

レーザー蒸着による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 高温超伝導薄膜

大久保雅隆

 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ High- T_c Superconducting Thin Films by Means of Pulsed Laser Deposition

Masataka Ohkubo

1. はじめに

超伝導現象が発見されたのは、1911年のことである。Onnesは、Heの液化に成功した3年後に、水銀の電気抵抗が4.2Kで突然消失することを発見した。この状態は、超伝導状態と呼ばれた。その後、より高い超伝導転移温度 (T_c) が、Pb ($T_c=6\text{K}$) などの金属で確認された。さらに、 T_c は上昇し、酸化物高温超伝導体発見以前の最高の T_c は、1973年にGavalerによって発見されたA15型化合物 Nb_3Ge ¹⁾の23Kであった。よく知られているように、金属での超伝導現象は、1957年に提出されたBCS理論によって説明されている²⁾。

酸化物で超伝導を示す物質が最初に発見されたのは、1964年である³⁾。その酸化物は、ペロブスカイト型の SrTiO_{3-x} である。しかし、 T_c は高々0.5Kであった。2番目の酸化物超伝導体は、1973年に発見されたスピネル型化合物の $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ であり、 T_c は13Kであった⁴⁾。その後、 $T_c=13\text{K}$ の $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ が発見されている⁵⁾。酸化物超伝導体で劇的な T_c の上昇が確認されたのは、1986年であり、その酸化物は $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($T_c=30\text{K}$) であった⁶⁾。この発見により、BednorzとMüllerはノーベル賞を受賞した。1987年には、超伝導研究者の永年の夢であった、窒素の沸点 (77.3K) を越す90Kの T_c をもつペロブスカイト型の酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO) の発見が報じられた⁷⁾。YBCOは、Yを他の希土類元素で置換しても、ほとんどの場合90Kで超伝導転移を示す。その後、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ など非常に多くの酸化物超伝導体が発見され、現在最高の T_c

は $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の127Kである⁸⁾。今までに発見された T_c が77Kを越す高温超伝導体は、全て銅を含んだ酸化物である。高温超伝導体が発見されてからほぼ6年が経過しているが、いまだにその発現機構は解明されていない。

酸化物高温超伝導体の中で、最もよく研究されているのはYBCOである。それは、YBCOが最初に発見された77Kを越す超伝導体であることと、結晶構造が、より高い T_c を持つ超伝導体よりシンプルであることによる。他の高温超伝導体には見られないYBCOの特徴として、分子式当たりの酸素量 x が6から7の範囲で変わりやすいことが挙げられる。酸素量に依存して、YBCOは絶縁体から超伝導体まで変化する。Fig. 1に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶構造を示す。絶縁体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の結晶系は正方晶で、格子定数は (正確には $x=6.09$ において) $a=3.8600\text{\AA}$ 、 $c=11.8168\text{\AA}$ である⁹⁾。一方、超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶系は斜方晶で、格子定数は (正確には $x=6.93$ において) $a=3.8227\text{\AA}$ 、 $b=3.8872\text{\AA}$ 、 $c=11.6802\text{\AA}$ である⁹⁾。CuのサイトにはCu(1)とCu(2)の2種類があり、酸素量は、Cu(1)面の酸素サイトの占有率によって変化する。結晶構造は、 $x=6$ と7では一義的に決まるが、中間の酸素量においては、Cu(1)面での酸素のオーダリングの程度に依存して、微妙に変化する。この酸素のオーダリングは、銅酸化物超伝導体の中でYBCOにだけ見られる特徴であり、研究が盛んな分野である^{10, 11)}。本稿では、YBCO超伝導体のレーザーを使った薄膜化について、当所で得られた成果を交えて解説する。

キーワード

高温超伝導体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 、エピタキシャル成長、薄膜、レーザー蒸着法、エキシマレーザー、ラザフォード後方散乱法、透過電子顕微鏡

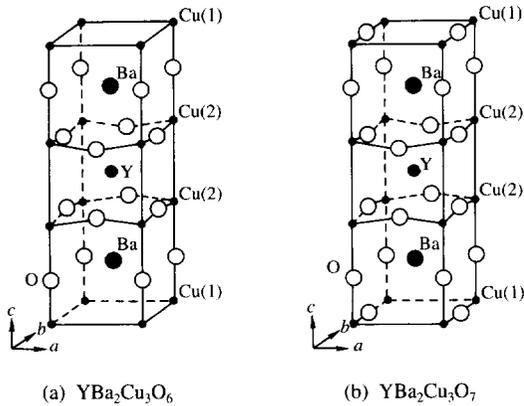


Fig. 1 Unit cells of (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ and (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. The open circles denote oxygen atoms. Material property differences arise from changes in the location of oxygen atoms in the Cu(1) planes. For intermediate ranges of oxygen content, the crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ changes depending on the degree of oxygen ordering.

2. 高温超伝導薄膜の作製法

2.1 経緯

酸化物高温超伝導体の発見直後から、薄膜化の研究は大きな比重を占めてきた。これは、酸化物超伝導体が、次世代の超伝導デバイス用材料として期待されているためである。また、高温超伝導体の性質を明らかにするためにも、薄膜は欠かすことができない。

超伝導薄膜の堆積法には、スパッタリング、電子ビーム蒸着、イオンビームスパッタリング、分子線エピタキシー (MBE)、化学蒸着 (CVD)、レーザー蒸着がある。当初は、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ の組成比のアモルファス膜、あるいは積層膜を上記のいずれかの堆積法で形成し、その後熱処理により YBCO を結晶化させるポストアニール法が主流であった¹²⁾。現在では、堆積中に結晶化させるその場形成がいずれの薄膜作製法でも実現されている。1989年までの YBCO 薄膜に関するほとんど全ての論文をまとめたレビューがある¹³⁾。また、高温超伝導薄膜全般についてのレビューが最近の応用物理学会誌にもある¹⁴⁾。

2.2 レーザー蒸着法の特徴

レーザーによる薄膜作製方法の1つとして、レーザー光分解あるいはレーザー熱分解を利用したレーザー CVD (LCVD) が、よく知られている。これらの LCVD に対して、レーザー光のエネルギーにより、ターゲット物質を直接基板上に転写する方法がある。この方法に対する用語には多少混乱がある。レーザー光によって表面から数原子層以上が飛散する場合は Laser ablation、単原子層が2-3原子層の場合は Laser deposition あるいは Laser evaporation と区別される場合もある。これらの他にも Laser sputtering が用いられる場合もある。Materials Research Society の1990年春期ミーティング (MRS'90) では、投票により、Pulsed laser deposition が推奨されることになった¹⁵⁾。本稿では、レーザー蒸着という用語を使うことにする。

レーザー蒸着法による薄膜作製は、高温酸化物超伝導体が発見される以前の1960年代から行われていた。この方法により、種々の金属、半導体、絶縁体の薄膜化が試みられている。近年においては、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ 、 Cd_3As_2 、 CdS 半導体薄膜についての報告がある。しかしながら、レーザー蒸着法は、Venkatesanらが酸化物高温超伝導体に応用してから、初めて脚光を浴びるようになった¹⁶⁾。レーザー蒸着法の最近の進歩についての総合報告が、MRS Bulletin に掲載されている¹⁷⁾。

酸化物超伝導体のレーザー蒸着で用いられるレーザーは、ArFエキシマレーザー (193nm)、KrFエキシマレーザー (248nm)、XeClエキシマレーザー (308nm)、パルスNd:YAG (1.064 μm)、CW Nd:YAG (1.064 μm)、QスイッチNd:YAG (532nm)、パルス CO_2 (10.6 μm) である。括弧内は、レーザー光の波長を示す。これらのレーザーの中で、良質の薄膜を得るためには、短波長で短パルスのレーザー光が望ましいと報告されている¹⁸⁾。すなわち、酸化物超伝導体のレーザー蒸着には、紫外エキシマレーザーが適している。

Fig. 2に、当所で用いているレーザー蒸着チェンバーの模式図を示す。ArFエキシマレーザーからのパルス光は、真空チェンバーの外に配置された水晶レンズにより、ターゲット上に集光される。ターゲットと基板は向かい合って配置される。

YBCOをエピタキシャル成長させるために、蒸着中に赤外線ランプで基板ホルダーを加熱している。また、YBCOの成長には、蒸着中に酸素ガスを導入する必要がある。

レーザー蒸着用のチェンバーの構造は、他の薄膜作製法に比べて非常にシンプルである。また、制御しなければならないパラメーターは、レーザー光の出力、パルス周波数、基板温度、酸素圧力と少なく、かつ独立に制御できる。このため、再現性のある実験結果を得ることができる。レーザー蒸着の最も優れた特徴は、ターゲットの組成比がそのまま基板上に転写されることである。すなわち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (いわゆる123) のターゲットを用いると、123の組成比の薄膜が、基板温度が高くても得られる。Table 1にレーザー蒸着法の特徴を挙げる¹⁹⁾。

パルスレーザー光と物質との相互作用については、多くの研究がある。レーザー光が物質に入射したとき、そのエネルギーは、まず電子系に吸収される。相互作用する電子は、外殻の価電子である。電子系に吸収されたエネルギーは、電子-格子相互作用を介して格子系に伝えられる。これは、ターゲットの温度上昇につながる。ターゲットの温度を計算するには、熱拡散モデルが使われている。パルスレーザー照射による温度変化は、

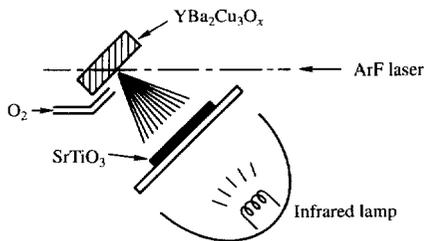


Fig. 2 Illustration of pulsed laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. ArF laser pulses are focused on the target by a quartz lens. The polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ target and the SrTiO_3 substrate are placed in a vacuum chamber. For epitaxial growth, the substrate holder is heated through a quartz window using an infrared lamp located outside the chamber while oxygen gas is introduced into the chamber.

100ns程度の短時間で終わってしまうため、この温度変化を実際に測定することは非常に難しいが、いくつかの実験によって、熱拡散モデルの正当性が示されている。しかし、ターゲットの組成が基板上にそのまま転写されることを熱蒸発だけでは説明できない。

質量分光と光学分光によって、YBCOをエキシマーレーザーで照射したときに放出される蒸発種の分析が行われている。確認された蒸発種は、(1) 励起原子と励起分子、(2) イオン、(3) 中性原子と中性分子、(4) 1000Å以下のクラスター、(5) 粒子 (直径数 μm) である。あるエネルギー以上のレーザー照射では ($\sim 1 \text{ J/cm}^2$)、励起蒸発種による発光が見られ、蒸発柱 (plume) が形成される。蒸発柱による発光が見られないようなレーザーエネルギーでは、 $10^3 - 10^6 \text{ amu}$ のようなクラスターが観測される。酸化物超伝導薄膜の作製には蒸発柱の発光が見られるようなエネルギーが使われる。

Venkatesanらによって、YBCOをKrFエキシマーレーザーで照射した場合に、2つの蒸発成分が存在すると報告されている²⁰⁾。それらの成分は、熱蒸発から予想される $\cos \theta$ の分布をもつ成分と、 20° 以内に集中した鋭い分布をもつ前方成分であることがわかった。前方成分の領域に基板を置くと、ターゲットの組成比が保たれるが、 $\cos \theta$ 成分の領域では組成のずれが起こる。パルスレーザー光が酸化物超伝導体に入射した場合、500Å程度の表面層で吸収され、数ns以内に表面の温度は融点以上に上がると言われている。このため、

Table 1 Peculiarity of pulsed laser deposition.

1. The composition of the target is reproduced on the substrate.
2. Multiple targets can be easily installed.
3. Reactive gases can be introduced into the deposition chamber, and the pressure is adjusted in a wide range.
4. Laser energy, repetition rate, gas pressure, and substrate temperature can be controlled independently.
5. The construction of the deposition chamber is very simple.
6. High deposition rate is available ($3\mu\text{m}/\text{min}$).

レーザー照射の初期に、表面層が熱蒸発し $\text{COS } \theta$ 成分が形成され、この初期蒸発が、これに引き続いて形成される前方成分に影響を及ぼしていると、考えられている。しかしながら、前方成分が形成される機構は、現時点では明らかでない。

3. レーザー蒸着法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜のエピタキシャル成長

3.1 薄膜の作製方法

YBCOをエピタキシャル成長させるためには、基板をエピタキシャル温度以上に保つことと、蒸着中の酸素圧の制御が重要である。エピタキシャル温度は、成長する結晶面によって異なるが、通常500 - 800 の範囲である。YBCOの酸素量は、大気圧以下では、分子式当たり6から7の範囲で変わりやすく、結晶構造が保たれるのは、 $x > 6$ においてである。このため、 $x > 6$ となるような酸素圧下でないエピタキシャル成長が起こらない。この臨界酸素圧は、730 °Cでは10Paである^{2.1)}。エピタキシャル成長自体は、非平衡のプロセスであるが、堆積した薄膜は蒸着中その雰囲気さらされるため、臨界酸素圧以下では分解が起こる。一方、酸素圧が高すぎると、蒸着物質の平均自由行程が短くなり、基板上に薄膜が堆積しなくなる。したがって、通常、数10Paの酸素圧が用いられる。酸素ガスの代わりに、原子状酸素や、 O_3 、 N_2O 、 NO_2 のような活性なガスを用いると、より低圧下でのエピタキシャル成長が可能である。また、ターゲットと基板の間に電極を挿入し直流放電を起こすと、400 °Cの低温で超伝導薄膜が得られるという報告もある^{2.2)}。

基板結晶としては、ペロブスカイト構造を持ち格子のミスマッチが小さい SrTiO_3 が適しているが、 MgO でもエピタキシャル成長が可能である。また、マイクロ波応用のために、低損失の誘電体 (LaGaO_3 、 NdGaO_3 、 KTaO_3 、 LaAlO_3 、 CaNdAlO_4) をエピタキシャル成長のための基板として用いる研究が盛んである。Siや Al_2O_3 のようにYBCOと反応しやすい基板上に薄膜を作製するためには、 SrTiO_3 、 MgO 、 Y-ZrO_2 、 MgAl_2O_4 がバッファ層として用いられている。

一例として、当所でのYBCOのエピタキシャル

成長の条件をTable 2にまとめる。

3.2 薄膜の形成過程

レーザー蒸着は非平衡であるため、当初、堆積中に超伝導を示す薄膜 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) がその場成長するとする考えもあった。しかしながら、現在では超伝導薄膜の形成過程は以下のように考えられている。

(1) 蒸着中は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ がエピタキシャル成長する。これは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が分解する臨界酸素圧近傍において蒸着が行われるため、熱平衡酸素量が6に近いことによる。

(2) 蒸着後の冷却過程で、温度の低下と共に平衡酸素量が大きくなるので、薄膜中に酸素が取り込まれる。

上記の形成過程を裏付けるわれわれの実験結果を、Fig. 3に示す^{2.3, 2.4)}。同様の結果は、Korenらによっても報告されている^{2.5)}。この図は、730 °Cにて $\text{SrTiO}_3(001)$ 上にYBCOをエピタキシャル成長させた後、約8分で200 °Cまで冷却したときの、薄膜の酸素量 x と冷却中の酸素圧の関係を示している。薄膜中の酸素量は、 c 軸長が酸素量に敏感であることを利用して見積もった。明らかに、薄膜の酸素量は、冷却中の酸素圧に依存して変わっており、500 °Cにおける平衡酸素量にほぼ一致している。例えば、蒸着中の酸素圧13Paのまま冷却したときには、酸素量は高々6.5であるが、 10^3 Pa付近では6.8に近い値が得られている。この過程

Table 2 Necessary conditions of epitaxial growth using the pulsed laser deposition.

Laser	ArF Excimer
Wave length	193 nm
Pulse duration	8 - 10 ps
Repetition rate	10 Hz
Energy per pulse	3-4 J/cm ²
Target	Sintered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
Substrates	$\text{SrTiO}_3(001)$, (110)
Substrate temperature	500 - 730 °C
O ₂ pressure	13 Pa
Deposition duration	15 - 20 min
Deposition rate	~4 Å/s
Film thicknesses	< 5000 Å

を, Fig. 4に示す温度-酸素圧上の相図で考えてみる。Table 2の蒸着条件は, Fig. 4では丸印の位置に相当する。 $x=6.0$ の分解臨界線近傍で薄膜を作製することが, その場形成には重要であると言われている^{2,6)}。蒸着時の条件のまま冷却した場合は, Aで示した方向に移動することになる。一方, 10^3 Paでの冷却では, Bで示したように, 最初上にそれから右に移動することになる。ここで, 低温になるほど酸素の拡散係数が小さくなるため, 薄膜が熱平衡状態に達するのに時間を要するようになる。室温では酸素はもはや最近接サイト程度しか動けなくなることを考慮すると, 730 から200まで8分という急速冷却では, 室温において得られる状態は矢印の先端付近(500程度)であることが理解される。すなわち, 冷却中の酸素圧を変えることにより, YBCO薄膜の*in situ*酸素量制御が可能になる。

3.3 薄膜の構造

3.3.1 組成

レーザー蒸着によって堆積させた薄膜の組成分析には, ラザフォード後方散乱法(RBS)が便利である。Fig. 5にSrTiO₃(001)上の薄膜の2MeVのHe⁺イオンビームによるRBSスペクトルを示す²⁷⁾。シミュレーションスペクトル²⁸⁾は, 厚み3800Åの

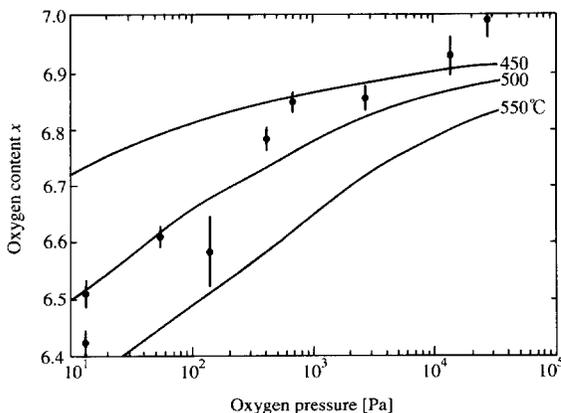


Fig. 3 Dependence of oxygen content x on oxygen pressure during post-deposition cooling. The solid lines show the equilibrium curves of polycrystalline samples. The x values of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ films are close to the equilibrium curve at 500 .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に対応し, それぞれの元素からのシミュレーションスペクトルと合計のスペクトル(実線)が示してある。シミュレーションスペクトルと測定スペクトルはよく一致しているので, 薄膜の厚みは3800Å, 組成比はY:Ba:Cu=1:2:3であることがわかる。このように, 123組成のターゲットを使って123の薄膜を得られることが, レーザー蒸着の特徴であり, 薄膜作製のプロセスをシンプルにしている。

RBSは重元素の分析には有効であるが, 酸素量を決定することはできない。これは, 酸素に対する後方散乱収量が小さいためである。2MeVのHe⁺が135°の角度に散乱される場合の微分散乱断面積は, Baでは $5.6 \times 10^{-24} \text{cm}^2/\text{sr}$ であるが, 酸素で

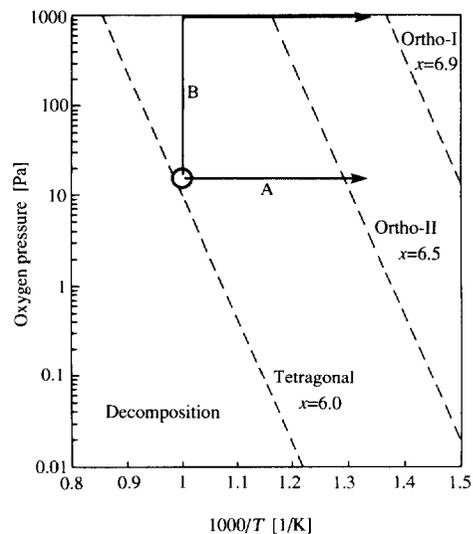


Fig. 4 Phase diagram of oxygen pressure vs. temperature for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. The dashed lines indicate the critical stability line at $x=6.0$, $x=6.5$, and $x=6.9$. Below the critical stability line, the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ structure decomposes. The ortho-I corresponds to the structure shown in Fig. 1(b). The ortho-II is one of the superstructures observed for intermediate x ranges. The open circles were obtained with deposition conditions of 730 and 13Pa. A film cooled under the same conditions as deposition follows arrow A, while a film cooled at 10^3 Pa follows arrow B. As a result, the x value changes with oxygen pressure during the cooling.

は $1.0 \times 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{sr}$ であり、酸素の微分散乱断面積はBaの1/50以下である。酸素の分析には、核反応、共鳴弾性散乱、放射化分析などが用いられている。

3.3.2 結晶構造

エピタキシャル成長面は、基板の結晶面と成長中の基板温度によって異なる。例えば、 SrTiO_3 (001)では700 程度の基板温度で、主に、YBCOの c 面が基板表面に平行になった、いわゆる c 軸配向したエピタキシャル成長が起こる。これに対して、 SrTiO_3 (110)では、基板温度によって、YBCOの(110)あるいは、(103)と(013)が混ざった成長が起こる²⁹⁾。成長面の同定には、X線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、反射高速電子線回折 (RHEED)、チャネリングが有効である。以下、 SrTiO_3 (001)上の薄膜について述べる。

Fig. 6は、 SrTiO_3 (001)面上に基板温度を変えて蒸着したときの、 $2\theta - \theta$ スキャンのXRDパターンである。この図から、650 で成長が起こり始め [Fig. 6(b)], 730 では不純物相のないYBCO薄膜が得られることが分かる [Fig. 6(c)]。観測される回折線は、YBCO(001)からのものが優勢であり、($h00$)がわずかに混ざっている。このことは、薄

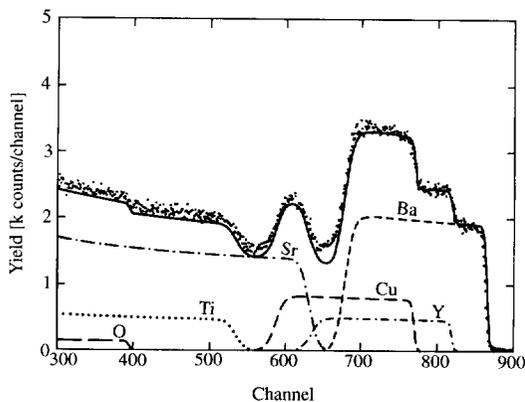


Fig. 5 Rutherford backscattering spectrum for a film deposited on SrTiO_3 (001) at 730 . The measured spectrum is shown by the dots. The total simulation spectrum (solid line) and the simulation spectra for elements (complex lines) are of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ film with a thickness of 3800Å.

膜の大部分では c 軸が基板表面に垂直であり、 a 軸が垂直になっている領域がわずかに存在していることを示している。レーザー蒸着では、基板温度が低い場合には a 軸配向が起こりやすいと報告されている³⁰⁾。また、ある厚み以上になると、 c 軸配向から a 軸配向へのスイッチが起こると言われている³¹⁾。

XRDだけでは、優先配向なのかエピタキシャル

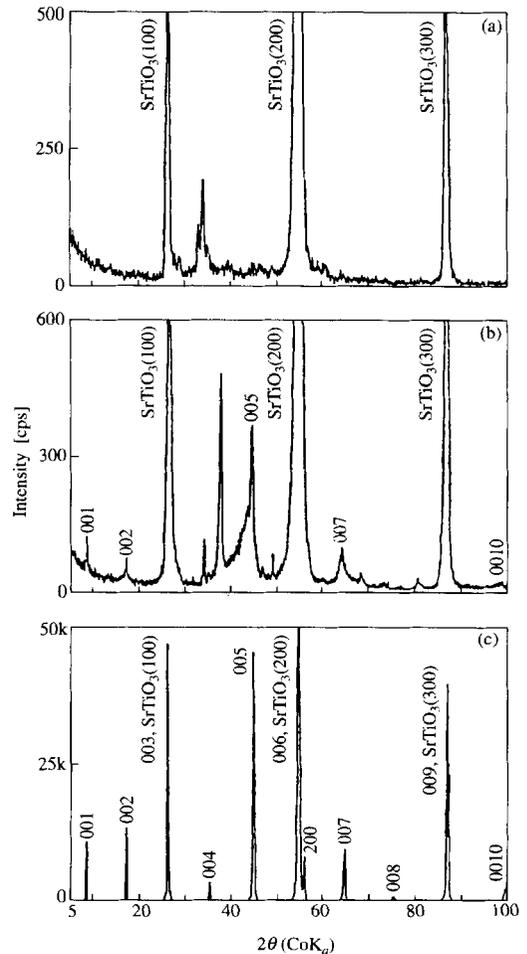


Fig. 6 X-ray diffraction patterns with CoK_α radiation for films grown on SrTiO_3 (001). The substrate temperatures during deposition were (a) 600 , (b) 650 , (c) 730 . The indexed diffraction lines without a chemical formula were attributed to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. The epitaxial temperature was about 650 .

成長なのか判断できないが、Fig. 7の断面のTEM像を見ればエピタキシャル成長であることが明らかである。Fig. 7(a)には、薄膜と基板の界面付近の格子像が示されている。電子線回折から結晶学的関係は、(001)YBCO (001)SrTiO₃, [100]YBCO [100]SrTiO₃であることが分かった。界面付近の格子像は、積層欠陥のため歪んでいるが、界面から1000Å程度離れると、積層欠陥はほとんど見られなくなる[Fig. 7(b)]。界面付近に積層欠陥が多いことは、He⁺のチャネリングによっても検出され

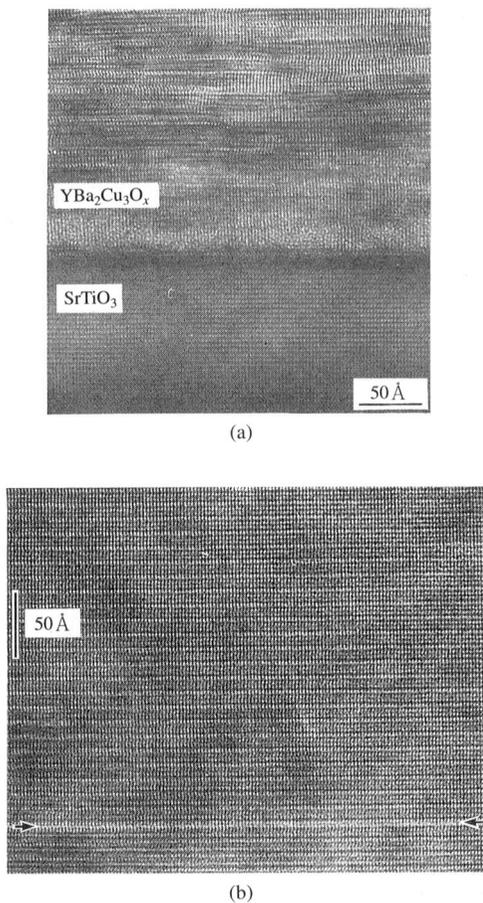


Fig. 7 High resolution transmission electron micrographs (a) near the interface between the film and the substrate and (b) at a position above the interface about 1000Å. The incident direction of the electron beam is parallel to the [110] of YBa₂Cu₃O_x. In (b), the arrows indicate a stacking fault.

た²⁷⁾。チャネリングとは、例えばFig. 1においてc軸と平行にHe⁺を入射させた場合に、c軸方向の1次元原子列間の空洞（チャネル）を、He⁺がマトリクス原子に大角散乱されることなく進む現象を言う。Fig. 8に、SrTiO₃(001)あるいはYBCO(001)に平行にHe⁺イオンを入射させたときの軸チャネリング効果を示す。薄膜と基板の界面付近（630から720チャンネル）に、積層欠陥に由来する幅の広いピークが認められる。薄膜の結晶化の度合を表わす最小規格化収量 χ_{\min} は、表面近傍のBaについて9%である。 χ_{\min} は、薄膜がアモルファスのときには100%となる。YBCOの完全結晶を仮定して見積もった χ_{\min} は2.1%であるので²⁷⁾、薄膜の表面近傍においても、若干の格子欠陥が存在することになる。

TEMは、数100Åの局所分析であるが、イオンビーム分析のプロブサイズは通常1×1mm²程度であり、ビームの位置を変えることにより容易に非破壊で広い面積を分析可能である。この利点を利用して、薄膜の広い面積に渡ってエピタキシャル成長が起こっていることを確認している²⁷⁾。

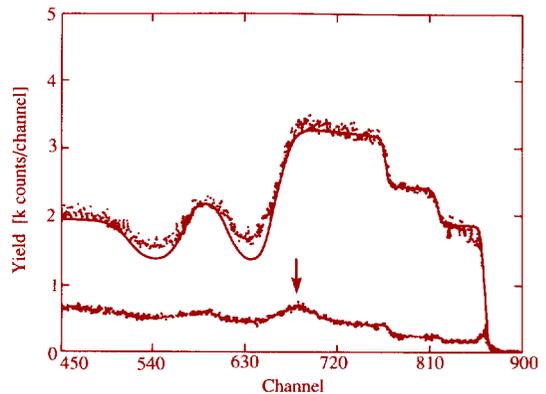


Fig. 8 Axial channeling effect on the He⁺ probe beam parallel to the [001] direction of SrTiO₃ and the [001] direction of YBa₂Cu₃O_x. The lower dots represent the channeling spectrum. The random spectra are also shown by the upper dots (measurement) and the solid line (simulation). For the channeling spectrum, the broad peak indicated by the arrow is due to the stacking faults near the interface between the film and substrate.

4. YBa₂Cu₃O_x薄膜の超伝導特性

YBCOの超伝導特性は、酸素量 x に強く依存することがYBCOの発見当初から報告されている。しかしながら、ほとんどの報告は多結晶体に関するもので、粒界の影響を避けることができない。前述したエピタキシャル薄膜の*in situ*酸素量制御を利用して、粒界の影響のない超伝導特性の酸素量依存性を測定することが可能になった^{3,2)}。

Fig. 9に超伝導電流が流れるCu(2)O₂面に平行方向の抵抗率 ρ_{ab} の酸素量依存性を示す。 $x=6$ 付近では温度の上昇と共に抵抗率が低下する半導体的振舞いを示すが、 $x=6.2$ 付近では、100K以上で金属的である。さらに酸素量が増すと、低温で超伝導状態に転移するようになる。Fig. 10に280Kにおける ρ_{ab} と T_c の酸素量依存性を示す。酸素量の増加にともなって、最初 ρ_{ab} (280K)は急激に低下する。このことは、Cu(2)O₂面へ伝導キャリアー（ホール）がドーピングされることに対応する。Fig. 10は、 $x=7$ まで単調にキャリアー濃度が高くなることを示し

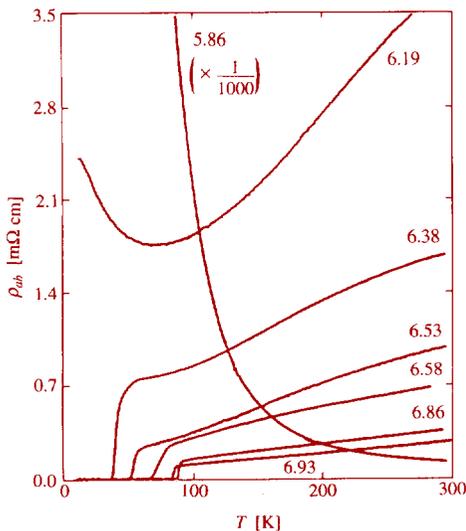


Fig. 9 Dependence of ρ_{ab} - T characteristic on oxygen content x for the YBa₂Cu₃O_x films. The number for each curve corresponds to the x value estimated from the c -lattice parameter. The curve for $x=5.86$ is divided by 1000.

ている。 ρ_{ab} の単調な変化とは対称的に、 T_c は $x=6.85$ 付近で最大値を示し、 $x=7.0$ 付近ではむしろ低下している。このことは、他の高温超伝導体と同じように、過剰なホールドーピングによって、 $x=7.0$ 付近で T_c が低下することを示している。

上述のYBCO薄膜の特性は、他の高温超伝導体に共通に見られるものである。特に、La_{2-x}Sr_xCuO₄薄膜の伝導特性のSr濃度依存性と非常に類似している^{3,3)}。ホールは、La_{2-x}Sr_xCuO₄では価数の異なる元素置換によってドーピングされるのに対して、YBCOでは過剰な酸素によりドーピングされる。この

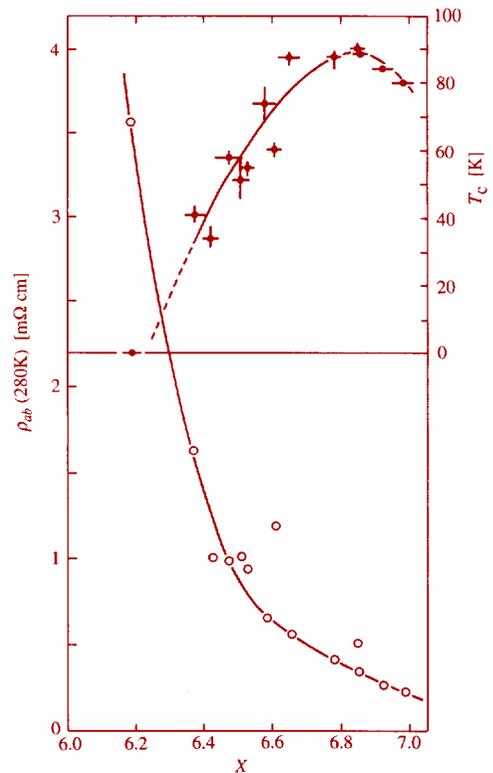


Fig. 10 Dependence of electric properties in the ab plane on oxygen content x for the YBa₂Cu₃O_x films. The ρ_{ab} at 280K and T_c at half transition are plotted with open and closed circles, respectively. The temperature widths for the 90-10% superconducting transitions and the errors in determining the x values are indicated by the vertical and horizontal bars.

ようにドーパントに違いはあるが、本質的にYBCOは、他の銅酸化物超伝導体と共通の電気伝導特性を示すことが、エピタキシャル成長した薄膜の測定から明らかになった。

5. レーザー蒸着法の進展

5.1 Layer-by-layer堆積法

銅酸化物超伝導体は全てCuO₂面を含んだ層状構造である。CuO₂面はc軸方向に見ると、Y面、Ca面などで隔てられている。この面に伝導キャリアをドーブすることにより、高温超伝導が出現すると考えられている。Bi系あるいはTl系超伝導体が発見された当初、単位格子中のCuO₂面の枚数が増えるとT_cが上昇するという経験則があった。そこで、CuO₂面を基本にした層状構造を、レーザー蒸着により人工的にlayer-by-layerで積む試みが行われた³⁴⁾。Layer-by-layer堆積法は、MBE、スパッタリング、イオンビームスパッタリングでも可能であるが、Table 1の特徴のためレーザー蒸着法が有利と考えられる。

Layer-by-layer堆積法は、原子層エピタキシーではなく、高温超伝導体の単位格子をブロックに分けて、ブロックごとに積層する技術である。個々のブロックでは電荷の中性条件が保たれる必要がある。例えば、Bi系の超伝導体では、Bi₂O₂、SrCuO_x、CaCuO_xブロックに分けて、CaCuO_xの堆積時間を変えることにより、バルクでは存在しにくいCuO₂面の枚数が4や5、6のもの（Bi₂Sr₂Ca₃Cu₄O_x、Bi₂Sr₂Ca₄Cu₅O_x、Bi₂Sr₂Ca₅Cu₆O_x）が作製可能である^{35) 36)}。このようなCuO₂面の枚数制御に加えて、CuO₂面間の元素を自由に変わることができるので、layer-by-layer堆積法は、新しい高温超伝導体の探索あるいは超伝導エレクトロニクスにおける重要な地位を占めるようになると思われる。しかしながら、この方法で作製したBi系薄膜のT_cは、一般にバルクに比べて低い。

YBCOのc軸配向成長では、c軸長を単位とした単位格子の成長が起こることが確認されているので、このlayer-by-layer堆積法をYBCO薄膜の作製自体に応用するメリットはあまりないと考えられる。しかし、次に述べるYBCOと他の酸化物との超伝導超格子の作製には有効である。

5.2 レーザー蒸着による超伝導超格子

複数のターゲットを用いて、堆積中のRHEEDの強度振動をモニターすることにより、単位格子を単位とした超格子構造の作製が可能である。この方法は、レーザー-MBEと呼ばれる。酸化物の場合には、半導体のMBEのように、原子層単位のRHEED振動は観測されず、電荷の中性が保たれる単位で成長が起こるようである。YBCOの場合、この単位は単位格子である。

このような超格子作製は、ジョセフソン素子作製あるいは高温超伝導の本質を明らかにするために行われている。よく用いられる組み合わせは、YBa₂Cu₃O_xとPrBa₂Cu₃O_xである。両者は同じ結晶構造を持つが、前者は超伝導体で、後者は非超伝導体である。同じ結晶構造であることは、超格子の作製に適している。この超格子を用いて、YBCOは1単位格子でも超伝導に成り得ることが確認されている³⁷⁾。

6. 展望

レーザー蒸着法は、高温超伝導体の薄膜化に用いられるようになって、一躍注目されるようになった。一般に、この方法で作製した薄膜の超伝導特性は優れている。このため、レーザー蒸着法は、マイクロ波コンポーネント、超伝導量子干渉計のような超伝導デバイス用の薄膜を供給するために、必要不可欠なものになっている。レーザー蒸着法の欠点として、薄膜の面積積が難しいことが挙げられるが、これは、基板の回転などの方法で解決されつつある³⁸⁾。

高温超伝導薄膜そのものの作製に加えて、レーザー蒸着は、ターゲットを替えることにより、トンネル接合を作製するのに必要なMgOやSrTiO₃のような、絶縁物のヘテロエピタキシャル成長にも容易に応用できる。このような方法で作製したヘテロ接合はジョセフソン素子、超伝導電界効果デバイスの作製に用いられている³⁹⁾。レーザー蒸着法は、初期の単一ターゲットによる薄膜作製から、layer-by-layer堆積あるいは原子層レベルで成長を制御するレーザー-MBEに発展しつつある。いずれ、高温超伝導体が多成分からなる酸化物であることを克服して、半導体プロセスレベルの

MBEが実現されるであろう。

レーザー蒸着は、多成分化合物の薄膜化に有効であり、超伝導以外の電子材料にも適用され始めている。例えば、強誘電体では、BaTiO₃、PZT、PLZTなどの薄膜作製が行われている。バイオセラミックスでは、強度のある金属を生体適合性のあるセラミックスでコーティングするために、レーザー蒸着が用いられている。また、トライボロジーの分野でもレーザー蒸着によるコーティングが試みられている。今や、レーザー蒸着法は、超伝導エレクトロニクスにはもちろん、他の材料の薄膜化にも応用範囲が広がりつつある。今後、レーザー蒸着法は、異なった性質を持つ材料（半導体、超伝導体、金属、強誘電体、磁性体）の高品質のエピタキシャル成長技術として、多くの技術的ブレイクスルーをもたらし、新しい機能デバイスの出現を促すであろう。

参 考 文 献

- 1) Gavalier, J. R. : Appl. Phys. Lett., 23-8(1973), 480
- 2) Bardeen, J., Cooper, L. N. and Schrieffer, J. R. : Phys. Rev., 108-5(1957), 1175
- 3) Schooley, J. F., Hosler, W. R. and Cohen, M. L. : Phys. Rev. Lett., 12-17(1964), 474
- 4) Johnston, D. C., Prakash, H., Zachariasen, W. H. and Viswanathan, R. : Mat. Res. Bull., 8(1973), 777
- 5) Sleight, A. W., Gillson, J. L. and Bierstedt, P. E. : Solid State Commun., 17(1975), 27
- 6) Bednorz, J. G. and Müller, K. A. : Z. Phys. B, 64(1986), 189
- 7) Wu, M. K., et al. : Phys. Rev. Lett., 58-9(1987), 908
- 8) Yamauchi, H. : SRL Report, (1990), 10, Int. Superconductivity Technol. Center
- 9) Jorgensen, J. D., et al. : Phys. Rev. B, 41-4(1990), 1863
- 10) McCormack, R., de Fontaine, D. and Ceder, G. : Phys. Rev. B, 45-22(1992), 12976
- 11) Ohkubo, M. : Solid State Commun., 81-6(1992), 537
- 12) Ohkubo, M. and Hioki, T. : Jpn. J. Appl. Phys., 27-4 (1988), L613
- 13) Leskela, M., Truman, J. K., Mueller, C. H. and Holloway, P. H. : J. Vac. Sci. Technol. A, 7-6(1989), 3147
- 14) 鯉沼秀臣, 吉本護 : 応用物理, 60-5(1991), 433
- 15) Paine, D. C. and Bravman, J. C. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 191(1990), ix
- 16) Dijkkamp, D., et al. : Appl. Phys. Lett., 51-8(1987), 619
- 17) Hubler, G. K., et al. : MRS Bulletin, XVII-2(1992), 26 ~ 58
- 18) Kwok, H. S., et al. : Appl. Phys. Lett., 52-21(1988), 1825
- 19) 川合知二, 河合七雄 : セラミックス, 25-10(1990), 954
- 20) Venkatesan, T., Wu, X. D., Inam, A. and Wachtman, J. B. : Appl. Phys. Lett., 52-14(1988), 1193
- 21) Bormann, R. and Nölting, J. : Appl. Phys. Lett., 54-21 (1989), 2148
- 22) Witanachchi, S., Kwok, H. S., Wang, X. W., and Shaw, D. T. : Appl. Phys. Lett., 53-3(1988), 234
- 23) Ohkubo, M., Kachi, T., Hioki, T. and Kawamoto J. : Appl. Phys. Lett., 55-9(1989), 899
- 24) Ohkubo, M., Kachi, T. and Hioki, T. : J. Appl. Phys., 68-4 (1990), 1782
- 25) Koren, G., Gupta, A. and Segmüller, A. : Physica C, 162-164 (1989), 1021
- 26) Hammond, R. H. and Bormann, R. : Physica C, 162-164 (1989), 703
- 27) Ohkubo, M., Kachi, T. and Noritake, T. : Physica C, 160 (1989), 480
- 28) Kido, Y. and Kawamoto, J. : J. Appl. Phys., 61-3(1987), 956
- 29) 大久保雅隆 : 学位論文 " 高温超伝導体の薄膜と特性評価 ", (1991), 101, 豊橋技術科学大学
- 30) Inam, A., et al. : Appl. Phys. Lett., 57-23(1990), 2484
- 31) Basu, S. N., Carim, A. H., Mitchell, T. E. : J. Mater. Res., 6-9(1991), 1823
- 32) Ohkubo, M. : Solid State Commun., 74-8(1990), 785
- 33) Suzuki, M. : Phys. Rev. B, 39-4(1989), 2312
- 34) 川合知二, 川合真紀 : 応用物理, 59-5(1990), 610
- 35) Kanai, M., Kawai, T., Kawai, S., and Tabata, H. : Appl. Phys. Lett., 54-18(1989), 1802
- 36) Kawai, T., Egami, Y., Tabata, H., and Kawai, S. : Nature, 349-6306(1991), 200
- 37) Li, Q., et al. : Phys. Rev. Lett., 64-25(1990), 3086
- 38) Nagaishi, T., Moto, A., Itozaki, H. : Abstracts of 5th Int. Symp. on Superconductivity, Kobe, (1992), 153, ISTECC
- 39) Xi, X., Venkatesan, T. and Li, Q. : ISTECCジャーナル, 5-2 (1992), 22

著 者 紹 介



大久保雅隆 Masataka Ohkubo

生年 : 1958年。

所属 : ビーム応用G。

1993年4月より、電子技術総合研究所 量子放射部 放射線応用研究室。

分野 : 超伝導。

学会等 : 応用物理学会, 物理学会会員。

工学博士。