高温超伝導トンネル接合バリア用 NiO_x 薄膜の 形成とヘテロ構造の作製

守屋 雅隆*・小林 忠行*・後藤 俊成*

(受理1995年3月30日, 掲載決定1995年7月1日)

Deposition of NiO_x Thin Films as a Barrier Material for High-Tc Tunnel Junctions and Fabrication of Heterostructure

Masataka MORIYA, Tadayuki KOBAYASHI and Toshinari GOTO

(The University of Electro-Communications, Chofugaoka 1-5-1, Chofu-Shi, Tokyo, 182)

(Received March 30, 1995, Accepted July 1, 1995)

For the purpose of fabricating all-high-Tc superconducting tunnel junctions, nickel oxide (NiO_x) and the heterostructure ($\text{NiO}_x/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{NiO}_x/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$) were investigated. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (BSCCO) films were deposited as a base electrode on a MgO or SrTiO_3 substrate using a dc hollow cathode sputtering system. *In situ* superconducting BSCCO films deposited in $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$ gas at $T_s=700^\circ\text{C}$ on a MgO substrate were of the c-axis-oriented 2212 phase.

A NiO_x layer was formed by reactive sputtering in $\text{Ar}+20\%\text{O}_2$ gas using a Ni hollow cathode, and the layer on the BSCCO film had (100) orientation. The BSCCO films on the NiO_x layer deposited at $T_s=700^\circ\text{C}$ showed superconductivity and were c-axis-oriented. XPS depth analysis was performed on BSCCO/ NiO_x /BSCCO heterostructures, and interdiffusion was not observed. From the analysis of XPS spectra, the nickel oxide layer was found to mainly consist of NiO , but a small amount of Ni was also detected. However, Ni can be oxidized by annealing in oxygen atmosphere.

1. はじめに

酸化物高温超伝導体が発見されて以来, これを用いた電子デバイスの研究が広く行われている。これには様々な形態があり, 中でもトンネル型素子は高周波応用 (SIS 素子) やスイッチング回路への応用 (ジョセフソン素子) が期待されているが, 良好な特性を示す素子はまだ得られていない。この原因の一つにトンネルバリアとしての絶縁物の問題がある。トンネルバリアには薄くて ($\sim 2\text{nm}$) 均一な絶縁層が必要であり, さらに高温超伝導体を対向電極として用いる場合は結晶化することと高温 (約 700°C) で拡散や反応が起こらないことが必

要になる。この目的にはプロセスだけでなく絶縁材料の選択も重要である。従来 $\text{MgO}^{1)}$, $\text{Y}_2\text{O}_3^{2)}$, $\text{CeO}_2^{3)}$ や, $\text{LaSrGaO}_4^{4)}$, $\text{SrTiO}_3^{5)}$ などのペロブスカイト酸化物が研究されているが, 本研究では新しい可能性を探るため NiO を選りバリア材料としての性質を検討した。 NiO は金属 Ni ターゲットを用いた直流スパッタリング法で容易に薄膜化が可能である。 NiO はエネルギーギャップ値が比較的小さく (3.6eV), 酸素過剰のときは p 形半導体になることが知られておりバリア高さの小さな絶縁層となる可能性がある。トンネル電流 i は $i \propto \exp(-d\sqrt{2mE_B}/\hbar)$ を満たすことはよく知られている。ここで d および E_B はそれぞれ絶縁層の厚さおよびバリア高さである。この関係からバリア高さが低い場合, 同じトンネル電流を流すのに絶縁層を厚くできることが分か

* 電気通信大学 (〒182 東京都調布市調布が丘 1-5-1)

る。酸化物超伝導体表面には単位格子に対応する1 nm程度の段差が存在するため、絶縁層はできるだけ厚くてもトンネル電流が流れる材料が望ましく、この点でNiOは有利であると考えられる。

我々は、酸化物超伝導体として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ （以下、BSCCO）を、製膜法として直流ホロー陰極スパッタ法を用いて、 MgO または SrTiO_3 基板上へのBSCCO 薄膜の堆積、NiO の結晶成長、およびBSCCO/ NiO_x （酸化ニッケル）/BSCCO 積層構造の形成を行い、特性を評価した。

BSCCO 薄膜の抵抗-温度特性は4端子法を用いて測定し、結晶構造はX線回折によって決定した。また、積層構造の評価にはX線光電子分光（XPS）を用いて元素の深さ分析を行った。

2. 試料作製

2.1 BSCCO 薄膜の作製

BSCCO ターゲットと直流ホロー陰極スパッタリング法を用いてその場成長の薄膜を形成し、その特性を評価した。この方法により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 薄膜と積層構造が得られたという報告がある⁶⁾。

ターゲットは通常の固相反応法で作製した。まずBi: Sr: Ca: Cu の比率が2:2:1:2になるように Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO の粉末を混合したものを 810°C で焼成し、粉碎した後に成型、プレスしてから 830°C で焼結を行った。

DC ホロー陰極スパッタ装置の配置図をFig. 1(a)に示す。ここでは2枚のターゲットを向かい合せ、同じ電圧をかけることでホローターゲットとして用いている。BSCCO 薄膜は MgO (100)または SrTiO_3 (110)単結晶基板上に堆積した。ヒータによって熱せられたステンレス板に基板を密着させることで、薄膜堆積中の基板の加熱を行っている（以下、基板ヒータ）。基板温度は、熱電対をセラミックペーストで埋め込んだ MgO 基板を、薄膜堆積用の基板と同じ様に基板ヒータに取り付けることで測定している。 $2-8 \times 10^{-4}$ Pa 程度まで排気した後、Ar: O_2 の比率が4:1の混合ガスを75 Pa まで真空槽内に導入してスパッタを行った。放電電流が約100 mA、放電電圧が280-300 V 程度で、30-60分のプレススパッタの後で基板上にBSCCO 薄膜を堆積した。BSCCO 薄膜は2時間の堆積で膜厚が約120 nm である。薄膜堆積後2.7 kPa の酸素を真空槽内に導入し、室温まで冷却した。

2.2 BSCCO 薄膜上への NiO_x の形成

NiO_x はNi板をホローターゲットとして用い、酸素雰囲気中での反応性スパッタ法によって形成した。Fig. 1(b)にこの配置図を示す。基板ヒータをBSCCO

Fig. 1 Schematic drawing of targets for (a) BSCCO films, and (b) NiO_x /BSCCO heterostructures.

ターゲット上からNiターゲット上に移動させることで、途中で大気にさらさずに NiO_x /BSCCO 積層構造を作製できる。 NiO_x 堆積時におけるスパッタガスはBSCCO と同じで、放電電流は80 mA、放電電圧は約700 V である。

3. 結果と考察

3.1 BSCCO 薄膜の特性

Fig. 2(a)にFig. 1(a)の装置を用いて作製したBSCCO 薄膜の抵抗温度特性を示す。ここでは基板として MgO (100)単結晶を用いている。それぞれの薄膜において常温から温度を下げていくにしたがって抵抗が徐々に減少していき、90 K 付近から急激に抵抗が減少して超伝導転移していることがわかる。抵抗が消失するゼロ抵抗温度は、基板温度680, 700, 720°C の各温度で堆積した薄膜に対してそれぞれ18, 66, 48 K である。 700°C で最も高い値が得られ、この値は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ バルク等で得られている値（約85 K）と比較すると若干低い。トンネル素子や積層構造の作製には支障ないと考えられる。これらの薄膜に対してX線回折を行った結果、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の(00n)に相当するピークがみられc軸配向していることがわかった。基板温度 700°C で堆積したBSCCO 薄膜のX線回折パターンをFig. 2(b)に示す。

Fig. 2 Characteristics of BSCCO films. (a) Resistance-temperature characteristics of the films deposited at various substrate temperatures. (b) X-ray diffraction pattern of the film deposited at 700°C. (00n) peaks of 2212 phase are observed.

3.2 BSCCO 薄膜上の NiO_x 層の結晶構造

両電極共高温超伝導体を用いるトンネル接合用のバリアは、上部電極形成のため結晶化する必要がある。NiO は立方晶で a 軸長が 0.4176 nm である。この値は前の実験で基板として用いた MgO の a 軸長、0.4211 nm に近い。よって基板として MgO を用いると、X 線回折において NiO のピークが MgO のピークと近い角度に出るため混同してわかりにくいと考えられる。そこで NiO_x 層の結晶成長を確かめるため、ここでは基板として SrTiO₃ (110) を用いた。

Fig. 3(a) に SrTiO₃ (110) 基板上に温度 700°C で堆積した BSCCO 薄膜の X 線回折パターンを示す。BSCCO の (00n) に相当するピークがみられ、MgO 基板を用いた時と同じように c 軸配向していることがわかる。

Fig. 1(b) の装置を用いて、BSCCO 薄膜上に NiO_x 層を基板温度 700°C で堆積した 2 層構造の X 線回折結果を Fig. 2(b) に示す。酸化ニッケルには NiO と Ni₂O₃ の 2 種類があるが、結晶構造は異なっている。回折ピークの角度から c 軸配向した薄膜上で NiO が結晶化している

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (a) BSCCO film, and (b) NiO_x/BSCCO heterostructure.

ことがわかった。わずかに (220) のピークがみられるものの (200) のピークのほうが大きく、主として (100) 配向していることがわかる。

3.3 NiO 上での BSCCO 薄膜の結晶成長

BSCCO と同じ酸化物高温超伝導体である YBa₂Cu₃O_{7-x} が NiO (100) 上で結晶成長したという報告がされているが⁷⁾、NiO 上で BSCCO 薄膜が結晶成長するかを調べるために、基板温度 700°C でその場成長させた BSCCO/NiO_x 積層膜を作製し、その結晶構造を調べた。BSCCO 薄膜は 100 nm 以上堆積し、基板としては NiO と格子定数の近い MgO を用いている。Fig. 4(a) にこの結果を示す。BSCCO の (00n) ピークがみられ、 c 軸配向していることがわかる。この角度スケールで NiO からの回折ピークは MgO のピークのすぐ右に見えていて、NiO が (100) 配向していることが分かる。この BSCCO 薄膜の抵抗温度特性を Fig. 4(b) に示す。常温から温度を下げていくにしたがい抵抗が減少し、90 K 付近から超伝導転移しているのが分かる。この BSCCO 薄膜のゼロ抵抗温度は約 30 K で Fig. 2 と比較すると低い。この原因として NiO 薄膜の結晶性が単結晶 MgO 基板より劣っていることなどが考えられるが明確ではない。NiO 上で BSCCO を結晶成長させることができることから、NiO を絶縁層として上部電極に BSCCO を用いるトンネル接合が形成できると考えられる。

Fig. 4 Characteristics of BSCCO films on NiO_x films. (a) X-ray diffraction pattern of the film deposited at 700°C . (00n) peaks of 2212 phase are observed. (b) Resistance-temperature characteristics.

3.4 BSCCO/ NiO_x /BSCCO 積層構造の深さ分析

超伝導薄膜と絶縁層の積層構造には 700°C 程度の高温が必要であり、界面での拡散が起こると所定の明確な積層構造が形成されない。そこで、3層を連続堆積した試料についてXPSを用いた深さ分析を行った。上部BSCCO層、 NiO_x 層、下部BSCCO層の厚さは堆積レートからそれぞれ25 nm, 50 nm, 50 nmである。目的の試料は上部膜が超伝導性を示す条件のため 700°C で形成するが、比較のため基板を加熱しない（放電によって約 80°C になる）で形成した試料も作製し同様の分析を行った。

Fig. 5(a)は基板温度 700°C 、(b)は約 80°C で作製したBSCCO/ NiO_x /BSCCO積層構造の深さ分析の結果である。両図とも、BSCCO層を構成するBiやSrからの信号が表面で大きく（上部層）、内部で小さくなり、さらに削っていくと再び大きくなっている（下部層）。その

Fig. 5 XPS depth profiles of BSCCO/ NiO_x /BSCCO heterostructures deposited at (a) 700°C and (b) about 80°C .

逆にNiからの信号は表面で小さく、BiやSrの信号が小さくなると大きくなり（ NiO_x 層）、徐々に減少していく。この結果から3層構造が形成されていることがわかる。上部BSCCO層と NiO_x 層界面でのNiの広がり、Niの信号強度の10%および90%にあたる点（図中の●印）の間の長さから、基板温度 700°C では22.0 nm、基板加熱を行わない場合には14.6 nmである。基板加熱を行ったことによる広がりはこの差から7.4 nmであるが、装置分解能が5 nm程度であることを考慮すると、XPSで検出できるような大きな拡散は起きていないと考えられる。

NiO_x にはNiOと Ni_2O_3 の2種類が安定に存在することが知られており、いずれが形成されているか調べるため $\text{Ni}2p_{3/2}$ のXPSスペクトルを測定した（Fig. 6）。 Ni_2O_3 のピークはほとんどみられずNiOとNiのピーク

Fig. 6 Ni2p_{3/2} XPS spectra of NiO_x layers at various depths in BSCCO/NiO_x/BSCCO heterostructure deposited at 700°C.

だけが観測されることから、酸化NiとしてはNiOのみが形成されていることがわかる。これはFig. 3で示したX線回折の結果とも一致している。内部では弱いNiのピークも見られる原因として未反応のNiが存在しているのかもしれないが、イオンビームエッチング(2 kV, 20 mA)の進行により酸化数が低下してNiのピークがみられている可能性もある。いずれにしろ表面に近い部分ではほとんどみられていないので、仮にスパッタ時に未反応のNiが残っていたとしても、積層後に酸素中で熱処理を行うことで酸化できると考えられる。

4. ま と め

直流ホロー陰極スパッタ法を用いてBSCCO薄膜お

よびNiO層の堆積を行った。MgO(100)単結晶基板上に基板温度680–720°Cで堆積したBSCCO薄膜はc軸配向しており、常温から温度を下げると抵抗が減少し、90 K付近から超伝導転移した。

またc軸配向したBSCCO薄膜上において、基板温度700°CでNiO層がほぼ(100)配向で結晶成長していることが確認できた。

MgO基板上にNiOを堆積し、さらにBSCCOをその場成長させた。その結果BSCCOはc軸配向し、高温超伝導トンネル接合に利用できると考えられる。

BSCCO/NiO_x/BSCCO積層構造を基板温度700°Cで作製してXPSによる深さ分析を行い、基板ヒータによる加熱を行わなかった場合と比較した結果、BSCCOとNiO_x層との界面での反応はほとんどみられなかった。また、NiO_x層におけるNi2pスペクトルを検討した結果、この層は主としてNiOで構成されており、Ni₂O₃は検出されなかった。

これらの結果から、NiOは高温超伝導デバイスにおけるトンネルバリアとして新しい可能性を有する材料と考えられる。

〔文 献〕

- 1) K. Sakuta, M. Iyori, T. Kobayashi, M. Matsui, and M. Nakajima: IEEE Trans. on Magnetics, **27** (1991), 1361–1364.
- 2) K. Hirata, K. Yamamoto, K. Iijima, J. Takada, T. Terashima, Y. Bando, and H. Mazaki: Appl. Phys. Lett., **56** (1990), 683–685.
- 3) T. Kusumori and I. Iguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992), L956–L959.
- 4) S. Hontsu, N. Mukai, J. Ishii, T. Kawai, and S. Kawai: Appl. Phys. Lett., **64** (1994), 779–781.
- 5) T. Matsui, T. Suzuki, A. Ohi, H. Kimura, and K. Mukae: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993), L1218–L1221.
- 6) A. Kawabata, T. Kobayashi, K. Usami, and T. Goto: IEICE Trans. Electron., **E76-C** (1993), 1236–1240.
- 7) A. Ginsbach, R. Schneider, H. W. Grueninger, and G. Grabe: IEEE Trans. on Magnetics, **27** (1991), 1410–1413.