

酸化物超伝導薄膜合成の基礎とその問題点

中 村 恵 吉

金属材料技術研究所 〒305 つくば市千現 1-2-1

(1989年3月16日 受理)

Synthesis of Thin Oxide Superconductor Films and Related Problems

Keikichi NAKAMURA

National Research Institute for Metals

1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received March 16, 1989)

The conditions necessary for synthesizing thin oxide superconductor films in vacuum deposition systems are described. It is shown that the oxygen partial pressure on the substrate kept at the crystallization temperature must be higher than the oxygen dissociation pressure of the multi-component oxide films. This condition can be satisfied for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - O_2 system when the oxygen partial pressure lies in the range $10^{-1}\sim 10^{-2}$ mb at the substrate temperatures of 800-900 K. For the Bi-Sr-Ca-Cu oxide system, the number of CuO layer in a unit cell can be controlled by utilizing the multilayer deposition technique. The multilayer films thus obtained have smooth surface and contain no grain boundaries or precipitates. The large solid-solubility found in these multilayered films shows the possibility of obtaining films consisting of non-equilibrium phase.

1. はじめに

多元系複合酸化物超伝導体の薄膜化の複雑さは、金属、合金、化合物半導体あるいは単純な酸化物、窒化物の場合に比較して、3～5元系の複合酸化物の薄膜化という従来全く確立されていなかった新しい分野を開拓するという課題を含んでいる点にある。すなわち真空蒸着を想定しても蒸着源を加熱して分子線を基板に到着させるために必要な高真空と、基板において酸化物形成のために必要な酸素分圧という相反する2つの要求を同時に満たさなければならない。したがって平衡論、分子運動論等に基づいた蒸着に関する理論は必ずしも適用できるとは限らない。これらを考慮して本稿では確立された基礎を述べるよりも、薄膜化にはどのような問題が存在し、それ等を解決する為には如何なる手段があるかを考えると共に、YおよびBi系薄膜化の現状での問題点と将来への展望について述べてみたい¹⁾。

2. 酸化物薄膜合成に必要な条件とその問題点

蒸着とは蒸着源から基板への物質の移動であり、かつ基板上で目的とする組成と結晶構造、方位を持った物質を成長 (epitaxy も含めて) させる過程である。物質の移動は各成分 i の化学ポテンシャル μ^i の差によって生ずるから、蒸着源と基板との間の各成分の化学ポテンシャルの差を如何に大きくするかが問題となる。各々独立した単一成分の蒸着源を考える場合、各成分 i の化学ポテンシャルは蒸着源の温度 T_k^i によって決まる平衡蒸気圧 $P^i(T_k^i)$ によって表わされる。また蒸着源が多元系の場合は各成分の活量をさらに考慮する。一方、温度 T_s に保った基板上に成長する膜の各々成分の蒸気圧 $P_s^i(T_s)$ は蒸着源の平衡蒸気圧に対して

$$P_s^i(T_s) \ll P^i(T_k^i) \quad (1)$$

の関係が成立しなければ膜は成長しない事になる。基板上に成長する膜が単一成分である場合、(1)の条件は $T_s \ll T_k$ であることを要請する。しかし基板上に形成される膜が化合物である場合、成分 i の活量係数を γ^i と

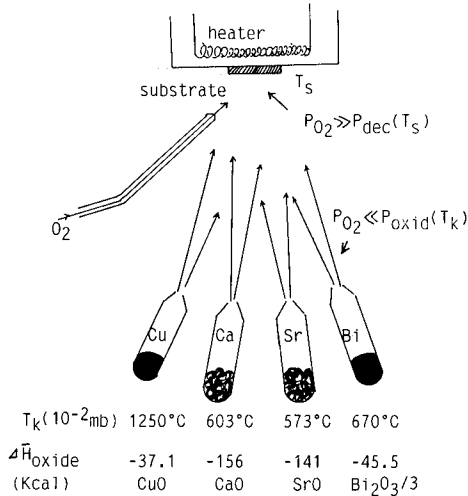


Fig. 1 Schematic illustration showing K-cell temperatures, T_k , necessary for obtaining 10^{-2}mb pressure and the heat of formation for the four components of the Cu-Ca-Sr-Bi oxide system. $P_{\text{oxid}}(T_k)$ is the equilibrium vapor pressure for each oxide at T_k . $P_{\text{dec}}(T_s)$ is the dissociation oxygen pressure at T_s for the resultant film. P_{O_2} in the chamber must satisfy the above condition.

すれば

$$P_i(T_s) = \gamma_i P_i(T_s) \ll P_i(T_k) \quad (2)$$

となる。すなわち $\gamma_i \ll 1$ ならば $T_s \geq T_k$ の条件も許される事になる。

以上の関係を Bi 系について模式的に示したのが **Fig. 1** である。蒸発速度 v は平衡蒸気圧に比例するから標準的な値 10^{-2}Torr をとれば、それに対応する各々蒸発源セルの温度は Sr の 573°C から Cu の 1257°C まで幅がある。一方、膜の結晶成長をおこなわせるためには基板温度を結晶化温度以上に保つ事が必要である。結晶化温度として一般によく用いられている 650°C を考える。もし酸素のない状態で蒸着をおこなわせた場合、到達した蒸発分子線は基板上に 4 元 (Bi-Sr-Ca-Cu) の状態図に従った各成分の活量係数 γ_i とそれに対応する平衡蒸気圧 $\gamma_i P_i(T_s)$ を持つであろう。基板に到達する蒸発源からの各成分の圧力 P_i (蒸発源の平衡圧力 $P_i(T_k) \gg P_i$ の関係) と $\gamma_i P_i(T_s)$ の大小関係によって正味の蒸着流速 J が決まり

$$J = (P_i - \gamma_i P_i(T_s)) (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (3)$$

$T_s = 600^\circ\text{C}$ とした場合 $P_i(T_s)$ は Bi, Sr, Ca, Cu でそれぞれ 1.3×10^{-3} , 5×10^{-2} , 10^{-2} , $3 \times 10^{-11}\text{Torr}$ となるので、この条件では Cu の膜しか形成されないことになる。従って目的とする複合酸化物の分解酸素圧以上の酸

素分圧を基板に送り、各成分の活量係数 γ_i を大幅に減少させなければならない。複合酸化物においては酸素との親和力 (目安として 297K における生成熱 ΔH を図中に示した) の異った成分から成っており、その分解圧の目安として最も親和力の弱い $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ の平衡圧をとり 10^{-2}Torr に平衡圧を設定すれば、対応する分解温度は 650°C となる。従って $T_s = 600^\circ\text{C}$ は

$$T_{\text{結晶化}} < T_s \leq T_{\text{分解}}(10^{-2}\text{Torr}) \quad (4)$$

の範囲にはいる、この条件下では Bi 系薄膜の in-situ 合成の可能な事を示している。一方、そのような酸素分圧下では、酸素親和力の強い蒸発源 (Sr, Ca 等) は酸化物を形成し、その蒸気圧は大幅に低下する。したがって同一真空槽内で平衡的に (基板上で酸化、蒸着源は金属状態) このような条件を満たすような酸素分圧は存在しない。

このような制約に対する回答として

(1) 蒸発源として複合酸化物を用い、レーザー、スパッタ等により蒸着する。

(2) 基板温度を結晶化温度以下に設定し、得られた非晶質膜よりポストアニールにより超伝導膜を得る。

(3) 基板近傍の酸素分圧のみノズルにより酸素ビームを吹きつけ高くする。

(4) 高周波、電子サイクロトロン共鳴 (ECR)、紫外線励起等で活性な酸素種を作り、基板に照射することにより低酸素分圧でも酸化膜を形成可能とする。

これらの手法は単独あるいは組合せて用いられている。従来公表された報文の大多数は (1) あるいは (1) と (2) の組合せによるものである。薄膜合成の究極的目標を、交互蒸着等による原子層エピタキシによる構造制御とすれば、高い真空度 (平均自由行程 λ が蒸発源-基板間距離より長い 10^{-4}Torr ($\lambda \approx 10^2\text{cm}$)), 高いプラズマ密度が必要となる。この条件を満たすものに RF, ECR プラズマの利用があり、その比較を **Table 1** に示す²⁾。ECR プラズマの密度が RF の場合より高いのは電磁波の周波数が高いほど電磁波を遮断するのに要するプラズマ密度が高くなるからで 2.45GHz のマイクロ波の場合 $\sim 7 \times 10^{10}/\text{cm}^3$, 13.56MHz のラジオ波の場合 $\sim 10^8/\text{cm}^3$ である。ECR プラズマを使った薄膜の合成例の報告は少ないが代表的な装置の概略図を **Fig. 2** に示

Table 1 Comparison of RF and ECR plasma.

	RF plasma	ECR plasma
Gas pressure (Pa)	$10^{-1} \sim 10^2$	$10^{-3} \sim 10^{-1}$
Ionization rate (%)	$10^{-5} \sim 10^{-4}$	$10^{-3} \sim 10^{-1}$
Ion temperature (K)	$\sim 10^3$	$10^3 \sim 10^4$
Plasma density (cm^{-3})	$10^8 \sim 10^{10}$	$10^9 \sim 10^{12}$

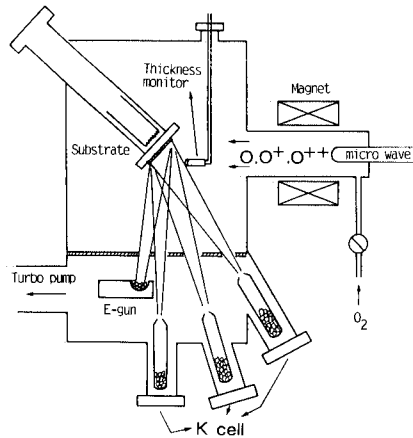


Fig. 2 MBE system geometry using ECR plasma as a oxygen source²⁾.

す²⁾。

基板-蒸発源距離を短くして、比較的低真空度 ($10^{-1} \sim 10^{-3}$ Torr) で効率的に膜を合成しようという手法は、従来からの主流であり、今後かなりの割合を占めるとされる。レーザー ($1 \sim 10^{-2}$ Torr), マグネトロン・スパッタリング ($10^{-1} \sim 10^{-3}$ Torr) がその代表的なものであり、ターゲット-基板間距離 20-50 mm が通常である。マグネトロン・スパッタで特に問題となるのは膜とターゲットの間の組成の“ずれ”である。この組成の“ずれ”は酸化物ターゲットの低い仕事関数に起因した高い2次電子、負イオンの放出と、その基板 (成長面) への入射によるものと考えられており、2次電子衝突の緩和により、組成“ずれ”はかなりの改善の効果があると報告されてい

る^{3,4)}、負イオンによる再スパッタを防止した装置の配置図を Fig. 3 に示す⁴⁾。

3. ポストアニールを前提とした成膜法

ポストアニールを前提とするのは成膜法本来のありかたでは必ずしもない。この成膜に真空蒸着法を用いるメリットは膜厚の均一性と原子レベルでの均一な混合性を持った出発物質が得られるという点に尽きる。基板が結晶温度以下では、得られた膜は平滑な表面を持つが、アニールにより結晶化することにより $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の微細な結晶粒の集合体となる。Y系、Bi系酸化物ともにc面へき開性が強く、成長した結晶はc面が基板と平行に成長するc軸配向性を示す傾向が強い。またY系の場合はBaが大気中の H_2O , CO_2 と反応し、安定な BaCO_3 を形成するので、それを防ぐ目的で BaF_2 を含む膜を出発物質とした場合、良質な膜が得られるとの報告が多い⁵⁾。

Bi系膜の場合、通常の成膜手法では $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_x$ の組成 ($n=0 \sim 2$) で示される多相膜として得られる。 $n=0$ が $T_c=7\text{ K}$, $n=1$ が 80 K , $n=2$ が 107 K であるので $n=2$ の 107 K 相を単相として含む膜を得る努力がされてきた。膜組成、基板温度等多くのパラメータの非常に厳密な制御によって 107 K 相が得られている⁶⁾。我々の研究室ではバルク材で成功しているPb添加の手法⁷⁾を薄膜に応用して再現性よく 107 K 相 (体積比90%以上) を得ている⁸⁾ ので簡単に紹介する。

この手法のポイントは原子レベルでの均一性を持った非晶質膜をスパッタ法で作成することから出発する。ターゲットはBi-Sr-Ca-Cu酸化物の焼結体であり、室温基板の上に $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 厚の膜を形成させる。膜の組成はBi 15.6%, Sr 18.6%, Ca 21.5%, Cu 43% である。この膜は $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{SrCaCu}_{1.6}\text{O}_x$ の組成のペレットをPbの供給源として、薄膜を閉じた炉中でアニールすることにより薄膜中にPbをドーピングすることができる。熱処理条件を最適にすると、短時間の熱処理で 106 K 相を大幅に増加させることができる。Fig. 4 に熱処理時間 30 分, 180 分後のアニール膜のX線回折パターンを示す。アニール初期の段階では無秩序な方位を持った 80 K 相が成長するが、時間とともにC面を基板と平行に板状晶の 106 K 相が成長する。Fig 4(b) の膜は $T_c=106\text{ K}$ でゼロ抵抗を示した。

ポストアニールを前提とした場合デバイスへの用途が限定されるという問題の他、(1) アニールによる基板との反応、(2) 表面の平滑さが失われる、(3) 微結晶の集合体となり、粒界に不純物が析出し、いわゆる weak link を形成する可能性がある等克服しなければな

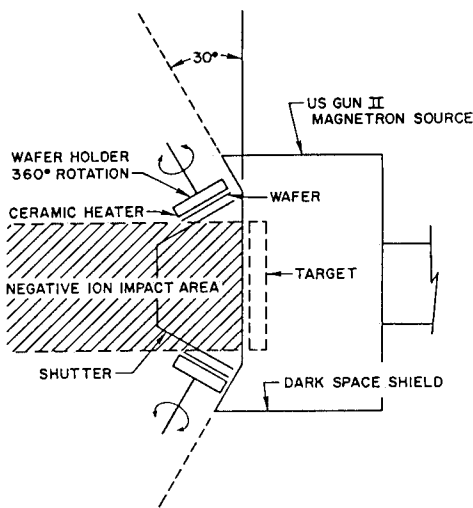


Fig. 3 Sputter system geometry that avoid negative ion resputtering effect⁴⁾.

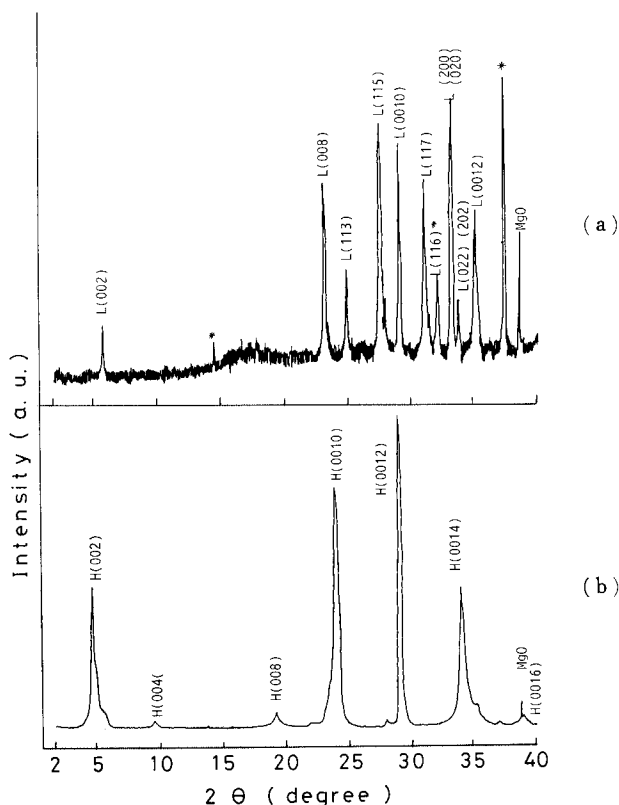


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the films after annealed in a controlled Pb potential. (a) $850^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$, (b) $850^\circ\text{C} \times 180 \text{ min}$. L(hkl) and H(hkl) show (hkl) lines from the low and high T_c phases.

らない問題があり、今後の課題となろう。

4. その場合成を指向した成膜法

その場合成で薄膜を結晶成長させる条件は、既に述べたように分解温度、結晶化温度と基板温度 T_s の関係がこの問題解決の鍵である。Bi 系の場合、酸素分圧と分解温度の関係が明らかではないが、Y 系の場合かなり明らかにされている。YBa₂Cu₃O_{7- δ} ($0 < \delta < 1$) の場合、酸素欠損量 δ および温度に応じて、その結晶形は斜方晶 → 正方晶と転移するが、結晶の基本骨格は変化しない。すなわち、この相転移は酸素原子の秩序配列に起因する規則-不規則の相転移であり、その酸素欠損量に対する状態図を Fig. 5 に示す⁹⁾。また酸素欠損量に対応する平衡酸素圧の等圧線 (isobar)¹⁰⁾ を実線で示した。この図から真空蒸着時に基板温度を結晶化温度に保った場合に必要な酸素分圧と、その時に形成される結晶形 (格子定数)、酸素欠損量を求めることができる。例えば基板温度を 900 K に保った場合、酸素分圧が 10^{-6} atm では分

解がおこり、 10^{-4} atm では YBa₂Cu₃O_{6.3} の正方晶を得ることができる事を示している。

Y 系薄膜のその場合成の条件は基板温度 $500\text{--}780^\circ\text{C}$ 、酸素分圧 $1 \sim 4 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ というのが多くの報告の範囲である。図中に成功例から引用した基板温度、酸素分圧を a-d で示した^{6,11-13)}。大部分が $\delta = 0.7 \sim 0.8$ の正方晶領域にはいつている。平衡論的にみれば、蒸着終了後酸素分圧をそのまま一定に保ち基板温度を下げれば、薄膜の組成は等圧線に沿って正方晶領域より斜方晶領域に移動し、酸素欠損量が減少すると考えられる。しかし正方晶から斜方晶への転移は双晶の発生を必要とする。薄膜の場合、膜と基板の関係 (エピタキシ等) から必ずしもこのような転移は平衡論的に進行せず、ひずみの問題がかなり大きな比重を占めていると考えられる。いずれにしても薄膜について正方晶-斜方晶転移の詳細な検討が待たれる。

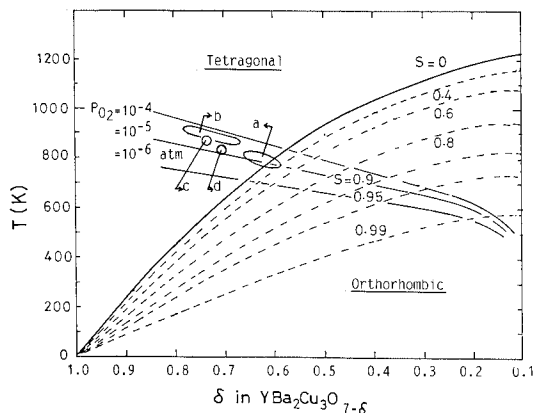


Fig. 5 Orthorhombic and tetragonal (order-disorder) phase relation as a function of oxygen deficiency. (s : order parameter)⁹⁾. The isobar curves (10^{-4} – 10^{-6} atm) are referred from 10). Open circles, a-d, show the substrate temperature and oxygen partial pressure ranges in the reactive evaporation and sputtering processes for the synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. a: from ref. 11), b: ref. 12), c: ref. 6) and d: ref. 13).

5. 積層法による合成

酸化物高温超伝導体の構造上の特徴としては、C面と平行に2次元の CuO_2 ネットワークを持つことである。特に Bi 系の場合2つの Bi_2O_2 層の間に存在する CuO_2 層の数が1～3と増加するに従って T_c が7 K, 80 K, 106 K と増加することから CuO_2 層数と T_c との関係への期待がふくらんだ。また、これらの相は一般に intergrowth と呼ばれる様式の層間成長をしており CuO_2 層数の異ったユニット層が混じって成長する。従って交互蒸着によって周期をそろえ、かつ熱的平衡状態では得られない膜を合成する試みが最近急速におこなわれて来た¹⁴⁻¹⁷⁾。交互蒸着法としては複数の蒸発源(ターゲット)を持つスパッタ法^{14,17)}、イオンビームスパッタ法¹⁶⁾、レーザー法¹⁵⁾等が用いられている。

基板温度は in-situ で結晶化させる場合は 500–700°C が必要で、酸素は、RF、レーザー等で活性化させたものを基板に局部的に分圧が高まるようにする。積層周期の制御は、 $\text{BiO}/\text{Sr-Ca-Cu-O}/\text{BiO}$ あるいは $\text{Bi-O}/\text{Sr-Cu-O}/\text{Ca-Cu-O}/\text{Sr-Cu-O}/\text{BiO}$ のくり返しにおいて、 BiO あるいは $\text{Bi-O}/\text{Sr-Cu-O}$ の蒸着量を一定とし、 Sr-Ca-Cu-O あるいは Ca-Cu-O の蒸着量を制御することにより調整している。この蒸着で問題となるのは膜を形成する各成分の基板への付着確率が酸素分圧、基板温度等に強く依存するのみならず、積層周期によっても変化すること

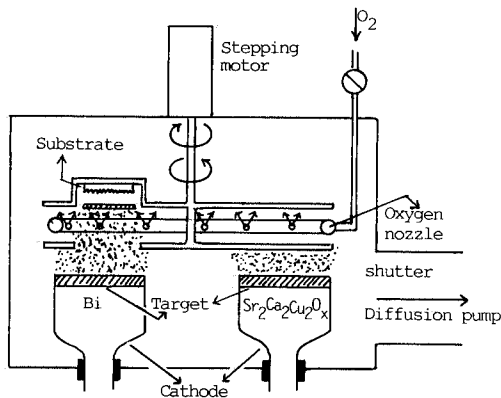


Fig. 6 Sputtering system geometry for synthesis of $\text{Bi-O}/\text{Sr-Ca-Cu-O}/\text{Bi-O}$... multilayered oxide films.

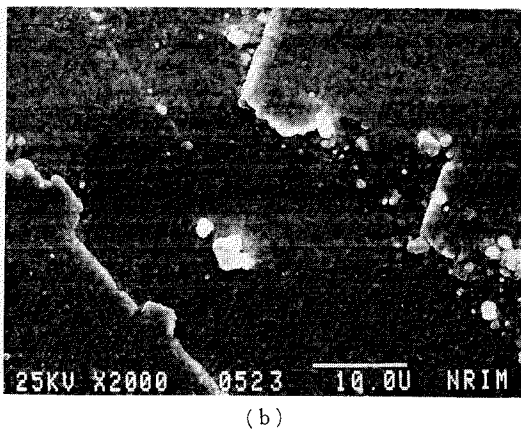
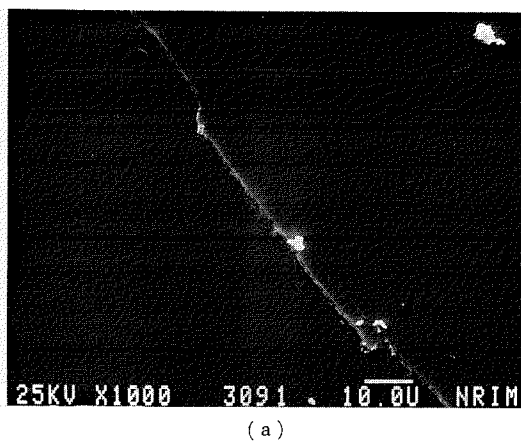


Fig. 7 High resolution SEM images (surface view) of the as-deposited films. (a) multilayered film ($T_s=650^\circ\text{C}$), (b) co-sputtered film ($T_s=700^\circ\text{C}$).

ある。従って積層蒸着においても基板に入射する分子線と付着量の関係が基板温度、酸素分圧により変動する事を常に考慮して、これらの因子を厳密に制御することが必要である。

マグネトロン・スパッタによる積層膜合成の例として我々の装置の概略を **Fig. 6** に示す¹⁷⁾。ターゲットとしては金属 Bi および Sr-Ca-Cu 酸化物を使い、酸素はノズルより基板に対して吹き付けるようにし、基板のまわりの酸素分圧が高くなるように配置している。基板温度は 650°C で Bi の蒸着時間を約 10 s, Sr-Ca-Cu-O の蒸着量を 16~36 s として、交互に 100 回くり返した。このようにして得た膜の表面は平滑であり、結晶粒界な不純物の析出がみられない等、同時蒸着膜やポストアニール膜にはない大きな特徴を有する。**Fig. 7** は積層蒸着膜 ($T_s=650^\circ\text{C}$) と同時蒸着膜 ($T_s=700^\circ\text{C}$) の表面 SEM 像である¹⁷⁾。積層膜においては MgO 基板のへき開ステップが上下に走っている他、完全に均一、平滑な表面を示している。

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the as-deposited films ($T_s=650^\circ\text{C}$) simulating to the 2223, 2234 and 2245 phases¹⁷⁾. The number attached to the lines represent l of $(00l)$.

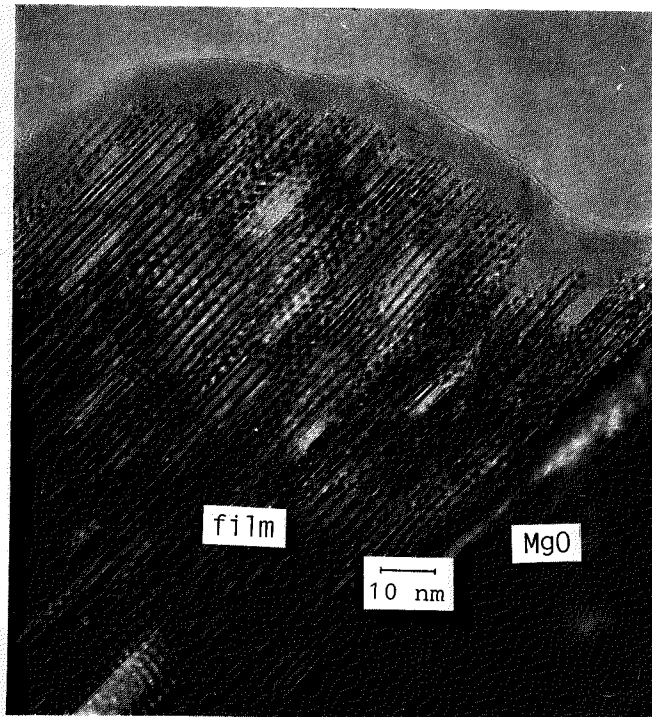
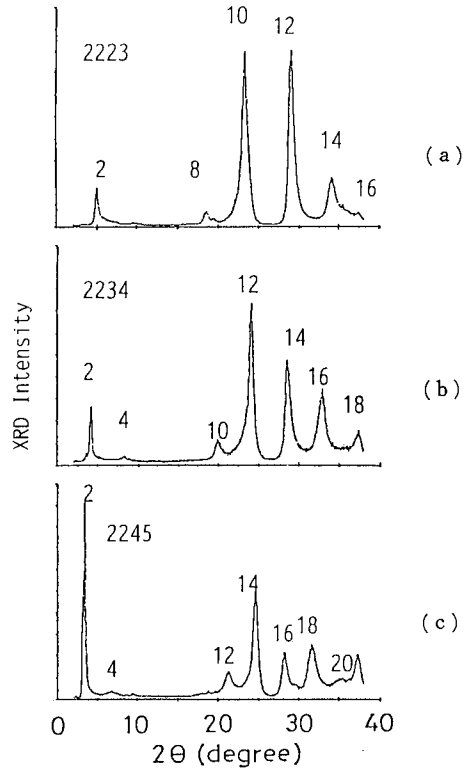


Fig. 9 Cross-sectional view of high-resolution TEM image of the multilayered film ($\Delta=21.6 \text{ \AA}$, corresponds to Fig. 8(b)). MgO: substrate.

Fig. 8 には2元スパッタ装置 (Fig. 6) により得た積層膜の回折パターン¹⁷⁾の例を示す。回折線はすべて(00*l*)線として同定でき、完全な*c*軸配向していることを示している。くり返し周期は、それぞれ 18.8, 21.6 および 25.8 Å となり*c*軸長としてその2倍をとれば 37.6, 43.2, 51.6 Å の周期の膜が合成されたことになる。これらのうち 37.6 Å の周期の膜は熱平衡的に得られる高 T_c 相 ($T_c=106$ K) に等しい周期を持っているが、 $c=43.2$ および 51.6 Å の膜は熱平衡的には存在せず積層化によって初めて可能となったものである。

このように積層法で得た膜の周期性、*c*軸配向性は確認できたが、本当に基板に対して平行に意図した周期で成長しているかを確認するために、我々は高分解能透過電顕で $\lambda=21.6$ Å ($c=43.2$ Å) 膜の断面観察をおこなった¹⁸⁾ (Fig. 9)。MgO 基板表面に存在する“おうとつ”のため膜も完全な平面を保っていないが、全体として基板と平行に積まれて Bi 層がとぎれることなく存在している。しかしながら場所により段差がみられ、さらに変調構造を示す領域がところどころに存在している。短時間のアニールによりこの膜は超伝導を示すようになるが、電顕観察の結果は、本質的な変化はなく変調構造が明瞭になるなどの規則化が進行した事¹⁹⁾を示している。この積層膜のもう1つの大きな特徴は、固溶度が非常に大きい事で、Sr と Ca の置換、過剰な Cu も CuO を析出することなくとり込むことができる。このように人工的に合成した膜が超伝導を示すことは非常に示唆に富み、今後の研究に指針を与えているものと考えている。

6. おわりに

薄膜合成の基礎という事で平均的な記述をおこなう予定であったが、積層蒸着に最も重点をおいたものとなった。CuO₂ ネットワークを人工的に合成する利点は、熱平衡的に得られない相を得ることにあり、キャリアー濃度 (正孔, 電子), 原子間距離もある程度任意に調整できると考えられる。従って新しい超伝導体は薄膜から生まれる可能性もあると期待される。

文 献

1) 薄膜合成の基礎については、日本学術振興会第

- 131 委員会編 (神山雅英, 嶋 輝雄) “薄膜ハンドブック” (オーム社) を参照。
- 2) 羽多野 毅, 浅間雄司, 中村恵吉, 小川恵一, 丹波護武, 坂本雄一: 金材研究報告集 10巻 (1989).
- 3) G. K. Wehner, Y. H. Kim and A. M. Goldman: Appl. Phys. Lett. **52**, 1187 (1988).
- 4) R. L. Sandstrom, W. J. Gallagher, T. R. Dinger, R. H. Koch, R. B. Libowitz, A. W. Kleinsasser, R. J. Gambino, B. Bumble and M. F. Chisholm: Appl. Phys. Lett. **53**, 444 (1988).
- 5) P. M. Manhiewich and J. H. Scofield: Appl. Phys. Lett. **51**, 1753 (1987).
- 6) H. Itozaki, K. Higaki, K. Harada, S. Tanaka, N. Fujimori and S. Yazu: Proc. Ist. Inter. Symp. on Superconductivity, Nagoya, Jpn. August (1988).
- 7) M. Takano, J. Takada, K. Okada, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1041 (1988).
- 8) H. Hayakawa, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., submitted to.
- 9) K. Nakamura and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, 577 (1988).
- 10) K. Kishio, J. Shimayama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1228 (1987).
- 11) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Hazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L91 (1988).
- 12) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Morioka: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 1284 (1987).
- 13) O. Michikami, H. Asano, Y. Katoh, S. Kubo, and K. Tanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L 1199 (1987).
- 14) H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuya and K. Wasa: Jpn. J. Appl. **27**, L 1883 (1988).
- 15) T. Kawai, M. Kanai and S. Kawai: Abstracts of ISTEC Workshop on Superconductivity, Oiso, Feb. (1983).
- 16) J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake and H. Igarashi: Abstracts of ISTEC Workshop on Superconductivity, Oiso, Feb. (1989).
- 17) K. Nakamura, J. Sato, M. Kaise and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L314 (1989).
- 18) 池田 省三, 佐藤 淳一, 中村 恵吉: 日本金属学会 1989 年春期大会予稿集.