材料別実例 (2)

超 電 導 体

伊 原 英 雄

電子技術総合研究所 〒305 茨城県新治郡桜村梅園 1-1-4

(1986 年 6 月 9 日 受理)

Superconductors

Hideo IHARA

Electrotechnical Laboratory

1-1-4, Umezono, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305

(Received June 9, 1986)

Surface analysis on superconductors is reviewed in the field of the fabrication of Josephson junction and the preparation of high T_c superconductors. The surface oxide and tunnel barrier of Pb alloys, Nb metal, and Nb compounds (Nb_3Sn , Nb_3Ge , Nb_3Al , and NbN etc.) are characterized by using XPS, UPS, AES, TEM, ellipsometer techniques. Among many surface analysis techniques, XPS is used as the most powerful tool for the surface analysis of superconductors. The mechanism of oxide formation on the Nb surface is interpreted. The oxidation mechanism of Pb alloy and A 15 compounds is explained by selective ionic diffusion due to the difference of contact potential between superconductor and the absorbed oxygen layer on it, and the difference of ionization potential between constituent elements.

1. はじめに

超電導体表面の研究は2つの面から重要性が高まっている。一つはジョセフソン素子及び超電導線材の作製とその信頼性の向上のため、既存の超電導体の表面特性をより良く知る必要性が生じてきたためである。もう一つはエキシトン機構等の新機構超電導体や、非平衡状態にある難合成物質の超電体を作成するために超電導体の表面や界面の特性を知ることが重要になってきたためである。前者の応用上の観点からの研究の成果は $PbIn$ 合金, Nb , A 15 型化合物, NbN などに対してかなり蓄積されており、ジョセフソン素子作製上多大な貢献をしている¹⁾。一方後者の材料合成学上の超電導体表面の研究はまだ発展途上にあり、まとまった形にはなっていない。ここでは前者の結果を中心にして紹介し、後者に対してはその課題と問題点を指摘する程度にとどめる。

超電導体の表面分析は表面の交流損失機構の解明や超電導線材の品質評価の必要性から行なわれているものもあるが、その最大の目的はジョセフソン素子の作製のためである。ジョセフソン素子の作製法と特性には超電導

体表面の状態、その表面酸化層のバリアとしての適否、バリアの物性、超電導体とバリアとの界面の性質が強く関係している。従ってジョセフソン素子の作製のための表面分析は次の4つの分野に亘って行なう必要がある。

① 表面の組成、構造、電子構造の評価：表面の組成と構造は直接超電導体表面層の局所的な T_c やエネルギーギャップに関係するため、超電導体の表面状態が直接素子特性に関係してくる。そのため電子構造を含め電子表面層の組成と構造を正確に評価することが必要である。

② 表面自己酸化膜の評価：トンネル接合型のジョセフソン素子のトンネルバリアとしては自己酸化膜がその第一候補となるので、それがバリアとして適当であるかどうかを判定する必要がある。その組成、膜質、膜厚は直接素子特性に関係しているのでそれらの評価は表面酸化層の生成機構の解明とともに重要である。

③ バリア膜の評価：自己酸化膜でない人工のバリア膜の作製ではその最適な材料と形成法を選択する必要がある。膜質と膜厚は直接バリアの高さと厚さに関しており、ジョセフソン電流を決定する要因となるのでその正確な評価が必要である。

④ 超電導体/バリア界面の評価: バリア膜形成に伴う下部電極への影響及び, バリアと上部電極との界面状態は近接効果などを通して素子の I-V 特性に関係してくるので界面の構造や組成を適確に知る必要がある。

この超電導体表面の評価手段としては光電子分光¹⁻²⁰⁾, Auger 電子分光 (AES)^{21,23)}, エリプソメータ²⁴⁾, 電子線回折^{19,25)}, 走査型トンネル電子顕微鏡²⁶⁾などが用いられている。なかでも, 一つの手段によって, しかも非破壊的に組成, 膜厚, 膜質, 化学結合状態及び電子構造に関する情報を幅広く提供してくれるのはX線光電子分光 (XPS) である。光電子分光では測定深さが2nm程度で, 通常のジョセフソン素子のバリア層の厚さ (1~2nm) や化合物超電導体のコヒーレンスの長さ (1~3nm) と同程度であるため, ジョセフソン素子の作成に伴う表面および界面の性質を評価するには格好の手段といえる¹⁾。そこで, ジョセフソン素子の作成に伴う超電導体表面およびバリア層の特性評価には光電子分光, 特に XPS が用いられる場合が多い。そこでここではこの光電子分光を用いて得られた結果を中心に述べることになる。

初めに, ほぼ確立した技術となっている Pb 合金系のジョセフソン素子の作成における超電導体表面の研究について述べる。次に高信頼性の Nb 及び Nb 化合物超電導体を用いたジョセフソン素子の作成における表面の問題について述べる。それで超電導体表面に関する研究の大部分はつくされる。

2. PbIn 合金系

Pb 系ジョセフソン素子の電極材料には, 一般に下層部に PbInAu 合金, 上層部に PbBi 合金が使用されている。バリア層としては, 下部電極表面の自己酸化によって形成される酸化物膜が使用されている。この酸化層は, 熱酸化法と RF グロー放電酸化法によって作成されるが, 特性が作成条件によって大きく変わるため, その組成, 膜厚, 構造の評価が重要になる。通常, 下地電極に PbInAu 薄膜を用いたジョセフソン素子のバリア

酸化膜の形成は Table 1 に示すようなプロセスで行なわれる²⁾。このプロセスは PbInAu 薄膜作成後の空気中に出す前の熱酸化と, フォトリソ処理後における上部電極の PbBi 薄膜蒸着前のグロー放電酸化とから成っている。こうした酸化過程における表面酸化物の組成と膜厚の変化は, XPSとエリプソメータによって測定されている。

ところで XPS の強度は, X線の強度 I_0 , 光電子散乱断面積 σ , 光電子の脱出距離 $\lambda(E)$ (E は光電子の運動エネルギー), 元素濃度 n , 測定深さ x , 脱出角度 θ (試料の法線方向に対する角度), 装置の特性関数 $K(E, \theta)$ を用いて次のように表わせる²⁷⁾。

$$I = I_0 K(E, \theta) n \sigma \int_0^d \exp(-x/\lambda(E) \cos \theta) dx \quad (1)$$

そこで表面が厚さ d の膜 (α) で被われている場合には被膜からの XPS の強度は

$$I = I_0 K(E_\alpha, \theta) n_\alpha \sigma_\alpha \lambda_\alpha(E_\alpha) \cos \theta \times [1 - \exp(-d/\lambda_\alpha(E_\alpha) \cos \theta)] \quad (2)$$

被覆膜の下地 (β) からの強度は

$$I = I_0 K(E_\beta, \theta) n_\beta \sigma_\beta \lambda_\beta(E_\beta) \cos \theta \times \exp(-d/\lambda_\alpha(E_\beta) \cos \theta) \quad (3)$$

となる。 σ には計算値や実測値が用いられ^{28,29)}, $\lambda(E)$ は Penn の方法で計算できる³⁰⁾。 $K(E, \theta)$ は実験的に求まる。

(2)式でも d が厚い場合 ($d \gg \lambda$) には, XPS のピーク強度比は元素濃度と脱出距離のみの関数になり, 組成を求めることができる。また被覆膜の厚さは(3)式を用い下地ピーク強度の角度変化からあるいは被覆されていない試料ピーク強度との比から求めることができる。これを実際の場合にみてみよう。Fig. 1 は IBM の Baker らによって測定された Pb-In (13 at%)-Au (4 at%) の合金薄膜を表面酸化した際の Pb 4f, In 3d, O 1s 準位の XPS スペクトルの変化を示したものである²⁾。Fig. 1(a) は, 薄膜表面を Xe イオンのスパッタエッチングによって清浄にした場合である。この際の光電子の検出

Table 1 Procedure of formation of oxide barrier on surface of Pb-In-Au film.

step	method of oxidation	O ₂ partial pressure	condition	time (min)	oxide	thickness (nm)
I	thermal oxidation-1	2.7 Pa	24°C	30	In ₂ O ₃	~1.3
	thermal oxidation-2	2.7 Pa	75°C	60	In ₂ O ₃ (PbO)	2.3~2.8
II	exposure to air	atmosphere	r. t.		In ₂ O ₃	
III	rf-discharge oxidation-1	10 Pa	125 V	30		
	rf-discharge oxidation-2	2.7 Pa	360 V	30	In ₂ O ₃ (PbO)	6.0~7.0

Fig. 1²⁾ XPS spectra from a Pb-In (13 at%) alloy film; (a) sputter-etch-clean film taken at a detection angle $\theta=25^\circ$; (b) after oxidation for an exposure of 5×10^9 Pa-s, same θ ; (c) as in (b) except $\theta=28^\circ$.

角度は、法線に対して $\theta=25^\circ$ である。この清浄表面を酸化処理した後のスペクトルを Fig. 1 (b) に示す。注目すべき点は、In 3d ピークが酸化により 0.9 eV だけ高結合エネルギー側にシフトし、強度が Pb 4f ピークに比べて大きくなっていることである。Pb 4f ピークには小さい肩が現われるものの、主ピークは強度が小さくなっただけでシフトせず金属鉛であることを示している。これから酸化物の主成分は In 酸化物であり、また In 3d の化学シフトから、それが In_2O_3 であることがわかる。同じ試料表面を光電子の検出角度 $\theta=62^\circ$ で観測したのが Fig. 1 (c) である。In 3d と O 1s ピークはほとんど変化しないが、Pb 4f ピークでは金属鉛のピークが小さくなり、酸化鉛に相当するピークと同程度までになる。(3) 式から $\theta=62^\circ$ ($\cos \theta=0.47$) では、 $\theta=25^\circ$ ($\cos \theta=0.91$) の場合よりも約半分の浅い領域を見ていることになるので、酸化膜の下地の金属膜のピークはそれだけ強度が小さくなる。また酸化鉛 Pb 4f の化学シフトは 1.8 eV で通常の鉛の酸化物の化学シフト (1.0 eV) より大きい。これは鉛酸化物が析出粒子の形で存在するのではなく、In 酸化物との固溶体を形成していることを示している。

In 酸化物ピークに対する Pb 酸化物ピークの強度比は 0.05 であるから、散乱断面積 ($\text{In } 3d_{5/2}=13.32$, $\text{Pb } 4f_{7/2}=12.73$) と In_2O_3 中での光電子の脱出距離 λ ($\text{In } 3d_{5/2}=1.43$ nm, $\lambda(\text{Pb } 4f_{7/2})=1.81$ nm) を考慮すれば、(2) 式から In_2O_3 中に約 8 mol% の PbO が均一に含まれていることになる。表面酸化物の膜厚は Fig. 1 の金属鉛の Pb 4f ピークの角度依存性と (3) 式より算定でき、Pb 4f 電子の In_2O_3 中の脱出深さを $\lambda=1.8$ nm

Fig. 2²⁾ Schematic illustration of the oxide structure resulting from different oxidation procedures. (a) In_2O_3 layer after thermal oxidation at 75°C , $1\sim 10$ Pa- O_2 ; (b) 13 at% In alloy with thermal oxide as in (a); (c) oxide resulting from rf-oxidation of a 20 at% In alloy.

とすれば酸化膜の厚さ $d=1.3\lambda=2.3$ nm が得られる²⁾。これは清浄表面 ($d=0$) と酸化処理表面との Pb 4f ピーク強度の減衰比 0.21 から求められる値 $d=1.4\lambda=2.5$ nm とほぼ一致している。

一方、グロー放電酸化後の Pb-In (13 at%)-Au 薄膜表面の XPS スペクトルでは Pb 4f ピークは小さい肩をもち、これは酸化物の主ピークと、それから 1.1 eV 離れた小さなピークとに分離できる。この小さなピークは金属鉛に帰着できるので、下地の合金からのピークであるとみなして、(3) 式より表面酸化膜の全厚さを 6 nm と推定できる³⁾。この値はエリプソメトリーの結果とも一致している。

結局、PbInAu 合金薄膜の表面酸化膜の構造をモデル的に示すと Fig. 2 のようになる²⁾。熱酸化後の Pb 合金 ($\text{In} \geq 13$ at%) 薄膜表面には、エピタキシャル成長した立方晶の In_2O_3 膜が約 2.5 nm の厚さで生ずる。この表面をさらに室温でグロー放電酸化すると、Fig. 2 の (b) と (c) に示すように In 濃度によって結果が異なってくる。In 濃度が 13 at% の場合には、(Fig. 2 (b))、厚さ約 6.5 nm の層状構造をもつ酸化膜が生ずる。下層の合金との界面には、PbO が現われ、斜方晶と正方晶の粒子が混在した形になっている。上層には熱酸化で生じた立方晶の In_2O_3 が 3 nm 程度の厚さで残る。

一方、In 濃度が 20 at% 以上の場合には Fig. 2 (c) のようにエピタキシャル成長した In_2O_3 が約 5.5 nm の

厚さで生ずる。ただし、このような単純な構造をもつのは上に限定された条件のときで、一般には酸化膜の構造は、立方晶 In_2O_3 と斜方晶 PbO および正方晶 PbO の三つの相が、合金の組成と酸化条件によって複雑に混ざり合った形をしている。 PbInAu 合金表面に In_2O_3 が選択的に生ずる原因としては、 In_2O_3 と PbO の自由エネルギー差で説明する方法²⁾と In と Pb のイオン化エネルギー差で説明する方法がある¹⁾。結果的には、両者の間に食い違いはないが、後者の方がより原子論的に XPS の測定結果をよく説明できる。

3. Nb 表面及び Nb/バリア表面の評価

3.1 Nb 表面酸化

Nb を用いてジョセフソン素子を作る場合にも、そのトンネルバリアの作成法として、まず試みられるのは自己酸化法である。Nb 金属表面の酸化物としては NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 が生ずるが、空気中で安定で、かつ厚さを制御しやすい絶縁体は Nb_2O_5 である^{31,32)}。

Nb 表面に自己酸化膜のバリアを作成する方法としては、熱酸化およびグロー放電酸化がとられる。Nb の清浄表面を O_2 ガスにさらし、表面に敏感なシンクロトン放射 (SR) の励起エネルギー ($h\nu=100\text{ eV}$) を用いて測定した SR-UPS スペクトルを Fig. 3 (a) に示す⁴⁻⁷⁾。露出量の単位は L (Langmuir= $1.3\times 10^{-4}\text{ Pa}\cdot\text{s}$) で表わしている。特徴的なことは O_2 ガスへの露出量を 0.2, 1.5, 3.0, 7.0 L と変えていくにつれ $\text{O}2\text{s}$ と $\text{O}2\text{p}$ ピークが次第に増大し、Nb 4p ピークは強度が減少すると

ともに、高結合エネルギー側に 0.0, 1.0, 1.4, 4.8 eV とシフトしていくことである。この Nb 4p ピークの化学シフトは 3 種類の異なる酸化状態 (Nb^{2+} , Nb^{4+} , Nb^{5+}) が、それぞれの O_2 ガスへの露出量に対応して生じていることを示している。同時に測定した $h\nu=270\text{ eV}$ のスペクトルからの Nb 3d の化学シフト (それぞれ 1.0, 1.6, 5.2 eV) も各段階の酸化物がそれぞれ NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 であることを示している。仕事関数も 1.5 L から 7.0 L の間で、4.5 eV から 5.6 eV へ急激に変化し、それ以上の露出に対しては飽和して変化しない。 $h\nu=100\text{ eV}$ のスペクトルは、表面のごく浅い ($\sim 0.5\text{ nm}$) 領域の酸化状態を見ており、光電子の脱出距離 λ が長い ($\sim 1\text{ nm}$) $h\nu=21.2\text{ eV}$ のスペクトル (Fig. 3 (b)) では 100 L までスペクトルが変化している。

以上の結果から、Nb 表面の初期酸化の機構は Lindau らの結果⁴⁾も参考にして Fig. 4 に示すようにまとめられる。④最初、酸素分子が Nb 表面に吸着して原子状に解離する。⑤つぎに、酸素原子が Nb 金属内に拡散して NbO 層を形成する。⑥ O_2 ガスへの露出量が増すに従って表面の NbO は NbO_2 に変化し、NbO 層はより深い領域にまで浸透していく。⑦さらに露出量が増すと表面の NbO_2 は Nb_2O_5 に変化し、それに伴い NbO と NbO_2 層は奥に浸透していく。⑧ついに 1,000 L 以上の露出量では、2 nm 以上の深さまで Nb_2O_5 が成長していく。この結果はつぎの XPS の測定結果とも対応している。

トンネルバリア形成と同様の条件で酸化した Nb の

Fig. 3⁷⁾ Energy distribution curves for the oxidation of Nb: (a) $h\nu=100\text{ eV}$. Dotted line on 0.2 L curve shows clean surface: (b) $h\nu=21.2\text{ eV}$.

Fig. 4 The schema of oxidation procedure of the surface of Nb.

Fig. 5⁸⁾ XPS spectra of Nb film oxidized in air or glow discharge. (a) A: 5 min, B: 10 min, C: 1 h, D: 30 days, E: dc-discharge in pure O_2 (4×10^{-2} Torr) for 30 sec. (b) rf-glow discharge oxidation in a dirty chamber, (A and B) and in a clean chamber (C and D). rf-bias voltages are 30 V for C, and 200 V for D.

スパッタ膜表面の XPS の測定結果を Fig. 5 に示す⁸⁾。Fig. 5 (a) は Nb 薄膜表面を大気中、室温で、5 分 (A), 10 分 (B), 1 時間 (C), 30 日 (D) と熱酸化した結

果である。これらのスペクトルには純 Nb と Nb_2O_5 の Nb 3d 5/2 ピークがそれぞれ結合エネルギー 202.2 eV と 207.3 eV にみられるが、NbO と NbO_2 のピークは直接にはみられない。ただし、これらのスペクトルピーク幅は広がっているので、スペクトル (A) のように、NbO (鎖線) と NbO_2 (点線) の寄与があり得ると考えられる。酸化時間が増すと Nb_2O_5 ピークが増大し、下級酸化物の割合も少なくなる。30 日間酸化した酸化物の厚さは $d=3.2$ nm である。一方、4 Pa の O_2 ガス中で 30 秒間 100 V/cm の電界で、dc-グロー放電酸化したスペクトル (E) には長時間熱酸化したのと同様の形で、Nb と Nb_2O_5 のピークが観察される。この Nb_2O_5 膜の厚さは $d=1.3$ nm であった。rf-グロー放電酸化では電圧 30 V で 4 分間に Nb_2O_5 膜が Fig. 5 の (b) の C に示すように 3.6 nm の厚さで得られる。rf 電圧を 200 V に高くすると Fig. 5 (b) の D に見るように Nb_2O_5 ピーク強度は大きくなるが、下級酸化物ピークも増えてくる。そこで通常の Nb 表面へのバリア酸化膜の形成は低電圧の rf 放電によって行なう必要がある。酸化膜の均一性と厚さの制御性で、rf 放電酸化は熱酸化と dc 放電酸化に比較して優れているからである。

ところで Nb_2O_5 は下級酸化物との分離が悪かったり、誘電率が In_2O_3 や PbO の約 3 倍もありスイッチング速度を遅くするなどの欠点がある。そのため Nb の自己酸化膜に代って Si, SiO_2 あるいは他の金属被膜の酸化物を用いることも行なわれている。一方、Nb 表面に酸化物を作成する場合にプラズマ酸化により炭化物との混晶膜を形成すると、 Nb_2O_5 と Nb との界面での低級酸化物の生長が抑えられ、特性のよいトンネル接合が形成されると報告されている^{18,25)}。これには後述する NbN 表面上の酸化膜の形成と同じ効果が期待されるがその Nb 炭酸化膜は Nb_2O_5 と Nb との界面に形成され、組成は $NbC_{0.25}O_{0.75}$ で構造は B1 型である。この膜は下地の Nb の $\langle 110 \rangle$ 方位に対して $\langle 211 \rangle$ 方向に配向しており、厚さは約 2.5 nm でその上に厚さ約 2.5 nm の非晶質の Nb_2O_5 が覆っている。この $NbC_{0.25}O_{0.75}$ 層がバリアから Nb 電極への酸素の拡散を抑えていると考えられている。

3.2 Nb/酸化金属被膜の評価

最近 Pb 合金系に取って代る勢いの Nb のみを用いるジョセフソン素子の作製は 1970 年代の初めから試みられてきたが、10 年以上も特性の良い素子は得られなかった。1983 年になってようやくバリアに Al の金属酸化膜を用いて実現された¹⁰⁾。その成功の秘訣は、①バリア形成に薄い金属被膜 (~ 5 nm) を用いたこと、②金属被膜の堆積を in situ で行なったこと、③薄膜作成装置

Table 2 Thickness of metal oxide layers.

Nb/Al overlayer Sample No.	Thickness of deposited Al overlayer (Å)	Thickness of Al ₂ O ₃ (Å)	Thickness of residual metallic Al (Å)	Thickness of metallic Al lost by diffusion (Å)
I.	9.5	12.3	0	0
II.	38.5	20.4	2.0	21
III.	112	9.1	9.2	96

Nb/Mg overlayer Sample No.	Thickness of deposited Mg overlayer (Å)	Thickness of MgO (Å)	Thickness of residual metallic Mg (Å)	Thickness of metallic Mg lost by diffusion (Å)
I.	10	7.6	0	0
II.	16.6	7.9	1	7
III.	45	7.0	4.9	32
IV.	65	12.5	6.1	43

Fig. 6¹⁰⁾ XPS Al 2p spectra of air-oxidized Nb/Al structures with nominal Al-film thickness, (a) 9.5 Å; (b) 38.5 Å; (c) 112 Å.

の真真空度が良くなったこと ($\sim 10^{-5}$ Pa), ④ Nb 薄膜を低温成長させ粒径を小さく (~ 10 nm) したことが挙げられる。この成功の背景には Nb/Al/Al₂O₃ 積層薄膜系の表面, 界面の光電子分光による評価が極めて重要な役割を果たしている。

Al 金属被膜の酸化層がバリアとして都合な理由は **Fig. 6** と **Table 2** の光電子分光の測定結果が示している¹⁰⁾。すなわち Al は Nb との濡れ性がよく, Al を多

少厚く着けても Nb の粒界を通して Nb 内部に拡散していき適当な厚さとなるため酸化膜が一定の厚さになることにある。これは Nb の単結晶を用いた場合には Al 被膜の厚さが 4~8 nm で I-V 特性に近接効果が現われるが, Nb の微結晶膜では Al 被膜を厚さ 10 nm 相当蒸着するまで Al 金属による近接効果が現われず, 粒界拡散が重要な役割を果たしていることにも現われている。特に Al 被膜の場合には他の Mg や Y 被膜よりもバリア抵抗の金属膜厚依存性が小さく, 一定値に収斂しやすいため素子特性の制御が容易である。この Al 被膜の酸化物バリアは自己酸化膜の Nb₂O₅, または a-Si のバリアよりも電気特性, 耐熱特性の点で優れており, スwitching 素子としてはほぼ満足できる特性にある。

ところで Nb/金属膜の系では一般に金属被膜は Nb の酸化防止膜として働くが, Nb/Ce の場合は例外で Ce は Nb の表面酸化を促進する触媒効果を持っていることが見出されている¹⁹⁾。厚さ 0.5~2 nm の Ce 膜は Nb 表面の酸化を促進し, 通常酸化膜が形成されない程の低酸素分圧下 (7×10^{-6} Pa) でも 4.5 nm もの Nb₂O₅ 膜を形成する効果をもっている。その触媒機構は Ce⁴⁺ と Ce³⁺ の間の原子価の可逆的な変化に基づいている。

4. A15 型超伝導体の表面酸化

4.1 Nb₃Sn の表面酸化

Nb₃Sn は表面の熱酸化によって良質のトンネルバリアが得られている³⁵⁾。これは熱酸化によっては良質のバリアが作成できない同じ A15 超伝導体である Nb₃Ge や V₃Si などと比べると興味ある相違点である。Nb₃Sn の表面酸化の一例として水中で陽極酸化した場合の XPS スペクトルを **Fig. 7** に示す¹⁶⁾。酸化物の主成分

Fig. 7¹⁶⁾ Anode oxidation of the surface of Nb_3Sn . Mean thickness of oxide is 2 nm and consists of Nb_2O_5 and SnO_2 with a thin (0.3 nm) lower oxide of Nb.

は Nb_2O_5 と SnO_2 である。Nb の中間酸化物としてはスペクトルのデコンボリュージョンによって現われたピークを帰属させることによって Nb_2O と NbO の存在が指摘されている。Sn の中間酸化物としては、 SnO がわずかにみられる。 Nb_2O_5 と SnO_2 から成る酸化膜の厚さとしては 2 nm, 中間酸化物 NbO_x ($x \leq 1$) 層の厚さとして 0.3 nm が得られている。この NbO_x は Nb_2O_5 層と Nb_3Sn との界面に存在している。

Nb_3Sn を O_2 ガスに晒した場合の価電子帯スペクトルは 1100 L の露出量で飽和するが、その時点でもフェルミ準位 (E_F) 近くのスペクトル強度はかなり大きく残っている点が Nb 金属の酸化の場合と異なる⁶⁾。これは

Nb_3Sn 表面の酸化は Nb 表面の酸化の場合ほど深く進まないことを意味している。また Nb_3Sn 表面の通常の熱酸化では Nb_2O_5 と SnO_2 からなる酸化膜が酸化防止膜の役割を果し、Nb 表面の酸化のように NbO や NbO_2 の中間酸化物が厚く成長することはない。

4.2 Nb_3Ge 及びその他の A 15 型超伝導体表面酸化

Tc が最も高い (~ 23 K) Nb_3Ge を用いてトンネル素子を作る試みは多数あるが、表面の熱酸化によって良質のバリアが作成された例はない。そこで、熱酸化によって良質のバリア層が形成されない理由、それを克服する方策を調べることが必要である。

まず薄膜形成時における Nb_3Ge の表面の問題がある。スパッタ法で Nb_3Ge 膜を作成した場合には、表面に Ge 過剰の層が 3~7 nm の厚さで存在するという報告がある^{21,22)}。これはオージェ電子分光によって測定された結果であるが、測定前に作成した膜を一度空気中に取り出しているため、その結果には疑問が残る。真空を破らずに in site で Nb_3Ge の清浄表面を測定した XPS の測定結果からは深さ 0.3 nm 以深の平均組成と電子構造はバルクのもとと変わらないことを示している。

Nb_3Ge 表面を室温で、1 気圧の O_2 ガスにさらした時間と、XPS の Nb 3d スペクトルとの関係を Fig. 8 に示す¹²⁾。酸化物は、そのピークシフトの大きさ (5.1 eV) から Nb_2O_5 であることがわかる。しかしデコンボリュージョンした酸化表面のスペクトルは、NbO と NbO_2 もわずかに存在することを示している。酸化物は Nb_3Ge 膜の上に虫食い状に形成されるのではなくて、表面に一様な厚さで形成されることを XPS スペクトル

Fig. 8¹²⁾ Oxidation time dependence of the Nb 3d spectra of the Nb_3Ge surface.

の脱出角度依存性は示している。 Nb_2O_5 膜厚 d と酸化時間 t との関係を示すと Fig. 9 のようになる。このグラフは、 Nb_3Ge 酸化膜の成長が対数則 $d = A \log t + B$

Fig. 9¹³⁾ Thickness of oxide layer as a function of oxidation time for Nb_3Ge , Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Si and V_3Si .

に従うことを示している。すなわち酸化膜は数分で 1 nm の厚さに成長するが、その後 30 日酸化しても 2 nm 以下である。この酸化膜の成長機構は不動態膜の成長機構と同じである。一方、Ge 3p の XPS スペクトルでは Fig. 8 の (b) に示すように酸化物に相当するピークはほとんど現われない。このことから表面に Nb_2O_5 膜が層状に生じて、 Nb_3Ge は一様にその膜で被われていると考えられる。

Nb のみが酸化し、Ge が酸化しないのは、Nb のイオン化ポテンシャルが Ge よりも小さいからである。そのため吸着酸素層と Nb_3Ge との接触ポテンシャルの差により Nb のみが陽イオンになり、表面に生じた酸素イオン O^{2-} に引かれて表面に拡散して酸化されるためと考えられる。この Nb_3Ge 表面の酸化機構をモデル的に Fig. 10 (a) に示す。他の A15 型超伝導体の Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Si , V_3Si の表面酸化もほぼ同様の機構で起こっている。しかし、実際に形成される表面酸化層の構造には相異があることを Fig. 10 は示している。これから Nb_3Sn と Nb_3Si の熱酸化膜¹³⁾ はバリアとして適当であるが他は必ずしも適当ではないことになる。

そのため A15 型超伝導のバリアの形成には表面を

Fig. 10¹³⁾ Models of oxide formation on the surface of A15 superconductors of Nb_3Ge (a), Nb_3Sn (b), Nb_3Al (c), Nb_3Si (d) and V_3Si (e).

CF₄ガスでプラズマエッチしてから、放電酸化する方法が採用されている³⁴⁾。この方法では殆ど A 15 結晶で良質のバリアが得られる。その機構は明白ではないが、エッチングによりフッ化物ができ、酸化によりフッ化物と酸化物の混晶膜ができていることが XPS の測定から知られている。

5. NbN の表面酸化

NbN は Nb よりも酸化に対して安定であるが、酸素に晒すだけでも表面酸化して Nb と同様に、最上面に厚さ 2 nm 程度の Nb₂O₅ 層その下に Nb の場合とは組成の異なる酸化物層が形成される。表面層の N は放出されるが、下層の N は NbN_{1-x}O_x の形で O と共存すると考えられる。さらに一部の N は O と結合して陽電荷を持つものもある。これをモデル的に示すと Fig. 11

Fig. 11³⁵⁾ Model of oxide layer structure on the surface of NbN.

Fig. 12³⁶⁾ Thermal oxidation thickness on Nb and NbN vs temperature formation.

のようになる³⁵⁾。NbN の熱酸化における酸化膜の厚さと加熱温度との関係を Nb と比較して Fig. 12 に示す³⁶⁾。室温では Nb と NbN の表面酸化膜の厚さはほぼ同じであるが、50°C以上では Nb の酸化が急激に進行するのに対し、NbN では Nb₂O₅ と下級酸化物の厚さとも余り増加しない。これは NbN が Nb よりも耐熱性に優れている結果で、高信頼性、耐熱性素子材料として有望視されている理由でもある。この原因は NbN_{1-x}O_x 層の酸素拡散バリアとしての働きにある。また NbN の酸化物は Nb の酸化物よりイオン照射による損傷や不純物の影響が小さい。そのため CF₄ ガスなどによるプラズマ表面クリーニングの後、放電酸化してバリアを形成するドライプロセス加工が Nb よりも容易である。

6. 新型超電導体の表面分析

超電導体を利用する立場からでなく、超電導体を作成する立場からも表面研究がなされている。この場合には研究対象は必ずしも超電導体であるとは限らない。たとえばエキシトン機構の新型超電導体を作成するには半導体と金属のエピタキシャル成長とバンド構造の整合性の測定が必要になる。そのためにたとえば PbTe/Pb 系では PbTe 表面の清浄化、PbTe 表面での Pb のエピタキシャル成長などが AES, XPS, LEED 等を用いて観測されている^{37,38)}。しかしバンド構造の整合性の研究はこれからである。

また超電導体の多層膜や超格子の作成に当っては、膜厚、界面の状態、エピタキシャル成長の可否などが問題になる。例えば、Nb/Ge 系での界面拡散の抑制や³⁹⁾、Au/Cr 系でのようなエピタキシャル成長効果を用いた新結晶相の作成などが重要になる⁴⁰⁾。超電導体系での RHEED による原子層エピタキシャル成長過程の観測や UPS, XPS, LEELS での電子構造の観測はようやく始まったばかりである。

一方、高 T_c が期待される新超電導体は、全てが非平衡相で難合成分物質であるため、その合成過程を原子レベルまで如何に制御するかが重要である。Nb₃Ge, Nb₃Si や MoN では基板効果、ホモエピタキシャル効果、組成のグレーディング効果、不純物効果などが観測されている^{21,23,41)}。今後は作成中、成長面での原子の挙動の観測と制御が重要課題である。

7. おわりに

超電導体の表面分析はジョセフソン素子の作製に当っては極めて大きな貢献をしてきた。その結果超電導体の表面状態とジョセフソン素子特性との相関はある程度明らかになってきている。しかし Nb₃Ge などの高 T_c の

A 15 型超電導体のみで特性のよいトンネル接合型ジョセフソン素子を作製することにはまだ成功していない。今後、耐熱性バリアの形成、上部電極の低温合成が重要であり、物質合成における表面界面の評価手段が重要な役割を果すものと考えられる。またジョセフソン素子の特性を向上させるためには単結晶が必要になってくるが、結晶面によって酸化膜のでき方や誘電率が異々るので、Nb や NbN などの単結晶を対象として酸化膜の方位依存性を調べるのも今後の課題である。

さらに新機構超電導体や高 Tc の難合成物質の開発には表面、界面の研究は不可欠であるとともに、それは新しい表面現象や表面効果を見出す宝庫になるものとも期待される。

文 献

- 1) 伊原英雄: 応用物理, **52**, 10 (1983).
- 2) J. M. Baker, C. J. Kircher and J. W. Mattheus: IBM J. Res. & Dev. **24**, 223 (1980).
- 3) J. M. Baker, R. W. Johnson and R. A. Pollak: J. Vac. Sci. & Technol. **16**, 1534 (1979).
- 4) I. Lindau and W. E. Spicer: J. Appl. Phys. **45**, 3720 (1974).
- 5) J. N. Miller, I. Lindau and W. E. Spicer: Phys. Rev. Lett. **88A**, 97 (1982).
- 6) J. N. Miller, I. Lindau and W. E. Spicer: J. Appl. Phys. **53**, 3267 (1982).
- 7) J. N. Miller: Ph. D. Thesis (Stanford Univ. Stanford, 1979).
- 8) P. C. Karulkar and J. E. Nordman: J. Vac. Sci. & Technol. **17**, 462 (1980).
- 9) J. Kwo, G. K. Wertheim, M. Gurvitch and D. N. E. Buchanan: IEEE Trans. Magn. **MAG-19**, 795 (1983).
- 10) M. Gurvitch and J. Kwo: Advances in cryogenic Engineering **30**, 509 (1984).
- 11) J. Kwo, G. K. Wertheim, M. Gurvitch and D. N. E. Buchanan: Appl. Phys. Lett. **40**, 675 (1982).
- 12) H. Ihara, Y. Kimura, M. Yamazaki and S. Gonda: Phys. Rev. **B27**, 551 (1983).
- 13) H. Ihara, Y. Kimura, H. Okumura, K. Senzaki and S. Gonda: Advances in Cryogenic Engineering **30**, 585 (1984).
- 14) H. Ihara, Y. Kimura, K. Senzaki, H. Kezuka and Hirabayashi: Phys. Rev. **B31**, 3177 (1985).
- 15) M. Oshima, B. B. Pate, Z. M. Lu, P. J. Jupiter, I. Lindau and W. E. Spicer: Solid State Comm. **46**, 815 (1983).
- 16) M. Grundner and J. Halbritter: J. Appl. Phys. **51**, 5396 (1980).
- 17) R. J. Smith, G. P. Williams, J. Colbert, M. Sagaruton and G. J. Lapeyre: Phys. Rev. **B22**, 1584 (1980).
- 18) S. I. Raider, R. W. Johnson, T. S. Kuan, R. E. Droke and R. A. Pollok: IEEE Trans. Magn. **MAG-10**, 803 (1983).
- 19) E. E. Lotta and M. Ronay: Phys. Rev. Lett. **53**, 948 (1984).
- 20) M. Ronay and E. E. Lotta: Phys. Rev. **B27**, 1605 (1983).
- 21) R. H. Buitrago, L. E. Toth and A. M. Goldman: J. Appl. Phys. **50**, 983 (1979).
- 22) K. E. Kihlstrom, R. H. Hammond, J. Talvacchio, T. H. Geballe, A. K. Green and V. Rehn: J. Appl. Phys. **53**, 8907 (1982).
- 23) S. Kubo, K. Nakamura and M. Igarashi: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 601 (1982).
- 24) J. H. Greiner: J. Appl. Phys. **45**, 32 (1974): **42**, 5151 (1971).
- 25) T. S. Kuan, S. I. Raider and R. E. Drake: J. Appl. Phys. **53**, 7464 (1982).
- 26) S. A. Elrod, A. L. de Lozanne and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. **45**, 1240 (1984).
- 27) W. A. Fraser, J. V. Florio, W. N. Delgass and W. D. Robestson: Surf. Sci. **36**, 661 (1973).
- 28) J. H. Scofield: J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom. **8**, 129 (1976).
- 29) L. J. Brillson and G. P. Ceasar: Surf. Sci. **58**, 457 (1976).
- 30) D. R. Penn: J. Electron Spectrosc. & Relat. Phenom. **9**, 29 (1976).
- 31) H. H. Farrell and M. Strongin: Surf. Sci. **38**, 18 (1973).
- 32) H. H. Farrell, H. S. Isoacs and M. Strongin: Surf. Sci. **38**, 31 (1973).
- 33) R. B. Laibowitz and J. J. Cuomo: J. Appl. Phys. **41**, 2749 (1970).
- 34) R. B. Laibowitz and A. F. Mayadas: Appl. Phys. Lett. **20**, 254 (1972).
- 35) O. Michikami, K. Tanabe, Y. Kato and H. Takenaka: IEEE Trans. Magn. **MAG-21**, 528 (1985).
- 36) H. Ihara (unpublished work).
- 37) A. Ermolieff, M. Girard, C. Raoul, C. Bertrand and T. Mink Duc: 6th Symp. on Appl. Surface Anaysis. (Dayton Ohio 1984), unpublished.
- 38) D. L. Miller, M. Strongin, O. F. Kammerer and B. G. Streetman: Phys. Rev. **B13**, 4834 (1976).
- 39) H. Okumura, H. Ihara and S. Gonda: J. Vac. Scie. Tech. A **2**, 1329 (1984).
- 40) S. T. Ruggiero, T. W. Barbee, Jr. and M. R. Beasley: Phys. Rev. **B26**, 4894 (1982).
- 41) M. B. Brodsky, P. Marikar, R. J. Fiddle, L. Singer and C. H. Sowers: Solid State Comm. **42**, 675 (1982).
- 42) H. Ihara, Y. Kimura, K. Senzaki, H. Kezuka and M. Hirabayashi: Phys. Rev. **31**, 3177 (1985).