高温超伝導体薄膜の作製・評価技術の現状 (4)

Bi 系高温超伝導体の薄膜化

広 地 久美子・和 佐 清 孝

松下電器中央研究所 〒570 守口市八雲中町 3-15

(1989 年 3 月 27 日 受理)

Thin Film Processing for High- T_c Superconductors of Bi-System

Kumiko HIROCHI and Kiyotaka WASA

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Co. Ltd.

3-15 Yagumonakamachi, Moriguchi-shi 570

(Received March 27, 1989)

Basic thin film deposition processes for the high- T_c superconductors of Bi-systems are described in relation to their structure and superconducting properties.

For the rare-earth high- T_c superconductors YBC the thin film deposition processes are classified into three processes:

- (i) deposition below crystallizing temperature followed by annealing [process (1)],
- (ii) deposition above crystallizing temperature followed by annealing [process (2)],
- (iii) deposition above crystallizing temperature without postannealing [process (3)].

For the Bi-system there appear several superconducting phases including the low- T_c phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ and the high- T_c phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Thin films with these superconducting phases are synthesized by a selection of the substrate temperature T_s during the deposition in the process (1) and/or (2): The high- T_c phase with $T_c \approx 110$ K is synthesized at $T_s > 800^\circ\text{C}$; the low- T_c phase with $T_c = 80$ K, at $T_s < 600^\circ\text{C}$. However, these films often comprise intergrowth structure between the different superconducting phases.

The close control of the superconducting phase has been achieved by the layer-by-layer deposition in the atomic layer epitaxy process.

1. はじめに

Müller と Bednorz が LBC 系の高温超伝導体を発見して以来、はや 2 年余が経過した。この間、YBC 系をはじめとする希土類系材料、Bi, Tl 系の非希土類系材料が発見された。これらは、いずれも Cu-O 層を含んでいるが、Cu-O 層を含まない超伝導材料も発見され、高温超伝導体の種類も急速に増加しつつある。Table 1 にこれらの種類と基本特性を示す¹⁻¹⁹⁾。

このような高温超伝導体は、一般にはセラミックス状態である。基礎的な物性を調べたり、あるいはエレクトロニクスへの応用を考える時、一般には薄膜化が必要である。一方、この種の材料は、ペロブスカイト構造をもつため、薄膜化の手法は、従来から研究されているペロブスカイト構造強誘電体の薄膜化の方法に従うことが出

来る²⁰⁾。LBC 系および YBC 系希土類材料の薄膜化の基本形成プロセスは、研究室的にはほぼ確立されるとともに、今後の研究課題も明らかになってきた²¹⁾。この場合、特に留意された点は、LBC 系では、La サイトの Ba による置換、YBC 系では酸素欠損濃度の調整と超伝導オルソ相の固定にあった。

Bi, Tl 系非希土類材料では、Table 1 にも示すごとく、化学組成比によって超伝導特性が異なり、しかもこれらの各超伝導相が通常の熱平衡的な合成プロセスでは混在して生成され易い²²⁾。このような事情から、非希土類材料固有の問題を考慮した薄膜化プロセスが必要とされたが、まだ完成されたものではない。

ここでは、希土類系材料の薄膜化基本プロセスと関連させて、非希土類系材料の薄膜化基本プロセスと最近の薄膜化研究動向の一端を Bi 系材料を中心に解説する。

Table 1 High- T_c superconductors.

		T_c (K)	Date	Ref.
La-system	$(La_{1-x}M_x)_2CuO_4$ ($x \sim 0.08$)			
	M = Ba	30	1986. 4-11	1)
	M = Sr, Ca	20, 40	1986. 12	2)
	M = Na	40	1987. 3	3)
Y-system	$Ba_2LnCu_3O_7$ Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	90	1987. 2-3	4)
	$Ba_4Y_2Cu_8O$	80	1987. 8	5)
Bi-system	$Bi_2O_2 \cdot (n-1)Ca \cdot nCuO_2$			
	$Bi_2Sr_2CuO_6$ (2201)	7-22	1987. 5	6, 7)
	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (2212)	80	1988. 1	8)
	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (2223)	110	1988. 3	8)
	$Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12}$ (2234)	90	1988. 9	9)
Tl-system	$Tl_2O_2 \cdot 2BaO \cdot (n-1)Ca \cdot nCuO_2$			
	$Tl_2Ba_2CuO_6$ (2201)	20-90	1987. 12	10, 11)
	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ (2212)	105	1988. 2	12)
	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (2223)	125	1988. 3	12, 13)
	$TlO \cdot 2BaO \cdot (n-1)Ca \cdot nCuO_2$			
	$TlBa_2CaCu_2O_7$ (1212)	70-80	1988. 5	14)
	$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ (1223)	110-116	1988. 3	15)
	$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$ (1234)	120	1988. 5	16)
	$TlBa_2Ca_4Cu_5O_{13}$ (1245)	<120	1988. 5	16)
Miscellaneous	$(Nd_{0.8}Sr_{0.2}Ce_{0.2})_2CuO_4$	27	1988. 2	17)
	$(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$ ($x \sim 0.07$)	25	1988. 12	18)
	$(Ba_{1-x}M_x)BiO_3$ ($x \sim 0.4$)	30	1988. 5	19)
	M = K, Rb			

2. 薄膜化基本プロセス

2.1 YBC 系

YBC 系の薄膜化プロセスは、Table 2 のごとく 3 種類に分けられる²³⁾。すなわち、

- プロセス(1) 結晶化温度*以下の基板温度で蒸着した非晶質薄膜を熱処理し、結晶化と酸素欠損濃度の調整を行う。
- プロセス(2) 結晶化温度以上の基板温度で蒸着した結晶質薄膜を熱処理し、酸素欠損濃度の調整を行う。
- プロセス(3) 結晶化温度以上の基板温度で蒸着するとともに、蒸着中に酸素欠損濃度の調整をすませる。

* ここでいう結晶化温度は、蒸着時に結晶性の薄膜が形成されるための最低基板温度を意味する。非晶質を熱平衡状態で加熱し、結晶質に変化させるに必要な、通常定義されている結晶化温度とは、厳密には異なっている。

この場合、蒸着は Fig. 1 に示すような、電子ビーム²⁴⁾、レーザービーム²⁵⁾、スパッタ²⁶⁾、CVD²⁷⁾などの各種の方式が提案されている。これまでの研究によると、YBC 系の薄膜化プロセスは、酸素濃度の調整が付加されること以外は、ペロブスカイト構造強誘電体の薄膜化と同様であることが確認された。すなわち、この種の高温超伝導体は、酸素濃度により、超伝導を示すオルソ相と半導体的なテトラ相が存在し、大気中では 700~800℃ 以上の高温領域にテトラ相、600~700℃ の低温領域にオルソ相が存在する。このため、プロセス(1)、(2)では、600~700℃ 以下の熱処理過程と超伝導を示すオルソ相の固定が必要であることが、バルクおよび薄膜において確認された^{28,29)}。

このような基本形成プロセスの考察から、プロセス(2)において、500~600℃ で蒸着した結晶膜を、セラミックスで用いられる 900℃ 前後の高温熱処理を用いず、蒸着温度より低い 400℃ 程度の熱処理するという、

Table 2 Fabrication processes for the high- T_c superconducting ceramics and thin films.

		Chemical composition	Crystallization	Oxygen vacancy and/or structural control
Ceramics		Mixing	Sintering (850–950°C)	Annealing* (850–950°C)
Thin films	1	Deposition ($T_s < T_{cr}$)	Annealing (850–950°C)	Annealing* (850–950°C)
	2	Deposition ($T_s > T_{cr}$)		Annealing* (400–950°C)
	3	Deposition** ($T_s > T_{cr}$)		

 T_s : substrate temperature during deposition

 T_{cr} : crystallizing temperature (500–700°C)

* slow cooling

** quenching

Fig. 1 Typical deposition systems for the high- T_c superconductors; (a) sputtering, (b) reactive evaporation, (c) activated reactive evaporation, (d) ion assisted evaporation, (e) plasma CVD, (f) reactive laser ablation.

S: substrate, F: thin film, T: target, ES: evaporation source, V: vac. chamber, EB: electron beam, G: reactive gas source.

いわゆる低温プロセスが最近確立されるに至った。

一方、熱処理なしで形成するプロセス(3)は, in situ deposition といわれ, ここでは蒸着中にオルソ相が形成されている必要がある。熱平衡状態では, 減圧下でしかもペロブスカイト構造薄膜の結晶化温度 500~700°C においては, テトラ相が安定で超伝導オルソ相は存在しない³⁰⁾。したがって, MBE のような熱平衡的な真空蒸着プロセスでは, in situ deposition は実現し得ない。しかし, これにイオン照射を付加した, いわゆる ion assisted deposition あるいはスパッタなどのプラズマ中での薄膜形成では, 非熱平衡的な状態で薄膜が形成されるので, オルソ相を蒸着中に固定し, in situ deposition

を実現することは可能であろう。このような推察を実証すべく, 酸素プラズマ中でのスパッタ蒸着で, in situ deposition が可能であることが確認されたが³¹⁾, 現在テトラ相の混在, 結晶の不完全性などの問題が残っており, 例えば高温において大きい臨界電流は望めない。このような事情から, 現時点では, 完全な in situ deposition は実現されていないと思われる。in situ deposition と関連させて, 非熱平衡状態におけるオルソ相の安定化の詳細は, 今後の研究課題であろう。

2.2 Bi 系

Bi 系の薄膜化基本プロセスも, 基本的には Table 2 の YBC 系と同様, プロセス(1), (2), (3)の3種類

X-ray diffraction patterns over the 2θ range from 2° to 65° for samples a, b, c, d, and e. The arrow represents the (002) reflection.

Normalized resistance vs temperature curves for samples a to e.

The Cu $2p_{3/2}$ electron spectra of samples a, b, c, d, and e.

The Sr 3d electron spectra of samples a, b, c, d, and e.

The Ca 2p electron spectra of samples a, b, c, d, and e.

Fig. 2 Annealing effects on the structure and superconducting properties of sputtered thin films of Bi-system; (a) as sputtered; (b) annealed in O_2 at $845^\circ C$, 12 min; (c) at $845^\circ C$, 60 min; (d) at $845^\circ C$, 300 min; (e) at $900^\circ C$, 20 min/ $865^\circ C$, 300 min.

Table 3 Deposition process and superconducting properties of high- T_c superconducting thin films.

Materials	Structure*	Dep. method**	Substrate	Dep. conditions			Film properties	Ref.
				Sub. temp. (°C)	Dep. rate	Miscellanea		
BSCC Bi-Sr-Ca-Cu-O	PC	MSP	(100) MgO (100) SrTiO ₃	700	0.48 $\mu\text{m/hr}$	Anneal in O ₂ 800~900°C	$T_c \simeq 115$ K $T_{R=0} \simeq 104$ K $\rho = 50 \mu\Omega\text{cm}$ (T_c) $J_c > 20 \times 10^4$ A/cm ² (0 tesla, 77 K)	33)
	PC	MSP co-sputter	(100) MgO	$\sim RT$	Thickness : 0.4 μm	Target : Bi, SrCa, Cu Anneal in O ₂ 865°C	c-axis orientation $T_{R=0} \sim 80$ K $B_{c2}^T \sim 8.5$ T/K $B_{c2}^H \sim 0.56$ T/K	34)
	PC	EB	(100) MgO	$\sim RT$	Thickness : 0.2 μm	Source : Bi, SrF ₂ , CaF ₂ , Cu Anneal in O ₂ 860~890°C	c-axis orientation $c = 30.605$ Å $T_c \sim 110$ K $T_{R=0} \sim 60$ K	35)
	PC	EB	(110) (100) SrTiO ₃	$\sim RT$	Thickness : 0.3~0.5 μm	Source : Bi, SrF ₂ , CaF ₂ , Cu Anneal in wet O ₂ 850°C, 5 min	c-axis orientation, epitaxial $T_{R=0} \sim 80$ K $J_c = 1 \times 10^6$ A/cm ² (0 tesla, 4.2 K) $\rho \simeq 150 \mu\Omega\text{cm}$ (T_{c0})	36)
	PC	LA (ArF eximer laser)	(100) MgO	RT	Thickness : 0.1~2 μm	Target BSCCO eximer laser, 10 J/cm ² . Anneal in air, 890°C 1 min.	c-axis orientation $T_c \sim 80$ K ($c = 30.8$ Å) $T_c \sim 120$ K ($c = 36.8$ Å)	37)
	PC	IBS	(100) MgO ZrO ₂	$\sim RT$	Thickness : 0.3~1 μm	Anneal in O ₂ 825-880°C	Bi _{2.00} Sr _{2.09} Ca _{0.75} ⁻ Cu _{2.44} O _x , $T_c \sim 85$ K, $T_{R=0} \sim 75$ K Bi _{4.00} Sr _{3.12} Ca _{3.03} ⁻ Cu _{4.56} O _x , $T_c \sim 110$ K, $T_{R=0} \sim 63-67$ K	38)
	PC	MSP layer- by- layer dep. multi- target	(100) MgO	650°C	~ 100 Å/hr Thickness : 200-400 Å	Target : Bi, SrCu, CaCu Anneal in O ₂ 855°C, 5 hr.	c-axis orientation Bi ₂ Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _x $T_{c0} \sim 80$ K Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x $T_{c0} \sim 110$ K Bi ₂ Sr ₂ Ca ₃ Cu ₄ O _x $T_{c0} \sim 90$ K	9)
	PC	CVD	(100) MgO	910°C	8 $\mu\text{m/hr}$ Thickness : 8 μm	Source : bismuth alkoxide, β -diketonate chelates of Sr, Ca, Cu.	c-axis orientation, $T_{R=0} \sim 78$ K	39)

* PC : polycrystal

** MSP : magnetron sputter, EB : electron beam

に分けられる²³⁾。Bi 系が発見された当初、YBC 系で用いられる酸素濃度調整のための熱処理過程の必要性が疑問視されたが、結晶性の as-deposit 膜を酸素中熱処理することにより、超伝導転移温度や零抵抗温度の上昇が認められることが YBC 系のプロセス(1)、(2)と同様に、熱処理は必要であることがわかっていった。しかし、熱処理の効果は YBC 系のような酸素濃度を調整するよりも、むしろ LBC 系において 2 価の Ba で 3 価の La を置換し、ホールを供給するのと同様に、 Bi^{+3} の一部を Sr^{+2} で置換し、ホールを注入する作用をするとも考えられている²²⁾。

しかしながら、ホールの注入の機構の詳細は、議論の対象となる超伝導のサンプルの作成状態によっても異なるようである。その一例として、スパッタ膜の熱処理における特性変化を Fig. 2 に示す³²⁾。同図のスパッタ膜は、(100) MgO 基板に、800°C の基板温度でスパッタ蒸着した c 軸配向膜で、組成は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ である。この種のスパッタ膜は、as-sputter 膜で超伝導を示すが、一般には、超伝導転移に急峻さはなく、超伝導転移温度、零抵抗温度は熱処理膜より低い。Fig. 2 には、熱処理前後における、X線回折スペクトル、超伝導 ρ - T 特性の変化と XPS による Cu, Sr, Ca の電子状態の変化とを対比させている。

Fig. 2 が示すごとく、熱処理によって結晶性が改善され、同時に超伝導の転移もバルクとほぼ同様になる。このような変化と対応して、Cu の価数が増加し、熱処理前では Cu^{+1} と Cu^{+2} であったのが、熱処理により Cu^{+2} と Cu^{+3} に変化する様相が、Cu 2p_{3/2} の XPS スペクトルから推察される。一方、Bi, Sr, Ca の電子状態は、Bi については、熱処理に対しても変化しないが、Sr, Ca サイトは顕著に変化することが Fig. 2 の Sr 3d, Ca 2p の XPS スペクトルからうかがえる。この事実は、熱処理過程で Sr, Ca サイトのオーダリングの変化が発生し、この変化によりホールが注入されるとも考えられるが、詳細は今後の研究課題でもある。

また、YBC 系と異なる点として、YBC 系で問題になった酸素濃度によるテトラ相/オルソ相の出現がない代りに、Table 1 で示すような化学組成比の異った化合物が、熱平衡プロセスでは、ほぼ同一形成条件で生成し、例えば 110 K 級高温超伝導相、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の単相化が困難である事があげられる。

Table 3 に、Bi 系薄膜の代表的な形成法と形成条件を示す³³⁻³⁹⁾。形成法は、Fig. 1 に示した希土類系と同様である。この場合、基本的にはセラミックス合成と類似の熱平衡のプロセスであるプロセス(1)では、セラミックスと同様に、低温超伝導相といわれている 80 K 級の

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ が得られるが、110 K 級の高温相は得られない。

なお、これらの薄膜形成のための基板として、YBC 系と同様に、MgO, SrTiO₃, Si 等の単結晶が用いられる。この場合、YBC 系と同様に基板と薄膜との界面における相互拡散が、熱処理プロセスで発生するため、ZrO₂ 系のバッファ層も提案されているが⁴⁰⁾、バッファ層の必要性は基板表面状況と薄膜の結晶性、界面状況によっても変化することが知られている⁴¹⁾。

3. Bi 系薄膜の合成と物性

3.1 Bi 系薄膜の合成

熱平衡プロセス類似のプロセス(1)では、セラミックスと同様、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ の低温相が安定に存在する。この理由として、Table 3 にも示されているように、熱処理過程において 850~900°C という融点に近い温度で処理するため、薄膜は熱処理中に融解し、これが室温まで冷却される途中に、800°C 以下で安定といわれる低温相が固定されることが考えられる。したがって、蒸着膜の化学組成が熱処理前高温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ に相当していても、熱処理後は低温相に変化する。また、低温相以外の中間化合物も析出する。

一方、高温相の安定領域は、低温相より高い温度領域にあるといわれている。詳細は明らかでないが、蒸着という非熱平衡のプロセスで、蒸着中の基板温度を高めると高温相が凍結される可能性がある。このような推察は、スパッタ蒸着で確認された。Fig. 3 は、その代表的な結果を示す。すなわち、蒸着中の基板温度を変えて Bi 系の薄膜を形成すると、興味あることに、基板温度の低いプロセス(1)では低温相しか形成されないが、基板温度の高いプロセス(2)では、高温相が形成される。この場合 800°C 以上の基板温度では、単一相に相当する高温相薄膜が得られる。これは、高温相は 800°C 以上の比較的高い温度に安定域があり、この安定域で生成された高温相が室温にまで凍結された事を示す。この超伝導転移温度は 110 K、零抵抗温度は 104 K とバルクに近い値を示す。

このようにして形成された Bi 系薄膜は、Fig. 2 の X 線回折スペクトルからもわかるように、c 軸配向している。またその形状は、マイカ状の大きな結晶から構成されている。c 面方向から TEM 像を撮ると、Fig. 4 に示すごとく、広範囲に均質である。しかしながら、薄膜の a-b 面方向をみると、Fig. 5 に示すごとく、Cu-O の層数の異った、Bi-Sr-Ca-Cu-O 構造が intergrowth していることがわかる。この事実は、Fig. 2 の X 線回折の低角度の (002) ピークの裾に広がりがある事、ピー

— 29 —

22 Å (2-2-3-4)

15 Å (2-2-1-2)

18 Å (2-2-2-3)

Fig. 5 TEM image of sputtered Bi-Sr-Ca-Cu-O thin film which indicates the presence of intergrowth; 2-2-1-2, 2-2-2-3, and 2-2-3-4 structures.

クの位置が単一相よりシフトしている事からも推論される。この intergrowth の状態の詳細は、X線回折スペクトルのシミュレーション実験より、Cu-O 層の異なる Bi 層状構造の結晶ユニットが、数層程度ずつ intergrowth している状態であることがほぼ明らかになった。また、高温相の存在率は、SQUID の測定から 5~10% であることが推察された。

このような intergrowth は、プロセス(2)における熱処理中に生成されるため、熱処理を導入するかぎり、高温相の完全単相化は一般に困難である。ただ、プロセス(2)においては、蒸着時に高温相が不完全であるが形成されているため、プロセス(1)のように熱処理後低温相の単一相になることはない。このような事情があるため、熱処理条件を変化させた、高温相の単相化の試みが数多く行われているにもかかわらず、その実現は困難である⁴²⁾。高温相の熱平衡プロセスにおける単相化は、熱処理条件の詳細な検討よりも、Pb 等の異種材料の導入の方が有効である²²⁾。

3.2 Bi 系薄膜の超伝導特性

Bi 系薄膜の比抵抗は、転移温度において、低い値は $50 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\rho_{300}/\rho_{T_c} \approx 1.5 \sim 3$ の範囲にあるが、単一相の完全な薄膜が得られていないため詳細は明らかでない。この種の薄膜は、超伝導相の異った構造が intergrowth することを示したが、rf-SQUID で反磁化率の測定を行うと、Fig. 6 に示すごとく、明らかに 80 K 級と 110 K 級の 2 相の存在が認められる⁴³⁾。この膜の臨界電流の温度変化は、Fig. 7 に示すごとく $(1-T/T_c)^2$ に対して直線関係にあり、層状構造固有の特性であろう⁴⁴⁾。この場

合の臨界電流は、77 K で $\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ であるが、この値はほとんど高温相を流れている電流成分であろう。一方、Fig. 6 の SQUID の特性から、高温相の体積率が 5~10% という事が推定できるので、高温相の単相では $1 \sim 2 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ の臨界電流が期待される。最近、Bi 系で $1.9 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ というほぼこの期待値に近い値が実測されている⁴⁵⁾。しかし、この種の薄膜には、磁束緩和に

Fig. 6 Diamagnetization vs. temperature for Bi-Sr-Ca-Cu-O at 10 Oe closed circles: shielding effect, dotted line: Meissner effect.

Fig. 7 The critical current density vs. temperature for the sputtered Bi-Sr-Ca-Cu-O thin film (a) and the dependence of the critical current density on $(1-T/T_c)$ (b).

起因したクリープ現象⁴⁶⁾、膜厚方向の電流の不均一性の存在などのため、臨界電流の測定値は、測定手法によって1~2桁異なることがある。

c軸配向したスパッタ薄膜についての超伝導異方性は、**Fig. 8**に示す上部臨界磁界 H_{c2} の測定から15程度であり、この値は希土類系とTl系の間にある⁴⁷⁾。この場合、 H_{c2} が100 T以上であることを考慮すると、この種の薄膜の臨界電流は1 T程度の磁界の印加では変化しないはずであるが、実際は**Fig. 9**に示すごとく

磁界の印加によって顕著に変化する。これは、超伝導体のintrinsicな性質を示すものではなく、むしろ2次元平面内での弱結合部分の臨界電流が磁界によって大きく依存している事を示している。

Table 4はBi系薄膜の特性を整理したものである。これらの値の詳細は、良質の薄膜が形成されることにより明らかにされる。

Fig. 8 The upper critical field H_{c2} vs. temperature for sputtered Tl-Ba-Ca-Cu-O thin films: magnetic field; perpendicular to the c-axis for the open squares, parallel to the c-axis for the closed square.

Fig. 9 Critical current density vs. magnetic field for Bi-Sr-Ca-Cu-O film at 77 K, changing the field angle.

Table 4 Typical superconducting properties of high- T_c superconductive thin films.

	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ $x=0.05$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	Bi-Sr-Ca-Cu-O (2212) (2223)		Tl-Ba-Ca-Cu-O (2212) (2223)	
$T_{cR=0}$ (K)	30	84	80	104	102	117
$-dH_{c2H}/dT$ (T/K)	6.3	4.6	7.3	7	20	—
$-dH_{c2L}/dT$ (T/K)	1.2	0.54	0.36	0.34	0.6	—
$H_{c2H}(0)$ (T)	130	373	440	500	1408	—
$H_{c2L}(0)$ (T)	25	44	20	24	42	—
ξ_H (Å)	37	27	12.8	11.7	28	—
ξ_L (Å)	7.1	3.2	2.7	2.6	0.8	—
Anisotropy	5.3	8.4	20	20	31	—

4. 原子層蒸着による超伝導相の制御

一般に蒸着した膜を融点に近い温度で熱処理すると intergrowth 現象のため単相化されがたい。一方、結晶化温度程度に基板温度を保持して、原子層スケールの精度で、目的とする化学組成の薄膜を非熱平衡的に形成すると、任意の超伝導相が制御された状態で合成されることが期待される。このような考えに従い、Bi, SrCu および CaCu ターゲットからなる多元スパッタ装置を用いて、Fig. 10 に示すような方式で、Bi 系の各構造の単相化を試みると、期待通り、任意の Cu-O 層数の薄膜が形成されることが最近明らかになった⁹⁾。この場合、Cu-O 層数は、Ca-Cu-O の蒸着量を変えることにより制御できる。原理的には、任意の Cu-O 層数をもつ薄膜が形成され得るが、実験的には1層から5層までの Cu-O 層で構成された Bi 層状ペロブスカイト構造の薄膜の形成が確認された⁴⁸⁾。

この場合、基板温度は 650°C 程度で、X線回折スペクトルから、スパッタ蒸着中に Bi 層状ペロブスカイト構造の形成が確認されている。しかし、as-sputter 膜の超伝導特性は、熱処理膜のような急峻な超伝導転移が見られず、零抵抗温度も 10~30 K と低い。この as-sput-

ter 膜の TEM 像には、明瞭な格子像が見られない点から、as-sputter 膜は結晶性が不完全であることがわかる。この as-sputter 膜は、プロセス(2)に従って、熱処理すると超伝導特性が改良される。Fig. 11 は、熱処理した Bi 系薄膜の特性を示す。これらは、原子層スケールで、Cu-O 層数を2層から4層まで変化させたもので、膜厚はそれぞれ9結晶ユニットである。その値は 300~400 Å 程度である。同図において、Cu-O 層数に対応した X 線回折スペクトルが見られる。また興味あることに、低角度における (002) ピークの裾の広がり狭いことから、通常の蒸着で見られた intergrowth が少ない事がわかる。なお、熱処理をしないプロセス(3)の研究は今後の課題である。

このような原子層スケールでの蒸着制御は、多元スパッタ以外でも可能で、Bi と SrCaCuO ターゲットを用いた二元スパッタ⁴⁹⁾、BiO と SrCaCuO ターゲットを用いた二元イオンビームスパッタ⁵⁰⁾、BiO, SrCuO と CaCuO ターゲットを用いたレーザ蒸着⁵¹⁾においても、この種の構造制御の可能性が確認された。しかし、これらの方法では、X線構造的には原子層制御されているが、超伝導特性改善のため、熱処理を必要とする。この

Fig. 10 Layer-by-layer deposition of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ by multi-target sputtering: alternate deposition in the order (1)→(2)→(3)→(4)→(5).

Fig. 11 X-ray diffraction patterns and resistivity-temperature characteristics for the phase-controlled Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films.
 (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_x$; (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$;
 (d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$ and; (e) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$. Film thickness;
 300-400 Å.

ため intergrowth 現象などが発生し、良好な超伝導特性は得られていない。現在単一相の Bi 系超伝導薄膜は、多元スパッタにおいてのみ得られており、この方法で形成された、Cu-O 4 層の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ が、人工的に合成された Cu-O 層最高の超伝導材料である。これは、原子層制御においてのみ合成される超伝導体である。超伝導転移温度は、Table 1 にも示すごとく、90 K と Cu-O 3 層の通常の 110 K 高温相より低い。

なお、この種の原子層制御による蒸着膜は、ALOS (Artificially Layered Oxide Superconductors) ともよれば、新しい材料の探索の手段としても興味をもたれている⁵²⁾。

5. ま と め

Bi 系の高温超伝導体が発見されてから、わずか 1 年あまりの間に数 100 を数える薄膜化の研究論文が発表された。これらの多くは作成プロセスに関する研究である。

この場合、薄膜化はバルクセラミックスの形成のような熱平衡的なプロセスより、非熱平衡的な成長機構と関

連する。しかしながら、非熱平衡的な要素を考慮した薄膜合成機構に関する基礎的な研究はほとんど行われていない。今後、薄膜化に関する地道な研究を進めることが、肝要で、これにより新しい材料が創成されるとともに、現在全く手がつけられていない、高温超伝導現象に対する薄膜効果も明らかにされる。これが、この種の材料のエレクトロニクス分野への応用の近道でもある⁵³⁾。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. **B 64** 189 (1986).
- 2) K. Kishio, K. Kitazawa, N. Sugii, S. Kanbe, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka: Chem. Lett. 635 (1987).
- 3) M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C. C. Torardi, T. R. Askew, R. B. Flippin, A. W. Sleight, J. J. Lin and S. J. Poon: Science **240**, 495 (1988).
- 4) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58**, 908

- (1987).
- 5) A. F. Marshall, R. W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R. H. Hammond and S. S. Laderman : *Phys. Rev. B* **37**, 9353 (1988).
 - 6) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau : *Z. Phys. B* **68**, 421 (1987).
 - 7) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2080 (1987).
 - 8) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
 - 9) K. Wasa, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Hirochi and K. Setsune : *Proceedings of the 1st International Symposium on Superconductivity (ISS '88)* (1988) p. 483; H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuyu and K. Wasa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1883 (1988).
 - 10) S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M. Sato and J. Akimitsu : *Solid State Commun.* **65**, 1329 (1988).
 - 11) Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta and R. J. Matson : *Phys. Rev. Lett.* **60**, 937 (1988).
 - 12) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann : *Nature* **332**, 138 (1988).
 - 13) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers : *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
 - 14) R. Beyers, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, G. Gorman, T. C. Huang and S. LaPlaca : *Appl. Phys. Lett.* **53**, 432 (1988).
 - 15) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy and R. Beyers : *Phys. Rev. Lett.* **61**, 750 (1988).
 - 16) H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Tera-da, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura : *Nature* **334**, 510 (1988).
 - 17) J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1859 (1988).
 - 18) Y. Tokura, H. Takagi and Uchida : *Nature* **337**, 345 (1989).
 - 19) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr, A. E. White, K. Short, W. F. Peck and T. Kometani : *Nature* **332**, 814 (1988).
 - 20) 和佐清孝, 早川 茂 : *スパッタ技術* (共立, 1988).
 - 21) K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, K. Hirochi, Y. Ichikawa and K. Setsune : *Proc. International Conference on Metallurgical coatings*, (1989) paper c4-12.
 - 22) 川合知二 : *ペリテ* **4**, 59 (1989).
 - 23) K. Wasa, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Hirochi : *Rev. Solid State Sci.* **2**, 453 (1988).
 - 24) M. Oikawa and K. Toda : *Appl. Phys. Lett.* **29**, 491 (1976).
 - 25) D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean and M. Croft : *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
 - 26) T. Fukami and T. Sakuma : *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1599 (1981).
 - 27) T. Nakagawa, J. Yamaguchi, M. Okuyama and Y. Hamakawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, L655 (1982).
 - 28) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Solderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace and I. K. Shuller : *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
 - 29) S. Hayashi, T. Kamada, K. Setsune, T. Hirao, K. Wasa and A. Matsuda : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1257 (1988).
 - 30) 笛木和雄 : *表面科学* **9**, 480 (1988).
 - 31) H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa : *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **26-3**, 1139 (1987).
 - 32) S. Kohiki, K. Hirochi, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa : *Phys. Rev. B* **38**, 9201 (1988); 39 (1988) (in press).
 - 33) H. Adachi, K. Setsune, K. Hirochi, T. Kamada and K. Wasa : *Proc. of international Conf. on High-Temp. Superconductors and Materials and Mechanisms of Superconductivity*, E12, (Switzerland, 1988).
 - 34) J. H. Kang, R. T. Kampwith and K. E. Gray : *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2080 (1988); J. H. Kang, R. T. Kampwith, K. E. Gray, S. Marsh and E. A. Huff : *Phys. Lett.* **128**, 102 (1988).
 - 35) K. Kuroda, M. Mukaido, M. Yamamoto and S. Miyazawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L625 (1988).
 - 36) C. E. Rice, A. F. J. Levi, R. M. Fleming, P. Marsh, K. W. Baldwin, M. Anzlower, A. E. White, K. T. Short, S. Nakahara and H. L. Stormer : *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1828 (1988).
 - 37) M. Kanai, T. Kawai, M. Kawai and S. Kawai : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1293 (1988).
 - 38) R. D. Lolentz and J. H. Sexton : *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1654 (1988).
 - 39) H. Yamane, H. Kurosawa, T. Hirai, H. Iwasaki, N. Kobayashi and Y. Moto : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1495 (1988).
 - 40) L. S. Hung, J. A. Agostinelli, G. R. Paz-Pujalt and J. M. Mir : *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2450 (1988).
 - 41) J. J. Yeh and H. Hong : *Appl. Phys. Lett.* **54**, 769 (1989).
 - 42) T. Kato, T. Doi, T. Kumagai and S. Matsuda : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1097 (1988).
 - 43) S. Hatta, K. Hirochi, H. Adachi, T. Kamada, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Wasa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1646 (1988).
 - 44) K. Setsune, K. Hirochi, H. Adachi, Y. Ichikawa

- and K. Wasa : Appl. Phys. Lett. **15**, 600 (1988).
- 45) 日経超電導, 13 (1988. 10. 31).
- 46) S. Hatta, Y. Ichikawa, H. Adachi and K. Wasa : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, (1988) (in press).
- 47) W. Stagnhn, K. Nakao, N. Miura, M. Von Ortenberg, S. Hatta, Y. Ichikawa and K. Wasa : Technical Report of ISSP Ser. A 2102 (1989) (Boston, 1988).
- 48) S. Hatta, Y. Ichikawa, H. Adachi, K. Setsune, K. Hirochi and K. Wasa : 1988 MTS Fall Meeting Abstracts 207.
- 49) J. Satoh, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa : Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors, Colorado Spring, Colorado Nov. 14-18 (1988).
- 50) J.-I. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake and H. Igarashi : Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors, Colorado Spring, Colorado Nov. 14-18 (1988).
- 51) T. Kawai, M. Kanai and S. Kawai : Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors, Colorado Spring, Colorado Nov. 14-18, (1988).
- 52) J. R. Kwo : Conference on the Sci. and Technol. of Thin Film Superconductors Colorado Spring, Colorado (1988), Short Course of Introductory Reviews on Thin Film Superconductors.
- 53) 和佐清孝, 瀬恒謙太郎 : 材料科学 (1989) (投稿中).