RHEED 法による Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導単結晶上での Ag 薄膜のエピタキシャル成長観察*

山野 浩司**・西守 克己**・徳高 平蔵**
岸田 悟**・石原 永伯**・坂根 知博**

(受付1990年12月3日, 掲載決定1991年2月2日)

Epitaxial Growth of Ag Film on Bi-Sr-Ca-Cu-O
Superconducting Single Crystal by RHEED Observation

Kouji YAMANO, Katsumi NISHIMORI, Heizo TOKUTAKA,
Satoru KISHIDA, Naganori ISHIHARA and Tomohiro SAKANE

(Dept. of Electrical and Electronic Engineering., Faculty of Engineering,
Tottori Univ., 4-101, Minami, Koyama, Tottori 680)

(Received December 3, 1990, Accepted February 2, 1991)

1. 序 論

近年, 超伝導体を用いたデバイス作製が盛んに行なわれており, その超伝導体上への電極形成の材料として, Au や Ag などが使用されている。しかし, その界面での状態にはまだ不明な点が数多く, その研究も盛んに行なわれている。

今回我々は, 80 K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導体単結晶 (以下 Bi 系超伝導単結晶) 上に Ag を蒸着した時の Ag 成長の様子を, RHEED (反射高速電子線回折), および XPS (X 線光電子分光) により, 観察したので報告する。

2. 実験方法

試料は, 自己フラックス法により作製された Bi 系超伝導単結晶の劈開面である。試料は, 大気中で粘着テープで劈開後, 素早く超高真空チェンバ内に Ag ベーストで Si 基板に取り付けられた。そして, 超高真空チェンバ内で清浄面を得るため, 真空中熱処理 (300°C, 45分)

を行なった¹⁾。

試料の熱処理は, Si 基板をヒータとした間接抵抗加熱により行なわれた。Ag の蒸着は, W (タングステン) バスケットを用いて行なった。膜厚は水晶振動子法により測定した。Ag の蒸着レートは, 8 Å/min であった。電子線の入射角度は約1.5°, RHEED 電子銃の加速電圧は20 kV であった。この他実験装置の詳細は, 文献2の論文に述べられている。

3. 結果と検討

Fig. 1, 2 に, 熱処理により得られた Bi 系超伝導単結晶の清浄面からの RHEED パターンを示す。

Fig. 1 は電子線の入射方向が[100]方向であり, Fig. 2 では[010]方向である。Fig. 1 では, b*軸方向に Bi 系超伝導体に見られる特有の変調構造が観察されている。

また Fig. 2 の[010]方向からのパターンでは, a*軸方向に5倍周期の構造は観測されていない。空气中で劈開され, 超高真空中で清浄化のための熱処理をされた Bi 系超伝導体は1×5超格子構造を持つことが分かる³⁾。この清浄面に, 基板温度を室温とし Ag を約10 Å 蒸着した時の RHEED パターンを Fig. 3 に示す。パターンは, デバイリングとスポットパターンが観察されているのが

* 平成2年10月25日 第31回真空に関する連合講演会で講演 (25Aa-10)

** 鳥取大学工学部電気電子工学科 (〒680 鳥取市湖山町南4-101)

(a) RHEED pattern : [100] azimuth

(b) illustration of RHEED pattern (a)

(c) reciprocal lattice pattern

Fig. 1 RHEED (20 kV) pattern of 80 K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O (001) after heat treatment at 300°C for 45 min taken from [100] azimuth.

分かる。このことは、Agが、多結晶状態で島状成長する部分と、島状エピタキシャル成長する部分とが混在することを示していると思われる。

次に、この基板の熱処理を行った。熱処理温度100°Cから200°Cではパターンに変化は見られなかったが、300°Cの熱処理により、Agの島状エピタキシャル成長を示すスポットパターンへと変化した。しかしこの温度では、長時間の熱処理によってもこのパターンは変化しなかった。さらに、330°C、60分の熱処理することにより、スポットパターンは消え、Fig. 1, および 2 と同様な清浄面を示す1×5パターンが得られることが分かった (Fig. 4)。この清浄化された基板面でのXPS測定、SAM (走査型オージェ電子顕微鏡) 測定によってもAgは観測されなかった⁴⁾。したがって室温の基板表面に蒸着されたAgは熱処理温度の増加とともに、室温での多結晶状態から、島状エピタキシャル成長した状態となり、基板温度の上昇とともに、Agが基板の結晶粒界内へ拡散または真空中へ脱離するため、基板表面は清浄化されると考えられる。次にAgを300°Cの基板温度で100 Å蒸着したときのRHEEDパターンをFig. 5に示す。[100], [010], [110]の各方位からのAgのパターンは、それぞれの方位からの島状Ag結晶中を透過し回折した時のスポットパターンを示している。

これらのパターンからAgは、Bi系超伝導単結晶

(a) RHEED pattern : [010] azimuth

(b) illustration of RHEED pattern (a)

(c) reciprocal lattice pattern

Fig. 2 RHEED (20 kV) pattern of 80 K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O (001) after heat treatment at 300°C for 45 min taken from [010] azimuth.

Fig. 3 RHEED (20 kV) patterns of Ag (~10 Å) evaporated on 80 K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O (001) at T_s (substrate temperature) = R.T. (room temperature), (a) [100] azimuth; (b) [010] azimuth; (c) [110] azimuth.

Fig. 4 RHEED (20 kV) patterns of Ag (~ 10 Å) on 80K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O (001) after heat treatment at 330°C for 30 min. (a) [100] azimuth; (b) [010] azimuth; (c) [110] azimuth.

Fig. 5 RHEED (20 kV) patterns of Ag (~ 100 Å) evaporated on 80 K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O (001) at $T_s=300^\circ\text{C}$. (a) [100] azimuth; (b) [010] azimuth; (c) [110] azimuth.

(001)劈開面上にエピタキシャル成長し、その関係は Ag(001)//Bi系超伝導単結晶(001)であり、Ag[100]方位と Bi系超伝導単結晶[100]方位とが平行となることが分かる。この場合、Agの格子定数を計算すると、約 4.1 Å となり Ag のバルクの格子定数とよく一致した。

次に、この試料の XPS による Cu-2p のスペクトル測定結果を **Fig. 6** に示す。Fig. 6(a) に示すように、大気中劈開された超伝導単結晶からの Cu-2p の XPS スペクトルには、Cu が 2 価の状態であることを示すサテライトピークが観測できた。このサテライトピークの出現が超伝導特性と深く関連していることが報告されている⁵⁾。また Ar⁺ イオンエッチングにより、表面が破壊された面では、Cu-2p のサテライトピークは観測されない⁶⁾。Fig. 6(b) のスペクトルでは、Cu-2p のサテライトピークは観測されていない。これは Ag のエピタキシャル成長により、表面の Cu の電子状態が 2 価から 1 価に変化したことを示していると思われる。

4. ま と め

80 K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導単結晶 (001) 面の清

Fig. 6 Cu-2p XPS spectra of 80 K-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O single crystals. (a) Clean surface prepared by cleaving in air. (b) Ag (~ 100 Å) deposited surface at $T_s=300^\circ\text{C}$.

浄面を熱処理 (300°C, 45分) により、得ることができた。基板温度を室温としたとき、Ag (10~100 Å) は一部エピタキシャル成長を含みながら多結晶状態で島状成

長した. $10\sim 30\text{ \AA}$ の Ag の蒸着において, 熱処理 (330°C , 60分) により, 80 K 相 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導単結晶の清浄面を繰り返して得ることができた. 基板温度を 300°C とし, Ag を $10\sim 100\text{ \AA}$ 蒸着した時は, Ag は島状エピタキシャル成長した. また XPS 測定により Ag の島状成長後の超伝導単結晶表面では, Cu の電子状態は 2 価の状態から 1 価の状態へと変化していると考えられる.

この研究は, 一部平成 2 年度文部省重点領域研究科学研究費の補助のもとに行なわれた.

〔文 献〕

- 1) 藤本 浩, 徳高平蔵, 岸田悟, 西守克己, 石原永伯: 真空, **33** (1990) 147.
- 2) 西守克己, 田門立身, 徳高平蔵, 荒瀧明弘, 岸田悟, 石原永伯: 真空, **32** (1989) 119.
- 3) K. Nishimori, H. Tokutaka, T. Tamon, S. Kishida, and N. Ishihara: Appl. Surf. Sci., in press.
- 4) 小山正一, 布籐 渉, 東 秀明, 藤本 浩, 石原永伯, 岸田 悟, 徳高平蔵, 西守克己: 第31回真空に関する連合講演会で講演 (25Aa-8).
- 5) P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegart, S. Hufner, C. Politis, R. Hoppe, and H. P. Muller: Z. Phys., **B67**, 497 (1987).
- 6) S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, K. Nishimori, N. Ishihara, and H. Fujimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L406 (1989)