光電子分光で見た銅酸化物超伝導体(Nd, Ce)₂CuO₄の表面・界面

—銅酸化物表面/界面での酸化還元反応と酸素ノンストイキオメトリー—

山本秀樹・内藤方夫・佐藤寿志

NTT 物性科学基礎研究所 ☎ 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

(1999 年 9 月 28 日受理)

Surface and Interface Study on a Superconducting Cuprate (Nd, Ce)₂CuO₄ by Photoemission Spectroscopy

—Redox Reaction and Oxygen Nonstoichiometry on Cuprate Surface/Interface—

Hideki YAMAMOTO, Michio NAITO and Hisashi SATO

NTT Basic Research Laboratories

3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198

(Received September 28, 1999)

This report describes our recent progress in the surface/interface study of high- T_c superconductors, where MBE-grown Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄(NCCO) surfaces and metal/NCCO interfaces have been investigated by photoemission spectroscopies. Experiments were performed focusing on the evolution of the surface or interface electronic structure with oxygen nonstoichiometry at the surface or interface region. The results indicate that the surface and interface electronic structures of NCCO are strongly influenced by the oxygen nonstoichiometry, which is easily caused by an inappropriate reduction process or a redox reaction at metal/NCCO interfaces due to inherently weak nature of Cu-O bonds. This problem may be universal in cuprates. The correct oxygen stoichiometry is the most crucial issue for cuprate superconductors in preparing the bulk-representative surface (interface), which is indispensable in obtaining reliable data using surface sensitive experiments and in fabricating tunnel junctions and superlattices with desirable characteristics.

1. は じ め に

10 年余り前の酸化物超伝導体の発見を機に、銅酸化物自体は勿論のこと、磁性、誘電性等に顕著な物性を示す、銅以外の遷移金属複酸化物に対しても新たな注目が向けられることとなり、盛んに研究が行われている¹⁾。とりわけ最近では、異種の遷移金属酸化物等の組み合わせによる新機能デバイスの作製を意図した研究が進み、実際に素子の作製が試みられるまでになっている²⁾。このように、物質を薄膜化し、接合や超格子を作製することで新たな機能や物性を発現させようとする場合、避けて通れないのが表面・界面の問題である。しかしながら、非常に熱心に研究されてきた銅酸化物超伝導体においてすら表面・界面に関する知見が十分に蓄積されていると

は言い難く、多岐にわたる個々の複酸化物の表面・界面に関しては、まだまだわからないことが多いというのが現状ではないかと思われる。

銅酸化物超伝導体に関して言えば、表面・界面に関する「正確な」知見を得ることが、1) 良質接合・超格子作製、2) 電子構造の構築と高温超伝導発現機構の解明、の 2 つの意味で重要である。1) については、理想的な特性を示すトンネル接合が銅酸化物超伝導体ベースでは未だ得られておらず、その原因が接合界面にあると考えられているからであり、2) については、バンド構造の決定や超伝導ギャップの測定など、機構解明への重要な鍵となる実験が、角度分解光電子分光法 (ARPES)³⁾、走査トンネル顕微鏡 (STM)^{4, 5)}といった非常に表面敏感な手法を用いて行われているからである。本小文では、このような背景のもとで、近年我々が MBE 成長した高品質超伝導薄膜を用いて行ってきた、光電子分光法によ

E-mail: hideki@will.brl.ntt.co.jp

る表面・界面の研究を紹介する⁶⁻⁹⁾。本文中で紹介するのは、表面・界面での酸素ノンストイキオメトリーに特に着目して研究を進めてきた電子ドープ型超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (NCCO) に関する結果がほとんどであるが、銅酸化物超伝導体に普遍的な知見が含まれていれば幸いである。

2. 実験とその特長

本研究では、1) NCCO 表面の電子状態が酸素組成のストイキオメトリーからのずれによってどう変化するかを調べ、バルクの電子状態を反映した光電子スペクトルを得るにはどのような表面を準備すれば良いのかを明らかにすること、2) 金属/NCCO 界面で起こる酸化還元反応に関する知見を得て良質なトンネル接合作製への足がかりとすること、の2点を目的として、大きく分けて2つの実験を行った。

1つ目は、異なる酸素分圧下で還元することで得られた、様々な酸素組成をもつ NCCO 薄膜の表面を、光電子分光法 (PES) を用いて *in situ* で調べ比較するという実験であり、結果を 3.1 に示す。2つ目は、NCCO 薄膜表面上に真空中で直接 Pb (1 nm) を蒸着した試料、および NCCO 薄膜を一度大気に曝した後 Pb (1 nm) を蒸着した試料について、大気曝露の前後、蒸着の前後で表面・界面をそれぞれ PES を用いて調べ、結果を、Pb/NCCO 接合のトンネル測定の結果と比較するというもので、3.2 に示す。後者の実験では熱的拡散を防ぐため、Pb の蒸着は、試料を室温近くまで降温した後に行った。また、Pb の代わりに Au を用いた実験も行った。実験装置や NCCO 薄膜の成長条件等の詳細に関しては文献⁶⁻¹⁰⁾を参照されたい。ここでは、実験の特長について以下に述べる。

本研究で行われた実験には2つの特長がある。1つは、試料として分子線エピタキシー (MBE) 法により成長した、バルクよりも特性の良い薄膜 ($T_c^{\text{onset}} = 24\text{--}25\text{ K}$, $\rho_{300\text{K}} = 150\text{--}180\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{30\text{K}} = 20\text{--}30\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$) を用いた点であり、もう1つは、薄膜成長室と分析室をつなぎ、薄膜成長と還元処理により得られた試料表面を、大気等に曝することなく *in situ* で PES 測定した点である。ここでは、後述する実験結果と考察の理解の一助となることを願い、薄膜でバルク単結晶よりも優れた特性を示す試料が得られる理由と *in situ* 測定の重要性について順に説明する。

NCCO は Fig. 1 に示すような結晶構造を持つ酸化物超伝導体であり、ストイキオメトリックな状態では、図中の O (1), O (2) のサイトのみが酸素で満たされ、O (3) サイトは空である。ところが、as-grown の状態ではこの

O (3) サイトに余分な酸素が入っているため、超伝導性を示す試料を得るには成長後に還元処理が必要である^{11, 12)}。この還元は、通常低酸素分圧下で試料を加熱することによって行われる。しかしながら、低温では酸素の拡散が遅いため、バルク試料を内部まで還元するには、加熱を、温度-酸素分圧相図上で NCCO が分解するような高温領域 (800°C 以上) で行わなければならない¹³⁾ (Fig. 2)。したがって、還元後のバルク試料では、表面に近づくにつれて NCCO 相が分解しているものと考えられる。これに対し、薄膜では体積の割に表面積が大きいいため、NCCO が分解しない 600°C 程度の低温でも均一に還元を行うことが可能である。それ故、バルク試料よりも優れた特性を持つ薄膜が得られるわけである。

次に *in situ* 測定の重要性について説明する。一般に *in situ* 測定を行う目的は表面への吸着不純物の影響を排除することにあるが、酸化物超伝導体の表面の研究においてはこれだけにとどまらない。それは、酸化物超伝導体では、酸素のストイキオメトリーからのずれが生じやすく、特に表面近傍においてその傾向が顕著だからである。冒頭に述べた ARPES や STM を用いた酸化物超伝導体の研究は、バルクとは異なる「表面特有の」電子状態を調べることをではなく、表面敏感なプローブを用いてその「バルクとしての」電子状態を調べることを意図しているため、まず、観察している試料の表面が、バルクと同じ電子状態を持つ「bulk-representative な」ものであることが、大前提となる。このような表面を用意するため

Fig. 1 Crystal structure of $(\text{Nd, Ce})_2\text{CuO}_{4(\pm\delta)}$.

Fig. 2 Phase stability diagram of NCCO. The chemical stability limit is from Kim and Gaskell.¹³⁾ The dark-shaded areas show the growth and reduction phase fields for thin films, while the light-shaded areas show those for bulk specimens. Note that the phase field for bulk reduction is outside the phase stable field.

に、本研究では、成長後の NCCO 薄膜を異なる酸素分圧下で還元することによりその表面近傍の酸素組成を変化させ、各表面の電子状態を調べた。その結果、後述するように、酸素組成によって電子状態が大きく変化することがわかったが、試料表面をひとたび大気 (0.2 気圧の O_2) に曝してしまえば元の表面の酸素組成に関する情報が失われてしまう。この意味で、*in situ* 測定が必須なのである。

3. 結果と考察

3.1 NCCO 薄膜の表面

Fig. 3 は、MBE 成長後、種々の酸素分圧 (P_{O_2}) 下で降温して還元した NCCO 薄膜の Cu 2p X 線光電子分光 (XPS) スペクトルである。(a)~(c) はそれぞれ降温時の P_{O_2} を、(a) $P_{O_2} \leq 2 \times 10^{-8}$ Torr, (b) $P_{O_2} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ Torr, (c) $P_{O_2} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ Torr としたものである。NCCO 薄膜の p - T 特性は、この P_{O_2} の違いにはあまり依存しない⁶⁾。しかし、その表面の電子状態は、 P_{O_2} により大

Fig. 3 *In situ* Cu 2p X-ray photoelectron (XP) spectra for $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ films reduced in O_2 with (a) $P_{O_2} \leq 2 \times 10^{-8}$ Torr, (b) $P_{O_2} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ Torr, and (c) $P_{O_2} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ Torr. The *in situ* XP spectrum for $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (d) is a reference spectrum for Cu^{2+} .

きく異なることがわかる。なお、NCCO 薄膜の実際の降温プロセスは、まず薄膜成長時と同じ量のオゾンを照射しながら 600°C まで冷やし (NCCO の分解を防ぐため)、ここでオゾンの供給を止めてそれぞれの P_{O_2} 下で 10 分間保って還元した後、20°C/min 程度の速度で温度を下げるというものである^{6, 7)}。(d) には比較のため、同じく MBE 法で作製した $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (LSCO) 薄膜¹⁰⁾ の XPS スペクトルを示した。

さて、Fig. 3 の Cu 2p スペクトルを解釈するにあたり重要なパラメーターが 2 つある。1 つは、サテライトピークのメインピークに対する強度比 (I_s/I_m) であり、もう 1 つはメインピークの半値幅である。得られたスペクトルには、Cu 2p_{1/2} と Cu 2p_{3/2} の両方の情報が含まれているが、いくつかの理由から⁹⁾、 I_s/I_m として Cu 2p_{1/2} における強度比に、またメインピークの半値幅として Cu 2p_{3/2} ピークの半値幅に着目して解釈を進めることにする。これらの値をまとめた Table 1 と Fig. 3 から、降温時の P_{O_2} の増加に伴い、 I_s/I_m が増大し、また特に (c) で、メインピークの半値幅の増大 (とピーク位置の高束

Fig. 4 Schematic illustrations of $[\text{CuO}_x]$ groups in NCCO reduced under various conditions: (a) excessive reduction, (b) optimal reduction, and (c) insufficient reduction.

Table 1 Full width at half maximum (FWHM) of Cu $2p_{3/2}$ main peak and satellite-to-main peak intensity ratio (I_s/I_m) in $2p_{1/2}$ peaks obtained from the Cu $2p$ XP spectra in Fig. 3.

	P_{O_2} (Torr)	FWHM Cu $2p_{3/2}$ main (eV)	$I_s(\text{Cu } 2p_{1/2})$ $I_m(\text{Cu } 2p_{1/2})$
(a)	$\leq 2 \times 10^{-8}$	3.0	~ 0
(b)	$\sim 3.5 \times 10^{-6}$	3.2	0.14
(c)	$\sim 3.5 \times 10^{-5}$	4.4	0.36
(d)	—	3.7	0.38

縛エネルギー側へのシフト)が顕著であることがわかる。これらのことは、還元条件の違いにより、NCCO中のCuの価数とCuの周りの酸素配置が変化していることを意味する。

このことをもう少し詳しく見てみよう。Cu $2p$ XPSにおける、メインピークとサテライトピークの分裂は、Cu $2p$ 空孔状態(c)でエネルギーの異なる終状態 cd^9 および $cd^9\bar{L}$ ($\bar{L}$ は配位子の正孔)が生じることに起因しており、その配位子Oの $2p$ 軌道からCu $3d$ 軌道への電荷移動の確率に、 $3d$ 空孔の数が反映されることから、 I_s/I_m はCuの価数の指標となることが知られている¹⁴⁻¹⁶⁾。実際には、 I_s/I_m の大きさは、 $3d$ 空孔の数のみで決まるわけではないので、その絶対値のみをもって正確な銅の価数を決定することは難しいが、Fig. 3でいえば、Cuの価数が2価であるLSCOのスペクトルが(d)であり、また(a)では、 $I_s/I_m \sim 0$ より銅が1価であると判断されるので、(b)と(c)では銅の価数が1価と2価の間にあることがわかる。したがって、NCCOの表面では降温時の P_{O_2} の増加に伴い銅の価数が1価から2価へ向かって変化しているということが出来る。

次にメインピークの半値幅であるが、これは以下に述べるように、銅イオンの周りの酸素イオンの配位を反映するパラメータである。伊のParmigianiらは、中心の銅イオンを正方形の中心とするように4つの酸素イオンが配位する $\text{Nd}_2\text{CuO}_4(\text{NCO})$ と、中心の銅イオンを八面体

の中心とするように6つの酸素イオンが配位する $\text{La}_2\text{CuO}_4(\text{LCO})$ とのメインピークの半値幅を比較し、前者の方が後者に比べて小さいことを指摘した¹⁷⁾。このことは、我々の実験でも確認されている。彼らによれば、この半値幅の違いは終状態のO $2p$ からCu $3d$ への電荷移動過程の違いによって定性的に説明できる。すなわち、前者においては $\text{O } p_{x,y} \rightarrow \text{Cu } d_{x^2-y^2}$ という電荷移動しか存在しないのに対し、後者では、 $\text{O } p_{x,y} \rightarrow \text{Cu } d_{x^2-y^2}$ に加え、 $\text{O } p_z \rightarrow \text{Cu } d_{z^2}$ も可能である。後者では、エネルギーの異なる2つの電荷移動過程を含むために、前者に比し半値幅が広くなるというわけである。今回の実験では、Fig. 3(c)で半値幅の増大が観測されており、この表面では、少なくとも部分的には4つ以上の酸素イオンが銅イオンに配位していると考えられる。

これらを元に、Fig. 3(a)-(c)のどの表面が内部の電子状態を反映したbulk-representativeな表面であるのかを考察する。既に述べたように、(a)では、 $I_s/I_m \sim 0$ より、銅の価数が1価となっている。したがって、この表面では、本来埋まっているべきO(1)やO(2)サイトに酸素欠損があるのではないかと考えられる[Fig. 4(a)]。我々の、予備的なトンネルの実験によれば、Cuが1価の表面は、金属的ではあるが超伝導性を示さない。したがって、(a)は、還元されすぎた(excessively reduced)表面であると結論される。次に(c)は、 I_s/I_m がほぼLSCOと同じであることからCuの価数がほぼ2であり、またメインピークの半値幅が大きいことから、Fig. 4(c)に示すようにO(3)のサイトが少なくとも部分的に酸素で埋まった表面であると考えられる。したがって、(c)は還元が不十分な(insufficiently reduced)表面であると結論される。これらのことから、我々は、(b)の条件で還元して得られた表面をbulk-representativeな表面[Fig. 4(b)]であると判断し、3.2に述べる実験ではこれをスタンダードとして用いた。

次にFig. 3と同様に降温時の P_{O_2} を変化させて還元したNCCO薄膜の紫外線光電子分光(UPS)スペクトルをFig. 5に示す。紙面の制約もあり、このUPSスペク

Fig. 5 *In situ* valence ultraviolet photoelectron spectra of NCCO films reduced in O_2 with $P_{O_2} \leq 2 \times 10^{-8}$ Torr [(a), (a')], $P_{O_2} \sim 3.5 \times 10^{-6}$ Torr [(b), (b')], and $P_{O_2} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ Torr [(c), (c')]. The ultraviolet source is He(I) for the spectra (a)–(c) or He(II) for the spectra (a')–(c'). A Fermi edge and fine structures around 2–7 eV are observed for all the films, whereas the spectrum shape deviates from each other.

トルに関する詳しい説明は文献に譲ることにするが、 P_{O_2} とともに、Fermi準位近傍を含め、バレンスバンド全体の電子状態が大きく変化している様子が見て取れる。

既に述べたように、NCCO薄膜の ρ - T 特性は、降温時の P_{O_2} にはあまり依存しないので、上記のような電子状態の大きな違いを与える酸素配置とCuの価数の変化は、表面近傍でのみ起きていると考えられるが、逆にbulk-representativeな表面を準備するには、非常に精密に酸素量を制御しなければならないことがわかる。すなわち、酸化物超伝導体の場合には「cleanな表面」イコール「bulk-representativeな表面」ではなく、酸素組成をストイキオメトリックにして初めてbulk-representativeな表面が得られることがわかる。近年盛んな、Fermi準位近傍の電子状態をARPESやSTMを用いて探る研究において、表面近傍の酸素量を常に意識する必要があることが理解されると思う。

3.2 金属/NCCO界面

次に紹介するのは、3.1で用意したbulk-representative

Fig. 6 Conductance curves for the *in situ* [(a), (a')] and *ex situ* [(b)] Pb/native barrier/NCCO tunnel junctions. Spectra (a) and (b) are measured at $T = 9$ K, which is higher than T_c of Pb. The superconducting gap structure of NCCO is clearly observed in spectrum (b), whereas it is hardly observed at all in (a). Note that the dominant electron transport process is elastic tunneling even in the *in situ* junction since the superconducting gap structure and the phonon structure of Pb are clearly observed in spectrum (a') measured at $T < 1.4$ K, which is well lower than T_c of Pb.

なスタンダードNCCO表面に、*in situ*と*ex situ*でPbを蒸着し、その界面をXPSで調べた実験である。このような実験を行った理由は、Pb/NCCOトンネル接合を*in situ*と*ex situ*で作製したところ、予想に反し、*ex situ*接合の方が良い特性を示したからである (Fig. 6)。Fig. 7は、スタンダードNCCO表面[(a)], 大気曝露後のNCCO表面[(b)], Pb(1 nm)/スタンダードNCCO表面[(c)], Pb(1 nm)/大気曝露後のNCCO表面[(d)], からのCu 2p XPSスペクトルを比較したものである。

3.1で述べた I_s/I_m に着目すると、*in situ*でPbを蒸着した場合[(c)]には、 $I_s/I_m \sim 0$ であり、Pbによる還元のため界面付近のNCCO中の銅が1価になっていることがわかる。このように過還元されたNCCOの界面付近はもはや超伝導体ではない。このことは、Fig. 6の*in*

Fig. 7 Cu 2p XPS spectra of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ surfaces taken under various conditions: (a) standard (*in situ* optimally reduced surface), (b) exposed to air, (c) after *in situ* Pb (1 nm) deposition, and (d) after Pb (1 nm) deposition on surface (b).

in situ Pb/PbO_x/NCCO 接合で、本来観測されるべき NCCO の超伝導ギャップが観測されないことから見て取れる*。なお、NCCO が Pb との界面からどれくらいの深さまで還元されているのかを、NCCO から引き抜かれた酸素によって酸化された鉛の量 (Pb 4f XPS スペクトル⁶⁾より概算される) から見積ると、2~3 分子層程度となり、Pb との界面に非常に近い領域の NCCO のみが還元されていることがわかった。一方、*ex situ* プロセスで作製したほうでは、一旦大気にさらした (b) で、 I_s/I_m とメインピークの半値幅の増大、さらにピーク位置の高束縛エネルギー側へのシフトが観測され、O (3) サイトへの過剰酸素の吸着が起きていると考えられる。この上にさらに Pb を蒸着した (d) では、蒸着金属の影響でバックグラウンドの形は多少変わっているものの、 I_s/I_m 、半値幅ともに、(a) の bulk-representative なものに

* *in situ* 接合においても、Pb の T_c 以下の温度では、Pb の超伝導ギャップとフォノン構造が明瞭に観察される [Fig. 6(a')]. これは電流が弾性トンネリングによって流れていることを意味する。すなわち、*in situ* 接合において NCCO の超伝導ギャップが観測されないのは、界面付近の NCCO が超伝導ではないからであって、トンネル接合自体ができていないためではない。

近くなっていることがわかる。このことから、*ex situ* プロセスでは、まず大気曝露により過剰な酸素の吸着が起こるが、続く Pb の蒸着によって今度はこの過剰酸素が主に奪われるために、界面付近の NCCO がバルクに近い電子状態をもつことになり、それ故、NCCO のギャップ構造が観測される比較的良質のトンネル接合が作製されるのだと考えられる。これらのことを模式的にまとめたものが Fig. 8 である。

上記の Pb の代わりに Au を用いて同様の実験を行った場合には、Au/NCCO 界面での酸化還元反応は起こらないことがわかった⁶⁾。また、従来の超伝導体で接合作製に用いられてきた、Ce や Al を蒸着し、これを酸化することでトンネルバリアとする方法を試みた結果、上記の Pb/NCCO 界面で見られた酸化還元反応がより激しく起こり、良質のトンネル接合は作製できないことがわかった。これらのことから、銅酸化物超伝導体ベースの良質なトンネル接合を作製するには、bulk-representative な表面を用意した上で、酸化還元反応を起こさない物質をバリアに用いればよいことがわかる。現実には、このような条件を満たす物質を探し出すのは容易ではなく、それ故、理想的な特性を持つトンネル接合作製には至っていない。しかしながら、界面での酸化還元反応を考慮した、上記のような方法で、NCCO の超伝導機構を議論するに足る、かなり特性の良い Pb/PbO_x/NCCO 接合を作製できるようになっている^{7, 8)}。

ところで、上に述べた *ex situ* プロセスでは、NCCO 表面を大気に曝露しているため、大気中の酸素だけではなく、水や二酸化炭素の影響も心配される。しかしながら、大気中での NCCO 表面の安定性を調べてみると、少なくとも MBE 法で作製した我々の NCCO 薄膜の表面は、2 週間の大気曝露の後でも反射高速電子回折 (RHEED) 観察においてシャープなストリーク像を示し、また吸着不純物の目安となる O 1s XPS スペクトルにおける 531 eV 以上の成分も極めて小さいことから、大気に対し非常に安定であることがわかった⁹⁾。もちろん、水や二酸化炭素の影響が全くないとは言いきれないが、今述べた大気中での安定性を考慮すれば、トンネル接合の良否を決める第 1 の要因を、上記のような界面での酸化還元反応による酸素組成の正否に求めることは妥当であると考えられる。

トンネル分光は、酸化物超伝導体以前の従来の超伝導体においては、超伝導機構に関する知見を得るのに最も有力な手段のひとつであった。それ故、酸化物超伝導体の場合にも、発見当初からトンネル接合の作製に力が注がれてきたが、膨大な研究にもかかわらず未だ理想的な特性を示すトンネル接合は形成されていない。これまで

(a) *in situ* process (b) *ex situ* process

Fig. 8 Schematic illustrations of the Pb/NCCO interface reactions. (a) *in situ* process: Pb extracts regular oxygen atoms from the NCCO surface, and an oxygen deficient non-superconducting layer is formed at the NCCO surface. (b) *ex situ* process: Pb extracts extra oxygen atoms adsorbed at the apical sites instead of regular oxygen atoms, and the NCCO at the interface region is nearly preserved to be bulk-like.

その原因として提案されてきたのは、近接効果による超伝導ギャップの消失（コヒーレンス長が短い）、マイクロショート等による非理想的なトンネルプロセスの存在（表面が平坦でない）と仮定、超伝導体表面と大気との反応による非超伝導層の形成、などである。しかしながら、ここで紹介した我々の研究の結果は、酸化物超伝導体ベースの良質なトンネル接合ができない本質的な理由が、酸化物超伝導体とバリアとの界面で酸素ストイキオメトリーを保つことが難しいことにあることを如実に示している。換言すれば、銅酸化物が物質として持つ、「銅と酸素の結合が弱い」という固有の性質に由来しているのである。

4. ま と め

光電子分光を用いた銅酸化物超伝導体の表面・界面の研究として、我々のNCCOに関する研究を紹介する中で、銅酸化物超伝導体においてbulk-representativeな状態を保った表面・界面を得ることの重要性を指摘し、そのために、酸素組成をストイキオメトリックにすることがいかに大事であるかを述べた。銅と酸素が弱く結合しているという性質は、他の銅酸化物超伝導体にも共通の性質であるため、銅酸化物ベースの良質トンネル接合作製や、ARPESやSTMなどの表面敏感な手法を用いた酸化物超伝導研究の成否は、上に述べた表面・界面での酸

化還元反応の制御の可否に依るところが大きいものと考えられる。

最後に本研究の遂行にあたり貴重なご助言をいただいた電子技術総合研究所の寺田教男博士、有益な議論をしていただいたNTT物性科学基礎研究所の山田智秋博士（現NTTアドバンステクノロジー）、松田 梓博士に感謝申し上げる。

文 献

- 1) 例えば、十倉好紀：応用物理 **65**, 230 (1996).
- 2) H. Tabata, H. Matsui, K. Ueda and T. Kawai: The 4th Int. Conf. on Intelligent Materials Proc. 266 (1998).
- 3) Z.-X. Shen and D.S. Dessau: Physica Reports **253**, 1 (1995).
- 4) L. Alff, H. Takashima, S. Kashiwaya, N. Terada and H. Ihara: Phys. Rev. B **55**, R 14757 (1997).
- 5) A. Matsuda, S. Sugita and T. Watanabe: Phys. Rev. B **60**, 1377 (1999).
- 6) H. Yamamoto, M. Naito and H. Sato: Phys. Rev. B **56**, 2852 (1997).
- 7) M. Naito, H. Sato and H. Yamamoto: Physica C **293**, 36 (1997).
- 8) M. Naito, H. Sato and H. Yamamoto: Proc. SPIE **3481**, 214 (1998).
- 9) H. Yamamoto, M. Naito and H. Sato: Physica C **291**, 67 (1997).

- 10) 佐藤寿志, 山本秀樹, 内藤方夫: 応用物理 **67**, 439 (1998).
- 11) H. Oyanagi, Y. Yokoyama, H. Yamaguchi, Y. Kuwahara, T. Katayama and Y. Nishihara: Phys. Rev. B **42** 10136 (1990).
- 12) Y.T. Zhu and A. Manthiram: Physica C **224**, 256 (1994).
- 13) J.S. Kim and D.R. Gaskell: Physica C **209**, 381 (1993).
- 14) 河合 潤, 足立裕彦: 表面科学 **15**, 23 (1994)とその参考文献.
- 15) G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G.A. Sawatzky: Phys. Rev. B **23**, 4369 (1981).
- 16) 小林俊一編: “物性測定 of 進歩 II—SQUID, SOR, 電子分光—” (丸善, 1996) p. 149.
- 17) F. Parmigiani, L.E. Depero, T. Minerva and J.B. Torrance: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **58**, 315 (1992).

Bookstand

〔図解〕 薄膜技術

日本表面科学会編

(発行 培風館(1999年7月) B5判 263ページ (本体価格 6,500円+税))

薄膜技術は, LSIをはじめ, 光・電子デバイス, 液晶表示デバイス, 各種メモリなど今日のエレクトロニクス分野における不可欠な技術となっている。本書は, そのような薄膜技術について, 薄膜成長技術の概要, 薄膜作製の基本技術・先端技術, 材料別成長技術, 評価技術に章分けして解説している。

まず, 薄膜作製技術の基本となる真空技術や基板加熱技術, ガス取り扱いや成長原料に関する技術などについて解説し, 次いで整合および非整合ヘテロエピタキシから単原子エピタキシ, さらに原子操作のような先端的な技術に至るまでの具体的な薄膜作製技術についてそのエッセンスを簡潔に紹介している。一方本書の後半では, 薄膜技術を, 例えば配線材料, 記録・記憶材料, 発光材料, センサ材料などのような薄膜の用途や材料に応じて分類して, それぞれの材料・用途の側から見た薄膜技術の現状・課題などを具体的に解説している。このように薄膜基本技術という縦糸と材料技術という横糸を組み合わせた構成となっており, 本書一冊で薄膜技術の全体像を把握することができる。

本書は, 書名に〔図解〕とある通り, 図表や写真がふんだんにまた効果的に用いられており, 大変読みやすい。また, 記述にも余分な前置きを省いてできるだけ要点を端的に表そうという意図が現れており, 非常に内容の濃い本となっている。すでに薄膜技術を専門としている技術者・研究者だけでなく, これから薄膜技術を学ぼうとしている者にとっても有益な書であろう。

(高橋琢二)