

解説 蒸着法による Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物超伝導薄膜の作製

貝瀬 正次*、新野 仁**、木村 隆*、田沼 繁夫*

物質・材料研究機構 分析ステーション*、物質・材料研究機構 材料研究所**
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

KAISE.Masatsugu@momokusa.nims.go.jp

(2003年8月4日受理, 2003年9月16日掲載決定)

薄膜作製法としては簡便なマグネトロンスパッタリングによる Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物の成膜と大気中熱処理による超伝導化という一般的なプロセスにおいて、膜厚が 30nm から 2nm までのビスマス系酸化物超伝導薄膜を再現性良く作製する方法について紹介する。この作製方法を用いることにより、膜厚 30、7、4 及び 2nm の超伝導薄膜で臨界温度（電気抵抗がゼロになる温度、 T_c ）が 102 K、106 K、88 K 及び 84 K の高い値が得られている。

Preparation of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Thin Film by Deposition

Masatsugu KAISE*, Hitoshi SHINNO**, Takashi KIMURA* and Shigeo TANUMA*

National Institute for Materials Science, Materials Analysis Station.
National Institute for Materials Science, Materials Engineering Laboratory. **
1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

KAISE.Masatsugu@momokusa.nims.go.jp

(Received: August 4, 2003; Accepted: September 16, 2003)

Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films with thicknesses of 500, 30, 7, 4 and 2 nm have been deposited just on the MgO single crystal (001) substrate by single target r.f magnetron sputtering. By elaborately controlled multistep annealing for extremely short times, remarkably high values of the zero-resistance transition temperature (T_c), 102, 106, 88, and 84 K were obtained for 30, 7, 4 and 2 nm thick thin films, respectively. Ultrathin films with thicknesses of 7, 4 and 2 nm were highly oriented with the *c* axis perpendicular to the film plane. The surface roughness below 4 nm thick ultrathin films became flat with decreasing the film thickness down to 2 nm. Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy revealed that a 4 nm thick ultrathin film consisted of a set of half-unit-cell layers of the (2212) and (2223) phases. Thus, it was confirmed that in the Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting the minimum unit for the occurrence of superconductivity is a half-unit cell layer of the superconducting oxide crystal.

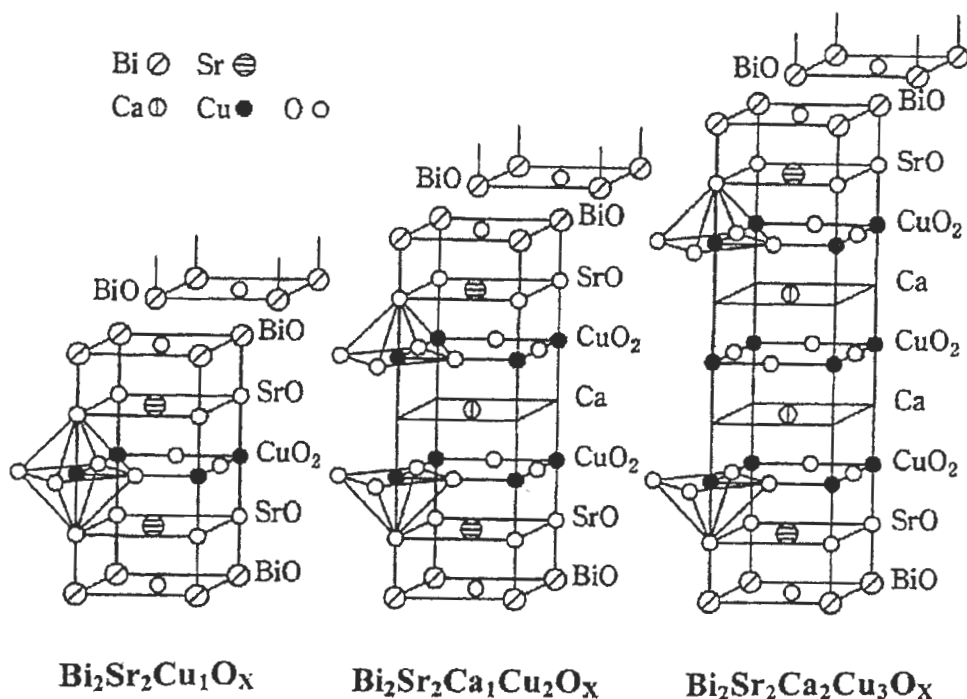


Fig. 1 Ideal crystal structure of Bi-based superconductors with a homologous series of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+d}$ (ref.7)

1. はじめに

1986年に臨界温度（電気抵抗がゼロになる温度：Critical Temperature, T_c ）が 30 K の La-Ba-Cu-O（ランタン系）超伝導体 [1] が発見されて以来、Y-Ba-Cu-O（イットリウム系）[2]、Bi-Sr-Ca-Cu-O（ビスマス系）[3]、Tl-Ba-Ca-Cu-O（タリウム系）[4] さらに Hg-Ba-Ca-Cu-O（水銀系）[5] の超伝導体 が次々と発見された。これら酸化物超伝導体のうち、本報告ではビスマス系超伝導薄膜の作製方法について紹介する。

ビスマス系超伝導体はペロブスカイト構造で ABO_3 という化学式で表される [6]。ペロブスカイト型構造をもつ物質の物性は、主として B 原子と酸素原子との結合が決めており、A 原子の役割は構造の安定化である。このビスマス系超伝導体の構造を発見者の前田が報告 [7] しているのでそれを引用し Fig.1 に示す。ビスマス系超伝導体は、2次元層状構造であるため $a \cdot b$ 面の長距離秩序が保たれ易く結晶性が良いが、大きな異方性を有している。また、ビスマス系超伝導体はイットリウム系と違って、酸素の結晶への出入りが極めて少ないことが特徴であり、作製上、応用上大きな優位性である。

これまでにビスマス系超伝導薄膜を電子デバイス

へ応用するための研究が、多くの研究機関で進められてきた [8 ~ 10]。しかし、ビスマス系超伝導体は構成元素が酸素を含むと 5 元素という多元素超伝導体であることから複雑な構造を持ち、さらに、3つの明確な超伝導相があるため単相の構造を得るのが難しい [7]。それは、高温相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: 原子比から 2223 相と呼ばれる、 T_c は約 115 K)、低温相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$: 2212 相、 T_c は約 85 K)、Ca-free 相 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$: 2201 相、Akimitsu 相とも呼ばれる、 $T_c \leq 20$ K) である。すなわち、Ca と Cu 原子の数の違いによって T_c が大きく異なることが特徴である。これら 3 つの超伝導相の生成温度は重なっているため、熱処理で高温相単相の超伝導薄膜を作製することが難しい。また、加熱に伴う構造変化が顕著であり、この熱感性が製造プロセス上の障害となっている。

将来、超伝導薄膜を高密度 3 次元積層エレクトロデバイスへ応用することまで視野にいと、膜厚 10nm 以下の超伝導超薄膜の作製技術を確立することが要求される [11]。しかし、膜表面の平滑性に優れ、高い T_c を有する膜厚 10nm 以下の超伝導超薄膜を再現性よく作製することはきわめて難しく、 T_c が液体

窒素温度の 78 K を超えたという報告は非常に少ない。このようなことから、膜厚 10nm 以下で高い T_c を有するビスマス系超伝導超薄膜の作製方法を確立することは、将来、電子デバイスの発展に非常に重要であり、一方、ビスマス系超伝導体の超伝導発現機構とその特徴的な 2 次元性を解明する上で超伝導状態を示す最小膜厚を明らかにすることは学問的にも基礎的な重要課題である。

本報告は、ビスマス系酸化物超伝導薄膜の作製方法について、著者がこれまでに得た実験結果をもとに読者の方々にわかりやすく紹介するものである。その内容は、酸化物薄膜の作製とその後の大気中熱処理による超伝導化という一般的なプロセスにより、膜厚 30nm から 10nm 以下までのビスマス系超伝導薄膜及び超薄膜を再現性良く作製する方法を詳しく述べたものである。なお、本文では、単原子層から数 10 原子層程度に相当する膜厚 10nm 以下の薄膜を超薄膜と称し、それ以上の膜厚の試料を薄膜と称した。

2. ビスマス系酸化物超伝導薄膜の作製方法

ビスマス系酸化物超伝導体の薄膜作製法として種々の蒸着方法がある。物理的蒸着法は、積層スパッタリング法 [12~15]、単元スパッタリング法 [16~18]、真空蒸着法 [19]、分子線エピタキシャル成長法 (Molecular Beam Epitaxy: MBE) [20~22]、レーザーアブレーション法 (Laser Ablation) [23~26] がある。それぞれの特徴について述べる。積層スパッタリング法は 1 つのターゲットを分割する方法と数個のターゲットを用いる方法があり、どちらもターゲット上を基板が回転してそれぞれのターゲット組成を蒸着する。蒸着ままである程度の積層構造が得られる。MBE 法は超伝導構成元素 (酸素以外) それぞれの蒸発源を持ち、単原子積層プロセスが可能である。レーザーアブレーション法はパルス的にレーザーをターゲットに照射し、弾き飛ばされた構成元素が基板上に堆積する。蒸着速度が速くターゲットの組成比に近い組成比の膜が得られる。一方、化学的蒸着法では、有機金属化学気相成長法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition: MOCVD) [27,28]、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) [29] などの方法が良く知られている。MOCVD 及び CVD 共に真空チャンバー内に基板を加熱した状態で保持し、構成元素を蒸発して導入ガスと共に基板まで輸送して堆積させる。蒸着ままで目的の構造を有する膜を作製することが可能と言われている。MOCVD

は有機化合物しか形成しない物質に用いることができる。CVD は装置本体は安価で汎用性が高いが廃ガス処理に特別な装置と費用がかかる。両方とも膜の成長速度がキャリアガスの供給律速であるので膜厚を正確に制御できる。

これら物理的及び化学的蒸着法による薄膜作製プロセスでは、ほとんどの場合、蒸着時に基板加熱を行ない、as-grown (蒸着したままの状態) で超伝導構造を作る作製方法が数多く報告されている [30,31]。しかし、基板加熱を行なうと一般的に蒸着速度が遅くなり、蒸着原子の再蒸発や基板温度の変化により組成制御が困難となる。また、作製した膜に超伝導構造を形成するのに十分な酸素を供給できない、など技術的に難しい問題がある。さらに、再現性や生産性にも課題が残る。

本報告では 6 インチの単元マグネトロンスパッタリング装置を用いた薄膜作製法について述べる。一般にマグネトロンスパッタリング法は、薄膜で完全な単結晶性試料を得るのは難しいが、工業的に経済的な超伝導薄膜作製方法と考えられる。また、層状構造の層数が増してくると、その合成にはセラミックスの焼成技術よりもエピタキシャル成長を利用する薄膜技術の方が有利になると予想される [32]。さらに、蒸着速度が速く生産性が良い。

本報告の作製方法では、蒸着時は基板加熱を行わず、室温でビスマス系酸化物を蒸着する方法を採用した。基板加熱を行なわないと得られた膜は非晶質構造であるため熱処理が必要となるが、その熱処理プロセスによって超伝導特性が大きく変化する。膜厚が薄くなるとサイズ効果により基板と膜の反応が薄膜の超伝導特性に大きく影響すると予想される。そのため、膜と基板の間にバッファー層を形成してこの反応を抑制しようという試みが行なわれてきた [33,34]。しかし、生産性を考慮すればこのような作製プロセスはない方が望ましい。組成の制御を除けば膜厚の減少は薄膜成長プロセスにおける物理的な障害にならないのではと考えたのである。

薄膜の作製方法は、単元 (ターゲット 1 個) のマグネトロンスパッタリング装置 (ANELVA 社製、SPF-312H) を用いて、膜厚が 500nm、30nm、7nm、4nm 及び 2nm のビスマス系酸化物薄膜を MgO 基板上に蒸着した。基板は MgO 単結晶で結晶方位は (001) である。方位精度 $\leq \pm 1$ 度、表面粗さ ≤ 1 nm に機械研磨されており、寸法は $15 \times 15 \times$

0.5mm³である。なお、基板表面は蒸着前に溶剤（アセトン）で軽く洗浄した。

一般的に基板表面の清浄性が薄膜の物性に影響を与えると考えられるが、表面の精密清浄は行っていない。ターゲットは、Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃とCuO粉末を公称組成であるBi_{2.3}Sr₂Ca₂Cu_{3.5}O_xとなるよう調整しメノウ鉢で混合した。そして、大気中1108 Kで3.6 k s 焼結したのち粉碎した。さらに、再度、同温度で焼結して粉碎した。この粉末を直径152.4mmの皿状銅製ホルダーに埋め込んでターゲットとした。

蒸着条件は、作製する膜厚により異なる。蒸着条件を Table 1 に示す。また、ターゲット形状は、蒸着条件と同様に作製する膜厚により異なる。ターゲット形状の違いを Fig.2 に模式的に示す。膜厚が500nmの薄膜試料作製では、(a)に示すようにスパッタリング蒸着で一般的に行なわれている平面形状としたが、膜厚が30nm以下の薄膜作製の場合は、(b)に示すようにターゲット粉末をエロージョン領域に沿って山型に成形したのち環状形にした。傾斜表面の各部分からスパッタされる粒子が基板ホルダー中央部に集中するようターゲットの形状を調整した。これにより基板には多方向から種々のエネルギーを持つ粒子が到達するようになり、蒸着膜の組成及び膜厚の再現性を向上することができた。作製した薄膜試料の色は、膜厚500nmの薄膜試料は非常に濃い茶色、膜厚30nmの薄膜は薄いオレンジ色かかった茶色、膜厚4nm以下の超薄膜はほとんど透明である。

以上の成膜方法では試料は非晶質であるため、蒸着後に大気中熱処理を行なって超伝導化した。熱処理方法は、膜厚500nm試料については一般的な条件で行なったが、膜厚30nmの薄膜試料の場合は電気抵抗測定及びX線回折測定による構造解析結果から熱処理条件を検討した。さらに、この結果

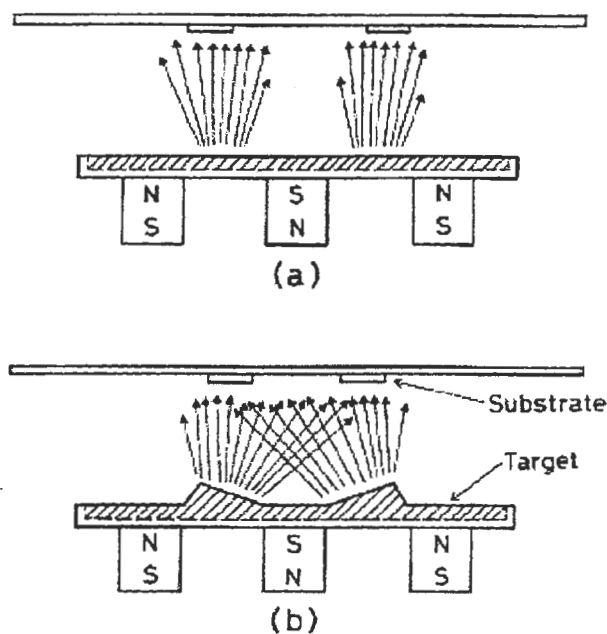


Fig. 2 Schematic illustration of magnetron sputter deposition using (a) conventional flat-surface target and (b) modified concave surface target. (ref.36)

をもとに膜厚10nm以下の超薄膜試料へと順次膜厚の減少に対応した熱処理条件を見出す作業を繰り返す、熱処理方法の最適化を試みた。温度測定は、R熱伝対(Pt-13%Rh)を保護管に入れ、試料近傍に設置して行なった。なお、熱伝対は定期的に熱起電力値の校正を行なって温度管理を徹底した。温度がキーテクノロジーなのである。

蒸着膜の膜厚は触針式段差計（東京精密製、Surfcom）で測定した。薄膜試料の超伝導特性は、4端子法による電気抵抗測定 [35] により測定した。構造解析はX線回折（XRD、JEOL製、JDX-3500型、Cu-K α 線）により行なった。薄膜の表面観察は走査型電子顕微鏡（SEM、JEOL製、840型）を

Table 1. Sputtering conditions for Bi-Sr-Ca-Cu-O thin film.

Target	Bi _{2.3} Sr ₂ Ca ₂ Cu _{3.5} O _x powder
Target diameter	152.4mm
Substrate	MgO(001)
Substrate temperature	Room temperature
Sputtering gas	Ar
Gas pressure	0.6Pa
Chamber pressure	1.3Pa (t=500nm,30nm)1.0Pa (t=7nm,4nm,2nm)
rf input power	200W
Target-substrate distance	40~65mm (t=500nm,30nm)40mm (t=7nm,4nm,2nm)
Deposition rate	0.11nm/s (t=500nm) 0.07nm/s (t=30nm)0.04nm/s (t=7nm,4nm,2nm)

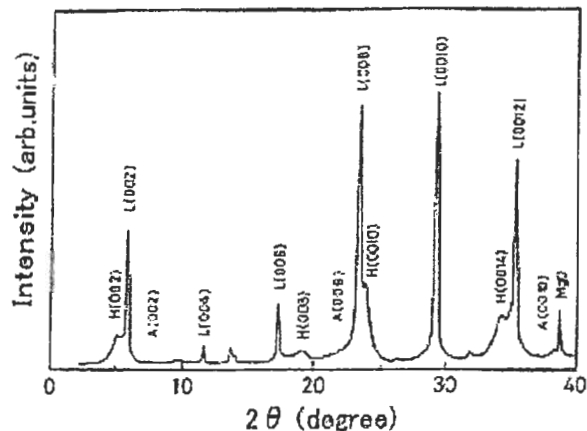


Fig. 3 X-ray diffraction pattern for 500 nm thick thin film. Marks H, L and A refer to high- T_c phase, low- T_c phase and Ca-free phase, respectively.

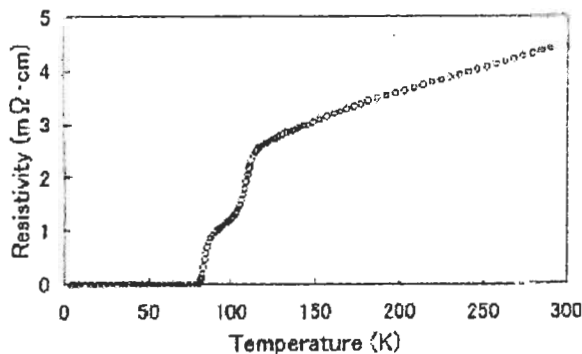


Fig. 4 Resistivity-temperature curve for 500 nm thick film.

用いて行なった。膜厚の同定と構造を直接観察するため、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM、JEOL 製、4000EX 型) による試料断面観察を行なった。TEM 観察用試料は、薄膜試料表面を接着剤 (加熱硬化型アララダイト AZ15) で貼りあわせてマルチワイヤーソーで厚さ 150 μ m の短冊状に切断し、これをディンプラー (GATAN 製、M656 型) で接合面を 30 μ m まで薄くした後、イオンミリング装置 (JEOL 製、JIT-100 型) を用いて薄片化した。

3. 膜厚500nm及び膜厚30nmの超伝導薄膜作製 [36]

ビスマス系超伝導体の高温相が生成する大気中熱処理温度は 1148 K 近傍であることから、膜厚 500nm の薄膜試料は、横型マッフル炉を用いて大気中 1148 K で時間単位の熱処理を行なった。膜厚

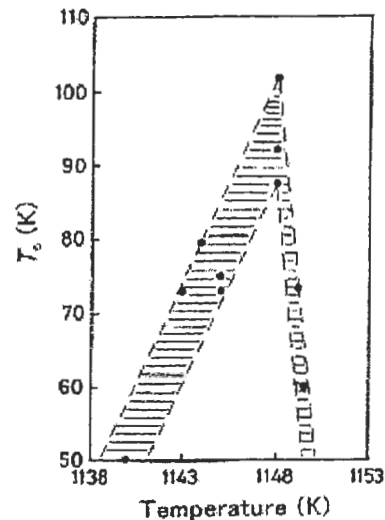


Fig. 5 Relationship between annealing temperature and transition temperature T_c . (ref.36)

500nm の超伝導薄膜試料の XRD 測定結果を Fig.3 に示す。図中の H、L、A のマークは、それぞれ高温相、低温相、Ca-free 相のピーク位置を表す。図に見られるように低温相のシャープなピークが顕著である。一方、高温相のピークはブロードでピーク強度が小さい。作製した膜厚 500nm の超伝導薄膜は、高温相と低温相さらに Ca-free 相が生成した混相組織であった。しかし、薄膜は c 軸配向している。この試料の超伝導薄膜試料の電気抵抗測定結果を Fig.4 に示す。膜厚 500nm の超伝導薄膜試料は、常伝導状態から 2 段の急激な抵抗減少が認められ、これらは高温相と低温相の $T_{c, onset}$ と呼ばれている。 T_c は 70 K 台であり、単相組織の薄膜試料は作製できていない。

次に、膜厚 30 nm 薄膜試料の熱処理条件の最適化を試みた。Fig.5 に熱処理時の最高到達温度と T_c の関係を示す。 T_c を高めるためには、膜厚 100 nm 以上の薄膜と同じように 1148 K まで温度を上げる必要がある。しかし、30 nm 薄膜の場合には 1148 K から数度温度を上げただけで T_c が著しく低下してしまう。Fig.6 は、熱処理温度の違いによる試料の X 線回折図形の変化を示す。1145 K 以下では低温相の形成が優勢となるため高温相の比率を高めるために 1146 K から 1148 K に保持しなければならない。そこで、この温度範囲での試料の保持時間と T_c の関係を求めた結果を Fig.7 に示す。保持時間が 600s 以上になると T_c は時間とともに低下することがわかる。その保持時間を 420s および 840s

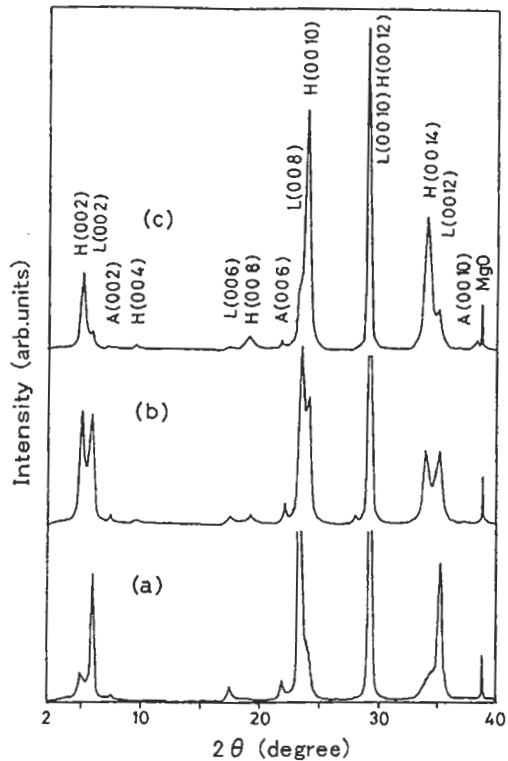


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of 30 nm thick thin films annealed at (a) 1143 K, (b) 1145 K and (c) 1148 K for 600 s, respectively. (ref.36)

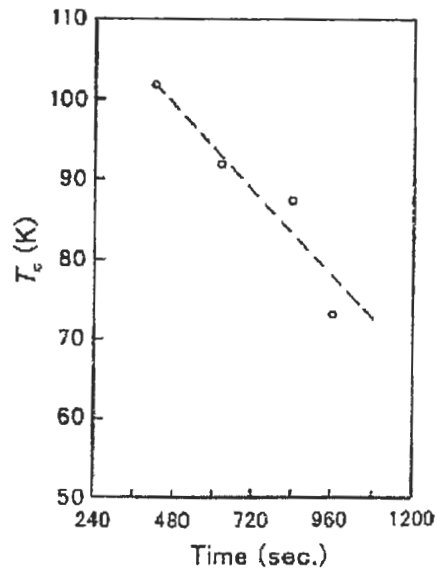


Fig. 7 Relationship between holding time at 1146-1148 K and transition temperature T_c . (ref.36)

とした試料のX線回折結果を Fig.8 に示す。保持時間が長くなると低温相、Ca-free 相の成長が進行するため Fig. 7 に見られるように T_c はむしろ低下してしまう。また、1133 K 以上の高温領域では構成元素の蒸発が著しいため、薄膜試料は熱処理時間を長くして超伝導特性を高めることはできない。以上のことから、膜厚 30nm の薄膜試料の場合、高温相を生成・成長させるためには熱処理温度範囲を 1146 K から 1148 K とし、熱処理時間を 600s 以下の短時間にする必要があることがわかった。

さらに、構成元素の蒸発を抑制し、また、試料温度を均一化するために、薄膜試料を銀フォイルに包んで半密閉状態で熱処理を行なった。この効果については定量化できていないが、蒸着膜の剥離や再蒸発が少なくなっているという実験結果から確かめられた。また、同温度範囲からの空冷クエンチ処理では低温相が主な生成相となって T_c の向上は得られなかった。これらの結果からも温度が最も重要な因子であることがわかりいただけると思う。

以上の結果をもとに、膜厚 30nm 薄膜の最適熱処理条件として Fig.9 に示すようなプロセスを見いだ

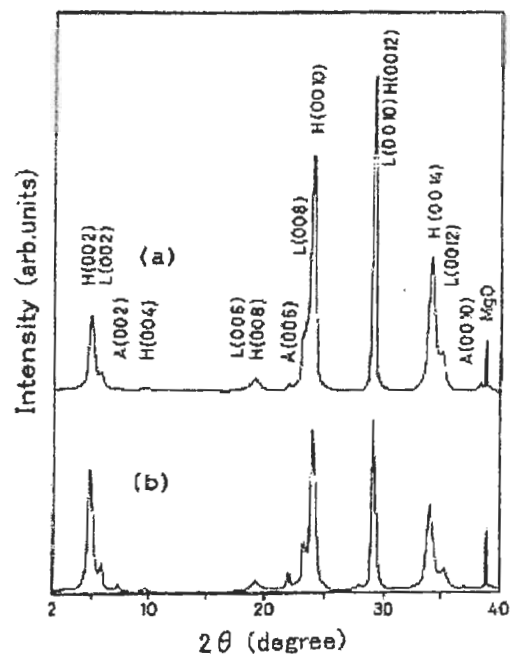


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of thin films annealed at 1146-1148 K for (a) 420 s and (b) 840 s, respectively. (ref.36)

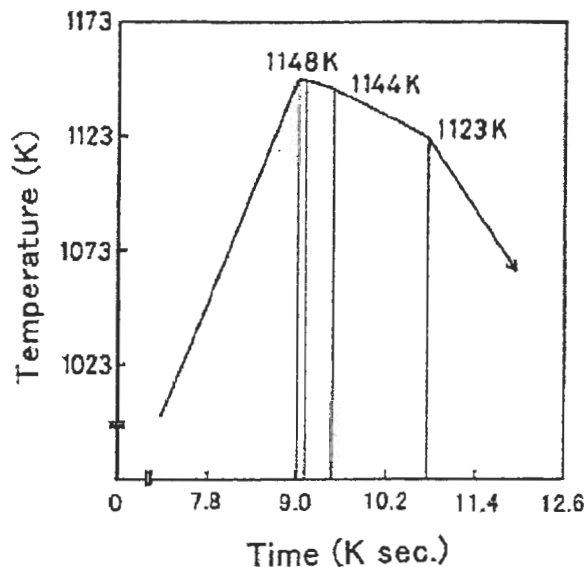


Fig. 9 Heat treatment diagram for preparation of superconducting 30 nm thick thin film. (ref.36)

した。すなわち、0.08 K/s 以上の速い昇温速度で 1148 K まで昇温し、その温度に 120s 間保持する。この時、薄膜は、半熔融状態にあると考えられる。次に 1148 K から 1144 K まで約 0.01 K/s の速度で冷却する。この冷却過程で高温相の生成・成長が促進される。このように冷却プロセスが特に重要であり、冷却速度と T_c との関係から最適の冷却速度が 0.01 K/s であることを見出した。その後、1144 K から 1123 K まで約 0.02 K/s の速度で冷却する。この冷却過程で高温相の成長にかかわらなかつた構成元素は低温相や Ca-free 相を形成し、一部は不純物相 [Ca₂CuO₃ あるいは (Sr,Ca)₃Cu₃O₈] になると考えられる。そして最後に、1123 K から室温まで 0.05 K/s の速度で冷却する。この冷却速度は冷却中 Ca-free 相が生成しない速度である。

これまでに T_c が最も高い膜厚 30nm の超伝導薄膜試料の電気抵抗-温度曲線を Fig.10 に示す。 T_c は 102 K を示し、膜厚 30nm の薄膜としてはかなり高い値であった。また、 J_c は、零磁場での抵抗測定の結果、77 K において 2×10^7 A/m² であった。この値は、これまで膜厚 100nm 以上のピスマス系薄膜で報告されている最高値に比べて 1 桁小さい値である [37]。この結果は、作製した膜厚 30nm のピスマス系超伝導薄膜試料に弱結合界面が存在していることを示唆している。Fig.6(c) にこの膜厚 30nm の超伝導薄膜試料の X 線回折図形を示す。高温相と低温相の比が 9 : 1 の混相膜であり、高温相

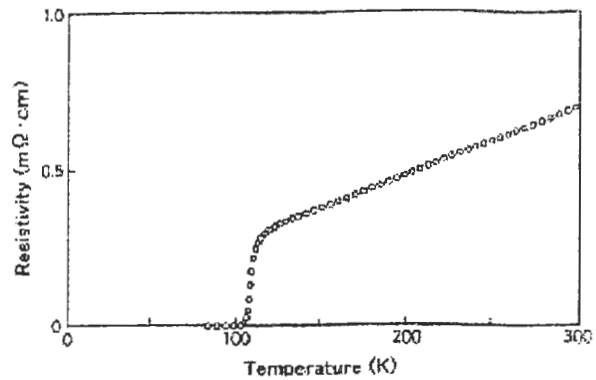


Fig. 10 Resistivity-temperature curve for 30 nm thick thin film. (ref.36)



Fig. 11 SEM micrograph of surface for 500 nm thick thin film

単相の薄膜は得られていない。このように、現在のところ最適と考えられる熱処理条件ではあるが、さらに最高温度での保持時間の短縮化など改善の余地があると考えられる。

膜厚 500nm の薄膜試料の表面観察結果を Fig.11 に示す。膜表面は非常に凹凸が激しく、板状の超伝導相が観察される。さらに、棒状の不純物相が多数生成している。一方、膜厚 30nm の薄膜表面の SEM 観察結果を Fig.12 に示す。薄い板状の結晶粒が一方方向にうろこ状に連続成長している。その結晶粒の幅は、約 30 μm と大きく成長しており、厚さは約 10nm 以下であることが膜形状の幾何学的考察から推測された。このよううろこ状の一方方向連続成長形態は、他の蒸着方法の研究報告でも報告されている [38 ~ 40]。この特徴的な結晶成長形態は、基板表面に原子スケールのステップが存在していたか、あるいは熱処理時の温度勾配が原因ではないかと考えられるが、現在のところ明確で

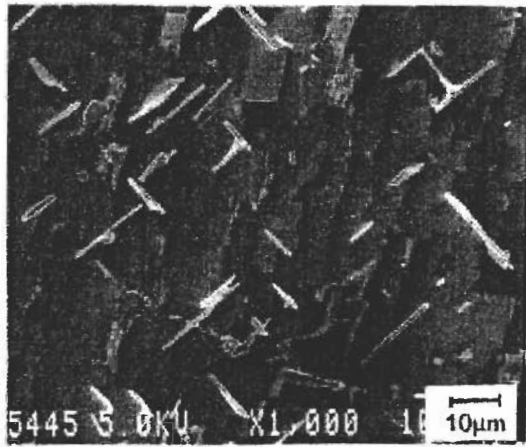


Fig. 12 SEM micrograph of surface for 30 nm thick thin film.

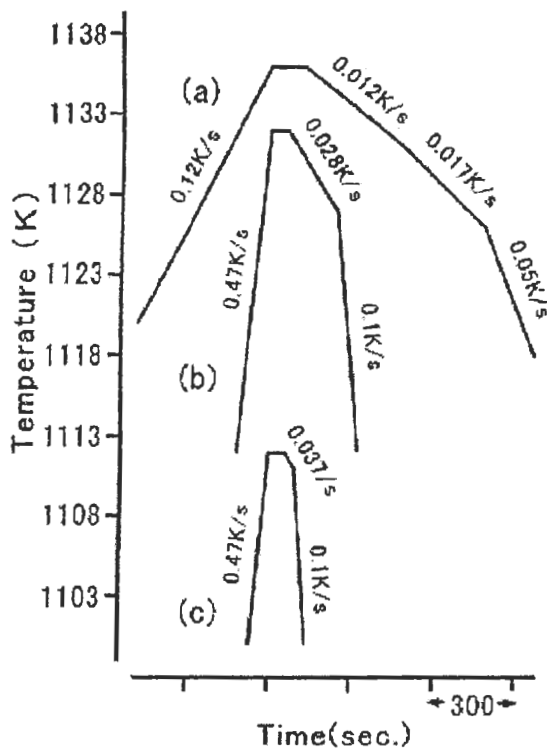


Fig. 13 Heat treatment diagram for preparation of superconducting ultrathin films with thicknesses of (a) 7 nm, (b) 4 nm and (c) 2 nm, respectively. (ref.43)

はない。

以上の結果から、ビスマス系超伝導薄膜の作製では、膜厚が薄い試料の方が膜表面の平滑性に優れていることが明らかとなった。

4. 膜厚10nm以下の超伝導超薄膜作製[41]

膜厚 10nm 以下の超薄膜の熱処理は、膜厚 30nm の薄膜試料の熱処理条件をさらに詳しく検討し、Fig.13 に示す熱処理条件で行なった。加熱炉には温度制御に対する反応が速いゴールドファーンズ炉を用い、加熱時間を分単位で高精度に制御して熱処理した。膜厚 7nm の薄膜試料は 1136 K、膜厚 4nm の薄膜は 1132 K、そして膜厚 2nm の薄膜は 1112 K まで温度を下げて熱処理を行なった。この温度以上に高くすると膜の損傷が進み、超伝導特性が劣化してしまう。さらに、膜が薄くなるほど高温領域での保持時間を極力短くし、急速加熱と急速冷却を行なった。

この熱処理方法により作製した膜厚 10nm 以下の

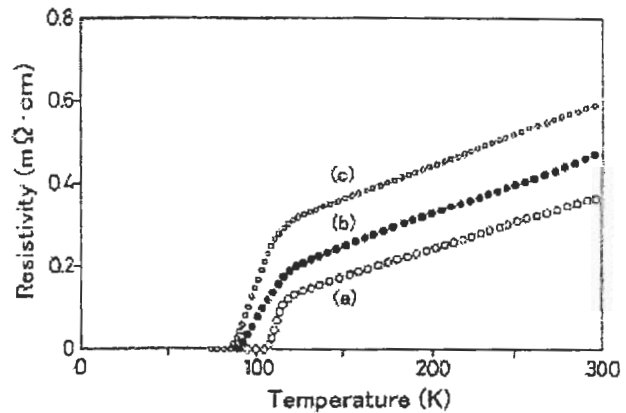


Fig. 14 Resistivity-temperature curves for (a) 7 nm, (b) 4 nm and (c) 2 nm thick ultrathin film, respectively. (ref.43)

ビスマス系超伝導超薄膜の電気抵抗測定結果を Fig.14 に示す。膜厚 7nm(a)、4nm(b) 及び 2nm(c) の超薄膜試料で T_c がそれぞれ 106 K、88 K 及び 84 K という高い値が得られた。また、膜厚 4nm 超薄膜試料の SQUID による磁気測定で、 T_c 近傍での遷移が確認されており超伝導薄膜であることが確認された。

以上のように高い T_c が得られたのは、熱処理温度の低温化と保持時間の短縮化によると考えられる。この結果は、もともと熱伝導率の小さな酸化物では、膜厚が小さいほど膜全体が設定温度に到達する時間が短くなるとともに、膜厚方向に沿っての温度勾配が小さくなるために実現したと推察される。

この熱処理は、急速加熱と急速冷却を伴うが、クエンチによる冷却は、冷却速度が速すぎ、これま

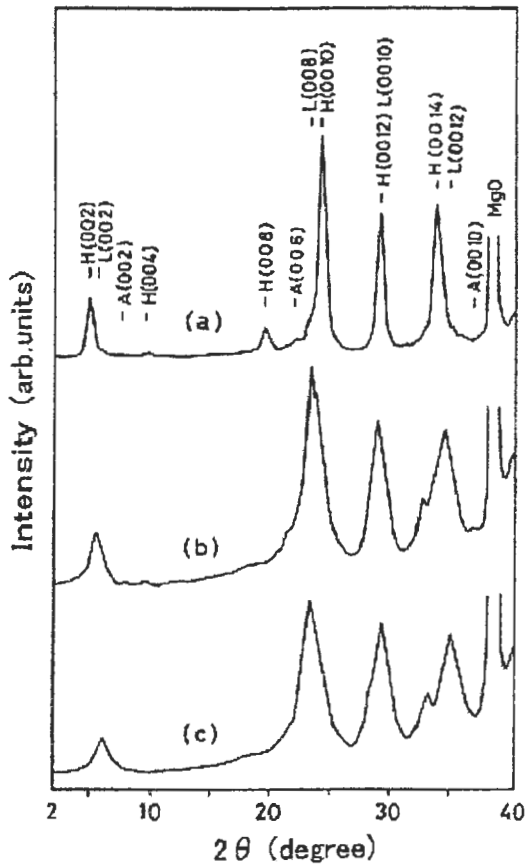


Fig. 15 X-ray diffraction patterns for (a) 7 nm, (b) 4 nm and (c) 2 nm thick ultrathin film, respectively. (ref.43)

で 80 K を超える T_c は得られていない。これらの結果は、最高温度から冷却し始める初期の数分間の冷却過程で超伝導相の成長が促進され、その後の急速冷却過程で超伝導相界面の整合化が進行するという、緩急2段の冷却過程が極めて重要であることを示唆している。

Fig.15 は、各膜厚試料に対する X 線回折図形を示す。膜厚 7nm(a) の試料は、膜厚 100nm 以上の薄膜試料と同程度のシャープな回折線を示し、c 軸配向したほぼ単相の高温相である。一方、膜厚が 4nm(b)、2nm(c) に減少すると、c 軸配向はしているが、回折線はブロードになるとともに高温相ピークが低温相ピーク側にシフトして一部重なっているため、高温相と低温相のピーク分離は明確にできない。X 線のピーク位置がシフトすることは、他の酸化物超伝導超薄膜作製の研究でも報告されている [42]。この現象は、ビスマス系超伝導体の周期的層状構造に対する X 線回折強度の理論計算からサイズ効果と考えられた。

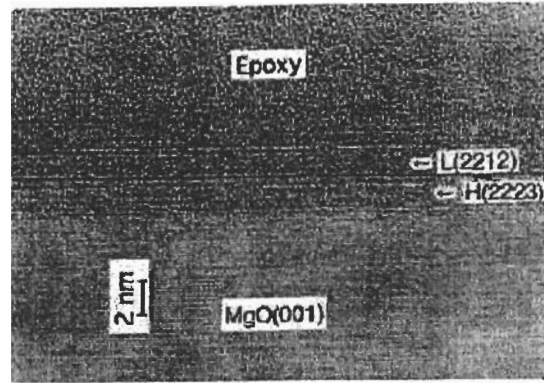


Fig. 16 Cross-sectional TEM image of 4 nm thick ultrathin film. (ref.41)

スパッタリングによる成膜方法では、atomic layer-by-layer 成長のような膜厚の制御性を持たないので、作製した超伝導超薄膜試料を HRTEM の断面格子像観察により膜厚を直接測定した。Fig.16 は、膜厚 4nm の超伝導超薄膜試料の HRTEM 断面観察写真である。結像条件は、MgO(001) 結晶に合わせており、面間隔 0.21nm の MgO 結晶格子像が観察される。その MgO 結晶上に高温相のハーフユニット層 (厚さ 1.86nm) と低温相のハーフユニット層 (厚さ 1.53nm) に相当する 2 層が形成されている。ここで、膜厚 4nm の超伝導超薄膜試料は、高温相の 1 ユニットセル長さ 3.7nm とほぼ同じであり、膜厚 2nm の超伝導超薄膜試料は、ユニットセル長さの約半分に対応する。ビスマス系超伝導体は特徴的な層状構造を持ち、この基本構造を形成するビスマスの格子のずれにより 2 倍長をユニットセルとしているが、ハーフユニットセルで超伝導になることを初めて明らかにした。さらに、これまで基板上の第 1 番目に生成する超伝導相は、低温相あるいは Ca-free 相と言われていたが、作製した試料には高温相のハーフユニットセルが生成していることから、膜厚 2nm の超伝導超薄膜試料においても T_c が 80 K を越える値が得られた結果を支持しているものと考えられた。なお、試料断面観察結果と蒸着速度から見積もった膜厚との平均誤差は、ハーフユニットセル厚さ以内であると予想された。また、基板と膜の界面を詳しく観察すると Bi 原子は 1 層ではなく、2 重層になっているように見えることがおもしろいところである。このような超薄膜の場合、HRTEM 断面観察用試料の作製が非常に難しいことは十分予想されることで、実際今回の実験では観察できた試料及び観察場所が少なく、膜全体の情報を取り得ていないといえるであろう。しかし、観察で

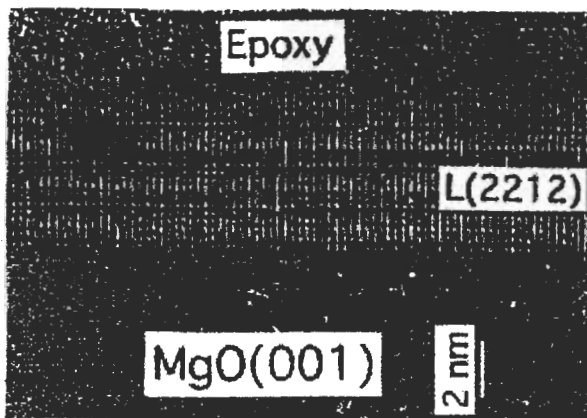


Fig. 17 Cross-sectional TEM image of film-substrate interface, showing semicoherent feature. (ref.41)

きた範囲内でも非常に興味深い結果が得られている。

Fig. 17はMgO基板上に生成したハーフユニットセル3層(低温相)のHRTEM断面観察写真である。得られた電顕観察写真から膜と基板の界面状態を見ると、Mg原子9個に対してBi原子7個の割合で原子結合が周期的に繰り返されている。すなわち、Mg原子2個の刃状転移が挿入されており、このセミコヘレント状態が最大29%にもなるMgとBi原子の格子ミスマッチを緩和している。

これを式で表わすと、(1)式に示すようになる。

$$9 \times d_{\text{MgO}} = 7 \times d_{\text{BSCCO}} = 1.89\text{nm} \dots (1)$$

ここで、 d_{MgO} はMgOの格子定数(0.21nm)、 d_{BSCCO} はビスマス系超伝導結晶の格子定数(0.27nm)である。(1)式から、膜と基板間の大きな格子ミスマッチは、超薄膜のエピタキシャル成長に重大な障害とはなら

ないことがわかる。これまで基板の選択には格子定数が問題にされてきたが、上記の結果を見ると、格子定数よりも化学的反応を抑制することが重要と考えられる。

Fig. 18は、膜厚7nm、4nm及び2nmの超伝導超薄膜試料のSEM観察写真を示す。膜厚7nmの超伝導超薄膜試料では薄片結晶が板状に10 μm 以上に横に長く成長しており、それらが一方方向にうろこ状に重なり合って配列している。膜厚4nmの超伝導超薄膜は板状結晶がやや小さく、うろこ状成長領域も極めて狭い範囲であった。さらに膜厚2nmになると、非常に小さい板状結晶が極くわずかに観察されるが、膜表面は非常に平滑で結晶粒界がほとんど認められない。また、超薄膜表面には微細な粒状の析出物が観察される。

今回の薄膜作製では、蒸着時の膜厚を4nm及び2nmに調整したが、それぞれ1ユニットセル及びハーフユニットセルサイズよりも厚いため、熱処理時に余分な構成元素が化合物として膜表面に生成したものと考えられる。蒸着膜の厚さを1ユニットセルあるいはハーフユニットセルサイズに制御すれば、この化合物の生成を抑制することが可能と考えられる。

一方、バルク及び厚膜で観察されるような長さが数 μm の棒状の不純物相は認められなかった。これは、超薄膜の場合、MgO(001)基板面に沿って2次元の層状結晶のエピタキシャル成長がすみやかに進行し、不純物相の3次元の成長が抑制されるためと考えられる[43]。超伝導薄膜をデバイスに応用するためには膜表面の平滑状態が重要である[44~47]。今回作製した薄膜試料は、いずれもMgO基板の露出が観察されておらず、膜表面は非常に平滑であった。

うろこ状の超伝導相が成長している場合、電気的特性の異方性があることが予想される。膜厚30nmの薄膜試料では、板状結晶が重なってうろこ状に見え

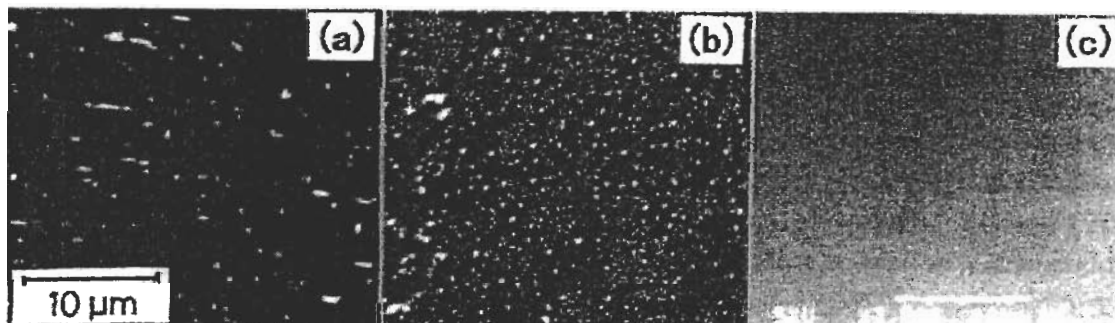


Fig. 18 SEM micrographs of surface of (a) 7 nm, (b) 4nm and (c) 2 nm thick ultrathin film, respectively. (ref.43)

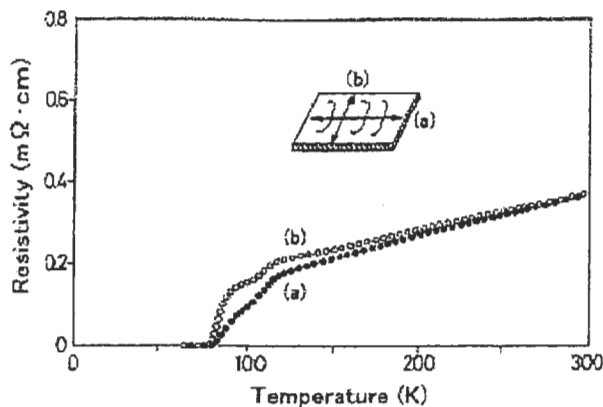


Fig. 19 Resistivity-temperature curves for 4 nm thick ultrathin film measured along (a) and (b) directions. (ref.43)

る成長形態が著しく認められ、電気抵抗の測定方向の違いにより T_c が 6 K の差があった。そこで、膜厚 4 nm の超伝導超薄膜試料についてその異方性を調べた結果を Fig. 19 に示す。図中に示すように、うろこ状成長方向を a 方向、それと直交する方向を b 方向として抵抗測定を行なった。膜厚 4 nm の超伝導超薄膜試料の場合にはその差はほとんどなくなり、電気抵抗特性における異方性はほとんど認められなかった。この傾向は、膜厚 2 nm の超伝導超薄膜試料においても同様であった。この結果は、膜厚 4 nm 以下の超伝導超薄膜試料では、うろこ状の粒成長領域は局所的であり、全体としてほぼ一様な膜構造であることを示唆している。

5. おわりに

単元のマグネトロンスパッタリングによるビスマス系酸化物薄膜の成膜と後熱処理による超伝導化という非常に一般的な製造手法を用いて、膜厚が 500 nm、30 nm、7 nm、4 nm 及び 2 nm のビスマス系酸化物薄膜を作製する方法を紹介した。得られた結果は、膜厚 500 nm の超伝導薄膜試料は高温相と低温相の混相組織で、 T_c は 70 K 台であった。また、膜表面は SEM 観察結果から、板状の超伝導相が多数重なり合って生成していた。さらに、棒状の不純物相が大きく成長し、さらに膜表面の凹凸は非常に大きくて実用化には難しい。膜が厚いと膜全体の構造を制御することが非常に難しくなるのであろう。膜厚 30 nm 以下の薄膜試料は、マグネトロンスパッタリングのターゲット形状の改良と熱処理条件の最適化により MgO(001) 基板の上にエピタキシャル成長したビ

スマス系超伝導薄膜が得られた。膜厚 30 nm の超伝導薄膜試料の T_c は、102 K であった。さらに、蒸着条件と熱処理条件の最適化により、膜厚 7 nm、4 nm 及び 2 nm の超伝導超薄膜でそれぞれ 106 K、88 K 及び 84 K という極めて高い T_c を示す高品質な超伝導超薄膜が得られた。熱処理プロセスを高度に制御すれば、簡単な製法でも高い T_c が得られることが実証された。

ビスマス系超伝導体の 1 ユニットセルサイズとほぼ同じ厚さである膜厚 4 nm の超伝導超薄膜試料を HRTEM により断面格子像を観察した。その結果、高温相と低温相それぞれのハーフユニットが観察された。基板上の第 1 番目の生成相が高温相であることは、非常に興味を持たれるところである。また、MgO 基板とビスマス系超伝導体との格子ミスマッチは、Mg の刃状転移により完全に解消されていた。それまで基板の選択に際し、この格子のミスマッチがずいぶんに関心を持たれていたことを考えると、この結果は大きなインパクトを与えたと思われる。

膜表面の平滑性は膜厚が薄くなるほど向上していることは、デバイスへの応用を考慮した場合、非常に好都合と言える。

マグネトロンスパッタリングによる薄膜作製と高精度に温度及び時間を制御した熱処理により、厚さ数 10 nm からハーフユニットセルサイズに相当する 2 nm までのビスマス系酸化物超伝導薄膜を簡便に再現性良く製造することが可能であることを本報告で示した。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.* B64, 189 (1986).
- [2] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Jialag and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 58, 405 (1987).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L209 (1988).
- [4] Z. Z. Sheng and H. M. Heymann, *Nature*, 332, 138 (1988).
- [5] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature*, 363, 56 (1993).
- [6] 内田慎一、第 9 回工業技術院筑波総合シンポジウム予稿集、pp. 139 (1989).
- [7] 前田 弘、*まてりあ*, 40, 947 (2001).
- [8] T. Matsushima, Y. Ichikawa, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Solid State Commun.* 76, 1201 (1990).
- [9] T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita and T.

- Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1839 (1988)
- [10] A. Tsukamoto, K. Imagawa, M. Hiratani, K. Kanehori and K. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L830 (1991).
- [11] 和佐清隆、瀬垣謙太郎、*材料科学*, 26, 72 (1989)
- [12] H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuyu and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1883 (1988).
- [13] K. Kojima, D. G. Schlom, K. Kuroda, M. Tanioku, K. Hamanaka, J. N. Eckstein and J. S. Harris, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L1638 (1990).
- [14] K. Ohbayashi, M. Anma, Y. Takai and H. Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L2049 (1990).
- [15] J. Fujita, T. Yoshitake and H. Igarashi, *Appl. Phys. Lett.* 56, 295 (1990).
- [16] S. Miura, A. Nakai, Y. Shimakawa, T. Yoshitake, Y. Miyasaka and N. Shohata, *Appl. Phys. Lett.* 54, 1474 (1989).
- [17] S. Sakamoto, T. Okamoto and Y. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 5099 (2000).
- [18] K. Kuroda, K. Kojima, O. Wada, M. Tanioku, K. Yokoyama and K. Hamaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L1816 (1990).
- [19] T. Satoh, T. Yoshitake, S. Miura, J. Fujita, Y. Kubo and H. Igarashi, *Appl. Phys. Lett.* 55, 702 (1989).
- [20] Y. Nakayama, I. Tsukada, A. Maeda and K. Uchinokura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1809 (1989).
- [21] Y. Ishizuka, Y. Terashima and T. Miura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L2045 (1990).
- [22] T. Ishibashi, Y. Okada and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L763 (1994).
- [23] S. Ohya, K. Kobayashi, Y. Hirabayashi, Y. Kurihara and S. Karasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L978 (1989).
- [24] P. Schmitt, L. Schultz and G. Saemann-Ischenko, *Physica C*, 168, 475 (1990).
- [25] Y. Egami, H. Tabata, M. Kinugasa, T. Kawai and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L478 (1991).
- [26] C. Marechal, R. M. Defourneau, I. Rosenman, J. Perriere and Ch.Simon, *Phys. Rev.* B57, 13811 (1998).
- [27] N. Kubota, Y. Shiohara and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 5697 (1994).
- [28] K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida and K. Kajima, *Nature* 355, 327 (1992).
- [29] K. Natori, S. Yoshizawa, J. Yoshino and H. Kukimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L930 (1990).
- [30] S. Kohiki, K. Hirochi, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Phys. Rev. B* 38, 9201 (1988).
- [31] K. Endo, S. Hayashida, J. Ishiai, Y. Matsuki, Y. Ikeda, S. Misawa and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L294 (1990).
- [32] 村上敏明、榎本陽一、鈴木 実、*固体物理* 23, 487 (1988).
- [33] K. Ohbayashi, T. Ohtsuki, H. Matsushita, H. Nishiwaki, Y. Takai and H. Hayakawa, *Appl. Phys. Lett.* 64, 369 (1994).
- [34] T. Oku, O. Ajisaka, H. Inuzuka, Y. Horie, T. Nomiyama and T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1304 (1998)
- [35] 能登宏七、松川倫明、藤代博之、*まてりあ* 36, 330 (1997).
- [36] 貝瀬正次、齋藤一男、*日本金属学会誌*, 57, 103 (1993)
- [37] K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida and K. Kajima, *Nature* 355, 327 (1992).
- [38] T. Sugimoto, N. Kubota, Y. Shiohara and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 60, 1387 (1992).
- [39] T. Ishibashi, Y. Okada and M. Kawabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L763 (1994).
- [40] K. Kozima, T. Takami, K. Hamanaka and T. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L1881 (1991).
- [41] K. Saito and M. Kaise, *Phys. Rev. B* 57, 11786 (1998).
- [42] T. Tsurumaki, S. Uehara and M. Mukaida, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L978 (1996).
- [43] 貝瀬正次、齋藤一男、*日本金属学会誌*, 61, 873 (1997)
- [44] S. Karimoto, S. Kubo, K. Tsuru and M. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L380 (1996).
- [45] N. Savvides and A. Katsaros, *Physica C* 226, 23 (1994).
- [46] J. Gao, W. H. Wong and J. Xhie, *Appl. Phys. Lett.* 67, 2232 (1995).
- [47] J. Burger, M. Lippert, W. Dorsch, P. Bauer and G. Saeman-Ischenko, *Appl. Phys.* A58, 49 (1994).

編集部が付加した質疑応答(参考資料)

[査読者]

本稿は論文ではないので著者の回答は任意ですが、一般に数 nm という極薄酸化膜の場合、例えば、MBE 法により RHEED 振動を観測しながら製膜したとしても、均一膜であることを証明することは難しいと思われます。本稿では、HRTEM による断面像と SEM による表面形態像をその根拠としていますが、前者は微小領域における観察に限られること、後者は nm オーダーの差がはたして判別可能であるかという点

が疑問として残ります。特に超伝導特性を電氣的に測定した場合は、電極領域の一部にユニットセル以上の構造があることにより超伝導転移が観測される可能性があるため、SQUID による測定結果から見積もった超伝導体部分の体積分率の裏付けがあることが望まれます。

[著者]

まず、SQUID により膜厚 4 nm の超伝導薄膜試料を測定し、 T_c 近傍での変化を確認しておりますが、上記ご教示いただいた方法は行なっておりません。

「特に超伝導特性を・・・観測される可能性がある」というご意見については私も考えたことがあります。しかし、ある領域のみ連続的に数ユニットセル厚さの超伝導構造が形成されたと考えるのは、なかなか難しいと思われまうがいかがでしょうか？

ここで上記の場合が想定される状況を詳しく考えてみると、一方の測定端子から他方の測定端子まで連続的にユニットセル以上の構造ができていなければなりません。連続的にある領域のみ膜厚が厚くなっているとすれば、どこからか構成元素が供給されたのでしょうから膜が薄い領域も必然的に在ると考えられます。もともと膜が厚ければ数ユニット分の構成元素が拡散移動しようとも大きな変化にはならないと考えられます。一方、本実験のような膜の厚さが 1 ユニットセルサイズという極めて薄い膜試料では、1 ユニットセル分すべての構成元素がその領域からなくなってしまうたら、膜は存在せず、SEM 観察の時、基板の露出が観察されることが十分予想されます。過去にこのような試料を多数観察していますが、膜がなくなった基板表面には、部分的に Bi 原子と思われるものが濡れたような状態で残っている領域と基板が完全に露出している領域の両方が観察されます。

これまでの実験結果および経験から、本文にも書いておりますが、基板の露出等が観察されなかったということから、膜厚の変動は HRTEM の観察結果からハーフユニットセルサイズであると推察したしだいです。これまでのいくつかの観察結果では、それ以上厚くなった箇所は観察されていません。しかしながら、膜全面にわたってハーフユニットセル分の構成元素だけがある領域にだけ集合して膜厚が厚くなっているかもしれない、という予想を覆す証拠は現在のところありません。

また、蒸着時の膜厚が違っていても考えられますが、HRTEM の断面観察結果、そして、スパッタリング装置で一般的に評価されている膜厚の高い制御性及びその再現性からも膜厚が予想よりも数倍厚く蒸着さ

れていたとは考えにくい状況です。また、段差計の測定精度は確認されています。