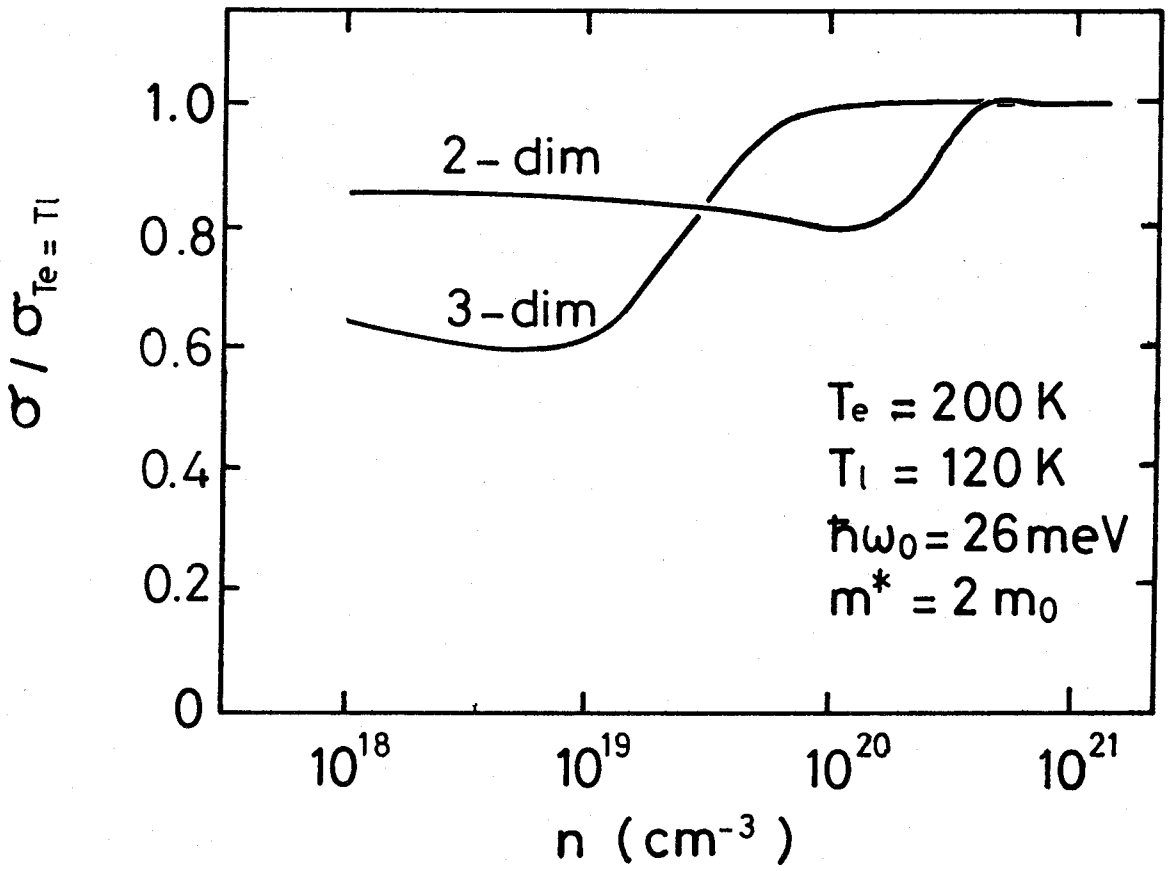


図4-3.9　ホットキャリアの導電率のキャリア密度依存性．計算されたホットキャリア導電率を低電界導電率で正規化した．T_e は T_l に対して，８０K上昇を仮定した．２次元系キャリアおよび３次元系キャリアをそれぞれ仮定して計算した．

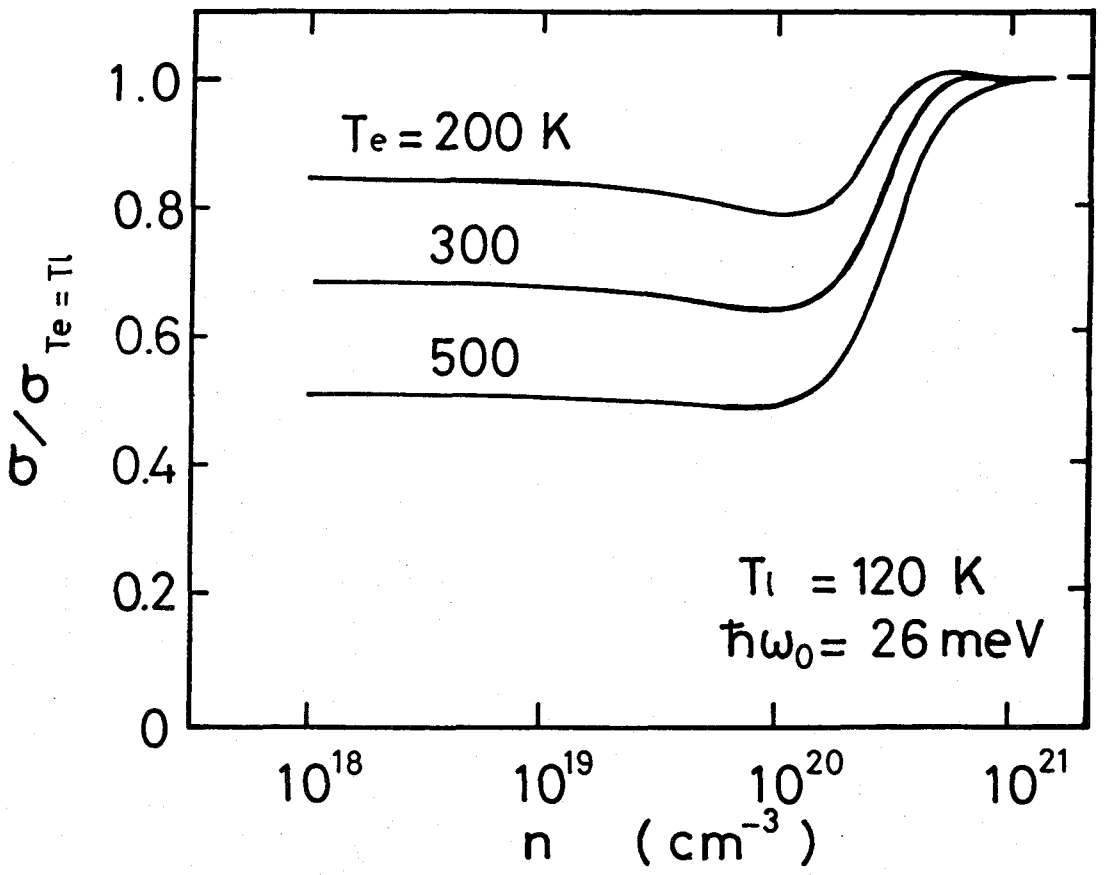


図4-3.10　2次元ホットキャリアの導電率のキャリア密度依存性．使用したパラメータはT_eを除いて図4-3.9と同じである．

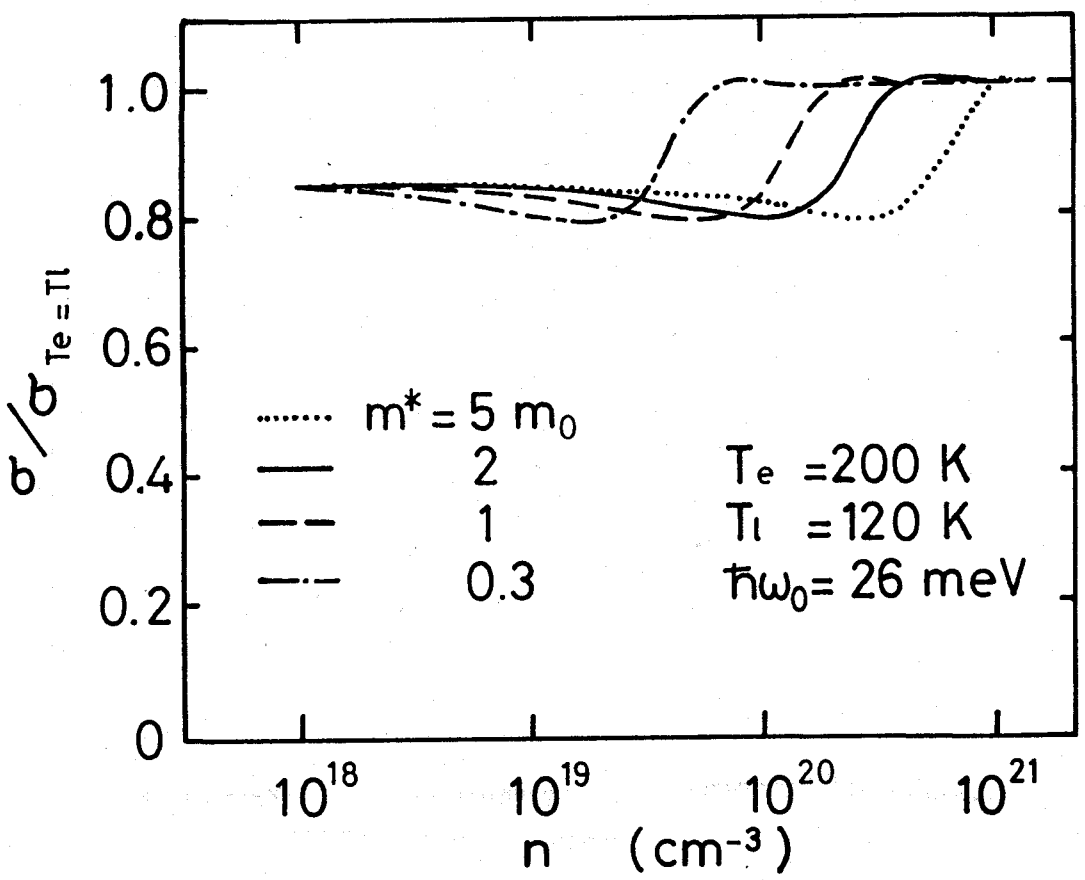


図4-3.11　2次元ホットキャリア導電率の有効質量依存性.

⑤キャリア温度と電界

次に印加電界E とキャリア温度T_e の関係を求める．高電界をＹＢａＣｕＯ試料に印加すると，キャリアは電界からエネルギーを供給され，格子系は格子温度T_l が周囲温度と一致した状態を保っている．定常状態では，この増加したエネルギーはフォノンの放出によってキャリア系から結晶格子（無限の熱容量）に移される．このプロセスは$T_e > T_l$ の状態で生じる．１つのキャリアがフォノンとの衝突によって失う平均エネルギーは電界から供給されたエネルギーに等しく，それはT_e に依存しているので，印加電界とキャリア温度の関係を求めることができる．光学フォノンモードに対して，キャリアが失うエネルギーの平均レート$\langle d\varepsilon / dt \rangle$ は電界から与えられる与えられる電力をキャリア数n で割った値に等しい．すなわち，

$$E=\sqrt{\frac{n}{\sigma}\left\langle\frac{d\varepsilon}{dt}\right\rangle} \qquad (4\text{-}3.35)$$

を得る．ここで，右辺はT_e の関数である．この式は$\langle d\varepsilon / dt \rangle$ が印加電界とキャリア温度の関係を与えることを示している．そこで最初に，$\langle d\varepsilon / dt \rangle$ を求めることにする．

$k+q$ のキャリアが衝突を介してk へ移るとき，(4-3.21)式の類似により増加するフォノンの数N_q を求めることができる．

$$\frac{\partial N_q}{\partial t}=\frac{2\pi}{\hbar} \times\sum_k\Big(|\langle k|H'|k+q\rangle|^2\,\delta(\varepsilon_{k,Nq+1}-\varepsilon_{k+q,Nq})\,f(k+q)\{1-f(k)\} -|\langle k+q|H'|k\rangle|^2\,\delta(\varepsilon_{k+q,Nq-1}-\varepsilon_{k,Nq})\,f(k)\{1-f(k+q)\}\Big) \qquad (4\text{-}3.36)$$

キャリア（k ）からフォノン（q ）を放出するときのエネルギーは$\hbar\omega_0(dN_q/dt)$ と書ける．このエネルギーを全k 空間および全q 空間で積分することで，失うエネルギーレート$\langle d\varepsilon / dt \rangle$ を得る．３次元系では

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right\rangle = \frac{\hbar \omega_0}{2\pi^2 n} \int_{q=0}^{q_0} q^2 \frac{\partial N_q}{\partial t} \mathrm{d}q \quad , \tag{4-3.37}$$

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} = \frac{V m^* D_t{}^2 K^2}{2\pi\rho\omega_0 \hbar^2 q} \int_{k=\left|\frac{q}{2}-\frac{m^*\omega_0}{\hbar q}\right|}^{\infty} k\Big((N_q+1) f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) \{1-f(\boldsymbol{k})\} - N_q f(\boldsymbol{k}) \{1-f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})\} \Big) \mathrm{d}k \quad , \tag{4-3.38}$$

となり，２次元系では

$$\left\langle \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right\rangle = \frac{\hbar \omega_0 S}{2\pi n V} \int_{q=0}^{q_0} q \frac{\partial N_q}{\partial t} \mathrm{d}q \quad , \tag{4-3.39}$$

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} = \frac{m^* S D_t{}^2 K^2}{\pi\rho\omega_0 \hbar^2 V q} \int_{k=k_{\max}}^{\infty} k\Big((N_q+1) f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}) \{1-f(\boldsymbol{k})\} - N_q f(\boldsymbol{k}) \{1-f(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})\} \Big) \sqrt{\frac{k^2-k_{z1}{}^2}{k^2-\left(\frac{q}{2}-\frac{m^*\omega_0}{\hbar q}\right)}} \mathrm{d}k \quad . \tag{4-3.40}$$

ここで，k_{z1}はπ/L_zで，L_zはキャリア局在幅（ｃ軸長の１／３を仮定している．）である．さらに，$k_{\max}$はk_{z1}と$|(q/2)-(m^*\omega_0/\hbar q)|$の大きい方をとる．

この計算結果を図4-3.12に示す．２次元系と３次元系について，T_lが１２０Ｋの場合である．次元性の違いによってT_e-E特性に大きな違いが生じている．２次元系では印加電界が１０ｋＶ／ｃｍであればT_eは２５０Ｋまで上昇する．それに対し，３次元系で

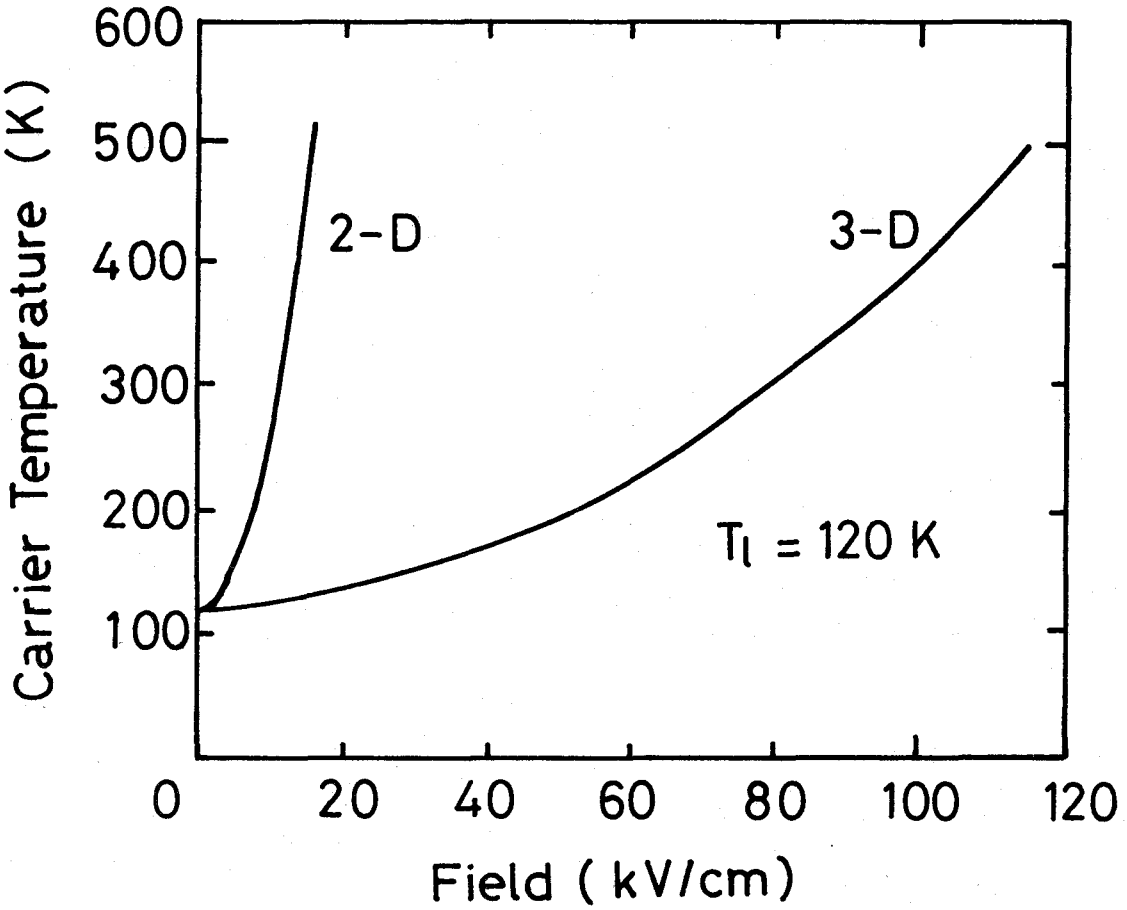


図4-3.12　キャリア温度と印加電界の関係．有効質量は$2m_0$．

は同じT_e＝２５０Ｋまで上昇させるためには７０ｋＶ／ｃｍもの電界を印加する必要がある．ここで計算に使用した数値は実験から得られた低電界の移動度を満足するように選んだ．そのため，２次元系と３次元系で低電界移動度は等しくなる．それゆえ，この２つの曲線の違いは低電界の移動度以外の要素に起因している．キャリア挙動の次元性によるものであろう．

先に触れたように，電界の加速によってキャリアにもたらされた過剰の運動エネルギーは高エネルギーキャリアからのフォノンの放出によって結晶中に放出される．このエネルギー緩和プロセスは，フォノン放出の確率が増加することによってより頻繁に生じる．フォノンに関しては２次元キャリア系でも３次元キャリア系でもいずれも３次元フォノン（バルクフォノン）を取り扱ってきた．キャリアの次元性の違いによる T_e－電界特性の大きな差は，このフォノンの放出確率の差であろう．２次元挙動を示すＹＢａＣｕＯのキャリアを仮定すると放出できるフォノンもまた$q_z=0$ のフォノンのみである． 残りの多くの空間のフォノンはキャリアとの作用に寄与できない．そのため，フォノンの放出確率が非常に低く，３次元系に比べて，同じ大きさの印加電界に対して２次元キャリア系の方がキャリア温度が上昇しやすくなるのであろう．

⑥電流－電界特性

以上の検討で$T_e-\sigma$ の関係およびT_e-E の関係が明らかになった．σ とE はT_e を通じて関係しており，いまやσ（すなわち電流密度J ）と印加電界E の関係を求めることができる．２次元キャリア系の電流密度－電界の関係を図4-3.13に示す．格子温度をパラメータにしている．電流に非線形性が生じる電界はT_l ＝９０Ｋにおいて，おおよそ３ｋＶ／ｃｍあたりである．これは実験結果と同程度の電界である．さらに，温度依存性も実験結果とよく似ている．格子温度が高くなるにつれて，非線形開始電界も高くなっている．その非線形性の度合いについても温度が低いほど強く現れている．実験結果と半定量的に一致する結果が得られた．これに対し，３次元系では結果は示していないが，非線形開始電圧は５０ｋＶ／ｃｍ以上であった．この３次元系の値は実験値に比べ高すぎる．３次元キャリア系でＹＢａＣｕＯの高電界特性を説明するのは困難である．

以上の検討から，ＹＢａＣｕＯの常伝導状態において，キャリアは２次元的な挙動を示し，また，その散乱媒体はフォノンであると考えられる．

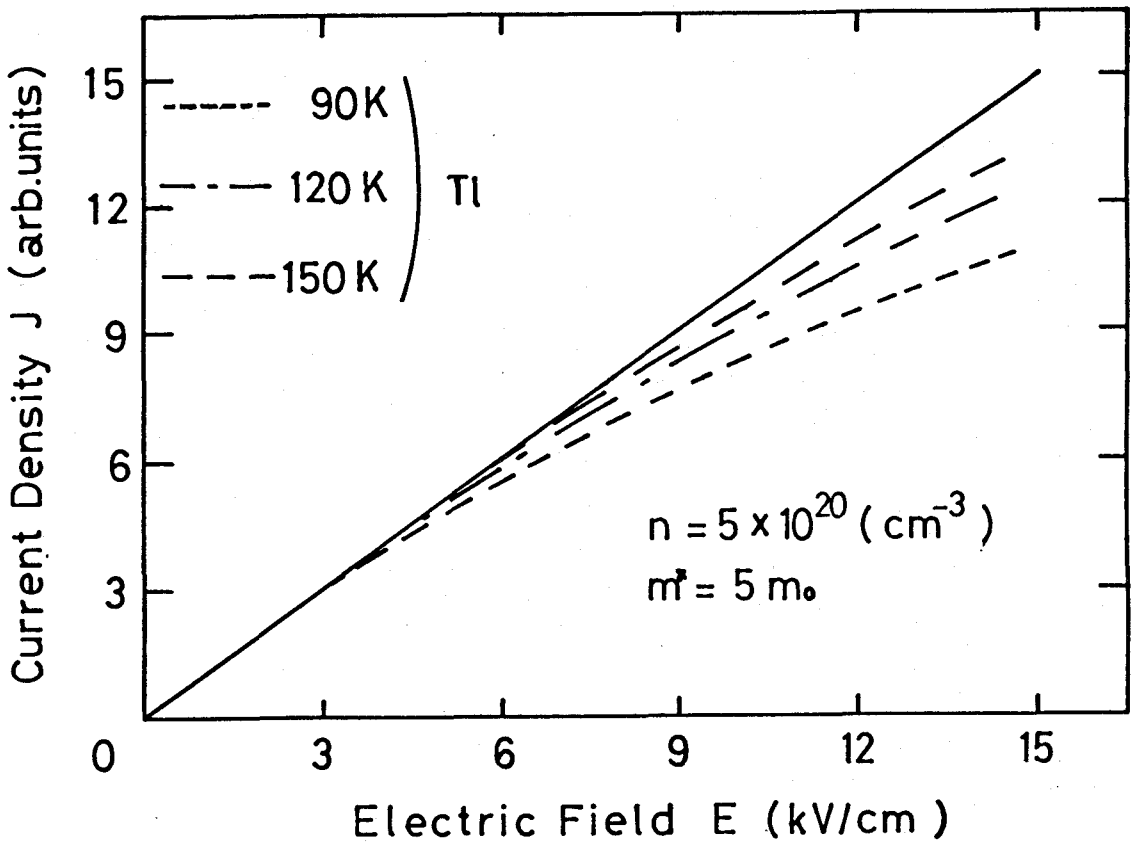


図4-3.13　電流密度と印加電界の関係（計算結果）．２次元キャリア挙動系を仮定した．パラメータは格子温度．

4－3－4　考察

これまでＹＢａＣｕＯの高電界下における非線形性について，実験および理論の両面から検討を行い，現実的なモデルを提案するに至った．しかしながら，ここで，このＹＢａＣｕＯの特性が本質的な物なのかあるいはなにか他の要因，例えば結晶粒界によって生じたのかを明確にしておく必要があるだろう．実験に使用したＹＢａＣｕＯ薄膜はＲＨＥＥＤおよびＬＥＥＤ観察によってエピタキシャル薄膜であることは確認されているが，その膜中には多くの亜粒界(sub grain) が存在している．最近の結晶粒界の研究によると，粒界間の輸送には２つのタイプが有ることが報告されている．１つは弱結合ではない振る舞い[24]，もう１つは弱結合的な振る舞いである[25,26]．Babcock等は単結晶ＹＢａＣｕＯ中の結晶欠陥はＮＣＳＬ（near-coincident-site-lattice）と呼ばれる格子不整合であることを示した[24]．このＮＣＳＬの輸送特性はジョセフソン特性を示さず，フラックスフローの振る舞いであった．これはＮＣＳＬによる格子欠陥はキャリア輸送において，健全なバルクの特性を妨げない．彼らはさらに，単結晶基板上のエピタキシャル薄膜も同様であると述べている．それゆえ，本節で検討を行った輸送特性においても，ＹＢａＣｕＯバルクの本質的な特性から，大きくはずれたものではないであろう．

ところでＹＢａＣｕＯのm^* の上限はどれくらいであろうか．これを見積もるためここでは ”低電界” 移動度の温度依存性を計算で求めた．この計算結果と実験結果を比較することでm^* を求めた．ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の低電界移動度は**図4-2.2** に示したように $T_i^{-1.5}$ に比例することがよく知られている[27]．そこで，これまで検討したモデルによって，この特性をm^* をパラメータとして求めた．得られた $\mu - T_i^{-1.5}$ の直線性からm^* の値が見積もれるだろう．**図4-3.14**にその計算結果を示す．m^* が軽くなる程，上に弓なりになる度合いが大きくなる．一方，m^* が重くなると下に弓なりになっていく．どの程度までを許容範囲とするか問題ではあるが，５m_0 程度までなら許せる範囲ではないだろうか．結局 m^* の範囲としては，２m_0 から５m_0 の範囲と求まった．ＹＢａＣｕＯのm^* については，他の研究グループがそれぞれ独自の方法で求めている[28,29]．赤外線反射あるいは表面コンダクティビィティの測定から，やはり２～５m_0 と報告しており，期せずして，本モデルの結果と一致した．

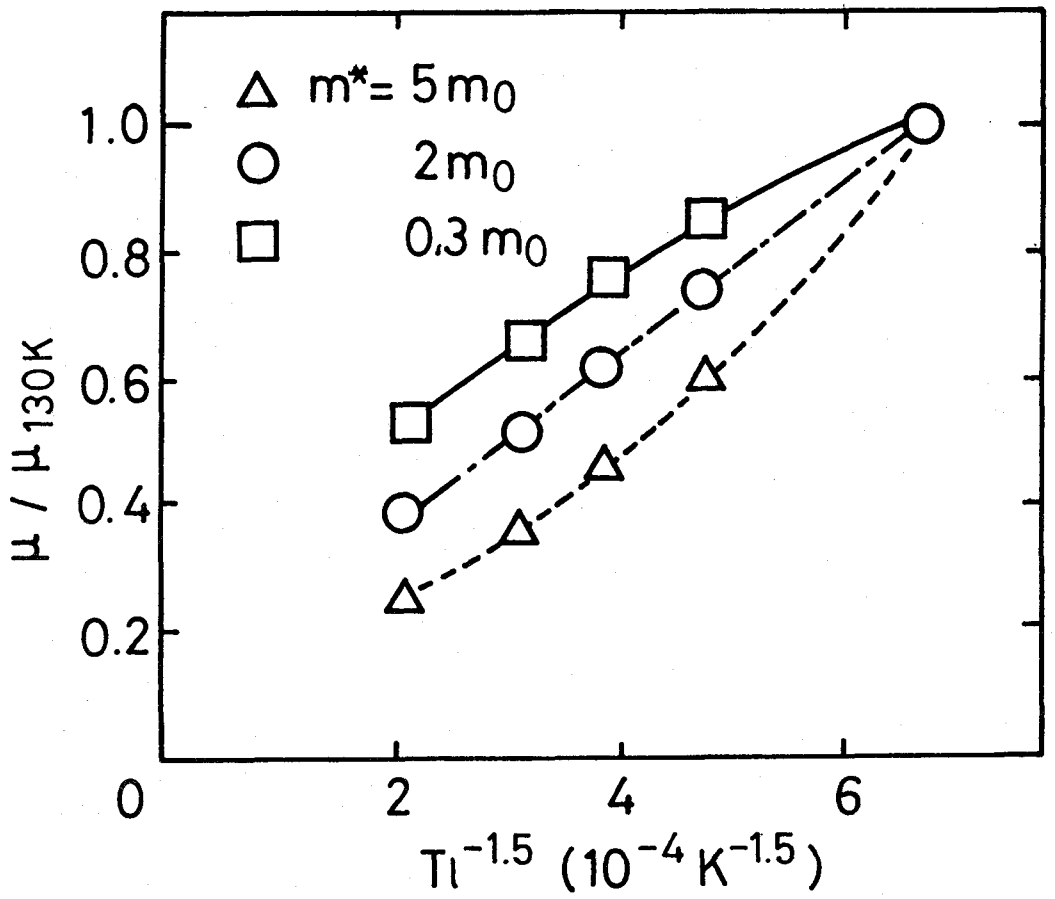


図4-3.14　低電界移動度の格子温度依存性．移動度は１３０Ｋの値で正規化している．

ところで，ＹＢａＣｕＯのバンド構造の複雑さから有効質量には異方性があるだろう．ｃ軸に沿った移動度が低いことから，伝導面に垂直な方向の有効質量$m_{\perp}^{*}$ は伝導面に沿う方向の$m_{/\!/}^{*}$ に比べ大きいだろう．そのため，有効質量の異方性を考慮して，ホットキャリアの導電率およびT_e-E 特性の計算を行った．Conwell[12]の与えた手順に従い，異方性の効果は，$m_0^{3/2}$ を$m_{/\!/}^{*}m_{\perp}^{*1/2}$ に置き換えることで光学フォノン系について計算できる．$m_{/\!/}^{*}=2m_0$ ，$m_{\perp}^{*}=10m_0$ として計算した結果は，重い有効質量の効果が導電率－キャリア密度特性に現れた．その結果は図4-3.9 において，おおよそ２本の線の中間に位置した．しかしながら，T_e-E 曲線は高電界側にシフトした． T_e を１００Ｋ上昇させるのに必要な電界は１００ｋＶ／ｃｍ以上にも達した．これは実験結果をはるかに越えている．

最後に散乱媒体のフォノンのモードについて触れておく．光学フォノンと同時に音響フォノンを散乱媒体としたモデルも併せて検討した．光学フォノン系との違いは散乱を記述する行列要素と積分範囲が若干異なる．しかしながら，輸送現象には，光学フォノンと音響フォノンの間に明確な差は見られなかった．実験的に調べる必要が有るだろう．しかし，近年，トンネルスペクトロスコピーにおいて光学フォノンのレプリカが明確に現れることが各所で論じられていることを考えると，本研究で扱った輸送現象の散乱媒体についても光学フォノンに分があるようだ．さらに言えば，常伝導状態を記述したこのモデルが超伝導状態に対してどの様な貢献ができるかは不明である．実際問題として，完全な超伝導機構の解明までは，先が長そうである．

４－４　高温超伝導薄膜の金属－絶縁体－超伝導体（ＭＩＳ）電界効果

本節ではＹＢａＣｕＯのＭＩＳ電界効果に関する議論について述べる．前半はＭＩＳ容量の電圧依存性を調べ，その結果ＹＢａＣｕＯのキャリア変調が可能であることを示す．後半では，その結果をもとにＭＩＳＦＥＴ構造の試料を作製し，キャリアのドリフト方向に対して垂直方向からＭＩＳ電界を印加し，その影響を検討した．その結果，超伝導状態にＭＩＳ電界が侵入し得ることを確認した．

４－４－１　ＭＩＳ電界効果

４－３節ではＹＢａＣｕＯ薄膜に高電界を印加し，キャリアの輸送特性を考察した．本節では絶縁層を介してＹＢａＣｕＯ薄膜に高電界を印加し，そのキャリアの挙動を検討する．金属－絶縁体－超伝導体（Metal-insulator-superconductor：ＭＩＳ）電界効果である．一般にＭＩＳ電界とは金属－絶縁体－半導体(semiconductor）構造に印加する電界を指すが，その本質はキャリアのドリフトを伴わず半導体中に侵入する電界である．その意味から超伝導体（superconductor）に印加した場合にもＭＩＳ電界と呼んで差し支えないであろう．

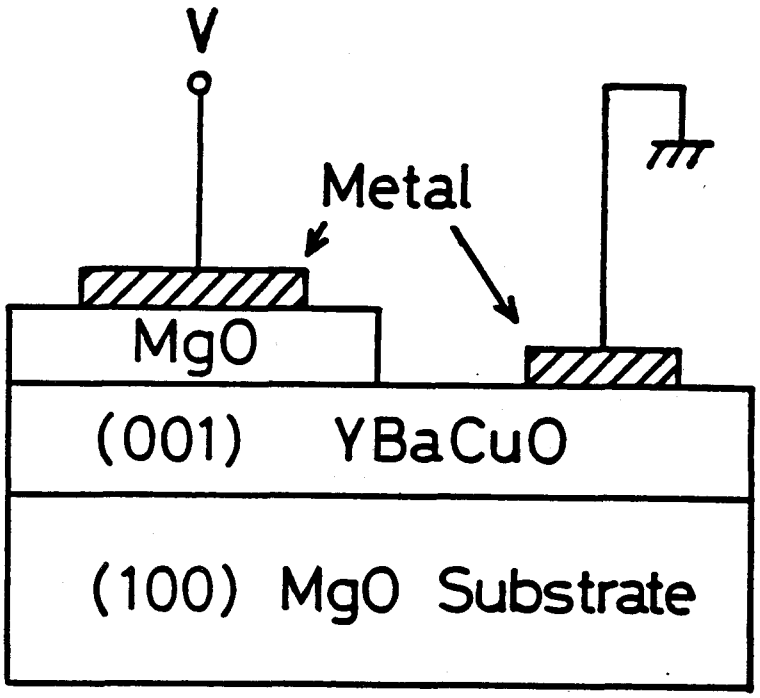
ＹＢａＣｕＯによるＭＩＳ電界効果の測定で，(a)ＹＢａＣｕＯへの電界の侵入の可能性，(b)ＹＢａＣｕＯのキャリアプロファイル，(c)超伝導状態へのＭＩＳ電界の侵入の可能性，(d)ＭＩＳ電界による超伝導性の電子変調の可能性といった知見が得られだろう．

従来の超伝導体は主として金属および合金でありキャリア密度が高くＭＩＳ電界による測定は無意味であった．酸化物高温超伝導体のキャリアは～$10^{21}cm^{-3}$と比較的低く，高濃度にドーピングされた半導体領域に近い．さらに，ＹＢａＣｕＯの場合，その結晶構造中（とくにＣｕ－Ｏ１次元チェーン）の酸素量を変えることでキャリア密度を制御できる．いわばドーピング形のキャリアである．例えばキャリア密度を意識的に減少させ，効果を調べるといった実験も可能である．そのため，この材料ではＭＩＳ電界の侵入およびキャリア変調は，実現の可能性がある．ＭＩＳ構造と同様にショットキー構造でも電界の印加は可能である．しかしながらショットキー接合は，酸化物高温超伝導体の金属的な一面を考慮するのその形成は困難さが明きらかである．この材料に対するオーミック接合形成が比較的容易であることからも，逆に良好な耐圧を有するショットキー障壁の形成は期待できない．したがって，絶縁性が保証されるＭＩＳ構造が本材料に対しては有効であろう．しかしながら，絶縁体－超伝導体の表面準位密度，あるいは強い電子相関系をもつといわれるＹＢａＣｕＯに電界が侵入可能かといった問題があり，その測定が容易ではないこともまた明白であろう．

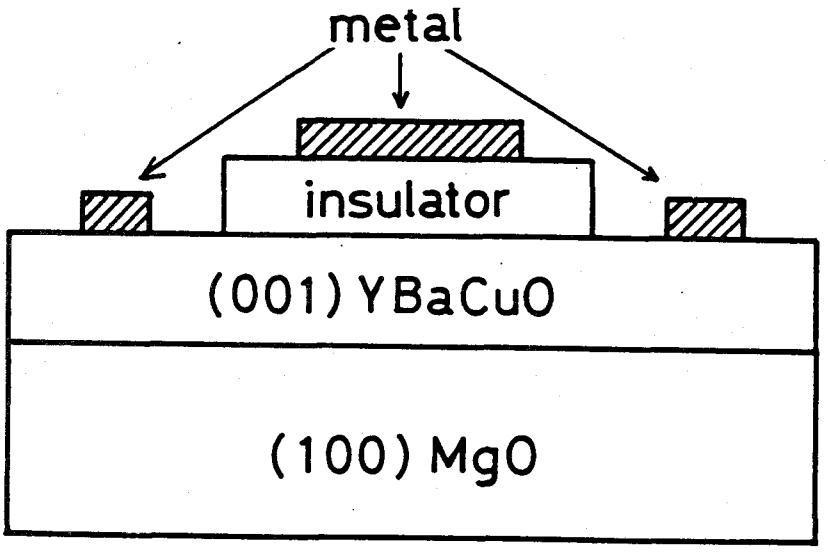
ＭＩＳ電界の侵入が現実に可能であれは，これはキャリア（ドーパント）プロファイルの研究に応用できる．2次元的に局在しているキャリアは，半導体工学ではとりたてて特殊な状況ではない．変調ドーピングやヘテロ構造作製技術によって，現在では1原子層レベルのドーピングさえ可能になっている[30]．このようなキャリアプロファイルの評価手段としてショットキー容量あるいはＭＩＳ容量の電圧依存性の測定がしばしば使用される．被測定材料の表面から垂直に電界を侵入させて表面に空乏層を発生させ，この空乏層容量を測定する．ドーパントは空乏電荷となって空乏層幅を決めるので，容量にドーパントのプロファイルが現れる．この手法が高温超伝導体にも応用できるだろう．

さらに，ＭＩＳ電界は超伝導状態に侵入するか，という非常に興味深い現象を調べることが可能である．超伝導状態に直流電界が侵入できないことはよく知られているが，この場合の電界はキャリアの輸送を伴うドリフト電界である．ＭＩＳ電界によるキャリアのドリフトは生じない．このような電界が超伝導状態に侵入できるかどうかについて，これまでの金属性超伝導材料では解答を引き出せなかった．ＭＩＳ電界の侵入の可能性がある酸化物高温超伝導体の発見によって，はじめて解答を得る機会が訪れたと言える．

電界効果の実験で問題となるのは表面準位の存在である．結晶の極表面あるいは結晶と結晶の界面では構成原子のボンドが不規則に終端するため，ダングリングボンドの形成や原子の再配列が生じる．この原子のずれによって，表面準位と呼ばれる準位がバンドギャップ内に導入される．一般に表面準位密度が非常に多ければ（実際に例外を除いて多いのだが），電界はもっぱら表面準位に対して電荷をやりとりし，本来の結晶中の電荷との作用が小さくなる．ＭＩＳ電界が表面準位によってシールドされることになる．Ｓｉ－ＭＯＳＦＥＴの成功は，Ｓｉ－SiO_2界面にはこの表面準位密度が非常に少ないという好運があったためである．ここで取り扱うＹＢａＣｕＯ－絶縁膜界面にもこの表面準位の存在は否定できない．そのためには表面準位密度をできるだけ低くすることを考える必要がある．表面準位の主たる原因は表面構成原子の結晶格子位置からのずれである．そこで，ＹＢａＣｕＯ－絶縁膜界面おいてこのずれをできる限り抑えてやれば良い．すなわち，第2章で実現したヘテロエピタキシャル成長はその1つの解答である．ヘテロエピタキシャル界面では，表面の原子は結晶格子中の位置を保って，絶縁膜最下層の原子と結合しているからである．実際には，完全な界面の形成が実現できているわけではないが，表面準位密度の発生を低減することができるはずである．



（a）



（b）

図4-4.1　ＹＢａＣｕＯ－電界効果型素子．（ａ）ＭＩＳダイオード，（ｂ）ＭＩＳＦＥＴ．

4－4－2　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳダイオードの容量－電圧特性

（Ｉ）　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳダイオード特性の試算

酸化物高温超伝導体はキャリアが Ｃｕ－O_2面に局在していると考えられている．そこで（００１）ＹＢａＣｕＯ面を用いたＭＩＳダイオード（図4-4.1(a)）の容量－電圧（$C-V$）特性から電荷の２次元性を見ることができる可能性がある．ＹＢａＣｕＯが半導体と同様に振る舞う保証は無いが，まずＹＢａＣｕＯをｃ軸長の １．１７ｎｍの周期で変調ドープされたｐ型半導体として扱い，空乏層近似を用いて，$C-V$特性を試算してみる．

ＭＩＳダイオードの単位面積あたりの静電容量Cは，絶縁膜の単位容量C_iと半導体の単位面積あたりの空乏層容量C_sの直列接続により求められ，

$$C=C_i C_s/(C_i+C_s) \qquad (4\text{-}4.1)$$

と表される．C_iは

$$C_i=\varepsilon_i/d \qquad (4\text{-}4.2)$$

である．ここで，ε_iは絶縁膜の誘電率，dは絶縁膜の厚さである．

C_sは空乏層近似のもとでは単純に空乏層幅Wを用いて，

$$C_s=\varepsilon_s/W \qquad (4\text{-}4.3)$$

となる．ε_sは半導体の誘電率である．WはＭＩＳダイオードの印加電圧Vによって変化する．VとWは電位分布を通して関係づけられる．電位分布はポアソンの方程式から決まる．界面に垂直にz軸をとると，

$$\frac{d^2\phi}{dz^2}=\frac{qN_A(z)}{\varepsilon} \qquad (4\text{-}4.4)$$

となる．$N_A(z)$は空乏層電荷密度である．ＹＢａＣｕＯではおそらくＹをはさむ２枚のＣｕ－O_2面の領域にキャリアが有ると推察されているが，これを単純に図4-4.2のようにキャリア密度が三角関数適に変化して分布していると仮定する．空乏層電荷もこれに対応し

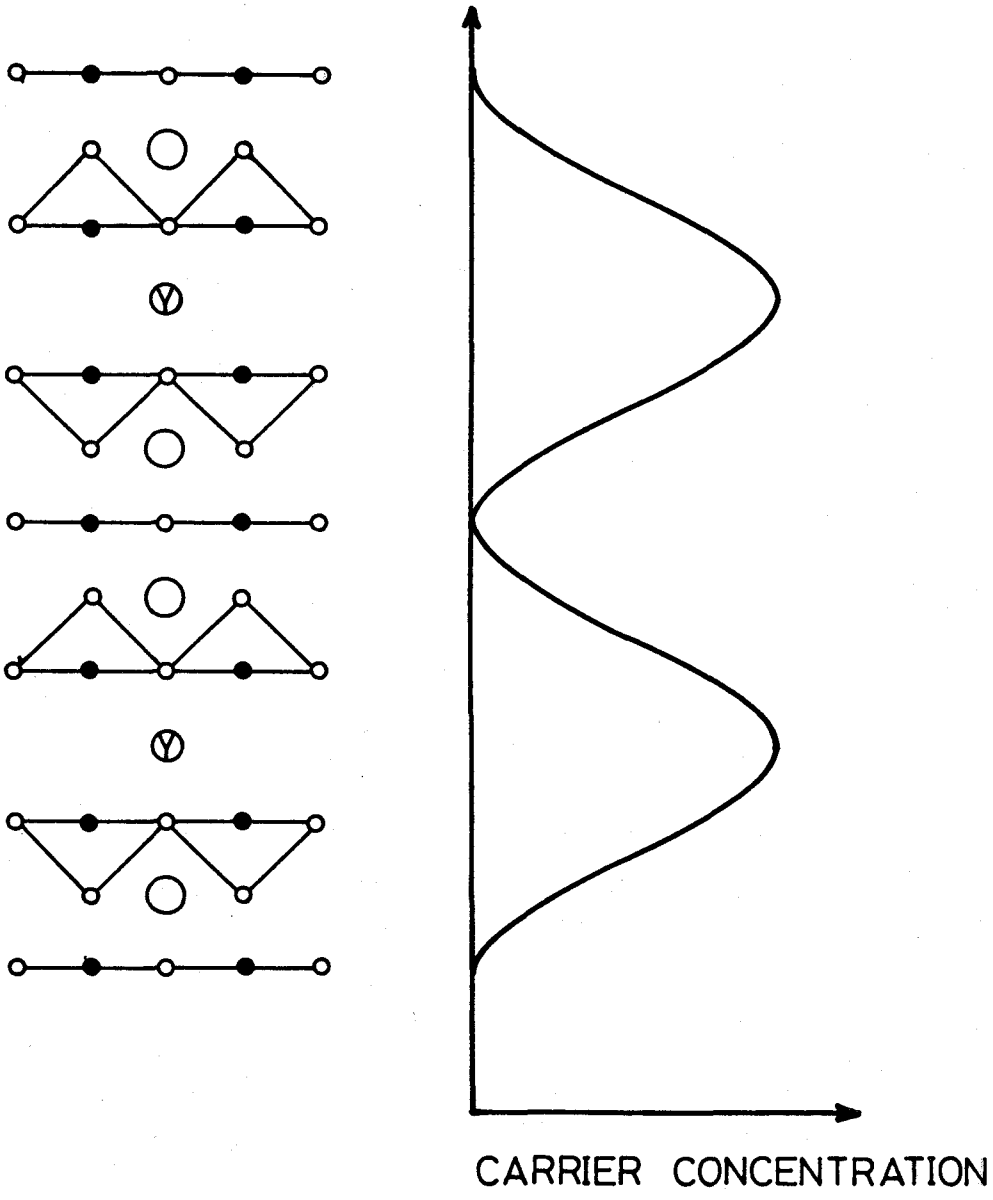


図4-4.2　ＹＢａＣｕＯの結晶模式図と仮定したキャリア分布.

ていると仮定し，

$$N_A(z) = N_A\{1+\cos(2\pi z/c)\} \qquad (0<z<W)$$

$$= 0 \qquad (-d<z<0,\ W<z) \qquad (4\text{-}4.5)$$

とする．ここで絶縁膜とＹＢａＣｕＯの境界を$z=0$とおき，cは変調周期すなわち，ＹＢａＣｕＯのｃ軸長である．N_AはＹＢａＣｕＯの空間平均をとったキャリア密度である．εは誘電率で，

$$\varepsilon = \varepsilon_s \qquad (0<z)$$
$$= \varepsilon_i \qquad (-d<z<0)$$

である．境界条件は，半導体内部の電位を基準にして，

$$\phi(W) = \frac{d\phi(W)}{dz} = 0 \qquad (4\text{-}4.6)$$

とする．このポアソンの方程式を解いて$\phi(z)$が求められる．このとき印加電圧Vは

$$V = \phi(-d) \qquad (4\text{-}4.7)$$

である．

以上の式を用いてＭＩＳダイオードの$C-V$特性を計算した結果を図4-4.3 に示す．ＭＩＳ容量は正電圧の増加にともない減少している．さらに，低キャリアになるほど容量の変化が大きくなる．空乏層近似による非常に簡素化したモデルを使用し，零ゲート電圧ではＹＢａＣｕＯのバンドはフラットと仮定したので，いずれの曲線も$V=0$では$C/C_i=1$となる．もっと正確なモデルで考えるならば，ＹＢａＣｕＯのフラットバンド電圧を考慮すべきで，この場合Ｖ＝０において，$C/C_i<1$となるだろう．この時，負電圧を印加して蓄積が生じた場合，この曲線は１に漸近していくはずである．この図で最も興味ある特徴は，ＭＩＳ容量がステップ状に変化することであろう．同様のステップ構造は，

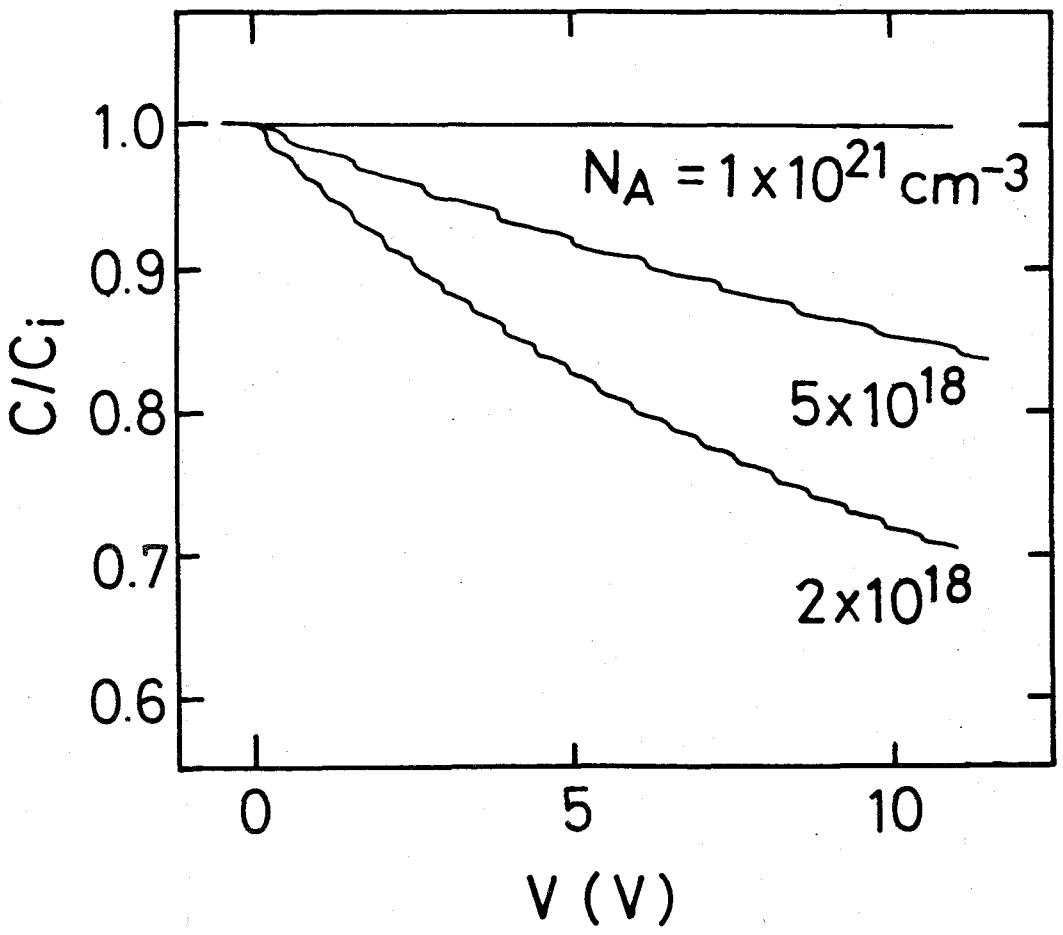


図4-4.3　ＭＩＳ容量－ゲート電圧特性．Ａℓ－ＭｇＯ（１００ｎｍ）－ＹＢａＣｕＯ ＭＩＳダイオード．キャリア分布におけるピーク値の1/2であるN_Aをパラメータとした．ＹＢａＣｕＯの$\varepsilon_s = 6\varepsilon_0$とした．常伝導状態．

図4-4.4に示すようにゲート電圧に対する空乏層幅の変化にも生じる．(4-4.5)式で与えた周期的なキャリア分布がこのステップ状の構造を示す要因である．半導体の接合モデルを考えるとこの特性が理解できる．ステップは空乏層の先端がキャリアの希薄な領域を通過するときに生じる．これに対し，平らな部分は空乏層先端がキャリアの集中している部分すなわち Ｃｕ－O_2面に挟まれた領域を通過するとき生じる，高キャリア密度になれば，必要となるゲート電圧も高くなる．

このように，ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳダイオードの容量測定はＹＢａＣｕＯの電子物性を探る道具として使えるようである．それでは，ＭＩＳ容量の測定を実際に行うことにする．

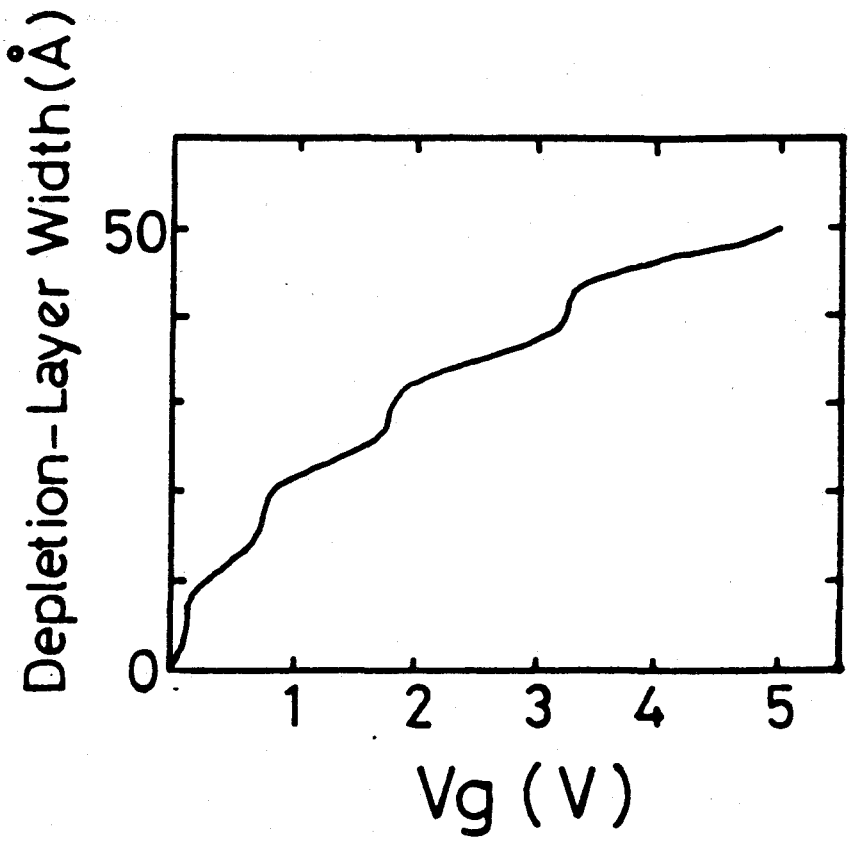


図4-4.4　ＹＢａＣｕＯ空乏層幅のゲート電圧に対する変化．計算には$N_A = 5 \times 10^{18}$ cm^{-3}およびＭｇＯ膜厚１００ｎｍを仮定した．$\varepsilon_s = 5\varepsilon_0$とした．この場合も常伝導状態である．

（Ⅱ）　ＭＩＳ容量－電圧測定

ＹＢａＣｕＯのＭＩＳ電界効果を測定するには，良質のＹＢａＣｕＯ薄膜と良好なＹＢａＣｕＯ／絶縁膜界面が必要である．これについては第２章の検討により，十分実験に耐え得る品質が得られた．この実験ではさらに，次の点に注意した：　ゲートリーク電流をできるだけ抑えること，さらに，ＹＢａＣｕＯ薄膜のキャリア密度を制御すること，である．

ゲートリーク電流は，絶縁層の膜厚を制御してできるだけリークの少ない厚さにした．膜厚を厚くすればそれだけリーク電流は小さくなるが，ＹＢａＣｕＯ薄膜にかかる電界のキャリア変調効率をさげることになり，妥協点が必要である．ここでは，ＭｇＯの厚さ約７５ｎｍとした．

ＹＢａＣｕＯのエピタキシャル成長を６６０℃で行った後，ＭｇＯの成膜温度３５０℃までアルゴン雰囲気中（酸素フリー）で自然冷却を行った．この方法によりＹＢａＣｕＯのキャリア密度を低下させることができる．抵抗率が十分酸化されたＹＢａＣｕＯに比べ２桁増加し，また縮退電子ガス系ではキャリア移動度はキャリア密度にほとんど依存しないことより，こうして成膜されたＹＢａＣｕＯ薄膜のキャリア密度は～$10^{19}cm^{-3}$台であった．さらに，このＹＢａＣｕＯ薄膜の抵抗－温度特性は半導体的であり，　４．２Ｋ以上では超伝導転移を示さなかった．

ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯヘテロエピタキシャル構造にＡℓを抵抗加熱蒸着し，リフトオフ法で２００μｍ×２００μｍのゲート電極を形成した．一方，*in situ* で連続してＭｇＯをＹＢａＣｕＯ上に成膜するため，ＹＢａＣｕＯ表面は全面ＭｇＯで覆われている．そのため，バックコンタクトは，ＭｇＯを機械的に削り落とし，そこに直接Ｉｎを押しつけてコンタクトをとった．こうしてＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳダイオードが完成する．ＭｇＯゲート絶縁膜の抵抗は筆者等の測定限界である２０ＭΩ以上を示した．このように大きな抵抗が得られたのは，ＹＢａＣｕＯとＭｇＯの界面の平滑さと，比較的良好なエピタキシャルＭｇＯ薄膜の結果である．ここで注意しておくことは，リーク電流によってＭＩＳ容量が電圧によって変化したように見えることである．この場合は，電圧の絶対値の増加に応じて容量が減少する．このリーク電流の結果によると思われるＣ－Ｖ曲線が報告された例がある[31]．

ＭＩＳ容量－ゲート電圧特性は，室温で測定周波数１ＭＨｚ，振幅１５ｍＶのプローブ信号を用いて測定した．バイアス電圧は，－１０Ｖから＋１０Ｖまでを４Ｖ／ｓで変化させた．キャリア密度を低下させたため，ＹＢａＣｕＯのシート抵抗が増加した．さらにバ

ックコンタクトの不完全性も直列抵抗を増加させた．ＭＩＳダイオードにおける直列抵抗は測定される容量値を真の値から変化させる．そこで，測定データは直列抵抗の影響を考慮して校正されるべきであろう．

Ａℓ－ＭｇＯ－ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳダイオードのＣ－Ｖ曲線を図4-4.5 に示す．キャリア密度は～１０^{19}ｃｍ$^{-3}$程度である．明らかに，ＭＩＳ（semiconductor)ダイオード特性と類似の曲線を描いている．図中の矢印は印加電圧の変化の方向を示している．ここで重要なことは，ゲート電圧の正方向の増加にともない，容量が減少していることである．これはＹＢａＣｕＯ中の空乏層がゲート電圧の増加によって表面から奥に伸びていることを示している．ＹＢａＣｕＯ中に電界が侵入しうることを示している．正電圧によって空乏層が広がっている．これは，ＹＢａＣｕＯのキャリアがホールタイプであることを示しており，従来から報告されている特性，また筆者らのホール測定の結果と矛盾しない．半導体の言葉でいいかえれば，このダイオードは”ＹＢａＣｕＯ　ｐタイプＭＩＳダイオード”である．

もう一例ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳダイオードのＣ－Ｖ曲線を図4-4.6 に示す．この曲線は先ほどの曲線と比べ，容量変化が小さくなっている．この２つの試料の違いはキャリア密度である．先の試料はキャリア密度が～１０^{19}ｃｍ$^{-3}$であったのに対し，この試料のキャリア密度は～１０^{20}ｃｍ$^{-3}$と１桁大きい．この高いキャリア密度のために印加電圧に対する容量値の変化が少なくなった．この特性は半導体ＭＩＳでも全く同じ状況にある．

図4-4.5および図4-4.6において，非常に大きなヒステレシスが存在している．これはゲート絶縁膜中の遅いイオンドリフトまたはＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯ界面のおそいトラップの存在による影響だろう．Ｓｉでは熱酸化SiO_2をゲート絶縁膜に用いることで$C-V$曲線にヒステレシスが見られることはほとんど無くなった．しかしながら，化合物半導体のＭＩＳダイオードにおいてはいまだにこのヒステレシスの問題が解決していない．化合物半導体の絶縁膜には母体と異なる材料，例えばAl_2O_3，Si_3N_4あるいはP_3N_5を用いている．この状況はＡℓ－ＭｇＯ－ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳダイオードでも同様で，ヒステレシスに関して化合物半導体と同種の問題があると思われる．ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳ　$C-V$特性にはヒステレシスの方向にもばらつきがある．これは，ヒステレシスを生じる各種の要因のうち，どれが主となるかによってばらつくと思われる．界面の形成技術はまだ不完全であり，そのためある試料ではＣＷ（clockwise）であり，　またある試料ではＣＣＷ（counter-clockwise）のヒステレシスを示す．これらは，界面作製技術および絶縁膜形成技術の進歩により解決するであろう．

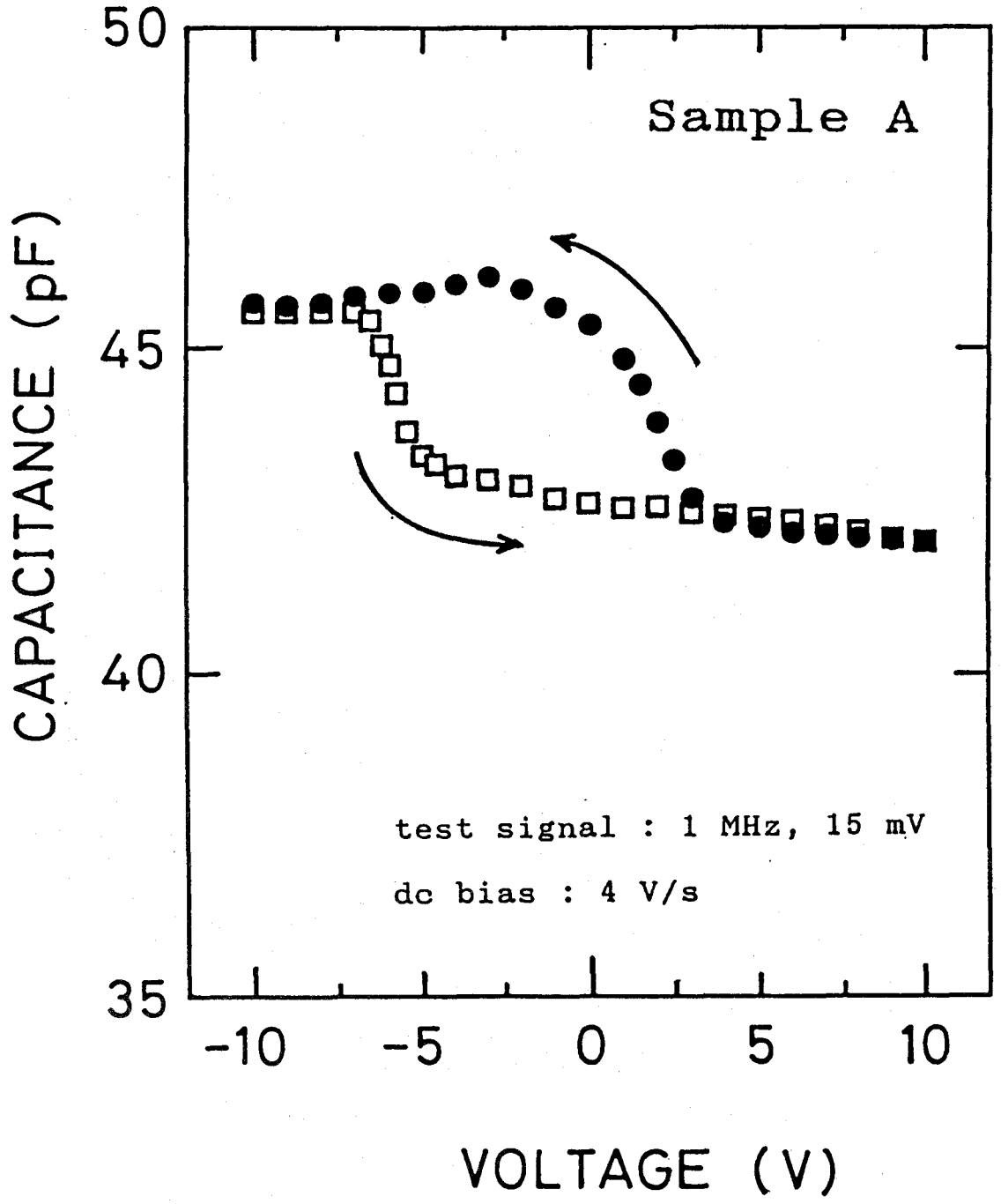


図4-4.5　Aℓ－MgO－YBaCuO　MISダイオードのC－V特性．キャリア密度 $N_A \sim 10^{19} cm^{-3}$．室温での測定．

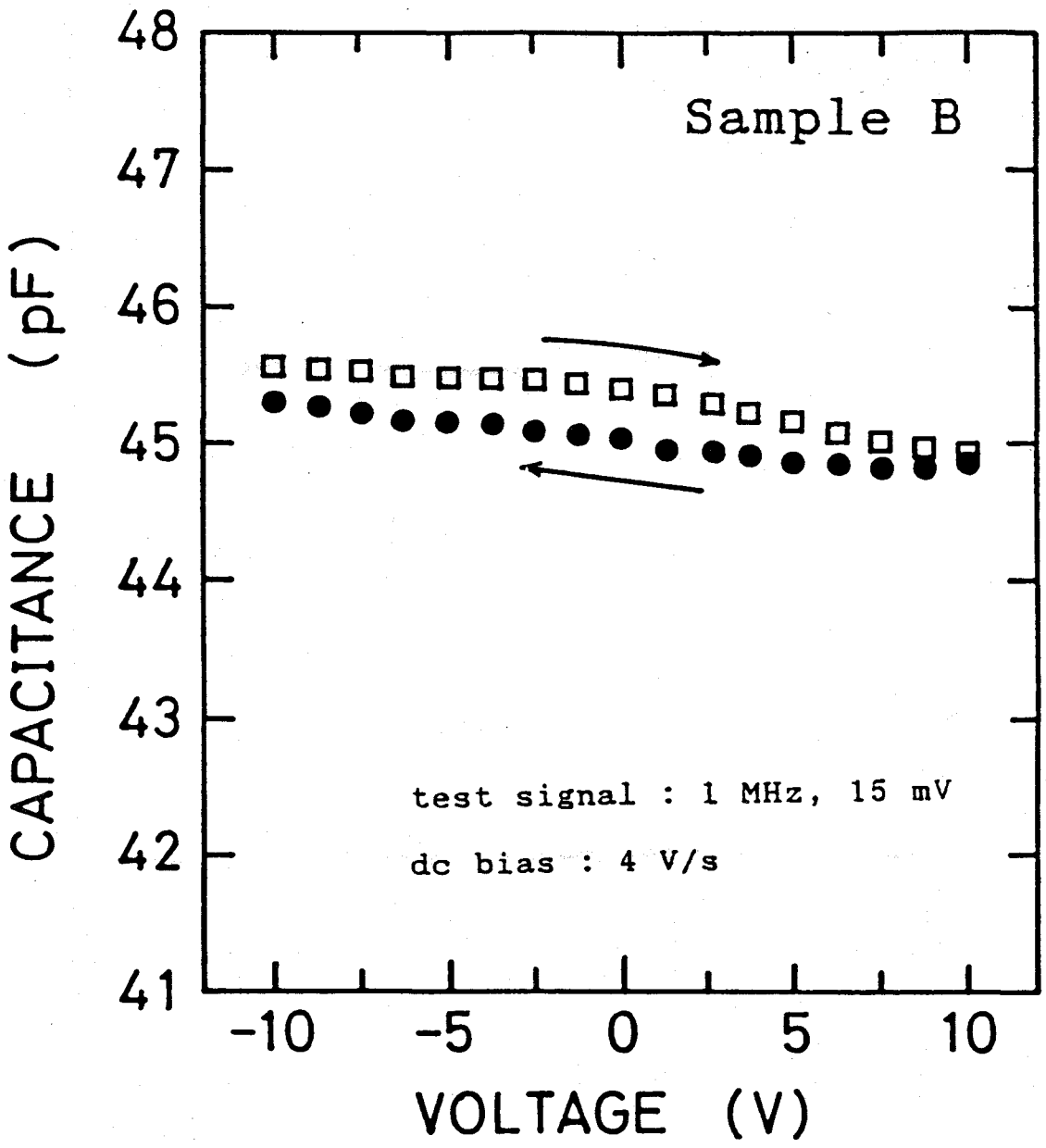


図4-4.6　Ａℓ－ＭｇＯ－ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳダイオードのＣ－Ｖ特性．キャリア密度 $N_A \sim 10^{20}\,cm^{-3}$．室温での測定．

これまでのところ，ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳダイオードの特性は半導体ＭＩＳダイオードの特性と違いが見あたらない．このことから，(i)ＹＢａＣｕＯ中のいずれかのイオンが固定した空間電荷として自由キャリアと共存しており，（これは半導体のイオン化した固定電荷であるアクセプタと類似であろう），(ii)外部電界は少なくともＹＢａＣｕＯ中に＜００１＞方向から侵入可能であり，その結果バンドの曲がりを引き起こし，(iii)結局，半導体のバンドダイアグラムと同種のバンド描像がＹＢａＣｕＯにも適用できる．ことを示している．

これまでに得られた$C-V$曲線はまだ，最初に示したキャリアの２次元性を反映した特性を示していない．得られた特性がキャリアプロファイルだけを示している訳ではないからである．付随する最も大きな課題は表面準位である．今後，この問題を解決する多くの研究が必要である．

以上，酸化物高温超伝導体のＭＩＳ電界効果を調べるためＡℓ－ＭｇＯ－ＹＢａＣｕＯＭＩＳダイオードを作製して，$C-V$特性を測定し，ＭＩＳ容量がゲート電圧によって変化することを新たに見いだした．これより，ＹＢａＣｕＯ中に電界が侵入可能であり，また半導体と類似のバンド描像が可能であることがわかった．

４－４－３　ＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳＦＥＴ

従来の超伝導材料はその大部分が基本的にキャリア密度が$10^{23}cm^{-3}$程度の金属であり，外部電界によるキャリアの変調は極めて困難である．したがってＭＩＳ電界により電流変調を行わせる超伝導ＦＥＴは実現が難しいものであった．わずかにFiory等が，特にキャリア密度の低いＩｎ／ＩｎＯ$_x$（～$10^{20}cm^{-3}$）を用いてＦＥＴ構造を作製し，電界による転移温度の変化を観察している[32-34]．

酸化物高温超伝導体のキャリア密度は～$10^{21}cm^{-3}$程度であり，高い転移温度を有するにもかかわらず，キャリア密度は半導体材料の領域に近い，かなり低い値である．また，半導体工学における”ドーピング”の概念が適用でき，本質的にキャリア密度を制御できる材料である．このような特徴を考えるとこの材料による超伝導ＦＥＴの実現は期待できる．

高温超伝導ＦＥＴによる電界効果の実験には物理学的にも，工学的にも意味がある．物性的な関心から超伝導状態のＭＩＳ電界に対する振る舞いを調べることである．その効果は超伝導電流を測定することが基本となる．

工学分野への応用を考えると，ＭＩＳ構造はｐｎ接合と並んで，最も基本的なデバイス構造である．酸化物高温超伝導体のデバイス化はやはり，ジョセフソン接合の実現が現段

階ではもっとも力の入る領域であるが，新機能素子の実現はそれに劣らず注目されている研究である．

ここでは，このＭＩＳＦＥＴ構造素子試料を作製し，ＭＩＳ電界によるドレイン電流の変調を試みる．

（Ｉ）　ＭＩＳＦＥＴ特性の試算

まず超伝導状態のＭＩＳ電界効果を予想した．想定したＦＥＴ構造（図4-4.1(b)）はＹＢａＣｕＯチャネルの厚さが２ｎｍ，ゲート絶縁膜には$SrTiO_3$を使用し，その厚さは２０ｎｍである．ここでは，前項に対して，ゲート絶縁膜を$SrTiO_3$を選択した．$SrTiO_3$は比誘電率が室温で３００程度，低温になると数１００００にも達する．この高い比誘電率はゲート電圧を効果的にＹＢａＣｕＯの電荷をチャージ・ディスチャージすることを意味している．この点ＭｇＯは比誘電率が１０程度と低く，電荷に対する効率が余り良くなかった．さらにＹＢａＣｕＯのチャネル厚を非常に薄くした．これは，キャリア密度が高いため，ゲートにとっては非常に重い負荷となる．空乏層の広がりが狭いことを意味する．電流変調の様子を顕著にするためには，チャネルの厚さを薄くする必要がある．図4-4.7に計算によって求めた超伝導電流のゲート電圧特性を示す．電圧発生はフラックスフローによると考えられ，この電流値（臨界電流値）はキャリア密度におおむね比例する．ゲート電圧に正電圧を印加した場合，すなわち，デプリージョンモードではキャリアが減少するためゲート直下の臨界電流値が低下する．よって，零電圧ドレイン電流は減少する．電圧発生後のコンダクタンスもキャリア密度に依存しているであろう．ゲート電圧が増せば，キャリア密度の減少によって，コンダクタンスが低下する．一方，ゲート電圧に負電圧を印加すなわち，アキュミレーションモードでは零電圧電流の増加は不明である．それは，ゲート直下の臨界電流値が増加してもチャネルの他の部分の臨界電流で全体が制限されるため，この電流値の増加は期待できない．しかし，電圧発生後のコンダクタンスはゲート直下で増加しているのでドレインコンダクタンスとしても増加が見られる．

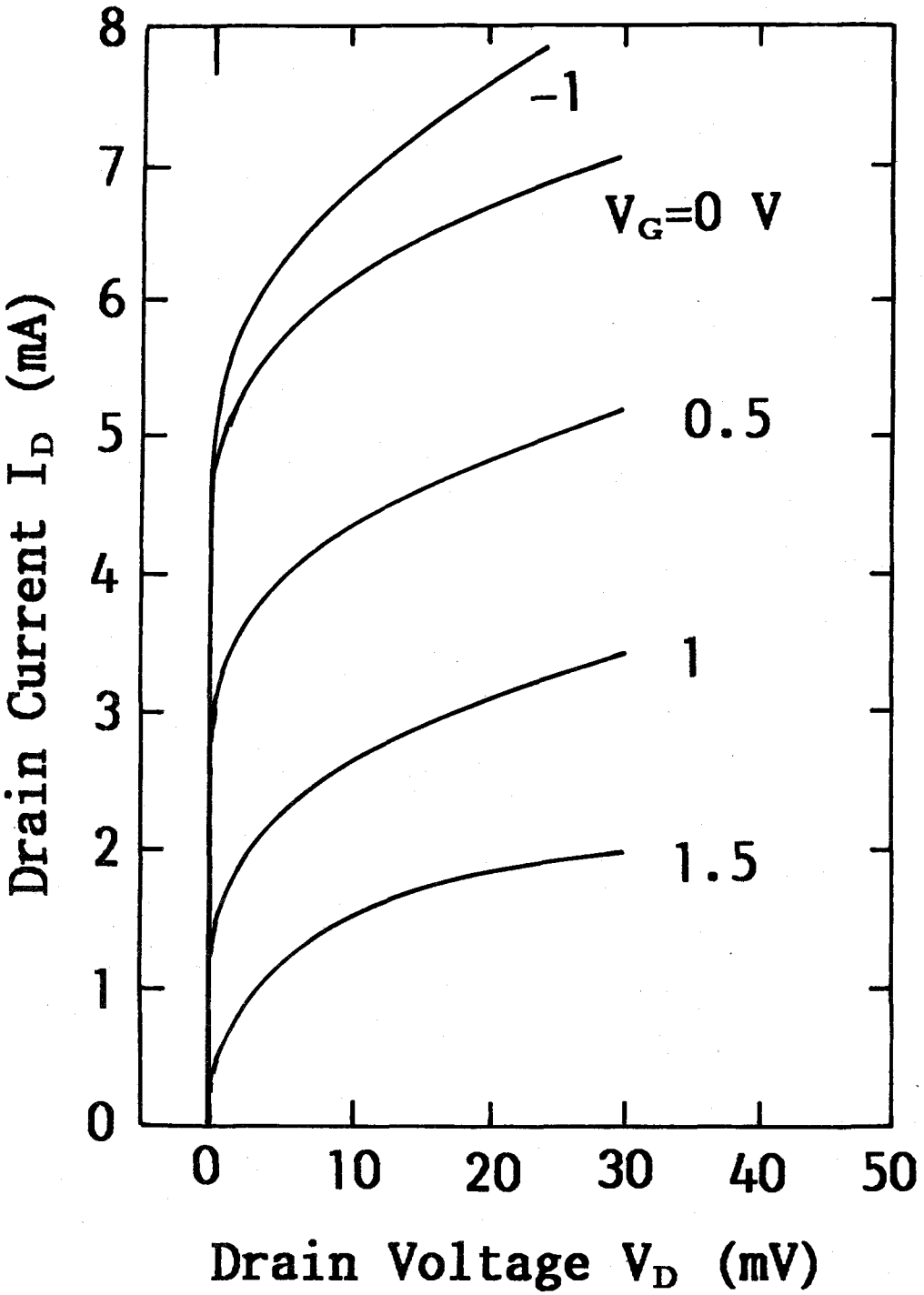


図4-4.7　ＹＢａＣｕＯ　ＦＥＴのドレイン電流－電圧特性（計算値）．ＹＢａＣｕＯの膜厚は２ｎｍ，絶縁膜はＳｒＴｉO_3を想定し２０ｎｍ厚である．

（Ⅱ）ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳＦＥＴの作製

実際の素子の作製には２，３の重要な課題があった．１つめは良質の超薄膜ＹＢａＣｕＯを必要とすることである．先に述べたように，ＹＢａＣｕＯのキャリア密度（低温において～５×１０^{20}ｃｍ$^{-3}$）は金属に比べれば低いとはいえ，半導体ＦＥＴのチャネル（～１０^{17}ｃｍ$^{-3}$）と比較すれば非常に高い．そのためチャネルＹＢａＣｕＯ膜厚をできるだけ薄くする必要がある．次に表面準位をできるだけ抑えるために良好なＹＢａＣｕＯ／絶縁膜界面を形成する必要がある．また，素子形状の形成によってＹＢａＣｕＯの膜質の低下あるいは絶縁膜のリーク電流を増加させないこと，といった点である．これらについては第２章の検討により問題なくＦＥＴ形試料の作製が可能になった．すなわち，ＹＢａＣｕＯの超薄膜は５ｎｍでも超伝導転移するエピタキシャル薄膜が得られている．さらに，ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯヘテロエピタキシャル成長は良好な界面を提供する有効な手段であったことは４－４－２項の$C-V$特性の結果により示された．さらに選択ヘテロエピタキシャル成長はＹＢａＣｕＯのパターニングに対して強力な技術である．

絶縁膜には比誘電率の高いＳｒＴｉＯ$_3$を使用する．そのため，成膜にはエキシマ・レーザ堆積法を使用した．エキシマ・レーザ堆積によるＳｒＴｉＯ$_3$／ＹＢａＣｕＯ選択ヘテロエピタキシャル成長についても，問題ないことは第２章で触れた．

成膜条件を表4-4.1に示す．ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の超伝導転移温度はＦＥＴに使用した２０ｎｍのもので約５０Ｋと高圧反応性ｒｆマグネトロンスパッタリングによる薄膜と比べ幾分低いが，ＭＩＳＦＥＴの測定はさらに低温で行ったので，特に問題ない．ＳｒＴｉＯ$_3$の比誘電率は図4-4.8に示す温度特性をもっていた．バルク値の３００と比べると得られた薄膜は１３０と小さいが，薄膜としては良好な値である[35]．低温になると比誘電率は増加するが，５０Ｋで４５０程度である．抵抗率は室温で５×１０^{10}Ωｃｍと良好な絶縁性を示している．

ＭｇＯ／ＹＢａＣｕＯ選択エピタキシャル成長を行った場合はＹＢａＣｕＯとのコンタクト形成に問題があった．ＹＢａＣｕＯ全面をＭｇＯが覆っているため，何らかの方法でＭｇＯを除去し，ＹＢａＣｕＯ表面を露出させることが必要である．しかしながら，ＹＢａＣｕＯの膜厚が非常に薄いためイオンミリングといった物理的エッチングは使用できず，また化学的なエッチングについてもにＭｇＯだけ選択エッチングを行うエッチャントが無かった．そこで機械的にＭｇＯに傷をいれ，そこからＹＢａＣｕＯにＩｎを押しつけてコンタクトを形成していたためコンタクトは常に劣悪な状態であった．

それに対し，ＳｒＴｉＯ$_3$の場合は希薄ＨＦが選択エッチングを可能にした．見かけ上はＳｒＴｉＯ$_3$だけをエッチングし，ＹＢａＣｕＯはほとんど変化しなかった．しかしな

がら，ＹＢａＣｕＯはＨＦとの反応において，表面反応層を形成し，そのためそれ以上反応が進行しないということが判明した．この反応層は電気的に絶縁のため，ＳｒＴｉO_3の場合もコンタクトの問題が完全に解決した訳ではなかった．そこで，逆スパッタクリーニングを施し，この表面層を清浄化し，さらに，機械的な傷と併用して，コンタクトを形成している．

図4-4.9 にＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳＦＥＴ構造素子作製プロセスを示す．まずＳｉＯのパターニングを行い(a)，エキシマ・レーザ堆積法によりＹＢａＣｕＯを成長させる(b)．次に *in situ* で連続してＳｒＴｉO_3を成長させる(c)．選択ヘテロエピタキシャル成長技術である．つづいて，Ａℓによりゲート電極を形成し(d)，５％ＨＦによりＳｒＴｉO_3にコンタクトホールを開孔する(e)．配線は各電極にＩｎを圧着し，Ａｕワイヤにより行った．**図4-4.10**に作製したＭＩＳＦＥＴの光学顕微鏡写真とその断面模式図を示す．

表4-4.1　ＹＢａＣｕＯおよびＳｒＴｉO_3成膜条件

成膜方法	ＡｒＦエキシマ・レーザ堆積法
レーザ波長	１９３　ｎｍ
発振周波数	１０　Ｈｚ
パルスエネルギー	１８０　ｍＪ／ｓｈｏｔ
ターゲット回転数	２００　ｒｐｍ
ＹＢａＣｕＯ	
基板温度	７２０　℃
酸素圧	３００　ｍＴｏｒｒ
$SrTiO_3$	
ターゲット	$SrTiO_3$単結晶
基板温度	６６０　℃
酸素圧	３００　ｍＴｏｒｒ

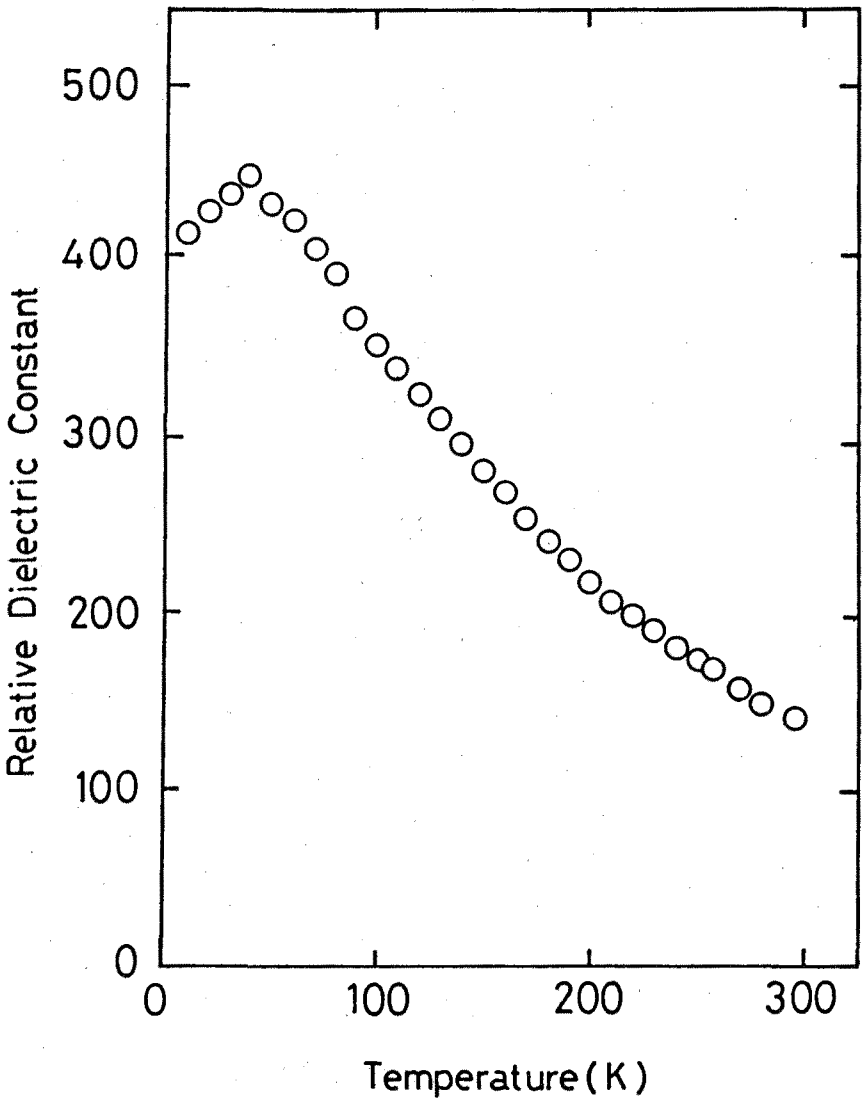


図4-4.8　$SrTiO_3$の比誘電率の温度特性．基板は（００１）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜／（１００）ＭｇＯ基板．$SrTiO_3$はエピタキシャル成長している．膜厚３００ｎｍ．バルク値（室温～３００，７７Ｋ～２０００）に比べて低い値で，温度変化も緩やかである．

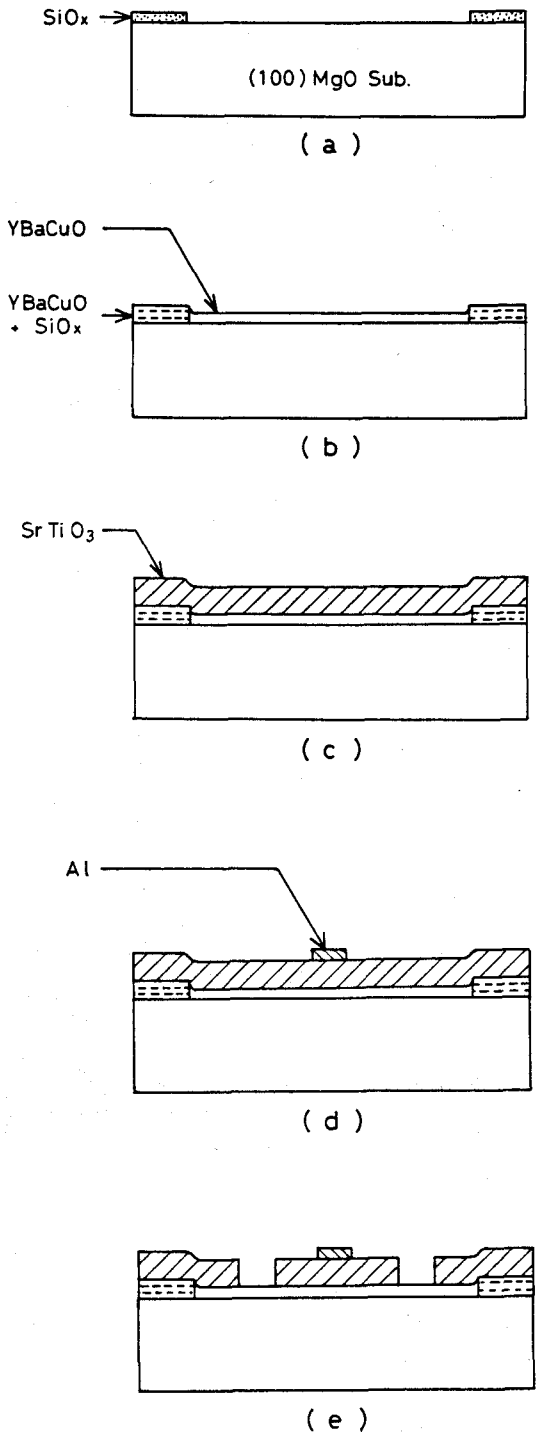
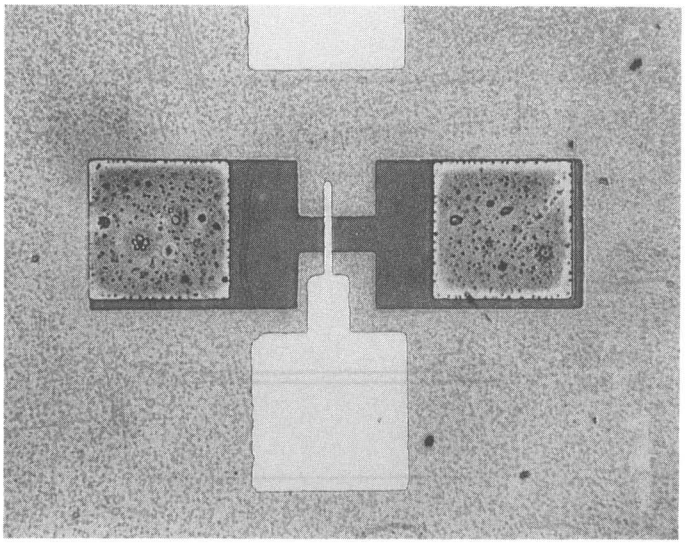
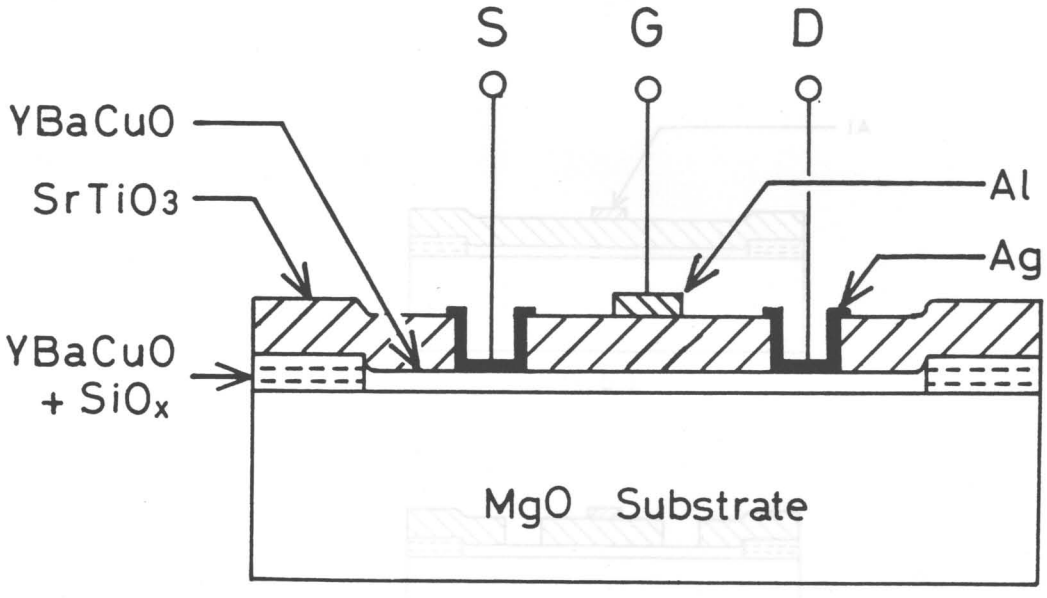


図4-4.9　ＹＢａＣｕＯ　ＦＥＴ作製プロセス．ＳｉＯパターニング（ａ）後，基板を１０２０℃　７時間アニールし，ＭｇＯ基板表面の平坦化，結晶欠陥の低減を行う．



（a）



（b）

図4-4.10　ＦＥＴの光学顕微鏡写真（ａ）と断面模式図（ｂ）．このサンプルではソース・ドレイン電極を蒸着している．

（Ⅲ）ＭＩＳＦＥＴ特性の測定

作製したＹＢａＣｕＯ－ＭＩＳＦＥＴの電流特性を測定した．ソースドレイン間は４端子法により測定している．

図4-4.11に測定結果を示す．測定温度は２６Ｋであり，零電圧電流が流れおり，超伝導状態にあることがわかる．ゲート電圧の印加により，ドレイン電流に変調が生じている．このことは超伝導状態にＭＩＳ電界が侵入し得るという事実を示している．直流ドリフト電界は超伝導状態には侵入し得なかったが，ＭＩＳ電界はそのキャリアのドリフトを伴わない特徴故，超伝導状態においても侵入し，キャリアに終端することができるようである．

正のゲート電圧V_gを印加した場合には同じドレイン電流値において，$V_g=0$の場合と比べ，発生するソース・ドレイン間電圧が大きくなっている．これは，ゲート電圧によってキャリアが追い出され，フラックスフローによる電圧発生量が大きくなったためである．すなわちデプリージョンモードで確かに動作していることがわかる．零電圧電流の臨界値は，フラックスフローによる電圧発生機構が臨界値付近でソース・ドレイン電圧－電流変化を緩やかにしているが，明らかにゲート電圧の増加にともない臨界電流値が減少している．さらにアキュミレーション側，すなわち，負のゲート電圧を印加した場合も，ソース・ドレイン電圧－ドレイン電流の特性が変化している．その変化の様子は（Ｉ）で検討した通りの挙動を示している．この場合も臨界電流値の変化は明白ではないが幾分変化しているように見える．

（Ｉ）で検討した特性に比べ，得られた特性は変化が非常に小さい．これには３つの理由が上げられる．１つは素子構造のサイズの差である．計算はＹＢａＣｕＯの膜厚を５ｎｍとした．実際の測定では２０ｎｍとかなり厚くなっている．そのため，全体を流れる電流に対して変化の度合いが小さくなる．２つ目は$SrTiO_3$の誘電率の差である．計算は$20000\varepsilon_0$で行った．しかしながら，成膜された$SrTiO_3$の 比誘電率は低温でも４５０程度である．約５０倍の差がある．そのため，実際にはキャリアの変調効率が非常に悪いであろう．最後に，これが主な要因と考えるが，表面準位の存在である．表面準位は$SrTiO_3$を使用しても現状では避けることはできないであろう．このため電界の多くが表面準位へのチャージ・ディスチャージにとられ，ドリフト電流を担っているキャリアを変調できない．変調を効率よくするためには，以上述べたいずれもが今後の大きな課題であろう．

この特性がＭＩＳ電界による変調であることの確認のために，ゲートリーク電流特性を図4-4.12に示す．正電圧方向ではリーク電流はｎＡオーダーで，それに対し，ドレイン電流の変化は数１０μＡ変化しており，この変化は，リーク電流では説明できない．また，

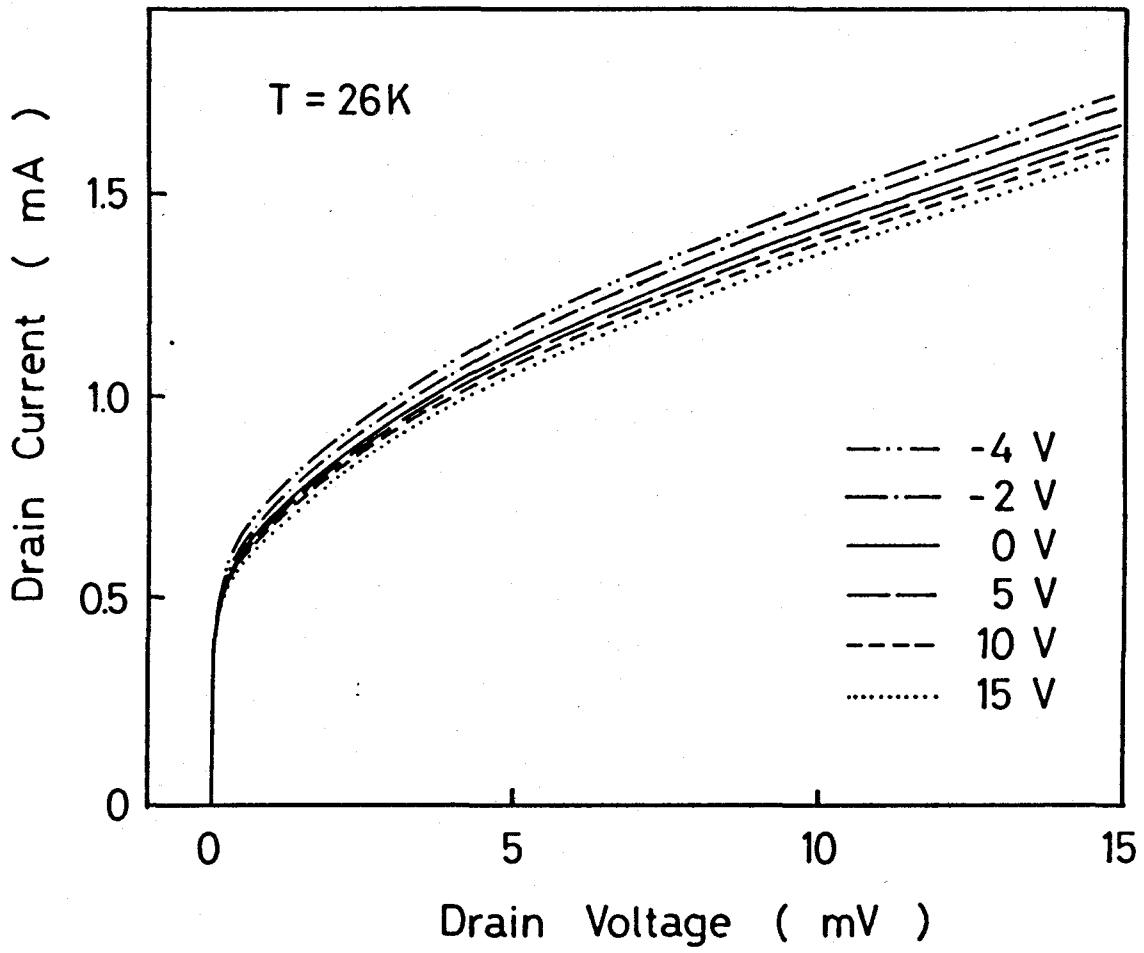


図4-4.11　ＹＢａＣｕＯ　ＦＥＴのドレイン電流－電圧特性．ゲート電圧をパラメータとした．ＹＢａＣｕＯの膜厚２０ｎｍ，チャネル幅１００μｍ，ゲート長１０μｍ．ＳｒＴｉＯ$_3$絶縁膜厚２００ｎｍ．

負のゲート電圧においても－２Ｖまではほとんどリーク電流は流れない．そのため少なくともゲート電圧が－２Ｖ以下では，観察されたドレイン電流の変調はゲートリーク電流によるものではない．さらにゲート電圧を大きくすると急激にリーク電流が増加する．しかしながらゲート電圧が－４Ｖの場合でも，リーク電流に比べるとドレイン電流の変化量は１桁以上大きく，ゲートリーク電流のみでドレイン電流の変化を説明することは困難である．

以上のようにＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳＦＥＴの検討から，ＹＢａＣｕＯ　ＭＩＳＦＥＴのドレイン電流変調がゲート電圧によって可能なこと，さらに超伝導状態にＭＩＳ電界が侵入可能なことが確認できた．

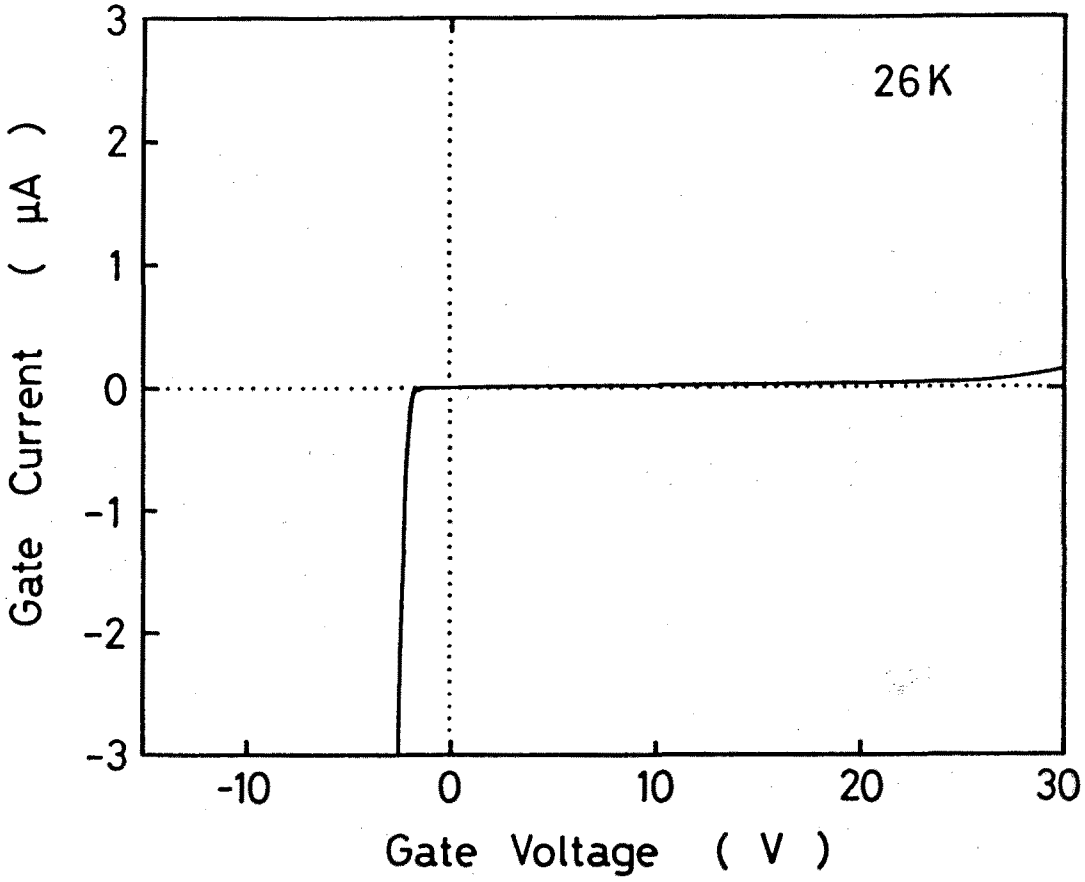


図4-4.12　図4-4.11の試料のゲートリーク特性．

4－5　まとめ

ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の高電界下の輸送特性を検討した．その結果以下のことがわかった．

（１）ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜はその高電界下の電流－電界特性において非線形飽和現象を示すことを新たに見いだした．

（２）この非線形飽和現象の特性は半導体におけるホットキャリア効果による現象と類似していた．

（３）ホットキャリア現象を仮定して，ボルツマン輸送方程式をもとに，縮退電子ガスを使用して，この非線形飽和現象の理論的解析を行った．その結果半定量的にこの非線形飽和現象をホットキャリア効果で説明できることがわかった．

（４）理論的解析を行ったモデルとして，ＹＢａＣｕＯのキャリアは２次元的局在，２次元挙動をしており，さらに散乱媒体はフォノンを仮定したモデルが測定結果とよく一致した．またこの時キャリアの有効質量は２～５m_0と見積もられた．

また，ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜に対するＭＩＳ電界効果を調べた．その結果以下のことがわかった．

（６）ＹＢａＣｕＯの＜００１＞方向にＭＩＳ電界が侵入可能であるという事実を見いだした．このＭＩＳ電界によりＹＢａＣｕＯ表面を蓄積および空乏状態にすることが可能である．

（７）ＹＢａＣｕＯの超伝導電流に対しＭＩＳ電界により，電流の変調が可能であった．これより，ＹＢａＣｕＯの超伝導状態にＭＩＳ電界が侵入できることが確認できた．この場合もＭＩＳ電界によりＹＢａＣｕＯ表面を蓄積および空乏状態にすることが可能であった．

さらに，ＭＩＳ構造素子について

（８）ＭＩＳ電界効果の測定が可能であるＹＢａＣｕＯ／絶縁体（ＭｇＯ，ＳｒＴｉO_3）ヘテロエピタキシャル界面はその表面準位の低減に効果的と考えられる．

（９）ＭＩＳ容量の電圧依存性からＹＢａＣｕＯのキャリアプロファイルを求めるにはさらなる検討が必要である．

参考文献

1) N.P.Ong, Z.Z.Wang, J.Clayholed, J.M.Tarascon, L.H.Greene and W.R.Mckinnon: Phys. Rev. **B35** (1987) 8807.
2) S.W.Tozer, A.W.Kleinsasser, T.Penney, D.Kaiser and F.Holzberg: Phys.Rev. Lett. **59** (1987) 1768.
3) L.Krusin-Elbaum, A.P.Malozemoff, Y.Yeshurun, D.C.Cronemeyer and F.Holtzberg: Phys.Rev. **B39** (1989) 2936.
4) U.Welp, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort and J.Z.Liu: Phys.Rev.Lett. **62** (1989) 1908.
5) C.M.Varma, P.B.Littlewood, S.Schmitt-Rink, E.Abrahams and A.E.Ruckenstein: Phys.Rev.Lett. **63** (1989) 1996.
6) K.Char, M.Lee, R.W.Barton, A.F.Marshall, I.Bozovic, R.H.Hammond, M.R. Beasley, T.H.Geballe and A.Kapitulnik: Phys. Rev. **B38** (1988) 834.
7) K.Takita, H.Akinaga, H.Katoh and K.Masuda: Jpn.J.Appl.Phys. **27** (1988) L607.
8) K.Takita, H.Akinaga, H.Katoh, H.Asano and K.Masuda: Jpn.J.Appl.Phys. **27** (1988) L67.
9) Y.Yoshizako, M.Tonouchi and T.Kobayashi: Jpn.J.Appl.Phys. **26** (1987) L1533.
10) J.W.Ekin, T.M.Larson and N.F.Bergren: Appl.Phys.Lett. **52** (1988) 1819.
11) S.M.Sze: Physics of Semiconductor Devices 2nd edition (A Wiley-Interscience publication, 1981, USA) p44.

12) E.M.Conwll: *High Field Transport in Semiconductors*, eds. F.Seitz, D.Turbull and H.Ehrenreich (Academic Press Inc., N.Y., 1967).

13) E.J.Ryder: Phys.Rev. **90** (1953) 766.

14) C.Jacoboni, C.Canali, G.Ottaviani and A.A.Quaranta: Solid State Electron. **20** (1977) 77.

15) P.Smith, M.Inoue and J.Frey: Appl.Phys.Lett. **37** (1980) 797.

16) J.G.Ruch and G.S.Kino: Appl.Phys.Lett. **10** (1967) 40.

17) J.L.Cohm, S.A.Wolf, V.Selvamanickam and K.Salama: Phys.Rev.Lett. **66** (1990) 1098.

18) D.Shimada, N.Miyakawa, K.Ajiki, K.hagiwara and M.Tsuda: *Proc.Symp. Manifestations of Electron-phonon Interaction on High Tc Superconductivity* (World Scientific, Singapore, 1991).

19) M.Papoular: Solid State Commun. **67** (1988) 61.

20) P.W.Anderson and Z.Zou: Phys.Rev.Lett. **60** (1988) 132.

21) P.A.Lee, N.Read: Phys.Rev.Lett. **58** (1987) 2691.

22) B.K.Ridley: J.Phys. **C15** (1982) 5899.

23) P.J.Price: Ann.Phys.(USA) **133** (1981) 217.

24) S.E.Babcock, X.Y.Cai, D.L.Kaiser and D.C.Larbalestier: Nature **347** (1990) 167.

25) D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart and F.K.LeGouse: Phys.Rev.Lett. **61** (1988) 219.

26) D.Dimos, P.Chaudhari and J.Mannharat: Phys.Rev. **B41** (1990) 4038.

27) T.R.Nichols, K.Murata, I.Itozaki and Y.Nishihara: *Advances in Superconductivity II(Proc.2nd Int.Symp.Superconductivity*, Tsukuba, 1989) eds. K. Kajimura and H.Hayakawa, (Springer-Verlag, Tokyo, 1990) p.513.

28) Y.Watanabe, Z.Z.Wang, S.A.Lyon, D.C.Tsui, N.P.Ong, J.M.Tarascon and P. Barboux: Phys.Rev. **B40** (1989) 6884.

29) A.T.Fiory, A.F.Hebard, R.H.Eick, P.M.Mankiewich, R.E.Howard and M.L. O'Malley: Phys.Rev.Lett. **65** (1990) 3441.

30) Y.Fujiwara, Y.Fukumoto, T.Kobayashi and Y.Hamakawa: *19th Conf.Solid.State Devices Materials*, 1987, Tokyo, p159.

31) Q.X.Jia and W.A.Anderson: J.Appl.Phys. **66** (1989) 452.

32) A. T. Ferioy and A. F. Hebard: Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 2057.

33) A. T. Ferioy and A. F. Hebard: Physica **B135** (1985) 124.

34) A. T. Ferioy, A. F. Hebard and R. H. Eick: IEEE Trans. Magn. **MAG-23** (1987) 1279.

35) J. Mannhart, J. G. Bednorz, K. A. Müller and D. G. Schiom: Z. Phys. **69** (1991) 1778.

第５章　結論

高温超伝導薄膜のエピタキシャル成長とその電子特性に関する本研究の結果を総括して以下に示す．

（１）　反応性ｒｆマグネトロンスパッタ法によりＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の成長を行った．結晶性，超伝導性の低下を招く高エネルギー粒子の基板衝撃を低減することを目的として，放電ガス圧を高くしてスパッタを行う高圧反応性スパッタリング法を導入した．ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の結晶性，超伝導特性は成膜時の放電ガス圧力に強く依存しており，放電ガス圧を高くすることで，高品質のエピタキシャル薄膜の成長を実現した．さらに，信頼性，再現性も合わせて向上した．プラズマ分光の結果から，高ガス圧力下ではアルゴン粒子の励起エネルギーが低下していることがわかった．これらのことより，低ガス圧における反応性スパッタリングでは，高エネルギー粒子が基板および成長中の薄膜に対して，ダメージを与えていたことがわかった．また，高圧によるスパッタでは，高エネルギー粒子の平均自由行程が短くなるため，このダメージが低減できることがわかった．また，高圧スパッタで用いた放電ガス圧力領域に対する堆積速度モデルも合わせて提案し，その結果は実測値と比較的よく一致した．　（第２章）

（２）　ＹＢａＣｕＯ薄膜の特性に対するＭｇＯ基板の結晶性の影響を調べた．その結果，研磨後の基板では表面の荒さは，ＹＢａＣｕＯ超薄膜（５ｎｍ）を非常に高抵抗にした．また，ＭｇＯ基板中には，不純物析出欠陥と思われる異常ＣＬ発光を示す領域が存在した．この領域上に成長するＹＢａＣｕＯ薄膜結晶の中に欠陥が伝搬し，その結果数ｋＶ／ｃｍと比較的低い電界によりクラックが発生することが判明した．これら研磨後のＭｇＯ基板が示すこの２つの欠点は，熱処理（約１０００℃，７時間）を施すことで低減できた．基板表面はほとんど理想的な平滑性が得られた．その結果，５ｎｍのＹＢａＣｕＯ超薄膜でも，零抵抗温度５０Ｋが得られた．また，基板結晶中の異常ＣＬ発光領域は熱処理によりほとんど消失した．これよりＹＢａＣｕＯ薄膜は数１０ｋＶ／ｃｍの電界印加によっても，問題なく動作するようになった．　（第２章）

（３）　ＹＢａＣｕＯの強い結晶構造の異方性を活かすべく，上下の結晶方位を制御し，中間層にＭｇＯ絶縁膜を用いたダブルヘテロエピタキシャル構造の作製を試みた．まず，ＹＢａＣｕＯ結晶の成長方位を制御する方法を検討した．その結果は，成長時の基板温度を制御することであった．低温（５５０℃以下）では（１１０）成長，５５０℃から６３０℃では（１００），また，高温（６３０℃以上）では（００１）に配向することがわかった．次に，この特性を利用し，”（１１０）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯ／（１１０）ＹＢａＣｕＯ／（１１０）$SrTiO_3$,基板”，”（００１）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯ／（１００）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯ基板”および”（００１）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯ／（００１）ＹＢａＣｕＯ／（１００）ＭｇＯ基板”構造のマルチヘテロエピタキシャル成長を実現した．（第２章）

（４）　ＹＢａＣｕＯは成膜時にＳｉＯと反応しガラス質の絶縁相を形成する．この特性を利用して，ＹＢａＣｕＯ領域を成長時に *in situ* パターニングする，選択エピタキシャル成長を実現した．このとき，ＳｉＯ－ＹＢａＣｕＯ反応領域は絶縁化する．さらに，ＭｇＯをその上に成膜し，ＹＢａＣｕＯ上にエピタキシャル的にＭｇＯを成長させ，またＳｉ－ＹＢＣＯ反応領域に多結晶ＭｇＯが成長する，選択ヘテロエピタキシャル成長を可能にした．このプロセスの実現により，第４章で用いたＦＥＴ構造の試料作製が可能になった．（第２章）

（５）　ＹＢａＣｕＯ／ＭｇＯ界面のＴＥＭ観察を行った．その結果，以下のことがわかった．ＹＢａＣｕＯの成長は１ユニットセル毎に成長するlayer-by-layer的な成長であり，その表面はＣｕ－Ｏ１次元チェーンで終端していることがわかった．また，ＹＢａＣｕＯ上の超薄膜ＭｇＯ（２ｎｍ以下）はその上部にＹＢａＣｕＯを成長させると島状に変形し，均一な膜とならないことがわかった．ＹＢａＣｕＯ－ＭｇＯ間の界面エネルギーが大きいと考えられる．このことは，ＳＩＳジョセフソン接合に必要と考えられる超薄絶縁膜の材料選択において，界面エネルギーを考慮に入れる必要があることを示す．（第３章）

（６）　ＹＢａＣｕＯ表面の結晶性を，ＬＥＥＤにより観察した．成膜後大気に曝された表面には汚染層が存在しているが，この層は真空中加熱処理で除去できた．清浄表面に酸素は吸着するが結合・反応等は起こさない．一方，窒素に対しては表面層を

形成しているように思われる．この層は真空中加熱処理では除去できない．

（第３章）

（７）　ＹＢａＣｕＯエピタキシャル薄膜の電流－電界特性を調べた．高電界下において，半導体分野でよく知られたホットキャリア現象と類似した非線形特性が現われることを新たに見いだした．ボルツマンの輸送方程式を用い，フォノンを散乱媒体とし，縮退電子系を記述するフェルミ－ディラック分布を用いて半定量的に解析を行い，実験結果はホットキャリア効果で説明できることを示した．その結果より，ＹＢａＣｕＯのキャリアは２次元的に分布，挙動も２次元的であると推察された．またキャリアの有効質量は$2m_0$ から$5m_0$ 程度と見積もられた．散乱機構はフォノン散乱であると考えられる．しかしながら，フォノンのモードについては，音響，光学いずれのモードとも判断できなかった．（第４章）

（８）　金属／絶縁体／ＹＢａＣｕＯ（ＭＩＳ）構造の電界効果を調べた．電界印加によりＭＩＳ容量が変化することを新たに見いだした．このことは，本材料にＭＩＳ電界の侵入が可能であり，キャリア密度が変調され得ることを示している．また，ＭＩＳ電界の印加によりＦＥＴ構造の超伝導電流の変調を試みた．その結果，デプリージョン，エンハンスメント両モードでの電流の変調が確認された．すなわち，ＭＩＳ電界によって超伝導特性の変調が可能であることがわかった．キャリア密度の変調による効果と考えられる．（第４章）

謝　辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，終始懇篤なるご指導，ご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．

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，懇切なるご指導およびご検討を賜りました大阪大学基礎工学部浜川圭弘教授，山本錠彦教授，蒲生健次教授に衷心より謝意を表します．本研究の遂行において，ご教示を頂きました大阪大学基礎工学部末田正教授，小林哲郎教授，奥山雅則教授に深く感謝いたします．また，大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程在学中，暖かいご指導をして戴きました藤澤和男名誉教授（現大阪産業大学教授）に深く感謝いたします．

本研究を進めるにあたり，公私にわたるご援助を頂きました（株）日立製作所家電事業本部ＡＶ機器事業部商品企画本部鍋山弘彰本部長，同社映像メディア研究所渡部篤美所長，松本脩三主任研究員に心から感謝いたします．

本研究を進めるにあたり，エキシマ・レーザ堆積装置を快く貸与頂きました日本板硝子（株）中央研究所大里信義所長に深く感謝いたします．さらに同社藤野耕三主任研究員には親切なご討論を頂きました．あわせて感謝の意を表します．

本研究において，組成分析をおこなって頂くとともに有益なご討論を頂きました住友セメント（株）中央研究所渋谷恭一副参与に心からお礼を申し上げます．さらに，同社橋口正一氏の日頃からのご協力に感謝の意を表します．また，ＴＥＭ観察をおこなって頂くとともに有益なご討論を頂きました古河電工（株）横浜研究所中島稔氏，松井正和氏に深く感謝いたします．

また，実験に協力して下さるとともに，暖かい激励を頂いた藤原康文講師，藤井龍彦助手，神代万亀夫技官，坂口良幸技官に感謝いたします．

本研究に多大なる協力を下さった井寄将博君（現三洋電機（株）），樺沢宇紀君（現（株）日立製作所），浅野勝則君（現関西電力），淡路貴洋君，片山善友君，有坂秋司君，小原智之君，平野貴之君，松井健一君，小川康行君に心から感謝いたします．

最後に大阪大学基礎工学部電気工学科小林研究室を卒業された諸氏ならびに在学中の諸君に感謝いたします．

研究業績目録

Ⅰ．学術誌発表論文

1) T. Kobayashi, T. Ichikawa, K. Sakuta and K. Fujisawa:
"Interfacial Properties of Al_2O_3-InP Metal-Insulator-Semiconductor Structure Prepared in Excess Organophosphorous Atmosphre"
J. Appl. Phys. **55** (1984) 3876-3878.

2) T. Kobayashi, K. Sakuta and K. Fujisawa:
"Nb Films Sputtered with a (Ar, H_2) Mixture and Application to Superconductor-Insulator-Superconductor Junctions"
J. Appl. Phys. **57** (1985) 2583-2587.

3) M. Mizukami, K. Sakuta, H. Hatashita, T. Nagashima, K. Shinkawa, I. Akitake, K. Sakamoto and M. Shinagawa:
"A High Quality GaAs IC Tuner for TV/VCR Receivers"
IEEE Trans. Consumer Electronics **34** (1988) 649-659.

4) A. Yamamoto, M. Katagishi, K. Sakuta, I. Akitake, K. Shinkawa, S. Yamada and M. Shinagawa:
"A Compact Satellite 1GHz Tuner with GaAs ICs"
IEEE Trans. Consumer Electronics **35** (1989).

5) U. Kabasawa, K. Asano, M. Iyori, S. Hirata, K. Sakuta, Y. Fujiwara and T. Kobayashi:
"Catastrophic Local Degradation of $YBa_2Cu_3O_y$ Epitaxial Film Induced by High Electric Field Application"
Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L453-L455.

6) K. Sakuta, M. Iyori, Y. Katayama and T. Kobayashi:
"Effect of Discharge Gas Pressure on YBaCuO Epitaxial Film Formation by Reactive RF Magnetron Sputtering"
Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L611-L613.

7) K. Sakuta, K. Asano, T. Awaji, S. Hashiguchi and T. Kobayashi:
"Selective Heteroepitaxial Growth of (100)-MgO/(001)-$Y_1Ba_2Cu_3O_y$ on MgO Substrate and its Superconductivity"
Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 1668-1674.

8) K. Asano, K. Sakuta and T. Kobayashi:
"High Electric Field Transport of the Epitaxial YBaCuO Thin Films"
IEEE Trans. Magn. **MAG-27** (1991) 1178-1181.

9) K. Sakuta, M. Iyori, T. Kobayashi, M. Matsui and M. Nakajima:
"Microscopic Observation of Interface Structures of YBaCuO/MgO/YBaCuO Double-Heteroepitaxial Thin Films by TEM"
IEEE Trans. Magn. **MAG-27** (1991) 1361-1364.

10) K. Sakuta, M. Iyori, T. Awaji and T. Kobayash:
"Highly Reliable Epitaxial YBaCuO Thin Film Using Pressure-Controlled Magnetron Sputtering Method"
IEEE Trans. Magn. **MAG-27** (1991) 1414-1417.

11) S. Hashiguchi, E. Min, T. Awaji, K. Asano, U. Kabasawa, K. Sakuta and T. Kobayashi:
"Selective Epitaxial Growth of YBaCuO Thin Films and its Application to MOS-FET Fabrication"
IEEE Trans. Magn. **MAG-27** (1991) 1441-1444.

12) S. Hirata, K. Sakuta, Y. Fujiwara and T. Kobayashi:
"Diagnosis of Surface Stability of 80K-Phase BiSrCaCuO Single Crystals with and without Li Doping"
Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1975-1976.

13) K. Sakuta, Y. Sakaguchi, T. Awaji and T. Kobayashi:
"High-Pressure Reactive Sputtering of Epitaxial YBaCuO Film and Its Deposition Model"
IEICE Trans. **E74** (1991) 1960-1966.

14) T. Kobayashi, T. Takahashi and K. Sakuta:
"Phenomenological Interpretation of Low Frequency Current Oscillation in N^+-$Al_xGa_{1-x}As$/GaAs($x>0.4$) Modulation-Doped Heterostructures under High Electric Field at Low Temperatures"
IEICE Trans. **E74** (1991) 2036-2041.

15) M. Nunotani, M. Komori, M. Yamasawa, Y. Fujiwara, K. Sakuta, T. Kobayashi, S. Nakashima, S. Minomo, M. Taniguchi and M. Sugiyo:
"Effects of Oxygen Addition on Diamond Film Growth by Electron-Cyslotron-Resonance Microwave Plasma CVD Apparatus"
Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 1199-1201.

16) K. Sakuta, K. Asano, S. Arisaka, K. Matsui and T. Kobayashi:
"Experiment and Analysis on High Electric Field Transport in Epitaxial YBaCuO Thin Films"
Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 3355-3363.

17) T. Ohara, K. Sakuta, M. Kamishiro and T.Kobayashi:
"Atomospheric Deterioration of Clean Surface of Epitaxial (001)-YBaCuO Films Studied by Low-Energy Electron Diffraction"
Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L2085-L2087.

18) K. Matsui, K. Sakuta and T. Kobayashi:
"Hot Carrier Effect on Current Transport in Epitaxial $YBa_2Cu_3O_y$ Thin Films"
Appl. Phys. Lett. January 13 (1992) in press.

19) S. Hashiguchi, E. Min, K. Sakuta and T. Kobayashi:
"YBaCuO Thin Film Growth on Electro-optic $LiNbO_3$ with Buffer Layer"
Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

20) T. Hirano, T. Fujii, K. Fujino, K. Sakuta and T. Kobayashi:
"Epitaxial $SrTiO_3$ Thin Films Grown by ArF Excimer Laser Deposition"
Submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

Ⅱ. 国際会議発表論文

1) K. Sakuta, M. Iyori, U. Kabasawa, M. Nakajima and T. Kobayashi:
"Hetero-Epitaxial Growth of YBaCuO Thin Films[Invited]"
Proc. 2nd Int. Symp. Superconductivity, Tsukuba, 1989 (Springer-Verlag, Tokyo, 1990) 755-760.

2) T. Kobayashi, K. Sakuta, M. Iyori, U. Kabasawa, K. Asano, S. Hashiguchi, T. Awaji and Y. Katayama:
"Selective Heteroepitaxial Growth of MgO/YBaCuO System and Application to New Electronic Devices[Invited]"
Proc. 2nd Conf. Sci. and Technol. of Thin-Film Superconductivity, Denver, 1990 (Plenum Press New York 1990) 569-577.

3) K. Asano, K. Sakuta and T. Kobayashi:
"High Electric Field Transport of the Epitaxial YBaCuO Thin Films"
1990 Applied Superconductivity Conference (ASC'90), Colorado, 1990 MKP-2.01, 45.

4) K. Sakuta, M. Iyori, T. Kobayashi, M. Matsui and M. Nakajima:
"Microscopic Observation of Interface Structures of YBaCuO/MgO/YBaCuO Double-Heteroepitaxial Thin Films by TEM"
1990 Applied Superconductivity Conference (ASC'90), Colorado, 1990 MN-3, 82.

5) K. Sakuta, M. Iyori, T. Awaji and T. Kobayash:
"Highly Reliable Epitaxial YBaCuO Thin Film Using Pressure-Controlled Magnetron Sputtering Method"
1990 Applied Superconductivity Conference (ASC'90), Colorado, 1990 MRP-1.05, 89.

6) S. Hashiguchi, E. Min, T. Awaji, K. Asano, U. Kabasawa, K. Sakuta and T. Kobayashi
"Selective Epitaxial Growth of YBaCuO Thin Films and its Application to MOS-FET Fabrication"
1990 Applied Superconductivity Conference (ASC'90), Colorado, 1990 MRP-1.17, 91.

7) K. Sakuta, Y. Sakaguchi and T. Kobayash:
"Selective Heteroepitaxy of HTSC for Use to Electric Field Effect Device[Invited]"
Extended Abstract of 7th Int. Workshop on Future Electron Devices, Kumamoto, 1991, 148-151.

8) T. Kobayashi, K. Sakuta, K. Asano, S. Arisaka and Y. Sakaguchi:
"Electric Field Effect on Epitaxial YBaCuO Thin Film: High Field Transport and MISFET[Invited]"
Extended Abstract of 3rd Int. Superconductivity Electronics Conf. (ISEC'91), Glasgow, 1991, 436-443.

9) T. Kobayashi, K. Sakuta, Y. Sakaguchi, T. Awaji and S. Arisaka:
"Application of Hihg Tc Superconductors to Electronic and Optical Devices [Invited]"
Extended Abstract of 1991 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1991, 420-422.

Ⅲ. 解説論文

1) 小林 猛, 作田 健:
"水素化性スパッタ成長Ｎｂ薄膜の特性"
ＩＯＮＩＣＳ No.6 (1985) 25-31 .

2) 作田 健, 小林 猛:
"バイアス印加ＥＣＲプラズマ酸化法による超伝導薄膜の処理技術"
表面技術 42 (1991) 491-495.

Ⅳ. 著書（分担執筆）

1) T. Kobayashi, K. Sakuta, U. Kabasawa and K. Asano:
"Electric Field Effect on Epitaxial $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ Films"
Studies of High Temperature Superconductors Volume 6, ed. A. V. Narlikar (Nova Science Publishers Inc., 1990) 297-314.

2) 小林 猛, 作田 健:
"酸化物超伝導体のエピタクシーとその表面・界面"
表面新物質とエピタクシー, eds.井野正三, 塚田 捷, 藤平 力, 八木克道（培風館, 東京, 1991).