

高温超伝導体薄膜の作製・評価技術の現状 (6)

# 高温超伝導薄膜エピタキシャル成長の基板依存性

小 林 猛・井 寄 将 博

大阪大学基礎工学部 〒560 豊中市待兼山町 1-1

(1989年3月13日 受理)

## Dependence of High- $T_c$ Superconductor Epitaxy on the Substrate Material

Takeshi KOBAYASHI and Masahiro IYORI

Faculty of Engineering Science, Osaka University

1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560

(Received March 13, 1989)

The quality of epitaxial film significantly depends on the substrate material. The oxide superconducting film growth is also the case. In the present work,  $\text{Ln}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Er}$ ) films were grown by the reactive rf-magnetron sputtering on (100), (110)- $\text{SrTiO}_3$  and (100)- $\text{MgO}$  single crystal substrates. To get more information on the growth mechanism, the initial growth stage (growth thickness of 1-3 nm) was closely studied.  $\text{MgO}$  served as an excellent substrate on which even two monolayers of  $\text{YBaCuO}$  grew epitaxially with very smooth surface. The films grown on both (100) and (110)- $\text{SrTiO}_3$  required thickness more than 10 nm to obtain epitaxial-like RHEED pattern. The RHEED pattern itself still looked spotty, showing the surface roughness existing even for 100 nm thick film grown on the  $\text{SrTiO}_3$  substrate. The heteroepitaxial and double-heteroepitaxial (superconductor/insulator/superconductor) technologies are also demonstrated in the text.

### 1. 序 論

酸化物高温超伝導体は、その名の示す高い臨界温度を基盤にして広範な利用開発が期待されている。この新しい材料には高い臨界温度  $T_c$  に加えて、幾つかの特徴的な物性が備わっているので<sup>1,2)</sup>、従来の金属系超伝導体を利用する研究とは異なる角度から新しい応用展開がなされるところが予想される。

ところが、酸化物高温超伝導体の層状結晶構造に原因して、諸物性値に強い異方性のあることが判明しているばかりか<sup>3)</sup>、伝導キャリアも結晶内で面状に局在している可能性も指摘されている。更に、超伝導性を決定するコヒーレント長が数 nm と短い。この複雑な状況を乗り越えて、むしろそのような特徴的な性質を積極的に利用したときに、高温超伝導体の真の応用が始まったと言えるであろう。そのためには非常に良く制御された薄膜結晶の作製技術が樹立されなければならない。酸化物高温超

伝導体は自然発生的な超格子構造(多層ペロブスカイト構造など)でなるが、そこに人工的な操作をしてより優れた超伝導特性を創成することも夢ではない<sup>4)</sup>。このためにも優れた薄膜技術は不可欠である。

一般に薄膜のエピタキシャル成長はその基板材料の性質に敏感に影響される。酸化物高温超伝導体もその例外ではなからう。今や、半導体の世界では原子層エピタキシャル成長はほぼ完成に近い技術になっている。これは同質の基板材料の上で、総てが処理されているからであるが、とにかくこれまでの長い研究の積み上げによって様々な問題が克服・解決されてきたためである。研究が始まって間がない高温超伝導体のエピタキシャル成長技術はまだ幼稚である。山積する問題の中から、本稿では  $\text{YBaCuO}$  系エピタキシャル成長におよぼす基板材料の影響を明らかにする。そしてエピタキシャル界面に問題点を絞りながら、関連する新技術としてヘテロエピタキシャル<sup>5)</sup> やダブルヘテロエピタキシャル成長<sup>6)</sup> につい

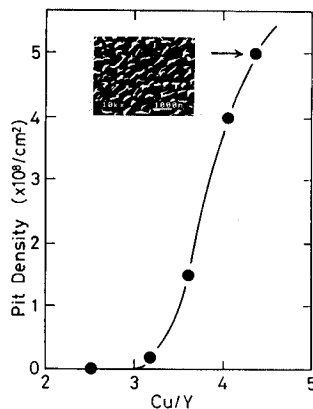
**Table 1** Epitaxial growth conditions.

|                       |                                                                        |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Equipment             | rf magnetron-sputter                                                   |
| Discharge gas         | Ar + O <sub>2</sub> (50%)                                              |
| Gas pressure          | 4 Pa                                                                   |
| Substrate temperature | 500–700°C                                                              |
| Target composition    | Y <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>y</sub> (powder) |
| Discharge power       | 50 W                                                                   |
| Growth rate           | 4 nm/min                                                               |
| Substrate materials   | (100)-MgO, (110)-and<br>(100) SrTiO <sub>3</sub>                       |

で議論することとする。

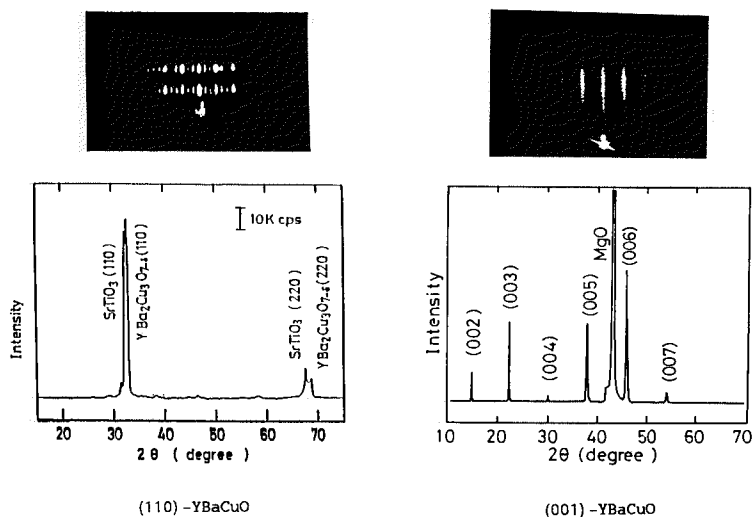
## 2. エピタキシャル成長とストイキオメトリ

本研究では、エピタキシャル成長という目的から、単一相の結晶構造をとりやすい酸化物高温超伝導体 Ln<sub>1</sub>-Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Ln=Y, Nd, Er) を用いる。単一ターゲットによる反応性 rf マグネトロンスパッタ法により成膜を行う。成膜条件を **Table 1** にまとめているが、ターゲット組成の調整については膜組成を ICP 法で測定しながら決定した。膜が Cu 成分を過剰に含むと表面に 100 nm サイズの析出物が現れ、表面の平坦性を損なう。析出物の密度が膜中の Cu 成分と共に激しく変わる様子が **Fig. 1** に示される。ちょうどストイキオメトリのあったところで零になり、鏡面に近い薄膜となる。Cu 成分が不足した場合でも表面は鏡面を維持する。析出物の組成を EPMA 分析したが、分解能の範囲では周りとの差を見いだすことが出来なかった。



**Fig. 1** Number density of surface precipitations as a function of Cu molar fraction in the film. Ba/Y=2. An inset is an SEM micrograph of the film (Cu/Y=4.4).

ストイキオメトリのとれる条件で Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 膜を 120 nm の厚さで成長した結果を **Fig. 2** に示す。ここでは (110)-SrTiO<sub>3</sub> と (100)-MgO 基板の上にエピタキシャル成長した薄膜の RHEED パターンと X 線回折パターンをそれぞれについて示している。RHEED パターンをよく見ると、(110) 配向膜にはその結晶配置から 3 層ペロブスカイトの長周期構造を反映する 1/3 短周期回折スポットがきれいに現れており、薄膜がエピタキシャル成長していることが理解できる。しかしながら、その回折パターン自体は非常にスポット的であって、薄膜の表面が形状的に粗であることを示唆している。これに対

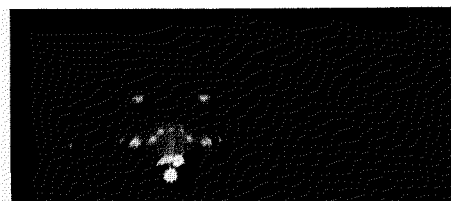


**Fig. 2** Typical examples of epitaxial films. The film thickness is 120 nm. The (110)- and (001)-oriented films were grown epitaxially on (110)-SrTiO<sub>3</sub> and (100)-MgO, respectively.

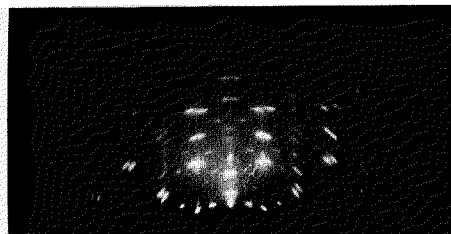
して MgO 基板上の (001) 配向の薄膜ではストリーク状の RHEED パターンが見られ、その表面がスムーズなことを示している。実際に走査形電子顕微鏡による表面形状の観察により、SrTiO<sub>3</sub> 基板上の膜表面には不均一な凹凸が小さいながらも確認された。格子定数が MgO よりはるかに良く整合する SrTiO<sub>3</sub> を使っているにもかかわらず、モロロジーが劣るのは何故であろうか。なお、as-grown の薄膜で得られる超伝導臨界温度は 72 K であった。

### 3. 成長初期段階の観察

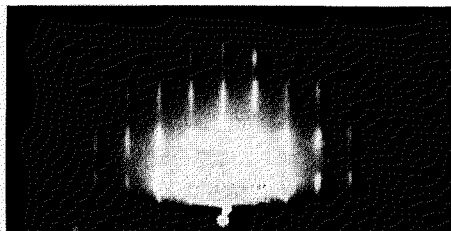
マグネトロンスパッタリングによる YBaCuO 膜成長の初期段階にも、基板結晶の違いによるエピタキシャル成長の差が既に現れていることが予想される<sup>5)</sup>。その差がどの程度のものかを知ることは今後の研究推進に非常に有意義である。成長雰囲気ガスの圧力が結構高いので、その場観測に RHEED を使うことが出来ない。そこで、いろいろな厚みの YBaCuO 膜を作製して、それぞれの RHEED パターンと表面 SEM 観察を行った。



1.2 nm



3 nm

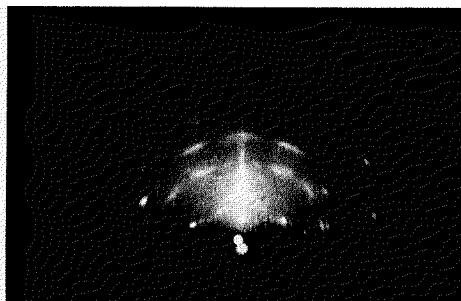
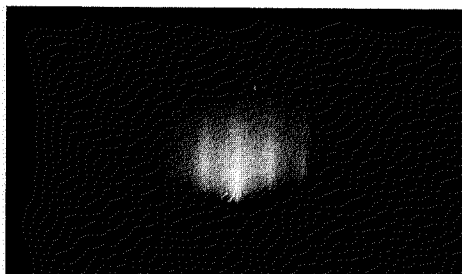


10 nm

Fig. 3 Ultra-thin YBaCuO growth. (110)-SrTiO<sub>3</sub> substrates were used.

まず、(110)-SrTiO<sub>3</sub> 基板の上に 1.2, 3, 10 nm だけ成長した膜の RHEED パターンを Fig. 3 に示す。3 nm 成長した時点でも回折像は複雑であり、結晶の配向性が多分に出てはいるものの、面内の結晶揺らぎが大きいことがわかる。エピタキシャル的に成長した結晶からの回折が僅かに縦縞として観測される。図には示していないが、表面の SEM 観察では全面に散在する小さな結晶アイランドの集合体ようであった。10 nm まで成長した膜表面ではペロブスカイト構造にエピタキシャル成長した様子が判る。しかし、RHEED パターンはいかかわらずスポット的であり、しかも 1/3 短周期の回折スポットが全く見えないことから、3 層ペロブスカイト構造の長距離秩序がまだ未熟であって、表面に凹凸の残る低品質の薄膜であると考えられる。

上の実験では、SrTiO<sub>3</sub> 基板材料自体に問題があるのか、或いは (110) 方位の成長に本来問題があるのか、など疑問が残る。そこで次に、(100)-SrTiO<sub>3</sub> 基板と (100)-MgO 基板を用いて同じような実験を試みた。その結果を Fig. 4 に示す。膜厚は 3 nm とした。この結果によると、(100)-SrTiO<sub>3</sub> 基板上の膜は先の (110)-方位基板の場合とほとんど同じ RHEED パターンを呈する。

(100) SrTiO<sub>3</sub> substrate

(100) MgO substrate

Fig. 4 Ultra-thin YBaCuO growth. (100)-SrTiO<sub>3</sub> and (100)-MgO substrates were used. Film thickness was 3 nm.

すなわち、成長薄膜の品質は基板材料自体に密接に関係するといえる。 $\text{SrTiO}_3$  基板と異なり、 $\text{MgO}$  基板を使った時には Fig. 4 に示すようなきれいなストリーク状の回折パターンを得た。この超薄膜は (001)-配向結晶なる故にほぼ2原子層程度が堆積しているだけである。それにもかかわらず、膜の表面はスムーズであることから、 $\text{MgO}$  基板上では結晶核形成密度が無限大に近い layer-by-layer 成長機構が生じていると考えられる。そして、Fig. 2 の結果と合わせると、この成長機構が 100 nm 以上の成長にわたって継続することも明らかである。

基板表面の原子の核形成、マイグレーション、核間のマーキングなどが薄膜の成長初期過程を決定づける。これらの特性は基板原子と堆積原子の親和性などと密接に関係しているもので、非常に重要な因子であることから引き続き今後も詳しく研究を行う予定である。

#### 4. ヘテロエピタキシャル成長

エピタキシャル成長した  $\text{YBaCuO}$  薄膜の上に更に同質の  $\text{LnBaCuO}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}$ ) を成長するヘテロ構造は、次章で述べるダブルヘテロ構造と共に、将来には決して避けて通れない重要技術である。ヘテロ接合では、底部薄膜は上部薄膜にとっていわば基板結晶の役割をすることを念頭において実験にかかった。

(100)- $\text{MgO}$  基板の上に 3 nm だけ  $\text{YBaCuO}$  薄膜をエピタキシャル成長した後に、続いて  $\text{NdBaCuO}$  薄膜をやはり 3 nm だけ成長した積層膜の表面を RHEED 観察したのが Fig. 5 である。回折像は極めて良好な (001)-配向エピタキシャル成長の様子を示しており、ストリーク状のパターンからはスムーズな表面形態が伺える。先の Fig. 4 の結果を踏まえて、高温超伝導薄膜自体が良好なエピタキシャル基板の働きをしていることになる。もちろん底部の高温超伝導薄膜の品質が悪ければ、

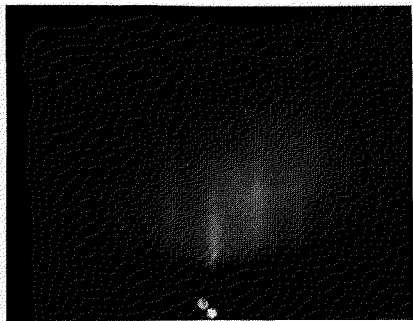


Fig. 5 A single-heteroepitaxial growth on (100)- $\text{MgO}$  substrate.  $\text{NdBaCuO}$  (3nm)/ $\text{YBaCuO}$  (3nm)/ $\text{MgO}$  substrate.

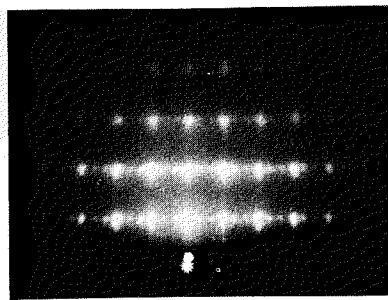


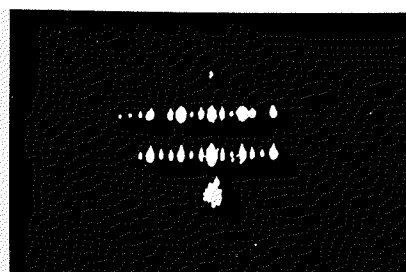
Fig. 6 A single-heteroepitaxial growth on (110)- $\text{SiTiO}_3$  substrate.  $\text{NdBaCuO}$  (120 nm)/ $\text{YBaCuO}$  (120 nm)/ $\text{SrTiO}_3$  substrate.

その悪い品質がエピタキシャル成長により上部薄膜に伝搬することになるので注意を要する。その例を次に示そう。Fig. 6 には (110)- $\text{SrTiO}_3$  基板の上に  $\text{YBaCuO}$ ,  $\text{NdBaCuO}$  をそれぞれ 120 nm の厚さで連続成長したヘテロエピタキシャル膜の RHEED パターンを示す。(110)- $\text{NdBaCuO}$  がエピタキシャル成長しているが、その回折はやはりスポット的である。底部の  $\text{YBaCuO}$  膜 (Fig. 2 に示したように) で見られたパターンがそのまま上部の  $\text{NdBaCuO}$  膜に伝搬しているのである。

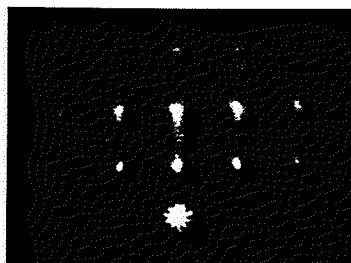
#### 5. $\text{YBaCuO}/\text{MgO}/\text{YBaCuO}$ ダブルヘテロエピタキシ

異方性の強い酸化物高温超伝導体をエレクトロニクス応用する場合には、結晶内の電流通路(おそらく  $\text{Cu-O}$  面に沿う)を薄膜間で揃えることが肝要である。特に、トンネル形ジョセフソン接合や SIS 準粒子トンネル接合の作製では、薄いトンネルバリアを介して2つの薄膜が電流通路を対向して配置していなければならない。このような状況では、底部高温超伝導薄膜—トンネルバリア—上部高温超伝導薄膜の3者がきちんと結晶学的につながってエピタキシャル成長していることが必要・不可欠である。この作製技術がダブルヘテロエピタキシである。ここでは、3つの層がそれぞれ順にその次に成長する膜に対する基板の役割を果たさなければならない。筆者のグループでは以前からこの研究を重視し、予備的実験を進めてきた<sup>9)</sup>。最近になって、上部の  $\text{YBaCuO}$  層にかなりの結晶性の改善が見られるようになったので紹介することにする。

将来のエレクトロニクス応用を配慮して、 $\text{Cu-O}$  伝導面がヘテロ界面に垂直になるように (110)-配向のエピタキシャルを目指した。まず、(110)- $\text{SrTiO}_3$  基板の第1層目の  $\text{YBaCuO}$  膜を 150 nm 成長した。この層については Fig. 2 に図示したものと同一結晶性が見られた。次に、この上に第2層目の絶縁膜として  $\text{MgO}$  を



(a)



(b)

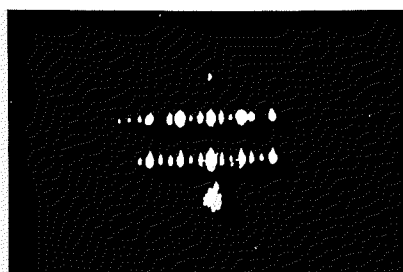


(c)

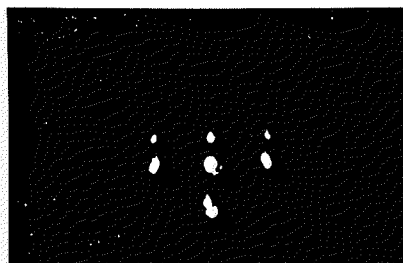
**Fig. 7** A double-heteroepitaxial growth. YBaCuO (150 nm)/MgO (20 nm)/YBaCuO (150 nm)/(110)-SrTiO<sub>3</sub> substrate. An intermediate MgO layer was grown at 300°C. RHEED patterns of a top YBaCuO (a), intermediate MgO (b) and bottom YBaCuO (c).

約 20 nm だけ成長した。この成長は高温超伝導体と同じスパッタリングである。焼結 MgO ターゲットを純 Ar 雰囲気ですパッタリングすると、MgO は昇華して基板面に堆積・成長する。最後に、再び YBaCuO 成長用のターゲットに戻し、第3層目の YBaCuO 膜を成長する。

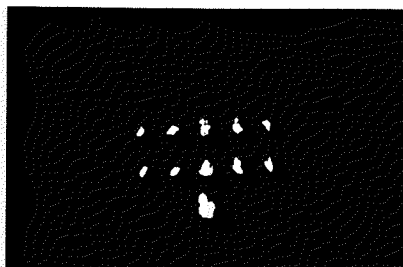
中間層の MgO の結晶性は成膜温度に強く依存しており、**Fig. 7** には MgO 層を 300°C で作製したときの各成長層の RHEED パターンを示す。見かけ上、中間の MgO 層は (100) 配向したエピタキシャル膜となっている。RHEED 観察では微妙な結晶構造の歪みを抽出する訳にはいかないが、元々 (100)-自然配向する MgO



(a)



(b)



(c)

**Fig. 8** A double-heteroepitaxial growth. YBaCuO (150 nm)/MgO (20 nm)/YBaCuO (150 nm)/(110)-SrTiO<sub>3</sub> substrate. An intermediate MgO layer was grown at 550°C. RHEED patterns of a top YBaCuO (a), intermediate MgO (b) and bottom YBaCuO (c).

ではあっても何故 (110)-YBaCuO 上に (100)-エピタキシャル成膜するのか不明な点が多い。おそらく (100)-MgO から微妙に変形しているものと考えられる。この理由はともかく、対称的にこの (100)-MgO 上に (110)-YBaCuO がエピタキシャル成長する可能性がある。**Fig. 7** の RHEED パターンを見ると、第3層目の YBaCuO 層にはちゃんと 1/3 短周期の回折スポットも観察されて、長距離秩序がある程度とれた薄膜になっていることが判る。しかし、回折パターンは全体的にリングに沿うような歪みをもっていることから、完全なエピタキシャル成長にはまだ距離を残していると言える。

一方、中間層の MgO を 550°C の高温で成膜したとき

の各層の RHEED パターンを Fig. 8 に示す。MgO 層が (110)-配向することが確認されたが、(111)-配向したドメインが同時に形成されており、明らかに多結晶膜である。この上に作製された第3層目の YBaCuO 膜にはペロブスカイト構造に対応する回折スポットは見られるものの、 $1/3$  短周期のスポットが消失していることは長距離秩序の不完全なことを示唆する。これは、下部 MgO 膜が多結晶質であることに原因するのであろう。このダブルヘテロウェーハーの上部 YBaCuO 膜の超伝導特性を測定したところ、零抵抗温度  $T_c$  が 50K であった。成長条件の最適化でまだまだ臨界温度は上昇するものと思われる。

## 6. 結 論

ストイキオメトリを合わせた YBaCuO 系高温超伝導薄膜のスパッタリング成長を行い、基板結晶に依存する結晶成長の様子を検討した。とくに、数原子層の超薄膜成長に現れる基板の影響を調べた。基板とエピタキシャル成長の関連から、高温超伝導体同志のヘテロエピタキシャル成長についても言及し、高温超伝導体自体が良質

のエピタキシャル基板になることと、その結果としてヘテロエピタキシャル成長が十分実用になることを明らかにした。最後に、YBaCuO/MgO/YBaCuO ダブルヘテロエピタキシャルについても可能性を明確にした。

## 文 献

- 1) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1248 (1987).
- 2) Y. Fujiwara, M. Tonouchi and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1706 (1988).
- 3) K. Takita, H. Akina and K. Masuda: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L2034 (1987).
- 4) H. Adachi, S. Kohki, K. Setsune, T. Mitsuya and K. Wasa: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1883 (1988).
- 5) 小林 猛, 斗内政吉, 吉迫裕司, 井寄将博, 藤野耕三: 粉体および粉末冶金 **35**, 392 (1988).
- 6) 吉迫 裕司, 井寄 将博, 斗内 政吉, 小林 猛: 電子情報通信学会超伝導エレクトロニクス研究会 SCE 88-41, 85 (1988); T. Kobayashi: in press, "Studies on High  $T_c$  Superconductors" (Nova Publishing Co., New York, 1989).