総 説

反応性蒸着法による超伝導酸化物単結晶薄膜の作製、構造、物性

京都大学化学研究所 坂東尚周

Yoshichika Bando: Preparation of YBCO Single-Crystal Thin Films by Activated Reactive Evaporation and Their Structural and Superconducting Properties.

By means of the activated reactive evaporation, single crystal thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with their (001) and (110) planes parallel to the corresponding surfaces of SrTiO_3 have been obtained successfully. The substrate temperature was kept at $500\sim 650^\circ\text{C}$ and a subsequent in-situ oxidation treatment was performed below the growth temperature. An ac-resistive measurement for a (001) film 1000Å thick gave a sharp superconducting transition with an end point of 90.2K and $\Delta T_c(10-90\%)=1.7\text{K}$. The highest J_c of $4\times 10^6 \text{ A/cm}^2$ at 77K was achieved for the thickness. From a complex susceptibility measurement we confirmed the Meissner effect as well as the structural uniformity of the films prepared. For the films grown on $\text{SrTiO}_3(110)$, the RHEED patterns have shown that the films have the (110) or (103) orientation depending on the substrate temperature.

(Received June 27, 1988)

1. はじめに

酸化物超伝導体は1昨年以來超伝導転移点 (T_c) が40K級の $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 、90K級の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、さらに110KのBi系銅酸化物、120K級のTl系銅酸化物と次第と高温化し、実用材料としての期待が高まっている。しかし、実用化となると多くの壁にはばまれ、見通しは不透明である。その中で薄膜の形で利用できるエレクトロニクスの分野への応用は、線材に比較して実用化への最短距離にあるといわれている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (以後YBCOと略す) の超伝導特性には大きい異方性があり、また、粒界などが弱い結合となるため、その基礎物性の研究に単結晶が不可欠であることは言うまでもない。しかし、高温で成長させたバルク単結晶は正方晶であるが、このままでは超伝導にならないので、低温で酸化して斜方晶にする際、酸化の不均一性および結晶変態に伴う歪みや、双晶による結晶質の劣化が問題である。これに対し、気相から単結晶薄膜を低温で直接成長できれば、酸化による上記の結晶質の劣化を最少限に抑えることができる。また、単結晶薄膜は超伝導体のデバイス応用にとって、不可欠な材料である。

ここでは、反応性蒸着法によって、高温の熱処理なしで、比較的良質の単結晶膜が得られたので、その膜の作製法ならびにその結晶学的、電気的性質についての測定結果について説明するが、その前に単結晶膜などの一般的な作製法や成長について若干説明しておく。

2. 薄膜形成プロセスと微細構造制御

(1) 単結晶膜 薄膜形成の主たる方法であるCVD、PVD、フラックス法などによって、単結晶基板の上に結晶を析出させると、基板結晶に対し一定の結晶学的関係をもった結晶が形成される現象をエピタキシーと呼んでいる。この現象を利用して単結晶、または高度に配向した膜を作製す

るのが一般である。Si、GaAsなどの半導体、磁気バブルになる磁性体、などがその例である。これらの高品質の単結晶を作製するには、ミスフィットが少ない基板単結晶が用いられている。酸化物超伝導体では主としてPVDによって直接エピタキシャル成長させたものか、一旦アモルファスなどの形で膜を形成し、それを900℃まで加熱してエピタキシー成長させる方法がとられている。前者は単結晶になり得るが、後者は多結晶膜である。

(2) 多結晶膜 多結晶体でも1軸方向が配向した場合には配向性膜として高度な特性が発揮される場合が多い。例えば、c軸方向に配向したCo-Cr垂直磁化膜は、結晶磁気異方性がc軸で、かつ結晶粒が膜に垂直な方向に細長い柱状のため、磁化が垂直となる。ZnOはc軸方向に圧電性があり、やはりc軸が膜に垂直な方向に配向した膜ができるので表面波フィルターとして用いられている。固体薄膜電池の電極として用いられるTiSe₂はc面が膜に垂直となり、この面のLiイオンの拡散が大きいことが利用される。結晶方位がそろわなくても結晶粒形が細長いことを利用して、形状磁気異方性でH_cを向上させることも可能である。超伝導体において先に述べた900℃以上の加熱による膜は高度に配向しているが、いくつかの方向をもっており単結晶膜と比較すると超伝導性は劣る。

3. 薄膜の作製法

この多くは気相と液相からの析出によるものである。気相法は表1¹⁾に示すように物理的気相法(PVD)と化学的気相法(CVD)に大別される。PVDによる薄膜形成は比較的低い気体圧下で、加熱およびスパッタによって気化した、原子、分子を基板に析出する方法、CVDは化合物気体を化学反応によって、基板に析出させる方法で、比較的気体圧が高い。PVD法では基板温度が低く、CVD法は高い。しかし、CVDの中でプラズマ励起や光励起などを導入して基板温度を低くできるようになってきた。

(1) PVD法 気化する方法は蒸発とスパッタとがある。スパッタは気体の放電によってプラズマ状態を発生し、その正イオンをターゲットに衝突させて、ターゲット表面の原子を蒸発し、これ

表1 気相法の雰囲気圧力による材料形態

	雰囲気圧力 (Torr)	作製法	材 料 形 態
物理的 気相法	10 ⁻¹⁰	分子線エピタキシー	GaAs/AlAs 人工超格子
		超高真空蒸着	希土類元素を含む薄膜
	10 ⁻⁶	真空蒸着	金属、合金、薄膜、化合物薄膜
	10 ⁻⁴	反応性蒸着	酸化物薄膜、窒化物薄膜、炭化物薄膜
		イオンプレーティング	金属酸化物、窒化物、炭化物薄膜
	10 ⁻²	マグネトロンスパッタ	金属、酸化物
		スパッタ	
化学的 気相法	10	ガス中蒸発	金属微粒子、酸化物微粒子
	100		
	757	空气中蒸発	ZnO, SnO ₂ 微粒子
	1	プラズマ CVD	酸化物、窒化物、炭化物の薄膜
		化学輸送反応	金属、酸化物の単結晶や薄膜
	10		
		低圧 CVD	金属, Si, GaAs, 酸化物薄膜
	100		
	757	CVD	窒化物、炭化物等の微粒子、薄膜、ウイスカ ー、単結晶

を基板に析出させる方法である。放電には直流型(DC)、ラジオ波放電型(RF)、およびマグネトロン型などがある。

酸化物、窒化物、炭化物の薄膜形成は、これら化合物をターゲットにしてRFまたはマグネトロンスパッタを用いて行われる。直流スパッタはターゲットが絶縁体であると、チャージアップしてスパッタしなくなるので交流型がよい。ターゲットを金属にして、反応ガスをAr気体と混合して化合物薄膜を作製する方法を反応性スパッタと呼んでいる。スパッタによる超伝導体の薄膜形成については多くの報告があるが、NTTグループのSrTiO₃(110)の上に(110)配向したYBCO膜がいち早く発表され^{2,3)}、大きいJ_cと大きい異方性があることが指摘された。住友電工の糸崎ら⁴⁾はHo系酸化物の単結晶膜を作製することに成功し、J_cが 3.5×10^6 A/cm²の大きい値を発表している。この他、スパッタによる膜の作製の報告は数多くあるが、いずれも、スパッタしたままでは単結晶ができて、超伝導相にならず、900°Cの高温での熱処理を必要とする。これはスパッタした膜の結晶性に問題があり、再結晶処理が必要なものと考えられる。

蒸発法は基本的には金属原子を熱によって蒸発し、それを基板上でそのまま蒸着し、金属膜にするか、活性ガスを少量導入し、表面に吸着したガス分子と反応させて化合物として析出させている。後者の場合を反応性蒸着と呼ぶ。GaAsを作製する装置としてよく知られているMBE法(分子線エピタキシー)も基本的に反応性蒸着である。

IBM⁵⁾やATT⁶⁾では主としてMBEの装置を用いて、酸素ガスを基板に吹き付けながら、Y、Ba、Cuを同時に蒸着する方法の開発を行ってきた。しかし、酸素圧が低いと、基板温度が低いために生成する膜はアモルファスであり、やはり900°Cの高温で結晶化処理を行う必要があった。我々の方法は酸素圧を高くして、結晶化処理なしに単結晶膜を作製することに成功した。

イオンプレーティング法は、基板と蒸発源の間に反応ガスのプラズマを発生させ、原子を蒸発した金属をイオン化して基板上に化合物を析出する方法である。ICB法(イオンクラスタービーム法)は、蒸発セル内の金属蒸気圧を高くして、ノズルから噴出させた金属原子をクラスター化し、これに電子線を照射して、イオン化し、それを電界において加速し、基板に衝突させる方法である。いずれの方法でもYBCO膜の作製が試みられている。

(2) CVD法 CVD法は気化し易い化合物を選び、それと活性ガス(O₂, NH₃, CH₄など)と反応させて基板上に析出させる方法である。化合物としてハロゲン化物、水素化物などの無機化合物を利用する場合とアルコキシドやβ-ケトンなどの有機金属化合物を用いる場合がある。後者を特にMOCVD、(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)と呼んでいる。MOCVDが特に注目されるのは、低温で気化し、かつ分解し易いので低温基板上に膜を析出させることができるためである。

最近、東北大金研の平井らがβ-ジケトン金属錯体を用いてCVD法によるYBCO膜の合成に成功している。また富士通の伊原らはヨウ化物を用いてBi系の低温相のエピタキシャル成長を行った⁷⁾。反応気体中で放電して、励起した分子やラジカルを作るプラズマCVDは反応を促進する効果があり、成長温度を下げる事が可能である。光による励起も一般の膜形成に用いられるようになった。

4. 反応性蒸着によるエピタキシャル成長

酸素ガスを用いた反応性蒸着法は、酸素ガスを導入しながら金属を蒸発する方法で、基板に吸着した酸素と金属とが反応して、酸化物結晶を形成するプロセスからなる。生成する酸化物の組成や

結晶性に影響する条件は、基板結晶、基板温度（結晶成長温度）、酸素圧、および蒸着速度である。 Fe_3O_4 、 CoO などの作製条件についてはすでに本誌⁸⁾で説明しているので省略するが、ここでエピタキシャル成長の条件について少し説明を加える。エピタキシャル成長のためにはまず基板結晶が重要であり、酸化物には酸化物単結晶が最もよい。次に基板温度と成長速度もエピタキシャル成長にとっては重要な因子である。エピタキシーにはいわゆるエピタキシャル温度があつて、ある温度以上でないとエピタキシャル成長しない。また、成長速度は遅い方がエピタキシャル成長する傾向があり、また層状成長をし易くなり、良質の単結晶が得られる。これらの条件は一般の結晶成長機構と同じであり、反応性蒸着による結晶成長も例外ではない。酸素圧は平衡酸素圧より高くなければならないが、金属によって過剰の酸素圧の程度が異なる。また基板材料によっても異なる。 NiO 、 CoO 、 Fe_3O_4 は平衡酸素圧の下限よりはるかに高い酸素圧下で成長させている。

反応性蒸着による成長は、分子線エピタキシーと同じであり、成長表面に到達する金属原子のエネルギーが均一なこと、各成長条件を独立に変化出来ることなどを考えれば、成長条件の設定の自由度が大きく、理想的な単結晶育成法といっても過言ではない。

5. YBCO単結晶薄膜の作製、構造、物性

YBCOの平衡酸素圧は 500°C 以上では最低 10^{-3} Torr程度と考えられる。このため、結晶の成長時の酸素雰囲気は従来の反応性蒸着の限界を越えた高酸素圧にしなければならない。

筆者らは酸素導入口を基板近くに設けることによってこの問題を解決した。金属は別々の蒸発源から蒸発させる。Y、Baは電子ビーム、Cuは抵抗加熱で蒸発し、蒸発速度を制御して $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ の組成比になるよう調整する。YBCOの蒸着速度は $4 \text{ \AA}/\text{s}$ にし、 $100\sim 2000 \text{ \AA}$ の厚さの膜を作った。

基板に SrTiO_3 単結晶を用い、その(100)面と(110)面にエピタキシャル成長させた。基板温度は $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ にしている。なお、ラジオ波放電によって酸素プラズマを発生させている。

(1) SrTiO_3 (100)面へのエピタキシー

図1に SrTiO_3 (100)面に成長した膜のX線回折図形を示している⁹⁾。これから成長した膜はc軸が膜面に垂直になっていることがわかる。RHEEDパターンは単結晶であることを示している。パターンはストリーク状で表面もかなり平滑で、これは膜全体にわたって同じであった。膜の表面は $1000 \text{ \AA}$ 以下の薄い膜のSEMは、何ら微細構造を観察できないほど平滑である。

この方法で作製したままのYBCOの酸素量は $T_c = 90 \text{ K}$ 級のものより少なく、格子常数 $c_0 = 11.75 \text{ \AA}$ と大きく、 T_c も 45 K と低いので、成長後その場で酸素ガスを導入して酸化を行った。その

Fig. 1 X-ray diffraction pattern for the as-grown (001)YBCO film (2000Å).

結果(001)面成長した1000Åの膜は $c_0 = 11.686\text{Å}$ まで小さくなり、図2に示すようなきれいな電気抵抗の温度変化を示した^{10, 11)}。すなわち、 T_c 以上の ρ は温度と共に原点に向かって直線的に変化している。交流法で T_c 近傍の電気抵抗を調べると $T_c(\rho = 0) = 90.2\text{K}$ 、 $\Delta T_c(10\% \sim 90\%) = 1.7\text{K}$ と非常にシャープであった。この膜の J_c を液体窒素中で測定すると $4 \times 10^6\text{A/cm}^2$ と現在で最高の値が得られた。正確な測定をすればもっと高い値が期待され、実用化に対する1つの壁が取り除かれた。

超伝導相としての均一性を調べる優れた手段として、複素帯磁率($\chi = \chi' - i\chi''$)の測定がある。交流磁場によって、マイスナー効果に相当する $-\chi'$ と渦電流損失 χ'' とを同時に測定する方法である。高温酸化物超伝導体の焼結体では、 χ' と χ'' が現れる温度が異なる^{12, 13)}。これに対し、この単結晶薄膜は図3に示すように、 χ' と χ'' が現れる温度が一致しており、超伝導相が均一(T_c が同じでかつ弱い結合を含まない)であることを示す。

この膜はtwinを含まない完全な結晶である可能性が高い。これについては現在検討中である。(001)面に成長したYBCO単結晶膜が優れた特性や均一性、および平滑性を持っていることを示したが、これらをさらに確かめるため、超薄膜の作製を試みた。

図4に100Åの厚さのつもりで作ったYBCO膜のX線回折図形を示す¹⁰⁾。図1と同様に(00 h)だけのピークであるが、線幅がやや広がっている。これは、サイズ効果によるもので膜厚が薄いとScherrerの式に従って半価幅が増加する。半価幅から計算した膜厚は95Åで設定値とよく一致している。酸化した膜の c_0 は1000Åの膜と同じ値であり、超伝導転移も図5に示すように82Kという比較的高い温度で生じる。マイスナーも観察しており、95Åという単位胞にして8個程度の厚さでも超伝導になることは膜の連続性、表面の平滑性が良好なことはもちろん、基板との界面や表面でも

Fig. 2 Resistivity vs temperature for the oxidation-treated YBCO(001) thin film (1000Å).

Fig. 3 Real and imaginary of complex susceptibility for the same film as in Fig. 2.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern for YBCO ultra-thin film (100A).

The thickness is estimated to be 95Å from the FWHM of (005) peak.

超伝導性は保たれていることを示している。600°Cの温度ではYBCOと基板との反応はほとんど問題にならないであろう。

(2) SrTiO₃(110)面へのエピタキシー

SrTiO₃(110)に成長したYBCO膜は、基板温度によって図6に示すような2つの方位関係を保っている。すなわち、530°Cの基板温度では、(110)面が基板面に平行にある単結晶膜として生成する。一方550°C以上の温度では基板面に平行に(103)面が成長し、c軸方向が異なる2種類の結晶が現れる。

(110)面に成長した単結晶膜は[110]と[001]という2つの代表的な方位を持ち、[110]方向はc面内、[001]はc軸方向という異方性の測定に欠かせない試料である。我々の測定によれば、c軸、c面とも電気抵抗はほとんど同じ値をもち、温度変化は金属的であった¹²⁾。異方性の問題は検討すべき重要な課題であるが、初期に考えられたほどの大きい異方性はないかもしれない。

ただ(110)面に成長した膜はc軸が面内に存在するので、酸化処理によってc軸が収縮することができないと考えられ、 $T_c = 80\text{ K}$ 、 $\rho(T_c(\text{onset})) = 600\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ のように超伝導特性はよくない。この点が異方性を確かめる上での障害になっている。

一方、(103)面に成長した膜は、c軸が面内から立ち上がっているため酸化によるc軸の収縮が可能であり、 T_c も85 K以上と高い。

Fig. 5 Resistivity vs temperature for the oxidation treated (001)YBCO ultra-thin film (100A).

図6に示すように
 SrTiO_3 の $[100]$ 方向が
 YBCO の c 面方向に
 相当しているが、
 SrTiO_3 の $[110]$ 方向と平
 行な YBCO 膜の電気
 抵抗と比較して c 面方
 向のそれはかなり低い。
 したがって、異方性は
 確かにあると考えられ
 る。

6. おわりに

反応性蒸着法によっ
 て少なくとも (001) 面に
 成長した YBCO 膜は
 かなり良質の単結晶で

あり、今後この試料を用いて物性を測定することによって今まで明らかでなかった種々の超伝導特性が明らかになると思われる。また表面の平滑性や単結晶性を利用した種々のデバイス作製が可能になり、本格的な応用研究が展開されていくと思われる。

おわりに本研究に対し種々の援助を賜った京都大学名誉教授高田利夫先生にお礼を申し上げる。なお、この研究は寺嶋孝仁博士、および飯島賢二、山本和貴、平田和人の各氏および防衛大学校間崎啓匡教授との共同研究によるものである。

参考文献

- 1) 中西典彦、坂東尚周編：“無機ファイン材料の化学”、三共出版（1988）、p.193.
- 2) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki: Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987), L1248.
- 3) 山路昭彦、榎本陽一、村上敏明、鈴木実：粉体および粉末冶金、34 (1987)、567.
- 4) H. Itozaki, S. Tanaka, K. Harada, K. Higashi, N. Fujimori and S. Yazu: Extended Abstracts of 5th International Workshop on Future Electron Devices, Topical Meeting on High-Temperature Superconducting Electron Devices (June 2 to 4, 1988), Zao, Japan p.149.
- 5) R.B. Laibowitz, R.H. Koch, P. Chandhari and R.J. Gambino: Phys. Rev., B35 (1987), 8821.
- 6) J. Kwo, T.C. Hsieh, R.M. Fleming, M. Hong, S.H. Lion, B.A. Davidson and L.C. Feldman: Phys. Rev., B36 (1987), 4039.
- 7) M. Ihara and T. Kimura: Extended Abstracts of 5th International Workshop on Future Electron Devices, Topical Meeting on High-Temperature Superconducting Electron Devices (June 2 to 4, 1988), Zao, Japan, p.137.

Fig. 6 Orientation of (110) and (103) epitaxial films.

- 8) 坂東尚周: 粉体および粉末冶金、34 (1987)、189.
- 9) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L91.
- 10) Y. Bando, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata and H. Mazaki: to be published in MRS (Tokyo) May 30-June 3, Session Superconductor 1988.
- 11) Y. Bando, T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata and H. Mazaki: Extended Abstracts of 5th International Workshop on Future Electron Devices, Topical Meeting on High-Temperature Superconducting Electron Devices (June 2 to 4, 1988), Zao, Japan p.11.
- 12) H. Mazaki, M. Takano, Y. Ikeda, Y. Bando, R. Kanno, Y. Takeda and O. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), L1749.
- 13) 間崎啓匡、高野幹夫、池田靖訓、坂東尚周、武田保雄、菅野了次: 粉体および粉末冶金、34 (1987)、620.