研 究

高温超伝導マルチヘテロエピタキシャル成長

大阪大学基礎工学部 小林 猛、斗内政吉、吉迫裕司、井寄将博
日本板硝子中央研究所 藤野耕三

Takeshi Kobayashi, Masayoshi Tonouchi, Yuuji Yoshizako, Masahiro Iyori and Kouzou Fujino: Multiple-Heterostructure Growth of High T_c Oxide Superconductors.

First attempt has been done in growing epitaxially the heterostructure YBaCuO/ LnBaCuO (Ln=Er, Nd) films. As an extended demonstration of the heterostructure, the superlattice structure was grown. The trilayered perovskite structure, however, was missing in the film (thinner than a few nm) grown on SrTiO₃ substrates regardless of their crystal orientation. MgO was a promising material which can solve this problem.

(Received June 4, 1988)

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T_cを基盤に広範な応用が期待されている。この材料には高いT_cに加えて、幾つの特徴的な物性が備わっているので¹⁾、従来の金属系超伝導体を利用した研究とは異なる角度から、新しい展開がなされることも予想される。

その出発点として、ヘテロ構造高温超伝導体を取り上げ、実現するに必要な・不可欠な積層エピタキシャル成長技術の基礎的諸事項に関する検討を行った。もとより、酸化物高温超伝導体は自然発生的な超格子(多層ペロブスカイト構造など)であるために、この種の結晶系をどの程度まで人工的に操作出来るかという挑戦でもある²⁾。より高いT_cの実現には、いずれ避けて通ることの出来ない道でもあろう。このような考えのもとに、1 nmオーダーの超薄膜成長の問題点の抽出、ヘテロエピタキシャル成長やマルチヘテロ化の可能性、等々の議論を本論で行うこととする。

2. ヘテロエピタキシャル成長の必要性

半導体のp-n接合に類するものがうまく出来ない超伝導体では、エピタキシャル膜が出来ても、それだけでは意外にエレクトロニクス応用の途が狭い。将来系の半導体素子でさえ、ほとんどがヘテロ接合技術に支えられるようになったことを思えば、超伝導の世界にもヘテロ接合系を導入すべきであろう。

超伝導ヘテロ接合系は、超伝導/超伝導、超伝導/半導体、超伝導/絶縁体、およびそれらの複合したマルチヘテロ・システムで構成される。Fig.1 に、超伝導ヘテロ構造の材料面、応

Fig.1 Perspective of superconductor heterostructures.

用面からみた興味ある事柄の一例をまとめている。超伝導トランジスタなどの次世代デバイス開発には、このような新技術が不可欠である。

3. ヘテロエピタキシャル成長の実験と結果

本研究では、エピタキシャル成長という目的から、結晶構造が明確化されている酸化物高温超伝導体 $Y_1Ba_2Cu_3O_y$, $Ln_1Ba_2Cu_3O_y$ ($Ln = Er, Nd$) を用いる。単一ターゲットによる rf マグネトロンスパッタ法を用いた。

成膜条件に関する詳細は Tab. I に整理している。

成膜に先立って、基板結晶の表面を弱い加速 (0.2 kV) によるスパッタクリーニングを施した。入手したての基板表面は相当に汚染されており、そのままではエピタキシャル成長に悪影響を及ぼす。スパッタクリーニング前後の基板表面の RHEED パターンを Fig. 2 に示す。

Tab. I Preparation conditions.

ターゲット	$Y_1Ba_2Cu_{4.5}O_y, Nd_1Ba_2Cu_{4.5}O_y$
基板	(110), (100) $SrTiO_3$, (100) MgO
放電ガス	Ar+40% O_2
ガス圧	4.0 Pa
基板温度	670 °C
成長速度	12 nm/分

before cleaning

after cleaning

Fig. 2 Sputter-cleaning effect of $SrTiO_3$ substrate. Discharge voltage: 0.2 kV. Cleaning time: 4 min.

膜は as-grown 成長し、表面形状もかなり鏡面に近いものであった。(110), (001) 方位でエピタキシャル成長した単一膜 $Y_1Ba_2Cu_3O_y$ の RHEED パターンを Fig. 3 に示す。3

(110) YBaCuO

(001) YBaCuO

Fig. 3 RHEED pattern of epitaxial YBaCuO film. (110) $SrTiO_3$ (left) and (100) MgO (right) substrates were used.

層長周期に対応する回折スポットが弱いのは、膜成分の化学量論組成のずれが残留しているために、エピタキシャル成長が完全とならないためであろう³⁾。成膜後、 4×10^{-5} Pa の真空状態で基板を冷却しているために、酸素欠損が大きく、したがって as-grown のままでは T_c が 50 K と低かった。酸素ガス流中でアニール (850~900 °C) することで、80 K 以上に上昇した。

Y 系の膜に比べて、Nd 系の膜は 3 層長周期のスポットが明確に観測された。微妙な堆積条件の違いによるのであろう。そこで、次にシングルヘテロ構造の成長を試みた。(110) SrTiO₃ 基板の上に順に YBaCuO, NdBaCuO を 120 nm の厚さで成長した。トップ層の表面 RHEED パターンには、Fig. 4 で明らかなように、3 層長周期を反映したスポットが明確にみられる。この結果より、酸化物高温超伝導体が、その独特の結晶構造にもかかわらず、互いにヘテロエピタキシャル成長することが初めて確認された訳である。

Fig. 4 Single heteroepitaxial growth. NdBaCuO/YBaCuO/(110) SrTiO₃.

各層の厚みを 60 nm として、Y 系と Er 系を交互に合計 5 層積層した。下の Fig. 5 に見られるように、何とかかろうじてエピタキシャル成長をトップ層まで維持している様子が判る。しかし、その結晶性については、かなり劣化が進行している。もともと、Er 系の成長条件が最適化出来ておらず、積層化に伴い結晶劣化したものと考えているが、それ以外にも、Er 原子

Fig. 5 5-layered multiple heterostructure.

のイオン半径が小さいために、界面で相互拡散した可能性もある。後者の観点から、イオン半径の大きな Nd 系は有利かもしれない。Fig. 5 と同じ高温超伝導体の組み合わせを用い、一方で各層の厚みを極端に薄く (1.2 nm) した、いわゆる超格子構造の薄膜作製を行った。その RHEED パターンには、これまで見てきたペロブスカイト群の回折スポットが消失し、変形した新たな構造の結晶にもとづく像が現れている (Fig. 6)。この結晶構造の同定はまだ出ていない。

Fig. 6 RHEED pattern of superlattice structure.

1.2 nm

3 nm

10 nm

Fig.7 Film thickness dependence of YBaCuO/(110)SrTiO₃.

(100) SrTiO₃ substrate

(100) MgO substrate

Fig.8 YBaCuO growth on (100) SrTiO₃ and on (100) MgO. Film thickness is 3 nm.

超格子系の結晶構造が変形する原因を追及するために、以下に補足実験を行った。想像できる要因として、基板結晶との原子親和性、結晶方位依存性、超薄膜内部応力を挙げる事ができよう。まず、Fig.7 は YBaCuO/(110)SrTiO₃ エピタキシャル成長において、膜の厚みを順次かえながら成膜したときの RHEED パターンが変形する様子を調べたものである。薄い膜では単一構成でも変形結晶構造が見られる。3 nm 厚の膜においても、依然として変形結晶が主体であるが、僅かに (110) 配向の回折スポットが混在するようになる。10 nm まで成長した膜表面では完全にペロブスカイト構造の結晶が確認出来る。先の超格子系 (Fig.6) で観測された RHEED パターンは、以上のような訳で説明出来るのであるが、このような薄層中の変形した結晶自体がまた多層エピタキシャル成長することも興味深いものである。

基板結晶の方位や基板材料品質との拘わりあいはどうであろうか。Fig.8 には、(100) SrTiO₃、(100)MgO 基板上の 3 nm 厚みの YBaCuO 膜に関する結果を示している。Fig.7 と比較してみると、SrTiO₃ を使う限り、その結晶方位に無関係に薄層時特有の回

折パターンが観測されることが判った。大きな改善がMgO基板の導入で可能となった。Fig. 8 (b) をみると、観測された回折パターンが(001)配向ペロブスカイト結晶に完全に対応している。基板材料と薄膜成長初期段階の原子の相互作用、例えば原子間の親和性など、或は内部応力などの拘わりが本実験結果を産んでいると考えられるが、現在、それらを合理的に説明するモデルを持つには至っていない。極めて重要な問題なので、引きつずき精力的に研究する。

4. 結論

1 nmオーダーの厚みの $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超薄膜をエピタキシャル成長するとともに、表面からRHEED観察をおこなうことにより、従来、厚膜の下に埋もれてマスクされていたエピタキシャル成長の初期段階の結晶の様子を詳細に知ることができた。それによれば、SrTiO₃基板の上の成長開始には、ペロブスカイト構造からずれた変形結晶が成長する。その厚さは数nmにも及ぶ。10 nmでは、完全なペロブスカイトに成長する。一方、MgO基板では、そのようなことが全くみられなかった。変形構造の同定、ならびにSrTiO₃基板の問題については、いまのところ良い理解ができていない。

10 nm以上の膜厚を用いてヘテロエピタキシャル成長の検討を行った。酸化物高温超伝導体のうちで、少なくとも希土類系1-2-3相についてはヘテロエピタキシャル成長が可能であることが判明した。

参考文献

- 1) Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki: Jpn. J. Appl. Phys. 26, 7 (1987) L1248.
- 2) D.G. Schlom, J.N. Eckstein, E.S. Hellman, C. Webb, F. Turner, J.S. Harris, Jr., M.R. Beasley and T.H. Geballe: Extended Abstract of MRS Spring Meeting (1988 April, Reno, Nevada) 197.
- 3) ペロブスカイト構造は出来るものゝ、3層ペロブスカイト長周期が広い結晶面にわたって安定することが出来ず、ペロブスカイト単層の単位でc軸に沿うずれが生じ易いものと考えられる。一種の積層欠陥である。