

高温超伝導薄膜

東京工業大学 工業材料研究所

鯉沼 秀臣、土屋 龍太

Superconducting thin films

Hideomi Koinuma, Ryuta Tsuchiya

Research Laboratory of Engineering Materials,
Tokyo Institute of Technology

Abstract

Current status of high- T_c superconducting thin films research is reviewed with a focus on the fabrication of high- T_c Josephson tunnel (SIS) junction. High quality c- and a-axis oriented $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (S) thin films were prepared by the pulsed laser deposition method under the conditions in nearly thermal equilibrium. For the insulator (I) layer, atomically controlled layer-by-layer epitaxial growth is required and it was achieved by the laser MBE with in-situ monitoring of RHEED oscillations. These crystal engineering technology of oxide films has a potential to open a new field of ceramics research.

1. はじめに

酸化物高温超伝導体の発見以来、ジョセフソン素子をはじめとする超伝導デバイス応用の基礎となる薄膜化が、様々な研究機関、手法によって試みられている。超伝導のエレクトロニクス応用には、高品質な薄膜を直接利用するものと弱結合をはさんだジョセフソン接合を用いるものがある。前者には、超伝導配線、高周波の伝送ラインやフィルターがあり、宇宙通信素子などが試作されている。後者は半導体を越える高速、高感度動作が期待され、超伝導応用の本命といえる。

一方、酸化物セラミックスには、酸化物超伝導以外にも、金属、絶縁性、磁性、強誘電性、光機能など、多種多様な材料物性を有する。超LSIを主体とする現在のエレクトロニクスが半導体と絶縁体の組み合わせのみでキャリアー

の動作を制御しているのに比べ、材料機能のバリエーションがはるかに広い。このことは、クーパー対、自発分極、スピン、フォトンを含めた新たなデバイス設計を可能にする。

酸化物セラミックスの高品質薄膜化およびエピタキシャル薄膜成長技術の向上は、シリコンエレクトロニクスを越える新たな可能性の展開という観点からも興味深い。

高温超伝導とその関連薄膜の作製プロセスについては、我々のレビューを含めてすでに多くの報告がある¹⁻⁴⁾。ここでは、高温超伝導ジョセフソントンネル接合素子の研究状況に焦点を当てて紹介する。さらに、その要素技術から発展してきた酸化物薄膜の新たな可能性についても考えてみよう。

2. 高温超伝導ジョセフソン接合研究の現状

2つの超伝導体(S)で非常に薄い絶縁体(I)をはさんだ量子構造をもつ積層型高温超

伝導SISジョセフソントンネル接合は、超高速・超高集積化スイッチング素子のベースとなる構造であり、活発な研究が行われている。この素子は電子対のトンネル現象を利用するため、スイッチング速度は、半導体の限界を1~2桁上回るピコ (10^{-12})秒のオーダーになる。特に臨界温度 (T_c) の高い超伝導体ほど、エネルギーギャップが大きく、不確定性原理 ($\Delta E \cdot \Delta t < \hbar$) から、より高速のスイッチングが期待される。また、動作電圧が低く、ジュール熱の発生がないため、超低消費電力であり、高集積化にも有利である。ジョセフソン接合には、Fig. 1に示すI-V特性にヒステリシスを与えるトンネル型(a)とRSJ (Resistively-Shunted-Junction)(b)を示すマイクロブリッジ(くびれ型)やSNS(超伝導/常伝導/超伝導)積層型とがある。スイッチング素子に用いられるのは、前者のトンネル接合である。

等方的ペロブスカイト型構造を有し、 T_c の低い(30K)、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{BiO}_3$ (BKBO)薄膜を用いたジョセフソントンネル接合は1992年以来いくつかの報告がある⁵⁾。 T_c が低く、コヒーレンス長が長い(4~7nm)ことが、ジョセフソン電流および超伝導ギャップの同時観測

を示す(ヒステリシスパターン)I-V特性を与えたと考えられる。但し、測定温度は4.2Kである。

代表的な高温超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)の薄膜を用いてもRSJタイプのI-V特性を与えるジョセフソン接合はすでに作られている。たとえば、 SrTiO_3 (STO)のバイクリスタル(双結晶)基板の上にエピタキシャル成長したYBCO薄膜は、粒界部分が弱結合となり、RSJタイプのジョセフソン効果が観測されている⁶⁾。またこの接合をもちいたSQUID(超伝導量子干渉素子)高感度磁気センサーが作られ、市販もされている。双晶による粒界接合のほか、ステップ接合などを利用した接合も作られている⁷⁾。

$T_c > 77\text{K}$ の高温超伝導薄膜を用いたSISトンネル接合の完成に至っていない原因として、YBCOをはじめとする高温酸化物超伝導体のコヒーレンス長(超伝導電子対の波動関数の広がり)の目安、 ξ が、金属系超伝導体とは異なり、非常に短いことが挙げられる。さらに高温超伝導体は、層状ペロブスカイト型の結晶構造を有し、その結晶構造に対応した物理量の強い異方性がある。実際に臨界磁場の測定から得ら

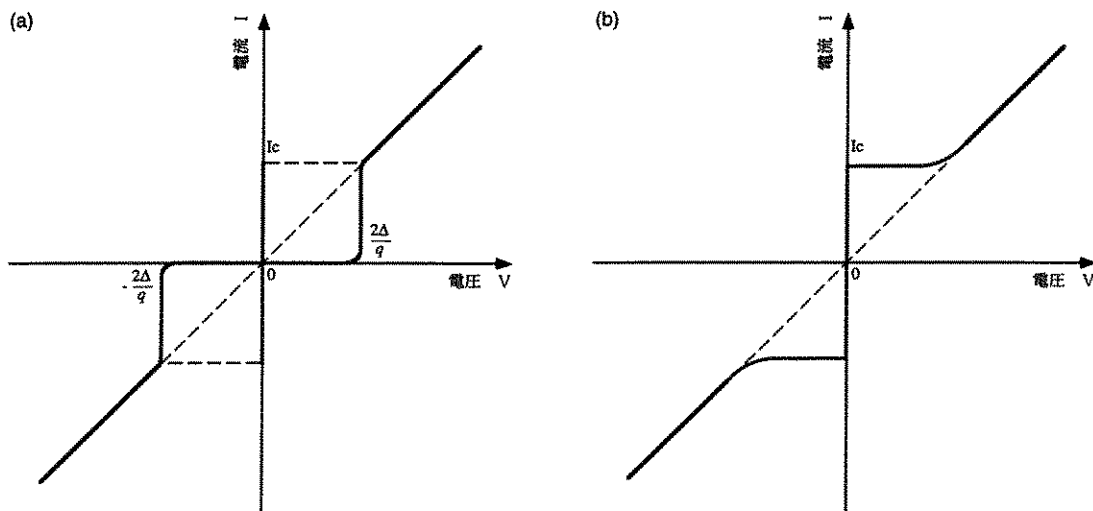


Fig. 1 Current-voltage characteristics of two types of Josephson junction.
(a)Tunnel type (b)RSJ type.

れたYBCOのコヒーレンス長は結晶のa b 面方向 (ξ_{ab}) で 1.6nm、c 軸方向 (ξ_c) で 0.3nm程度である。よって、ジョセフソン接合を完成させるためには、超伝導体薄膜の結晶異方性を制御し、かつコヒーレンス長程度の膜厚の絶縁層をショートさせることなく作製する必要がある。それには高品質なエピタキシャル薄膜だけでなく、原子レベルで制御された表面・界面を与える薄膜成長技術も要求される。

3. 高品質エピタキシャル薄膜の作製

まず、YBCOの結晶構造の模式図をFig. 2 に、バルク焼結体の(熱平衡)相図をFig. 3 に示しておく。YBCOをはじめとする高温超伝導体の薄膜化には、スパッタリング、反応性蒸着、MBE、CVDなど種々の方法が採用されてきた。レーザーアブレーション法は高融点多成分のイオン結晶を容易に気化し、組成ずれの少ない高品質を比較的簡単な装置で再現性良く作れるなどの利点を有し、高温超伝導薄膜の作製に特に適した方法として認識されている。これはさらに、0.1~1 Torrの酸素圧下で膜を堆積するパルスレーザー堆積(PLD)法と高真空の分子線エピタキシー条件下に行うレーザーMBE法とに分類される。我々が用いている装置の一例をFig. 4 に示す。

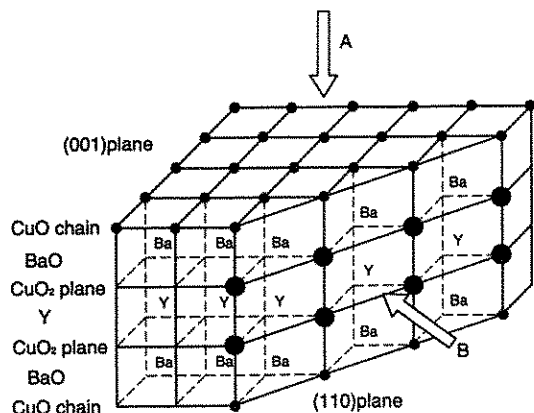


Fig. 2 Schematic view of YBCO crystal structure.

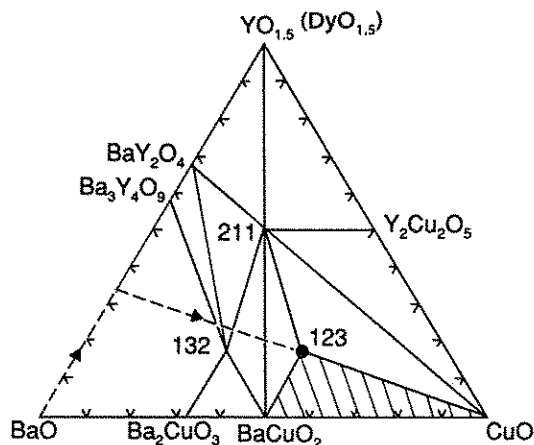


Fig. 3 Pseudo-ternary phase diagram of $YO_{1.5}$ -BaO-CuO system at 850°C and 1 atm of oxygen.

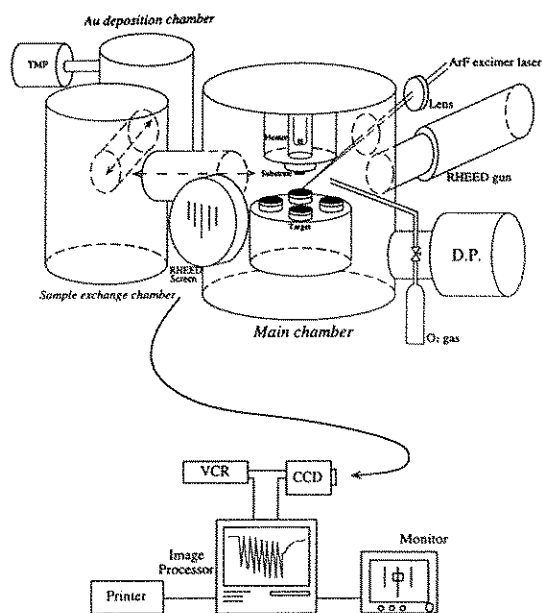


Fig. 4 Schematic diagram of laser MBE system with RHEED intensity oscillation monitoring system.

パルスレーザー堆積法によるYBCOエピタキシャル薄膜の作成では、YBCO焼結体ターゲットに、パルスKrFエキシマレーザー(波長 248nm、20ns)を照射し、分解・気化した化学種をSTO (100)基板上に凝縮し、薄膜を堆積する⁸⁾。高品質 ($T_c > 91K$ 、 $J_c > 10^8$ A/cm²)

(77K))のc軸配向膜は、基板温度 735℃、酸素圧 400mTorr の成膜条件で作製した後、700 Torr酸素中で冷却し、400℃で30分間アニールすることにより得られた。作製した薄膜の $2\theta/\theta$ X線回折 (XRD) パターンには、(004) ピークよりも高角側で $\text{CuK}\alpha_1$ 線、 $\text{CuK}\alpha_2$ 線によるピーク分離が観測できる。このようなピーク分離が (004) という低角側のピークから観測可能であることは、作製した YBCO 薄膜の結晶性が優れていることを意味しており、この膜のロッギングカーブの FWHM は、(005) ピークで 0.11° と非常に小さい。このように、結晶性と超伝導特性は非常に良いものの、薄膜表面には直径数百 nm 程度のパーティクルが多数析出する。パーティクルの密度 $\sim 10^7/\text{cm}^2$ は $10\mu\text{m}$ 角のエリアに 70% 以上の確率で存在することになり、トンネル接合の作成上重大な問題となる。パーティクルがターゲットの分解破片に由来することもあり得るが、この場合そうではないことは、基板温度を少し下げただけで析出が無くなることから明らかである。条件を少しずらして作製したパーティクルフリーの膜は、Tc も結晶性も低い。空気中での表面の劣化も顕著であり、トンネル接合用のレベルにないと考えられる。

そこで高品質 YBCO 膜におけるパーティクルの成因とその防止について検討した。 μ オージェ電子分光による析出物の組成は BaCuO_2 および CuO であった。これらは Fig. 3 の相図に見るように、YBCO (123) 相と熱力学的に共存可能である。また薄膜表面に存在する表面パーティクルの総体積は結晶性の高い膜ほど大きい⁹⁾。これらの結果から、我々は以下のように結論した。非平衡プロセスと言われる薄膜の気相合成においても、結晶性の高い高品質膜は熱平衡に近い条件下で生成する。このとき膜化する成分の組成が所定の化学量論 (YBCO では 123) から少しでもずれた過剰の元素は薄膜内には取り込まれずに、相分離して表面にパーティクルとして析出する。一方、結晶が十分に

ラックスできる条件からはずれた条件で作製した薄膜は、過剰の元素を薄膜内に欠陥として取り込むために表面パーティクルは減少するが、その分結晶性は悪くなるのである。膜成長表面を光の反射、散乱測定により in-situ モニターし、パーティクルをその発生初期に検出し、不足する元素を供給すればパーティクルを制御できる筈である。このようなフィードバック機構の導入を検討している。

高温超伝導薄膜の作製に相図情報が有効である例をもう一つあげよう。Locquet らの $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (DBCO) 膜の Block-by-Block 堆積である¹⁰⁾。これは文字通りそれぞれ Dy_2O_3 、 BaO 、 Cu_2O を $1/2$ 、 2 、 $3/2$ 分子層ブロック毎に MBE 堆積させる方法である。それぞれのブロックを堆積させた時に、中間反応物が生成しないように反応経路の選択を工夫する。Fig. 3 の Y-O 系成分を $\text{DyO}_{1.5}$ で置き換えた相図において、 BaO 、 DyO 、 CuO の順で堆積させたとき (破線) が最適経路となる。実際にこの手法で堆積させると、安定な 123 相に必要な CuO 層が揃って初めて結晶化反応が起こり、c 軸配向 DBCO 薄膜が形成される。表面析出物の存在しない、非常に表面平坦な薄膜が得られている。

4. a 軸配向性 YBCO

エピタキシャル薄膜の作製

薄膜の高品質化だけでなく、その配向性の制御もデバイス作製の観点からは重要となってくる。実際にジョセフソントンネル接合の作製を考えた場合、c 軸が面内に寝ている a 軸配向膜の方が、コヒーレンス長および表面平坦性の点で有利であるため、デバイス作製の際には a 軸配向膜を用いるのが主流となりつつある。しかし様々な研究機関で精力的な研究が行われているにも関わらず、結晶性、表面平坦性、超伝導特性の全てを満足するような高品質 a 配向 YBCO 薄膜は得られていない。これは、薄膜と基板との熱膨張率のミスマッチが主要な原因となり、

c軸配向膜では問題とならなかったストレス・クラックの問題が発生するためである¹¹⁾。しかし、成膜温度を制御したバッファ層を導入することにより、これらの諸問題を解決することができる¹²⁾。c軸配向薄膜を上回る結晶性を示し、かつ80Kを越えるTcを持ったa軸配向薄膜の作製も可能となってきた。さらに、表面平坦性にも優れており、RHEEDパターンもFig. 5に示すように非常にシャープなストリーク状になる。a軸配向薄膜に存在するパーティクル密度は、 10^5 /cm²程度であり、10 μ m角のエリア内にパーティクルが存在する確率も、10%程度にまで低下する。

5. 酸化物絶縁膜の分子層エピタキシー

ジョセフソントンネル接合を作製するためには、YBCOの非常に短いコヒーレンス長のため、原子層レベルで膜厚を制御した絶縁膜の作製技術も必要となる。その定量的制御にはRHEED強度振動を利用する。これは、結晶成長が2次元的に進行する場合、最表面被覆率の周期的変化により、原子レベルで見た最表面の形態が「粗→平坦→粗→平坦・・・」と変化するので、電子線の散乱強度の周期的変化として観測するものである。物質に依存した、結晶の最小成長単位毎に周期変化するRHEED強度をモニターすることにより、成長厚さを原子・分子層レベルで制御することを可能にする。半導

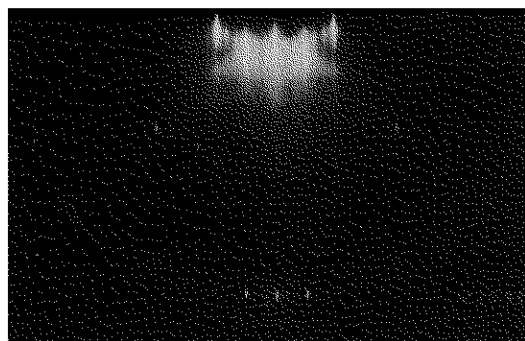


Fig. 5 A RHEED pattern of a-axis oriented YBCO thin films.

体の分野では、ラウエリングを伴ったスポットパターン（表面が超平坦なときに見られるパターン）が観測されるまで平坦化を行った基板上にこれらの技術を用いた薄膜形成を行っている。しかし、セラミックスの分野においては、基板平坦化技術はまだ完全ではなく、単にメカノケミカル研磨された基板上に薄膜を成長させるのが通常であった。しかし、STO (100)基板をHF-NH₄F緩衝溶液で処理することにより、原子レベルで平坦なテラスとSTO 1ユニットに相当する4 Åのステップのみが明瞭に観測される超平坦基板の作製が可能となった¹³⁾。得られたRHEED強度振動をFig. 6に示す。Fig. 6 (a)は市販基板上に、Fig. 6 (b)は平坦化された基板上にそれぞれSTOをホモエピタキシャル成長させたときのものである。両者のRHEED強度振動の挙動において、大き

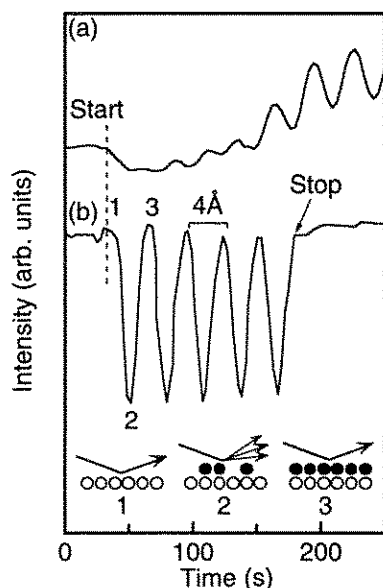


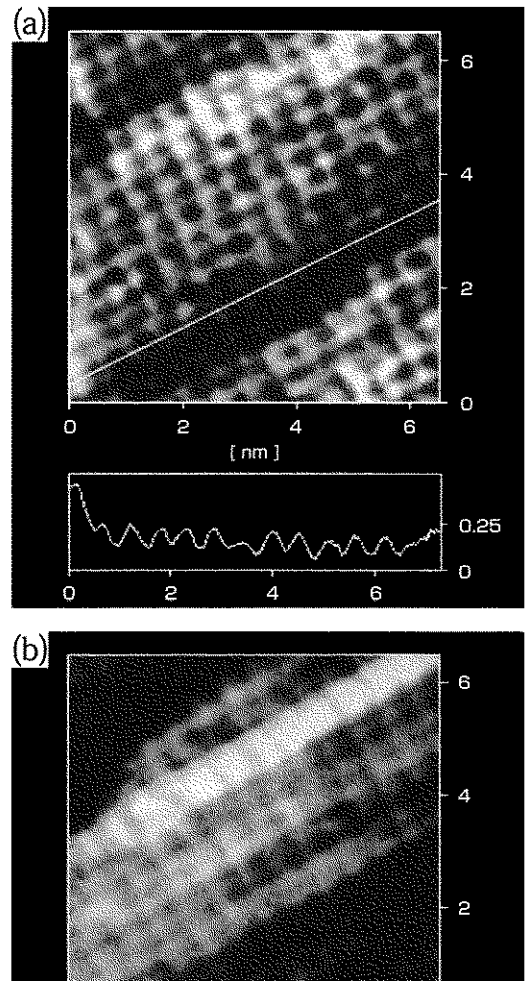
Fig. 6 The RHEED intensity variation during homoepitaxial growth of STO by laser MBE. (a) on a commercial STO and (b) on a BHF-treated- STO. The inset depicts a schematic view of surface morphology during film growth.

な違いがあることがわかる。市販基板上では、成長初期にはそれほど明瞭な振動は観測されないが、薄膜の成長とともに明瞭な振動が観測されるようになる。これに対して、平坦化された基板上では、成長初期から極めて明瞭な強度振動が観測される。振動の1周期は4 Åに相当し、また強度振動の減衰もないことから理想的な layer-by-layer 成長が起こっていることがわかる。このような振動は 300 周期以上観測可能であり、セラミックスのエピタキシー技術は、半導体のそれに勝るとも劣らないレベルにまで高められてきている。

実際のデバイス作製には、ヘテロエピタキシャル成長時においても強度振動を観測することが重要となる。4 章ですでに示したような表面平坦性に優れた a 軸配向 YBCO 薄膜上では、STO のヘテロエピタキシャル成長において強度振動の観測が可能となる。この強度振動の回数をカウントすることによって、絶縁層膜厚のデジタル制御が行えるため、ジョセフソン接合をはじめとするデバイスの作製において、非常に有効な手段として利用することができる。

6. 超伝導薄膜の表面

ナノキャラクタリゼーション



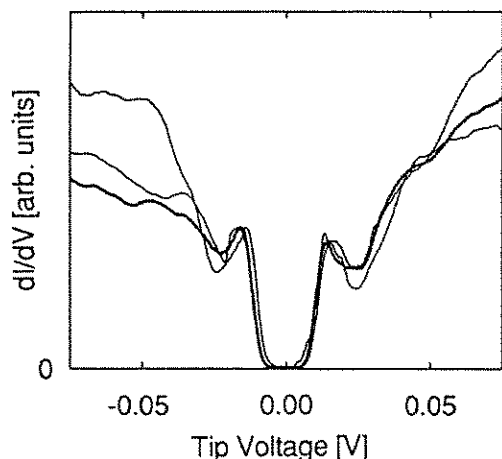


Fig. 8 Tunneling spectra measured of the (001) surface of a YBCO thin film at 4.2K. Tip bias voltage: -100mV, and set-point current: 4nA.

スペクトルも観測されている。超伝導に寄与する電子対（クーパーペア）が、s軌道的（対照的）、またはd軌道的（異方的）な振る舞いをするのかといった議論も、高温超伝導のメカニズムに関連して、近年活発に行われている。長谷川らはこれらのスペクトル結果から、s波的なペア対称性を支持している。ただし、他の手法による研究者らはd波を支持する実験結果も報告されており^{15, 16)}、いまだに統一的なメカニズムは確立されていない。

6. むすび

ジョセフソントンネル接合の完成は、高温超伝導体のデバイス応用を考える上で、一つの重要な鍵を握るのは間違いない。しかし、超伝導薄膜の作成技術の向上なくして素子実現があり得ないのは、高温超伝導体が発見されて8年たった現在でも、いまだに完成していないことから明白であろう。近年、セラミックス薄膜の結晶成長機構に関する理解が進むと共に、半導体同様、セラミックス基板平坦化技術も確立されてきた。原子レベルで制御された酸化物薄膜作製技術の進歩に対する期待は大きい。これらの技術は、人工格子により新物質を合成し、セ

ラミックス酸化物における新規な量子物性を探索する上でも非常に有用な手段となろう。

最期に、本稿をまとめるに当たり、ご協力をいただいた川崎雅司、J. P. Gong、藤戸健史（東工大・工材研）、北沢宏一、長谷川哲也、南任真史（東大・工）の諸氏に感謝します。

5. 参考文献

- 1) H. Koinuma ed, MRS Bull. special issue, 19(9), 21-51 (1994).
- 2) 鯉沼秀臣、吉本護：応用物理、60, 433 (1991).
- 3) J. Mannhart, J.G. Bednorz, A. Catana, Ch. Gerber, and D.G. Schlom, "High-Tc Thin Films. Growth Models-Structure-Applications" in *Materials and Crystallographic Aspects*, E. Kaldis, Ed., Kluwer, Dordrecht, 1994, pp. 453-470.
- 4) 金井真樹、川合知二：応用物理、62, 463 (1993).
- 5) R.L. Fink, C. Hilbert, H. Kroger, Appl. Phys. Lett., 62, 3360 (1994).
- 6) R. Gross, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F.K. LeGoues, IEEE Trans. Magn. 27, 2565 (1991).
- 7) 川崎雅司：応用物理、61, 498 (1992).
- 8) M. Kawasaki, J.P. Gong, M. Nantoh, T. Hasegawa, K. Kitazawa, M. Kumagai, K. Hirai, K. Horiguchi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. 32, p. 1612 (1993).
- 9) J. P. Gong, M. Kawasaki, K. Fujito, R. Tsuchiya, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, Phys. Rev. B50, 3280 (1994).
- 10) J-P. Locquet, A. Catana, B. Machler, C. Gerber, and J.G. Bednorz, Appl. Phys. Lett., 64, 372 (1994).
- 11) K. Fujito, M. Kawasaki, J.P. Gong, R. Tsuchiya, M. Yoshimoto, and H. Koinuma,

(以下38頁下段へ続く)

(33頁からの続き)

- Proc. of the 3rd IU-MRS Int. Conf. on
Advanced Materials, August 31-September
4, 1993, Tokyo, Japan
- 12) H. Koinuma, K. Fujito, R. Tsuchiya, and
M. Kawasaki, *Pysica C* 235-240, 731
(1994).
- 13) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda,
R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama,
T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and
H. Koinuma *Science*, 266, 1540 (1994).
- 14) M. Nantoh, T. Hasegawa, W. Yamaguchi,
K. Kitazawa, M. Kawasaki, K. Fujito,
and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*,
submitted.
- 15) D. A. Bonn, R. Liang, T. M. Riseman, D. J.
Baar, D. C. Morgan, K. Zhang, P. Dosanjh,
T. L. Duty, A. MacFarlane, G. D. Morris,
J. H. Brewer, W. N. Hardy, C. Kallin, and
A. J. Berlinsky, *Phys. Rev.* B47, 11314
(1993).
- 16) D. A. Wallman, D. J. Van Harlingen, W. C.
Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett,
Phys. Rev. Lett., 71, 2134 (1993).