

分子線エピタキシー法による  
Bi系銅酸化物およびBi系コバルト酸化物の  
結晶成長の研究

塚田 一郎

分子線エピタキシー法によるBi系銅酸化物およびBi系コバルト酸化物の結晶成長の研究



①

目次

学位論文

分子線エピタキシー法による  
Bi系銅酸化物およびBi系コバルト酸化物の  
結晶成長の研究

平成8年12月

塚田 一郎

# 目次

1 緒言	9
2 研究の背景	11
2.1 高温超伝導体の概説	11
2.1.1 母構造が非超伝導体である物質	11
2.1.2 母構造が超伝導体である物質	18
2.1.3 その他の物質	22
2.2 高温超伝導体の薄膜成長	23
2.2.1 スパッタリング法	23
2.2.2 レーザーアブレーション法	24
2.2.3 真空蒸着法・MBE法	25
2.2.4 CVD法	26
2.2.5 その他の手法	26
2.3 高温超伝導体の薄膜評価	27
2.3.1 構造評価	27
2.3.2 化学組成の評価	29
2.3.3 電気的・磁気的特性の評価	30
2.4 高温超伝導体超格子・超薄膜	32
3 MBE法による作製技術及び評価手法	34
3.1 MBE装置	34
3.1.1 MBE装置	34
3.1.2 オゾン供給装置	37
3.2 基板	41
3.2.1 基板材料	41
3.2.2 基板表面処理	44
3.3 試料の評価	47
3.3.1 構造評価	47
3.3.2 輸送特性評価	50
4 Bi系層状銅酸化物薄膜の成長	54
4.1 背景	54
4.1.1 結晶構造	54
4.1.2 物性	57
4.2 逐次蒸着法による相制御	63
4.2.1 逐次蒸着におけるシャッター時間の決定	63
4.2.2 シャッター制御による準安定相の作製	64
4.2.3 逐次蒸着法における成長単位	69

4.2.4	成長中断の効果	72
4.3	積層方向の構造制御	74
4.3.1	超薄膜の作製	74
4.3.2	ヘテロ構造超薄膜の作製	78
4.3.3	考察	80
4.4	面内方向の構造制御	86
4.4.1	背景	86
4.4.2	長方対称基板の場合	91
4.4.3	斜め研磨基板の場合—長方対称基板における競合	95
4.4.4	考察	100
5	Bi系層状コバルト酸化物薄膜の成長	107
5.1	背景	107
5.1.1	結晶構造	107
5.1.2	物性	111
5.2	Co金属の酸化	114
5.2.1	背景	114
5.2.2	オゾン雰囲気下のCoOとCo <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	115
5.3	積層方向の構造制御	121
5.3.1	熱平衡条件下の成長	121
5.3.2	結晶構造	128
5.3.3	物性	132
5.3.4	考察	136
5.4	面内方向の構造制御	141
5.4.1	長方対称基板の場合	141
5.4.2	考察	147
6	銅酸化物とコバルト酸化物の成長様式の考察	149
6.1	銅酸化物の場合	149
6.2	コバルト酸化物の場合	150
6.3	銅酸化物とコバルト酸化物を比較して	152
7	結論	153
8	謝辞	155

## 目次

2.1	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> の結晶構造 [5]	12
2.2	ペロブスカイト構造 [6]	12
2.3	La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> の電子構造	13
2.4	(La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> のSr濃度による抵抗率の変化 [7]	14
2.5	(La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> のSr濃度と超伝導転移温度の関係 [7]	14
2.6	Nd <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> の結晶構造 [5]	15
2.7	(Nd <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> のCe濃度に対する超伝導転移温度の変化 [12]	15
2.8	Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Y <sub>n-1</sub> Cu <sub>n+1</sub> O <sub>2n+5+δ</sub> の結晶構造 [15]	16
2.9	Eu <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub> の結晶構造 [17]	16
2.10	SrCuO <sub>2</sub> 無限層構造 [20]	17
2.11	無限層SrCuO <sub>2</sub> に対する電子ドープによる完全反磁性の出現 [21]	17
2.12	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ln <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10</sub> の結晶構造 [24]	18
2.13	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> の結晶構造 [26]	19
2.14	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> および単純ペロブスカイトにおける斜方晶構造	19
2.15	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> の結晶構造 [29]	20
2.16	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub> の結晶構造 [35]	21
2.17	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub> におけるnと超伝導転移温度の関係 [36]	21
2.18	高温超伝導体作製に用いられたスパッタリング装置の例 [53, 52]	23
2.19	レーザー溶融装置の例 [55]	24
2.20	真空蒸着装置およびMBE装置の例 [58, 65]	25
2.21	超薄膜における膜厚と抵抗率・超伝導転移温度の変化の様子 [88, 89]	32
2.22	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> および(Nd <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> 超薄膜における超伝導転移の様子 [90, 91]	33
3.1	研究に用いたアルミ合金製分子線エピタキシー装置	35
3.2	金属Co用2重構造のつば。外側がPBN、内側がMgOである。	36
3.3	高純度オゾン精製・供給装置 [98]	38
3.4	酸素流量に対するオゾン生成効率の変化 [99]	38
3.5	オゾン蒸留器の構造。	39
3.6	酸素とオゾンの飽和蒸気圧 [96]	40
3.7	各種高温超伝導体用基板の結晶構造 [6, 97, 100, 101]: (a) 第1世代-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> サファイアおよびMgO。(b) 第2世代-SrTiO <sub>3</sub> 。(c) 第3世代-NdGaO <sub>3</sub> 。(d) 第4世代-LaSrGaO <sub>4</sub>	42
3.8	SrTiO <sub>3</sub> 基板(001)面のRHEED観察の基板温度依存性。(a)-(d)は真空度2×10 <sup>-6</sup> Paのまま昇温した場合のRHEED像の変化を示し。(e)-(h)はオゾンガスを2×10 <sup>-3</sup> Paまで導入しながら昇温した場合のRHEED像の変化を示す。	45
3.9	実験に用いたX線回折装置の概略図 [69]	47
3.10	厚さdの単位構造がn枚積層された構造。	48
3.11	ラウエ関数のシミュレーション。	48
3.12	走査型電子顕微鏡で観察したBSCCO薄膜の例 [97]	50

3.13	抵抗率測定における4端子電極	51
3.14	抵抗率測定の測定系のブロック図	52
3.15	ホール効果測定用のエッチングによる6端子電極	53
3.16	ホール効果測定の測定系のブロック図	53
4.1	BSCCO 超伝導体の結晶構造。左から Bi2201, Bi2212, Bi2223 相の順に並べてある。単位胞の取りかたは疑斜方晶として第2近接方向の Cu-Cu 方向を a, b 軸にしたもの。[97]	55
4.2	断面 TEM による Bi2212 相の変調構造の観察例 [140]	56
4.3	BSCCO の各相の抵抗率の温度依存性。[145]	57
4.4	BSCCO のキャリア数と $T_c$ の関係 [145]	58
4.5	現在まで報告されている $n > 3$ 相の抵抗率測定の例 [155, 156]	60
4.6	2245, 2256 相における抵抗率の温度依存性のある典型例。[158]	60
4.7	BSCCO の各相のホール係数の温度依存性 [160]	61
4.8	2212 相単結晶の直流帯磁率測定の例 [163]	62
4.9	実験に用いた分子線シャッターの開閉パターン	66
4.10	Bi2201 相~Bi2245 相の X 線回折の様子 [131]	67
4.11	Bi2201 相 ~ Bi2245 相の抵抗率の温度依存性 [131]	68
4.12	Bi2234 相の RHEED パターン。	69
4.13	Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に成長した Bi2212 相の RHEED 像の初期段階。入射電子線の方向は Nd:YAlO <sub>3</sub> [100]。(a) 基板のみ、(b) Bi 供給直後、(c) Sr 供給直後、(d) Cu 供給直後、(e) Ca 供給直後、(f) Cu 供給直後、(g) Sr 供給直後、(h) Bi 供給直後。	71
4.14	Bi2223 相において成長中断をいれた場合の X 線回折の変化。成長中断は Cu の後に挿入され、時間は 0, 30, 60s の 3 通りで調べた [123]。	72
4.15	Bi2223 相において成長中断をいれた場合の抵抗率特性の変化。Fig. 4-13 と同一の試料で測定したもの [123]。	73
4.16	Bi2201 相超薄膜の抵抗率の温度依存性 [161]	75
4.17	Bi2201 相の 5 層超薄膜の X 線回折パターン [161]	75
4.18	Bi2212 相超薄膜の抵抗率の温度依存性 [161]	76
4.19	Bi2212 相の 4 層超薄膜の X 線回折パターン [161]	76
4.20	Bi2201・Bi2212 相超薄膜の面抵抗の様子。面抵抗の算出には全体の膜厚をそのまま用いた [177]	77
4.21	作製した Bi2201/Bi2212 相ヘテロ超薄膜の構造。Bi2212 相を 1 層だけ含む試料を A グループ、Bi2212 相を 2 層含む試料を B グループとしている [179]。	78
4.22	A1 試料の X 線回折パターンとシミュレーションとの比較。*印は基板ホルダーによるピークで結晶とは無関係である。[179]	79
4.23	A-3, A-4, B-1 の RHEED 像。いずれも最表面は Bi2201 相でそれを反映した RHEED 像が見えている [179]。	79
4.24	Bi2201/Bi2212 相ヘテロ超薄膜の抵抗率の温度依存性。(a) 6 種類のヘテロ超薄膜に加えて、Bi2201 相 6 層超薄膜と Bi2212 相 3 層超薄膜のデータも示している。(b) A-1, A-2, A-3, A-4 だけを抜粋したもの。(c) A-2, A-3, B-1, B-2 だけを抜粋したもの。[161]	81
4.25	超薄膜における典型的な構造。(a) 連続膜の場合、(b) 島状成長した場合。(c) 格子緩和が顕著におきる場合。	82
4.26	最表面にある Bi2212 相に対して考えられる構造。	84
4.27	初期の研究段階での典型的 RHEED 像。変調構造などの細かい構造は観察できていなかった [73]。	86
4.28	BSCCO 系の超周期構造を RHEED で初めて観察した例 [52]	87
4.29	BSCCO 系における BiO 表面の逆格子空間の回折点の配置。RHEED の場合、この各格子点状にのびるロッドとエバルト球との交点を観察することになる [192]。	88
4.30	微傾斜 SrTiO <sub>3</sub> 基板上に成長した Bi2223 相の RHEED 像。[110] 方向からと [110] 方向からの像は明らかに異なり、変調構造の方向が 1 方向に限定されているのがわかる [107]。	88
4.31	微傾斜 SrTiO <sub>3</sub> 基板上に Bi2201 相をバッファ層として用いて Bi2212 相を成長させた薄膜の断面 TEM 像。基板上的ステップは 2201 相にそのまま残っているのがわかる。一方 2212 相では途中で吸収されて最表面でのステップ高さが Bi2212 相の単位高さに変化している [186]。	90
4.32	微傾斜基板上の Bi2212 相の抵抗率の異方性の様子。傾斜方向の測定では c 軸方向成分が加わり、抵抗率がそれと垂直な方向に対して 2 桁程度大きくなる [189]。	90
4.33	Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶 Bi2201 相の RHEED 像 [192]。(a) Nd:YAlO <sub>3</sub> [100]    電子線の場合。(b) Nd:YAlO <sub>3</sub> [010]    電子線の場合。	92
4.34	Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶 Bi2212 相の RHEED 像 [192]。(a) Nd:YAlO <sub>3</sub> [100]    電子線の場合。(b) Nd:YAlO <sub>3</sub> [010]    電子線の場合。	92
4.35	Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶 Bi2223 相の RHEED 像 [192]。(a) Nd:YAlO <sub>3</sub> [100]    電子線の場合。(b) Nd:YAlO <sub>3</sub> [010]    電子線の場合。	93
4.36	Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶超格子薄膜の RHEED 像 [192]。超格子は 2201/2201-/2223/2201 を 1 周期としたもの。(a) Nd:YAlO <sub>3</sub> [100]    電子線の場合。(b) Nd:YAlO <sub>3</sub> [010]    電子線の場合。	93
4.37	BSCCO 系薄膜の Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上成長におけるエピタキシャル関係の概念図 [192]	94
4.38	斜め研磨した Nd:YAlO <sub>3</sub> の概念図。基本ヘロブスカイト高さのステップと研磨角度からおよそのテラスの幅が見積もられている [192]。	94
4.39	基板温度 790°C, 720°C で成長した Bi2201 相超薄膜の RHEED 像。研磨角度によって面内の配向方向に変化が見られる [192]。	97
4.40	斜め研磨 Nd:YAlO <sub>3</sub> 上で双晶構造となった Bi2201 相超薄膜の構造に対して考えられる幾つかの可能性。	98
4.41	一般的な結晶表面における種々のサイト。A の位置より K (キンク) サイトの方がエネルギー的に安定である。[196]	99
4.42	12° 研磨の Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に Bi2201 を成長させた場合の各原子層での RHEED 観察の結果。この場合 Bi から成長を開始しており、(c) の Sr の積層した段階でも超周期構造の形成が見られなかったのに対し、(d) の Bi まで積層した段階で RHEED 像が極端にぼやけスポットが消失し、かわりに超周期構造由来のストリークが形成し始めているのがわかる。	102
4.43	Bi2201 結晶の逐次蒸着過程での斜め研磨基板上の成長過程の模式図	102
4.44	Bi2212 相単結晶の双晶領域における偏光顕微鏡と電子線回折の観察 [197]	103
4.45	Bi2201 相薄膜成長初期過程の STM 観察 [198]	103
4.46	Nd:YAlO <sub>3</sub> と BSCCO の格子整合の様子。	104
4.47	Bi2201 相超薄膜の Nd:YAlO <sub>3</sub> 上成長における成長初期過程の概念図 [192]	105
5.1	Co221 相および Co232 相の結晶構造。	109
5.2	Co232 相の 110 断面の高分解 TEM 像 [202]	110
5.3	低スピン状態での Co <sup>3+</sup> イオンのスピン配置	110
5.4	Co221 相バルク単結晶の帯磁率温度依存性 [201]	111
5.5	Co221 相バルク単結晶の帯磁率の異方性。(a) Tarascon <i>et al.</i> の結果 [201]。(b) Shi <i>et al.</i> の結果 [214]。	112
5.6	Bi <sub>2</sub> M <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (M=Ca, Sr, Ba) の抵抗率温度依存性 [202]	112
5.7	Co232 バルク単結晶の帯磁率温度依存性 [202]	113
5.8	Co232 バルク単結晶の Co 光電子分光 [202]	113
5.9	Co 金属の温度・酸素圧相図 [216, 219]	114

5.10 MgO(100) 上に Co を堆積した時の RHEED 像。(a)MgO[110] azimuth、O <sub>3</sub> なし、室温観察、(b)MgO[110] azimuth、オゾン圧 4.0×10 <sup>-4</sup> Pa (3.0×10 <sup>-6</sup> Torr)、基板温度 700°C、(c)MgO[110] azimuth、オゾン圧 4.0×10 <sup>-4</sup> Pa (3.0×10 <sup>-6</sup> Torr)、室温観察、(d)MgO[100] azimuth、オゾン圧 4.0×10 <sup>-4</sup> Pa (3.0×10 <sup>-6</sup> Torr)、室温観察 (e)MgO[100] azimuth、オゾン圧 2.0×10 <sup>-3</sup> Pa (1.5×10 <sup>-5</sup> Torr)、室温観察。 . . . . .	116
5.11 MgO 上の CoO の RHEED 像。成長速度と基板温度降下速度を下げた場合の温度変化を示す。MgO[100] azimuth、オゾン圧は 2.0×10 <sup>-3</sup> Pa (1.5×10 <sup>-5</sup> Torr) である。[221] . . . . .	117
5.12 Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に Co を堆積した時の RHEED 像。オゾン圧を 2.0×10 <sup>-3</sup> Pa に固定し、基板温度を下降させた時の温度変化の様子を示す [221] . . . . .	119
5.13 Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上に Co を堆積した時の RHEED 像。オゾン圧を 2.0×10 <sup>-4</sup> Pa に固定し、基板温度を下降させた時の温度変化の様子を示す。 . . . . .	120
5.14 Co221 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の X 線回折の様子。基板温度による変化の様子を示す [221] . . . . .	122
5.15 Co221 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の RHEED 像の様子。Fig. 5-14 にそれぞれ対応する [221] . . . . .	123
5.16 Co221 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の X 線回折の様子。オゾン圧による変化の様子を示す [221] . . . . .	124
5.17 Co221 相・Co232 相の成長可能領域の相図。Co221 相の方が高温低圧側に位置し、それより更に温度をあげると結晶は分解してしまう [221] . . . . .	125
5.18 Co232 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の X 線回折の様子。基板温度による変化の様子を示す。 . . . . .	126
5.19 Co232 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の RHEED 像の様子。Fig. 5-19 にそれぞれ対応する [221] . . . . .	127
5.20 最適条件で作製した Co221 相の X 線回折の様子 [221] . . . . .	128
5.21 最適条件で作製した Co232 相の X 線回折の様子 [221] . . . . .	129
5.22 最適条件で作製した Co221 相薄膜の RHEED 像 [221] . . . . .	130
5.23 最適条件で作製した Co232 相薄膜の RHEED 像。 [221] . . . . .	131
5.24 Co221 相薄膜の抵抗率温度依存性の例 [221] . . . . .	133
5.25 Co232 相薄膜の抵抗率温度依存性の例。低温側の発散を 1/T、1/T <sup>3</sup> 、1/T <sup>4</sup> に対してプロットした結果を併せて示す。 . . . . .	133
5.26 Co232 相薄膜のホール係数の温度依存性 . . . . .	134
5.27 Co232 相バルク単結晶の面内抵抗率温度依存性。Bi <sup>3+</sup> サイトを Pb <sup>2+</sup> で置換した (40%) 試料で金属的な振る舞いを実現したもの [212] . . . . .	135
5.28 Co232 相バルク単結晶の面内ホール係数の温度依存性。Fig. 5-28 と同一試料による結果 [212] . . . . .	135
5.29 Cu の酸化における温度・酸素圧相図 [168] . . . . .	137
5.30 Co221/Co232 の相境界と CoO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の相境界の比較 [221] . . . . .	137
5.31 Co <sup>2+</sup> イオンのエネルギー準位とスピン状態。 . . . . .	138
5.32 Co <sup>3+</sup> イオンのエネルギー準位とスピン状態。 . . . . .	139
5.33 Co232 相多結晶体の抵抗率の温度依存性 [227] . . . . .	140
5.34 Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) 上の Co221 相薄膜の RHEED 像。組成がずれた影響で完全に双晶結晶となっている。 . . . . .	142
5.35 Nd:YAlO <sub>3</sub> (001) と Co221(001) とのエピタキシャル関係の模式図。 . . . . .	143
5.36 Tarascon <i>et al.</i> によって観測された Co232 相の透過電子線回折像。入射電子線は c 軸に平行であり、中央の原点の上方に [100] 軸、右方に [010] 軸を取っている。 [202] . . . . .	145
5.37 Co232 相に対して modu-1 と modu-3 の存在を仮定した場合の RHEED 観察の概念図。長さの比較のために 0.1a* と 0.1b* を示す。 . . . . .	145

5.38 実際得られた RHEED 像から導かれる Co232 相表面の逆格子空間像 [221] . . . . .	146
5.39 Co232 相の bc 面の概念図。(a)b 軸方向への 2 倍周期の様子。(b)Nd:YAlO <sub>3</sub> [010] 方向へのエピタキシャル成長の様子。 . . . . .	148
6.1 Co221 相と Bi2201 相の結晶構造の比較。 . . . . .	150

## 表目次

3.1 代表的な酸化物超伝導体用基板。格子定数はJCPDSカードを参照した。 . . . . .	41
3.2 研究に用いた基板結晶の諸特性 . . . . .	43
4.1 BSCCO 超伝導体の格子定数 [127, 128, 129] . . . . .	55
4.2 ブラッグ反射から計算した各相の $c$ 軸の長さ と ICP-AES により決定した化学組成。但し 2201 相~2234 相に関しては基板の $\text{SrTiO}_3$ からの Sr の溶解の影響があるために、隣に設置した $\text{MgO}$ 基板上に成長した薄膜の化学組成で読み替えた。2245 相は $\text{MgO}$ 基板上に成長したのでその試料そのものの化学組成を測定した。[131] . . . . .	64
5.1 Mn, Fe, Co による層状酸化物 . . . . .	108
5.2 Bi-Sr-Co-O の結晶構造 [200, 202, 206] . . . . .	109
6.1 Co と O のイオン半径とスピン状態 [211] . . . . .	151

## Chapter 1

### 緒言

高温超伝導も最初の 10 年目を目前にして一種落着いた雰囲気の研究ができる様になったと考えられる半面、次の 10 年にどのような方針で研究を進めるべきであるかを大きく問うべき時期に差掛かってきている。歴史的に見ても 10 年というのは新しい研究分野がもはや過去のものとなり始める時期である。それ自体はその分野での研究がある程度のまとまりを見せ、完成した姿の表れであるから喜ばしいことではある。しかしながら、その分野ではもはや大きな発展は少ないと考えられる段階に達してしまった、ということでもあり常に新しい発展を追い求めるべき基礎科学の研究者としては次の分野の開拓に力を注ぎ始める時期でもあろう。その観点から高温超伝導の研究を見た場合、研究は落着いてきており従来と同じ方向をたどってきた様にみえる。

そこで高温超伝導の発見がもたらした副産物に目を向けてみると、非常に多岐に渡っていることがわかる。中でも本研究にも直接かかわってくるものとして、酸化物薄膜結晶成長技術の飛躍的発展があげられよう。工業用材料としての酸化物の適用範囲は極めて広範囲であることは、昔から知られていることであるが、Si や GaAs に代表される半導体材料とは本質的にその製法を異にしてきた。つまり、超高真空を必要とするかしないか、である。半導体が超高真空を必要とした一つの理由に、不純物に対する特性の敏感さがあげられるが、それは電気伝導の側面に顕著である。それまでの酸化物材料は、まさに電気が流れないことを利用することが殆どで、超高真空下で酸化物結晶を成長しようなどという発想は従来なかった。また、せいぜい 1 元系・2 元系の酸化物（ただし酸素原子は除く）しか応用化に使われていなかったために、本研究でおこなった「原子層成長」の必要性がそもそもなかった。

その常識を高温超伝導が覆した。高温超伝導材料は何とんでも電気が流れる金属であり、3 元系以上の複合酸化物であり、かつ不純物の混入に対して超伝導特性がすぐに失われてしまう。これほどの特徴を持った酸化物は理屈抜きに薄膜結晶成長技術者にとって魅惑的な材料であったといえよう。その中でも特筆すべき点が 2 つあり、一つは「レーザー溶融法の適用とその技術自身の格別な進歩」であり、今一つは「分子線エビタキシー法の適用と高真空用活性化酸素源の開発」であった。前者に関しては特に高真空化への指向が最近著しく、MBE 法の並流としての地位を築きつつある。しかし本研究では直接関与しない。後者は、酸化物を金属原料を用いてもその場成長を可能にあらしめた点で重大な意味を持つ。高真空下で使用可能な酸素ビーム源の開発によって、「酸化物の原子層成長」への道が切り開かれたといつてよい。これは、複雑な構造を持つ銅酸化物超伝導体の構造を「設計」することを可能にしたが、それ以上に忘れてはならないのが、酸化物の結晶成長過程の詳細な研究を初めて可能にしたことである。以前より酸化物薄膜作製に用いられていたスパッタリング法や前出のレーザー溶融法では、まず目的とする酸化物を実際に作製して、更にそれを薄膜化する、というプロセスを経ている。原料から酸化物にするプロセスはこのうちの前の段階、つまり原料をプレス・焼成する過程で行われ、薄膜化するプロセスではそれを単に削って基板上に付け直すだけの意味しかない。ところで（超）高真空を利用する MBE 法の利点として、結晶成長の動的側面を即時観察できる手段が与与されていることがあげられる。反射電子線回折 (Reflection High-Energy Electron Diffraction: RHEED) である。MBE 法に活性酸素ビームとでもいうべきものを備えた場合、金属のまま基板に供給された原料がそこで初めて活性酸素と出会い反応することが予想される。その場合、結晶が酸化される過程そのものが例えば RHEED を通して観察できることになる。これは酸化物結晶成長の

歴史において画期的なことである。

さて、銅酸化物超伝導体で可能となった結晶成長技術は、当然その他のありとあらゆる酸化物に適用されてよい。複雑な結晶構造は銅酸化物超伝導体だけに見られるものでない。従って、銅酸化物超伝導体の薄膜成長技術開発が一段落した現在、他の酸化物の MBE 成長が盛んになりつつある。現在この材料選択には大きく分けて 2 通り存在する。一つは、銅酸化物超伝導体とは一切関係のない物質の成長を行うもので、誘電体として開発が盛んな Ti 酸化物や巨大磁気抵抗で一躍脚光を浴びた Mn 酸化物などである。単独で用いられることを前提として結晶成長が行われているが、結晶構造の基本骨格が銅酸化物超伝導体と同じペロブスカイト構造なので、ほぼ同様の成長技術が適用されている。一方であくまで銅酸化物超伝導体と組み合わせることを前提とした物質開発がある。これは超伝導体を機能素子として用いる場合、超伝導体以外に金属・半導体・絶縁体の 3 種類を必要とすることに端を発している。ジョセフソン素子開発のためには金属を用いた超伝導体・金属・超伝導体接合 (SNS 接合) や超伝導体・絶縁体 (半導体)・絶縁体 (SIS 接合) といった構造を作る必要があり、超伝導体上にエピタキシャル成長し、更にその上に超伝導体がエピタキシャル成長できる材料が求められる。

本研究はその現状に基づき、銅酸化物超伝導体の成長とそれと組み合わせるべく注目したコバルト酸化物の成長を 2 本の柱として進められた。この時にコバルトを選んだことで、銅ではもはや認識されなくなっていた MBE 成長における一つの制約が改めて認識される結果となった。イオンの価数の制御である。酸化物中における陽イオンの価数は単一であることは少なく、通常複数の安定な価数が存在する。酸化物をターゲットに用いるスパッタリング法やレーザー溶融法では問題にならなかった「銅イオンの酸化」が金属固体ソースを用いる MBE 法で大きな壁となったのはまさにこの点に原因があり、分子状酸素雰囲気中で MBE 成長した場合、どうしても銅イオンが  $Cu^+$  状態までしか酸化できなかったのである。従って、当時銅イオンの温度・圧力相図における  $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$  の境界をいかにして高温・低圧側に移動させるか、という観点から様々な活性化酸素源の開発が行われたのであった。

コバルトもその例に漏れず安定価数が複数存在する。 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$  および  $Co^{4+}$  である。一般に  $Co^{2+}$  が安定なペロブスカイト酸化物は絶縁体であるのに対し、 $Co^{3+}$  から  $Co^{4+}$  状態に変化させるにつれ強磁性金属になっていくことが知られている。従って、超伝導体と組み合わせることで機能素子を作るという目的に立った場合、絶縁体から金属まで物性を変化させられるコバルト酸化物は格好の物質といつてよい。ところで、研究に用いた 2 種類の層状コバルト酸化物は、ホモロガスな系をなすにもかかわらず片方が  $Co^{2+}$  でもう一方が  $Co^{3+}$  状態であるがために原子層成長における構造制御と熱力学条件の制御による構造制御の相対関係を浮き彫りにすることとなった。この点は従来全く認識されていなかった点であり、銅酸化物とコバルト酸化物の両者を同一装置で作製し比較することで初めて明らかにされたといつてよい。その点を明確にするのが本論文の最大の目的となる。

本論文の構成は以下の通りである。まず第 2 章で簡単に高温超伝導の紹介を行ない、薄膜作製技術がそこいどのように適用され発展してきたかを振り返る。作製技術は日進月歩であるためにこの論文を記述しているそばから新しい技術が生みだされているが、その中でも後々まで重要だと思われる部分だけを取上げて解説する。第 3 章では本論文で用いられる作製技術の全てを解説する。もともと  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+s}$  超伝導体を作製すべく改造された MBE 装置がその後どのように変っていったのか、オゾンの精製装置とはどのようなものか、Co 金属を抵抗加熱セルで蒸発させるにはどういった問題が存在したのか、等といった技術資料的な側面も併せ持つ。また研究に用いた種々の試料評価方法についても原理から簡単に触れておく。第 4 章と第 5 章が研究の中心であり、大きく 4 本の柱からなる。4-2 節ですべての基礎となる  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+s}$  超伝導体の成長についてのべるが、これをもとにして種々の構造制御を試みたのが 4-3 節と 4-4 節である。まず 4-3 節では積層方向への成長制御という事で超薄膜の作製を行ない、また  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+s}$  でははじめての超薄膜ヘテロ構造による研究を行なった結果を示す。一方 4-4 節では基板面内方向の構造制御という事で面内方向の成長のダイナミクスについて新しい側面を切開いた。この 3 本の柱は次の 4 本目の柱である Bi-Sr-Co-O の成長に直結する。それが第 5 章にまとめられる。第 5 章では Bi-Sr-Co-O の構造制御を同じく積層方向と面内方向にわけて評価し総合的に論じる。それまでの各論的な取扱いを第 6 章で総合的に議論し、第 7 章で総括する。

## Chapter 2

### 研究の背景

本研究で扱う物質は  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+s}$  超伝導体およびそれと類似構造を有する Bi-Sr-Co-O 酸化物である。しかし後者の成長の意義は前者の超伝導体と組合せる事で種々の新しい構造・機能を探ることにあり、その意味で中心となるのは前者の  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+s}$  超伝導体であるといえよう。研究のキーワードとなる【酸化物】と【MBE 成長】は従来独立の発展を遂げてきたが、高温超伝導体の出現に伴って初めて両者を融合させる研究が始まったといえる。そこで、この章では物質としての  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+s}$  超伝導体が高温超伝導の中にどのような位置を占めるかという点と、技術としての MBE 成長が酸化物薄膜成長技術の中で同じくどのような位置を占めるかについて解説を行なう。

#### 2.1 高温超伝導体の概説

1986 年の歴史的発見以降 [1] 種々の高温超伝導体新物質が合成され、現在では非常に数多くの物質が研究されている。極く少数の例を除いていずれも銅酸化物にのみ高温超伝導が観測され、高温超伝導体と銅酸化物超伝導体とはほぼ同義語の様に扱われている。数多の物質が存在すれば何等かの形でそれらを系統的に整理・分類する方法を考えだすのが研究の常で、高温超伝導体もその例に洩れず何人かによる分類が行なわれている [2]。歴史的な分類や超伝導転移温度による分類、キャリアの符号による分類等すぐれた分類が既に世に問われている。そこでそれらの分類に関しては成書に譲り [3]、ここでは薄膜作製に即した分類によって高温超伝導を概観することを試みる。その際の大きな柱は母構造が超伝導体であるか否かである。これは原子層の積層という手法で薄膜結晶を成長させる際に成長手段に大きく制限を与えるもので、母構造に原子置換を行なって初めて超伝導になる物質は MBE 成長には適さないと考えられる。つまり積層方向の構造制御は得意だが、積層面内の構造制御に関しては非常に困難をきわめる手法である MBE 法は、高温超伝導のどの物質に対して有効かが以下の分類によってはっきりしてくる。

##### 2.1.1 母構造が非超伝導体である物質

こちらの枠組みの物質を先に紹介するのは、歴史的に高温超伝導体の最初を飾った  $(La, Ba)_2CuO_4$  に敬意を表したものであると同時に、高温超伝導におけるキャリアドーピングの概念を明らかにするにはこちらの物質の方がより相応しいからである。このグループに属する超伝導体の共通点は母物質の状態で Cu イオンの価数がちょうど  $2+$  になっていて、この値からずらすことがキャリアの注入 (ドーピング) に対応する。以下この  $(La, Ba)_2CuO_4$  関連物質を例にとりその機構を簡単に説明した後、その他の物質を紹介する。

##### 1-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 群

スイスの IBM チューリッヒ研究所にいた誘電体の研究者であった J. Bednorz と A. Müller が最初に報告した高温超伝導の論文では、La と Ba と Cu を適当な比で交ぜ合わせ焼成させた酸化物が 30K 近くから徐々に抵抗がゼロにむかって減少し、15K 前後でゼロ抵抗状態になることを発見した [1]。その後の爆発的な研究の中で、超伝導を起こす相の結晶構造が解明され、ペロブスカイト型酸化物の変形構造である  $K_2NiF_4$  型構造であることが広く知られるところとなった [4]。Sr による置換で最も転移温度が高くなるので、専ら

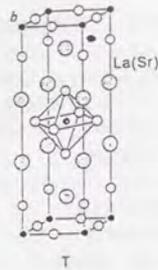


Figure 2.1:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の結晶構造 [5]

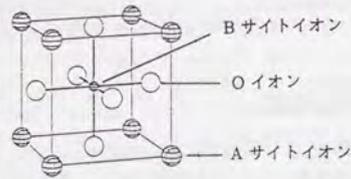


Figure 2.2: ペロブスカイト構造 [6]

$(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ が研究されることが多く、その各元素の頭文字を取って LSCO という略称を用いたり、構成元素比から 214 と呼ばれたりする。

その母構造である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  を Fig. 2.1 に示す [5]。後のためにこの構造を T 構造と呼び  $\text{A}_2\text{BO}_4$  という一般式で代表する。基本的には  $\text{La-Cu-O}$  で構成される単純ペロブスカイト構造のブロックを  $c$  軸方向にかけて  $(a/2, b/2)$  ずらしながら積んだ構造といえる。単純ペロブスカイト構造を比較のために Fig. 2.2 に示すが、一般に  $\text{ABO}_3$  という一般組成式で表されるこの構造は A サイトイオンと B サイトイオンがそれぞれ体心の位置にあり、 $\text{O}^{2-}$  イオンは A サイトイオンからみれば面心の位置に、B サイトイオンから見れば最近接 B サイトイオンの中央に存在する。そのため A サイトと B サイトでは位置することのできるイオンの半径に違いができ、B サイトイオンの方が小さな陽イオンとなる。また B サイトイオンは上下東西南北の 6 方向を  $\text{O}^{2-}$  イオンに囲まれた 6 配位状態 (s 面体配位) にあり、酸素との結合軌道が直交 3 軸方向にのびている。従って、d 軌道が最外殻軌道となる遷移金属が B サイトに存在する物質が多い。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  の場合、A サイトが  $\text{La}^{3+}$  イオン、B サイトが  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとなっている。しかしこの組合せで単純ペロブスカイト構造を組もうとすると、電気的中性の条件から Cu を 3+ イオン状態にまで酸化しなければならない。通常の作製条件下では Cu は 2+ までしか酸化されないので、 $\text{LaCuO}_3$  という構造は不安定となる。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の組成になった場合 Cu イオンの価数はちょうど 2+ となり、安定な構造として存在するようになる。

この状態ではしかしながら反強磁性絶縁体である。その理由はこの系における電子相関の強さにある。最外殻電子軌道が d 電子である場合、その軌道の広がりが s 電子や p 電子に比べて狭いために結晶中でも局在傾向にあることが知られている<sup>1</sup>。特に 3d 電子は 4d 電子に比べて軌道がより内側に存在するので、局

<sup>1</sup> よく結晶中でも d 電子という表現を用いることが多いが、正確には結晶中の電子軌道と孤立原子 (イオン) における軌道は同一ではない。しかし一般に結晶中の電子のエネルギー準位を考える場合、もとの孤立原子 (イオン) の準位を基に組成を摂動として取り入れる場合が殆どで、その場合第七近似として孤立原子 (イオン) のエネルギー準位を考えてかまわない。また本来電子相関は多体効果であるので、群論表現にしなければならないが、ここでは 1 電子近似の表現で議論しても本質は変わらないので、多体効果は考

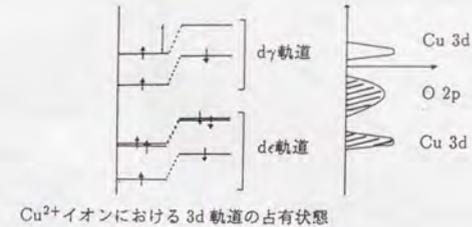


Figure 2.3:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の電子構造

在傾向が強い。

そこで  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の電子配置をみてみよう。Fig. 2.3 にその概念図を示す。  $\text{Cu}^{2+}$  イオンの電子配置は  $3d^9$  であり、結晶場によって分裂した軌道のうち下方に位置する  $d_{3z^2-r^2}$  軌道は 6 個の電子で占有されている。また上方の  $d_{\gamma}$  軌道のうちエネルギー準位の低い  $d_{3z^2-r^2}$  軌道は 2 個の電子で占有されている。残る 1 個の電子が最もエネルギーの高い  $d_{x^2-y^2}$  軌道にはいつている。従って通常のバンド金属であればこのバンドは Half-filled 状態にありこの物質は金属になることが予想される。ところが実際には強い電子相関、つまり同一サイトにおける大きなクローン反発のために絶縁体化してしまう。いわゆる Hubbard 分裂のためにこのバンドが 2 つに分裂し、その間にエネルギーギャップができてしまう。従ってこの  $d_{x^2-y^2}$  軌道の電子はなるべく同一イオンサイトに来ないように配置されて全体のエネルギーをさげようとし、各 Cu イオンに 1 個ずつ  $d_{x^2-y^2}$  電子がある状態になる。さらに最近接 Cu-Cu 間には間の  $\text{O}^{2-}$  イオンを介した超交換相互作用が働いて隣り合った Cu イオンの  $d_{x^2-y^2}$  電子のスピンを逆方向に揃えようとする。その結果として低温で反強磁性絶縁体となる。

ただしこのままでは  $\text{O}^{2-}$  イオンの役割がわからない。Cu 酸化物の場合、Hubbard 分裂を起こしたエネルギー準位の間に  $\text{O}^{2-}$  イオンの最外殻軌道となる 2p 軌道の準位がくる。 $\text{O}^{2-}$  イオンの最外殻電子配置は  $2p^6$  で閉殻構造をとる。その 2p 軌道の中で最もエネルギー準位の高い軌道に由来するバンドが Hubbard 分裂した  $\text{Cu}^{2+}$  の d バンドの間に位置する。(Fig. 2.3) この状態でフェルミ準位の直下は  $\text{Cu}^{2+}$  の d 軌道ではなく、 $\text{O}^{2-}$  の p 軌道である。

以上を踏まえた上で元素置換によるキャリアドープの意味を考える。今、結晶構造を変化させない立場から酸素量が 4 に固定した状態のまま  $\text{La}^{3+}$  イオンを  $\text{Sr}^{2+}$  等の価数の小さなイオンで置換したとしよう。そうすると結晶全体の電気的中性条件を仮定して  $\text{La,Sr,O}$  イオンの価数をそれぞれ  $3+, 2+, 2-$  に固定して考えると、Cu イオンの価数が 2+ から 3+ の方へずれてくることがわかる。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  の表式に対して Cu の価数は  $2+2x$  となる。2+ より 3+ 側にずれる場合、エネルギー準位図に従うならば Fig. 2.3 から考えて酸素の p バンドに空孔をつくることになる。つまり、ホールがドープされていることに相当する<sup>2</sup>。実際にこの空孔によるキャリアはホール効果、およびゼーベック係数の測定からホールであることが確認されている。一般にホールがキャリアとなる物質を p (positive) 型超伝導体という場合がある。

この様にしてホールをドープされた  $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$  は、抵抗率が徐々に金属的に推移し、あるドープ量から超伝導を示す様になる。その抵抗率の温度依存性を各種 Sr 濃度に対して示した図を Fig. 2.4 に、Sr 濃度に対して超伝導転移温度  $T_c$  をプロットした図を Fig. 2.5 に示す [7]。この図から判るように Sr 濃度の増大に伴って抵抗率は単調に減少していく。一方  $T_c$  の方は単調に増加する領域から単調に減少する領域へ移り変わり、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  の組成式において  $x=0.15\sim 0.17$  で最高値  $37\sim 38\text{K}$  を示す。この Sr ドープに伴って  $T_c$  が上昇する領域をアンダードープ領域、 $T_c$  が減少してくる領域をオーバードープ領域と言いつつ

慮しない。詳しい取り扱いについては文献を参照されたい [6]。  
<sup>2</sup> ドープされたホールが実際にどこにいるのか、という問題は重要である。Cu の価数が 3+ 側にずれる、という表現は言下で Cu にホールがいることを前提にした表現である。一方エネルギー準位図で考えた場合、明らかにホールは酸素の方に入ることになる。実際のところ光電子分光の手法によれば、どちらにもホールが存在するという結果が得られており、 $\text{CuO}_2$  面にドープされているという表現が一番無難であろう。本論文では適宜使い分けるが、とくに断らない限りその意味するところには差はない。

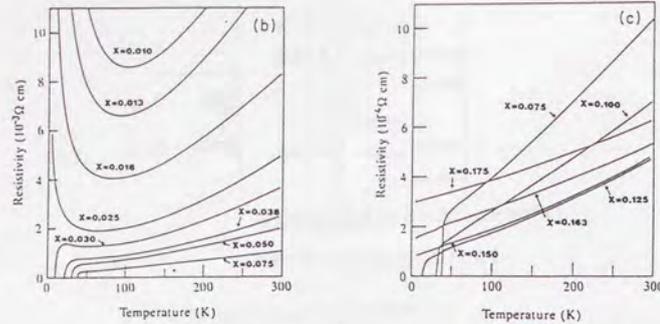


Figure 2.4:  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  の Sr 濃度による抵抗率の変化 [7]

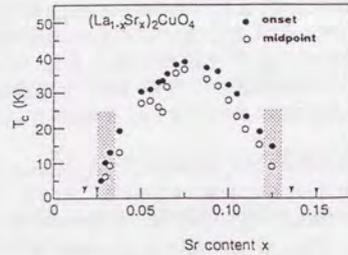


Figure 2.5:  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  の Sr 濃度と超伝導転移温度の関係 [7]

ことが一般的になっているが、この2つの領域で物性が本質的に異なっていることが指摘され始めており、輸送現象や磁性の点から精力的な研究が行なわれている [8, 9]。

## 2—Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>群

La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>群の物質は A サイトを 2+イオンで置換することにより p 型超伝導体となる。ではこの A サイトに Nd<sup>3+</sup>イオンや Sm<sup>3+</sup>イオンをもってきた場合にも同様かというそうはならない。Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>は化学組成式こそ La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>と同じであるが、結晶構造は異なる。その様子を Fig. 2.6 に示す [5]。T 構造に対してこの構造を T' 構造と呼ぶ。CuO<sub>2</sub>面を有するという共通点はあるが、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>において岩塩型構造の La-O の部分が、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>においては螢石型構造の Nd-O 部分にとってかわっている。この違いが、この母物質から作られる超伝導体に大きな違いを与える。この系は一般に Nd 系とよばれたり後述するように Ce<sup>4+</sup>イオンによる置換で超伝導体となるので NCCO と略されたりする。

Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>構造は Nd<sup>3+</sup>イオンを Sr<sup>2+</sup>等の価数の小さな陽イオンで置換することが不可能で、p 型超伝導体を生みだす基にはならない。その代りに Ce<sup>4+</sup>イオンによる置換で超伝導が発現する [5]。この場合 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>群と大きく異なるのは、3+イオンを 4+イオンで置換するとキャリアはホールではなく電子になる [5]。つまり、母物質の価電子帯がすべて占有され伝導帯が完全に空の状態に電子を付加える操作がこの Ce<sup>4+</sup>による置換によってなされる。その結果、加えられた電子は Fig. 2.3 における上部 Hubbard バンドに

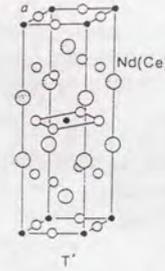


Figure 2.6: Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶構造 [5]

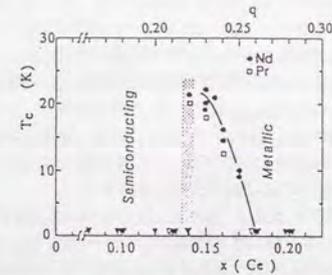


Figure 2.7:  $(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$  の Ce 濃度に対する超伝導転移温度の変化 [12]

ドーパされる。そこでキャリアが電子であることにちなんで n(negative) 型超伝導と言いならわし、p 型超伝導と対になる表現をする。

このキャリアの符号は CuO<sub>2</sub>面の構造と密接に関係がある。La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の場合、CuO<sub>2</sub>面を水平に考えた時の面内の Cu 原子の上下に酸素が存在する (6 配位もしくは 8 面体配位)。一方、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の場合上下共に O<sup>2-</sup>イオンがなく、Cu<sup>2+</sup>イオンは O<sup>2-</sup>4 配位状態にある。極く一部の例外はあるものの、この 4 配位 Cu による CuO<sub>2</sub>面はキャリアとしてホールのきらい電子がドーパされやすい。一方、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の 6 配位 Cu や Y123 系・Bi 系 (いずれも後述) で出てくるピラミッド状の 5 配位 Cu による CuO<sub>2</sub>面はキャリアとしてホールを好み電子をドーパするのは非常に難しい。これに端を発して頂点酸素の役割を理論的に考える試みもなされているが [10, 11]、今のところ超伝導の本質に迫る結果は得られていない。

銅酸化物で初めての n 型超伝導体として注目された  $(Nd,Ce)_2CuO_4$  は Ce ドープ量に応じてやはり金属的になり、途中から超伝導が発現する (Fig. 2.7)。(La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>と同様に Ce ドープ量の増加に伴って T<sub>c</sub> が上昇する領域があり、Ce を更にドーパすると超伝導は消える [12]。しかしこの超伝導の消失の様子は Ce 濃度に対して非常に急激であり、(La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の場合と様相を異にしている。またキャリアの符号に関してもホール係数やゼーベック係数の測定は多くは電子であることを結論付けているが、文献によってはキャリア符号が正つまりホールがキャリアであることを主張したり [13]、ホールと電子が共存して温度域に応じてホール係数の符号が負から正へ移り変るとする主張なども報告されており [14]、p 型超伝導体程その輸送現象が完全に理解されているとは言えない。

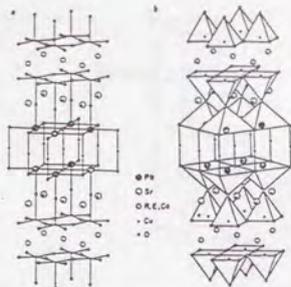


Figure 2.8:  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+5+\delta}$  の結晶構造 [15]

### 3— $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+5+\delta}$

このグループは俗に Pb 系超伝導体と呼ばれるグループで、ホモロガスな系として単位構造内の  $\text{CuO}_2$  面の枚数の異なる複数の超伝導体群を形成する。このホモロガスな系はもともと後で触れる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  系 (Bi 系) や  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  系 (Tl 系) で有名であり、Pb 系はこれらの発見の後に見つかったものである [15]。結晶構造は Fig. 2.8 に示すとおりである。構造の特徴としては、Bi 系 (Tl 系) の  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ( $\text{Tl}_2\text{O}_2$ ) ブロック部分が  $\text{PbO-Cu-PbO}$  ブロックに置き換わったという点で、超伝導そのものには寄与しないと思われる Cu が構造内に  $\text{CuO}_2$  面とは別に存在する。

この物質を Bi 系や Tl 系と大きく違えている点は、母物質では超伝導にはならず  $\text{Y}^{3+}$  イオンを  $\text{Ca}^{2+}$  イオンで置換することで初めて系が金属的になり超伝導が発現する。その意味で  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  などと同じ仲間であるといえよう。しかし、非等価な Cu サイトの存在や単結晶育成の困難さから研究はあまり進んではいない。それでも大きな単結晶を作ろうとする試みが行なわれ [16]、異方性の研究においては最も 3 次元的と言われる Y123 系と 2 次元的と言われる Bi 系の間を埋める物質として注目されている。

### 4— $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 群

この物質は、ここまで紹介してきた物質に比べてより複雑なドーピングを要する。俗に 223 構造といわれる複雑な構造をとるが [17]、その部分を切出してみればやはり  $\text{CuO}_2$  面と岩塩型ブロックそして螢石型ブロックに分けられる (Fig. 2.9)。この系は希土類イオンとして  $\text{Eu}^{3+}$  以外にも  $\text{Nd}^{3+}$ ・ $\text{Sm}^{3+}$ ・ $\text{Dy}^{3+}$  がある [18]。

この一群のドーピングで問題になるのは、2 サイトに同時に元素置換をしなければならない点にある。つまり  $\text{Eu}^{3+}$  サイトに  $\text{Ce}^{4+}$  イオンを、かつ  $\text{Ba}^{2+}$  サイトに  $\text{Eu}^{3+}$  イオンが置換されて初めて系は超伝導になる。この複雑な元素置換のため作製法が多少複雑になり、良質の結晶を得るのが難しくなっている。それに輪をかけて  $T_c$  が 40K 程度にしかならないことから盛んに研究されているとは言えない。

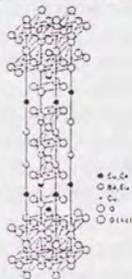


Figure 2.9:  $\text{Eu}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$  の結晶構造 [17]

### 5— $\text{SrCuO}_2$ 群

この物質は、 $\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{CuO}_2$  の形で知られていた構造、いわゆる無限層構造<sup>3</sup>と呼ばれる物質群であるが [19]、その超伝導性に関して p 型超伝導と n 型超伝導の両方が主張されている [20, 21]。現段階で確実に無限層構造が超伝導になっていることで意見の一致を見ているのは n 型超伝導体だけなので、ここでは n 型として紹介する。

無限層構造とは Fig. 2.10 に示す構造で、酸素欠損ペロブスカイト構造の一種といえる。Sr 面と  $\text{CuO}_2$  面を交互に積層した構造ともいえるが、やはり Sr 面の構造が安定でないで、バルク多結晶の場合  $\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14}\text{O}_2$  の組成の場合を除いて高圧合成によってしかこの構造を得ることはできない [20, 21, 22]。一方薄膜成長法を用いると比較的簡単にこの構造が得られ [23]、薄膜の方でより本質的な議論をしなければならぬ珍しい例である。

さて、構造からわかる様にこの構造の  $\text{CuO}_2$  面の Cu は 4 配位である。従って経験則によれば電子をキャリアにする方が無理がない。 $\text{Sr}^{2+}$  イオンを  $\text{Nd}^{3+}$  や  $\text{La}^{3+}$  イオンで置換すると予想通り電子をキャリアとする超伝導体となる。その様子を Fig. 2.11 に示す [21]。  $T_c$  の最高値は約 40K で電子ドーピング型としては  $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$  と同程度であるといえる。この無限層系は構造のすべてが超伝導に参与する  $\text{CuO}_2$  面であることから考えて、最も無駄のない超伝導体になりそうに思える。つまり  $\text{CuO}_2$  面とブロック層の交互積層とはもはや呼べない構造であり、これは同時に異方性がもっとも少ない銅酸化物超伝導体である可能性を示唆する。しかしこの予想は単結晶の作製が不可能な現段階では確かめられていない。

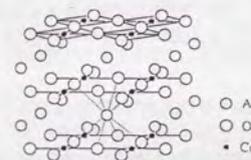


Figure 2.10:  $\text{SrCuO}_2$  無限層構造 [20]

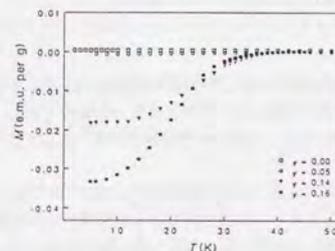


Figure 2.11: 無限層  $\text{SrCuO}_2$  に対する電子ドーピングによる完全反磁性の出現 [21]

<sup>3</sup>これは Bi 系の n を無限大にした極限に相当するので無限層と呼ばれる。

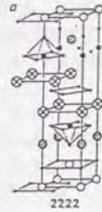


Figure 2.12:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  の結晶構造 [24]

### 6— $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 群

これはBi系（後述）超伝導体の内部構造を部分的に螢石構造におきかえた構造をしており、 $\text{Ln}^{3+}$ サイトを $\text{Ce}^{4+}$ イオンに置換すると超伝導になる物質である（Fig. 2.12）[24]。Bi系と同様に $\text{BiO}$ 面で区切られた構造が特徴で2次元性は高いとされている。この物質は銅酸化物超伝導体の構造を $\text{CuO}_2$ 面とその他のブロック層に分けてその組み合わせで整理することが提唱されてから[2]、その指針に従って設計された構造が実際に超伝導を示した初めての例である。しかしその合成に高圧をある程度必要としたり、長時間の焼成を必要とし、大型単結晶の作製が困難なわりに $T_c$ が低い等の点から研究対象に選ばれることが少ない物質群である。

### 2.1.2 母構造が超伝導体である物質

次に、母構造そのものが超伝導になる物質を紹介する。超伝導になるために元素置換を必ずしも必要としないので元素置換による構造の局所的な乱れの影響を除外できる点に加え、 $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向に結晶を輪切りにした場合に1原子層あたり1種類の陽イオンと酸素イオンしかないという点が薄膜における原子層成長に対して非常に有利になる。代表的な銅酸化物超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ はいずれもこのグループに属し、薄膜成長の研究の2大代表物質でもある。

### 1— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 群

La系超伝導におけるマイスナー効果の確認の数ヶ月後に発見された初めて液体窒素温度を越える $T_c$ を持った超伝導体であり[25]、現在のところ世界中で最もよく研究されている物質である。Y系超伝導体とかYBCO超伝導体・123型超伝導体などと略される。本文中では後述する $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 系と区別するためにY123系と記述する。

構造はFig. 2.13に示す構造をしている[26]。La系と異なり基本構造は単純ペロブスカイト構造であり、その中で $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ イオンが規則的にペロブスカイトの3倍を周期として配列している部分が基本骨格を作っている。酸素はそれに応じて同様に規則正しく欠損しており、 $\text{CuO}_2$ 面構造の他に $\text{CuO}$ 鎖構造が存在し、2枚の $\text{CuO}_2$ 面と1枚の $\text{CuO}$ 鎖が周期構造をなしている。この $\text{CuO}$ 鎖の存在が他の酸化物超伝導体には無い部分であり、中途半端に伝導に寄与しながら超伝導には直接関与しないこの $\text{CuO}$ 鎖の扱いが物性を議論する時に重要になってくる。

超伝導転移温度は約90Kである。この系の特徴として酸素量が非常に大きく変化させられる点があげられる。結晶構造内の $\text{CuO}$ 鎖の部分に酸素イオンの出入りを起こしやすく、成長時やアニール時の酸素分圧に大きく依存する。通常の大気圧で作製した場合酸素量は7に近い値をとり、 $T_c$ が90Kに近い試料ができる[27]。この状態から酸素イオンを還元処理で抜いてゆくと系はアンダードープになり $T_c$ が減少していく。この減少の途中において酸素量に対して比較的 $T_c$ の変化が小さい領域が存在する。この領域では $T_c$ は

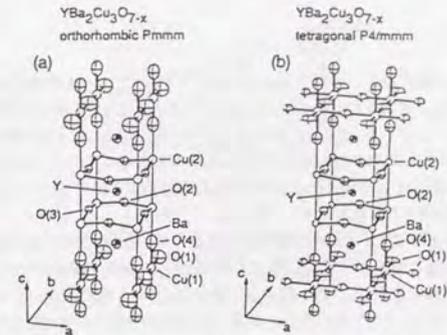


Figure 2.13:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の結晶構造 [26]

60K近傍で停滞する。そのためにこの領域にあるY123系超伝導体を60K相と呼んで90Kの $T_c$ を持つ試料と区別することがある。

3+イオンのYサイトはLa以降の希土類イオンで置換可能であり、しかもそのほとんどが80~90K級の超伝導体である。超伝導にならない例外としてYサイトを $\text{Pr}^{3+}$ イオンで置換した $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ があるが、この物質が超伝導にならない理由は今のところはっきり判っていない。従来の超伝導体比べて酸化物超伝導体に特徴的なのは、磁性を持つ原子・イオンが存在することが超伝導性をこわす方向に働かない様に見える場合が多くある。このY123系の場合に各種希土類イオンが大きな局在スピンを持つにもかかわらず高い $T_c$ を持つ超伝導を示すことは当初非常に注目された。これは大雑把には $\text{CuO}_2$ 面の独立性を表すものと現在では認識されている。

構造の点からもう一つ特徴的なのは $\text{CuO}$ 鎖の存在のもたらす結晶対称性が一般のペロブスカイトとは異なる点にある。一般的にペロブスカイト型酸化物の結晶対称性は、対称性の高い方から順に[立方晶]・[正方晶]・[斜方晶]・[単斜晶]となり、物質によって相互間の構造相転移を起こす。この時正方晶から斜方晶に転移する様子がY123系の場合一般のペロブスカイトと異なる。その様子をFig. 2.14に示す。一般のペロブスカイト酸化物では正方晶から斜方晶に至る時、Bサイトイオンを中心とした酸素6配位構造が回転することによって対称性が変化するが、この場合a,b軸の取りかたは第2近接のBサイトイオン方向に取る。そのためにa,b軸としては5.3~5.6Åという値になり、ユニットセルの体積が2倍になる。一方Y123系の場合は斜方晶構造が $\text{CuO}$ 鎖構造に由来するものであるために、正方晶から斜方晶になってもa,b軸方向は第1近接方向のままであり、正方晶で3.85Å前後であったa,b軸長が転移点温度以下で3.82Åと3.88Åに分れる。これはペロブスカイト型結晶構造を有する物質では珍しい例といえる。しかしこの構造のために通常は双晶構造を含む結晶になり、特に一般のペロブスカイト酸化物を基板とする薄膜成長において、真の単結晶薄膜作製に対して重要な障害となっている。

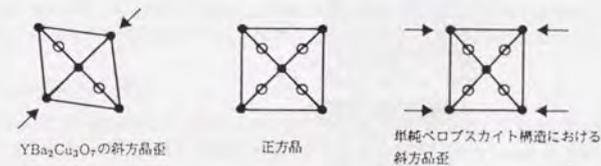


Figure 2.14:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  および単純ペロブスカイトにおける斜方晶構造

## 2—YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>群

この一群の物質はY124系と略される。構造はFig. 2.15に示す通りで、Y123系のCuO鎖をもう1段余分に積んだと思えば良い[28, 29]。またY123系とY124系の混合系としてCuO鎖が1段の箇所と2段の箇所が規則正しく配列した構造としてY<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15</sub>があることを付記しておく。CuO鎖が2段に重なったところはしかしながら酸素欠損ペロブスカイト構造とは呼べない構造となっており、その意味でY123系と区別して扱う。この2重CuO鎖は4配位構造のCuOがその辺を共有する形でb/2だけずれて積層されたものであるため、若干構造は不安定である。

当初高压合成が報告され現在では常圧合成も可能ではあるが、単結晶作製報告は高压合成のみである。薄膜成長法による合成の試みは極く最近になって成功しつつあるが[30]熱平衡条件下でY124系が安定な領域を実現することが重要で、原子層成長でCuO鎖の部分だけ余分にCuOを積めば良いものではない。Y123系と同程度の80K以上のT<sub>c</sub>を有し、Y123系の場合に問題となる酸素の出入りの起こりやすさがこの系では抑制されるために応用上注目されていた[31]。

この系ではY123系ほど希土類イオンの置換に対する効果は調べられていないが、最近Y<sup>3+</sup>をPr<sup>3+</sup>で置換した試料でY123系と同様にCuO<sub>2</sub>面の超伝導性を抑制したときに、2重CuO鎖の伝導が支配的になり複雑な金属的伝導を示すことが見出され、1次元伝導との関連で注目されている[32, 33]。

## 3—Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>群

この物質については本研究の対象物質であり、4章で別に詳細に論じる。この次に解説するTl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>のTlをBiに、BaをSrに置き換えた構造をしていると思えばよい。通常Bi系やBSCCO系と呼ばれる。

## 4—Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>群

この一群は1993年にHg系超伝導体(後述)が発見されるまで最高のT<sub>c</sub>を持つ超伝導体として君臨していたもので[34]、Hg系超伝導体の発見の糸口ともなった物質である。一般にTl系やTBCCO系と呼ばれる。構造はBi系のBiサイトがTlに置き換わったとみれば大体良いが[35]、超周期構造は存在せず、また2重のTlO面間の結合はBi系に比べて遥かに強く2次元性は弱いと言われている(Fig. 2.16)。この超周期構造の欠如はそのまま結晶の対称性とかかわりTl系は正方晶である。

この系はBi系や後に述べるHg系と同様に一連のホモログスな物質群を形成し、組成式のnの値を異にする物質が異なるT<sub>c</sub>を持って存在する。nの値はTlO面間に挟まれたCuO<sub>2</sub>面の枚数に相当しそれが増えるに従ってT<sub>c</sub>が上昇する。nとT<sub>c</sub>の枚数の関係をFig. 2.17に示すが、今のところn=4までは常圧バルク合成が可能で、n=3相が最高のT<sub>c</sub>を持つ[36]。BaサイトをSrで完全に置換した物質も同様に超伝導体として存在するが、合成方法が多少難しいのでBaの系に比べて研究は盛んでない。

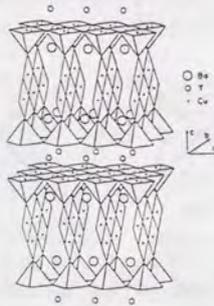


Figure 2.15: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>の結晶構造 [29]

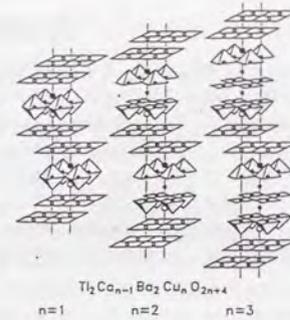


Figure 2.16: Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>の結晶構造 [35]

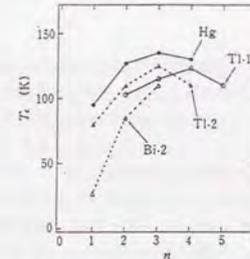


Figure 2.17: Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>におけるnと超伝導転移温度の関係 [36]

この系では主としてn=1に相当する相(Tl2201)が物性上強い興味をもたれている[37]。Tl2201相は単位胞内に1枚のCuO<sub>2</sub>面しか有しない点でLa214系と同列の物質に思えるが、T<sub>c</sub>は最高80Kまで確認されている[38]。この系は酸素量の制御によりオーバードープ領域の試料を簡単に作ることができ、実際にその状態では抵抗率の温度依存性等の物性が最適ドープからアンダードープにかけての試料と異なっている。その意味でアンダードープからオーバードープまで連続変化させて物性を論じる実験には重宝がられている。

## 5—TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+3</sub>群

これは前述のTl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>の2重TlO面を1枚のTlO面に置き換えた構造である[35]。この系もnの値で1から6まで知られており、n=4で最高のT<sub>c</sub>を有する[39]。この1枚のTlO面だけで構造を保持できる点はBi系にはない特徴である。成長には高压を要するので2重TlO面を持つ系程には研究されていないが、超伝導体の異方性の研究に2重TlO面を持つ系との比較実験は重要である。

## 6—HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub>群

最近発見された新しい超伝導体のホモログスな系であり、1枚Tl系をHg面に換えた構造をしているといつて大体良い。この系の特徴は何と言ってもT<sub>c</sub>が高いことであり、n=1の94Kが際立って高いことに始まってn=2の133Kで世界記録を更新したのも束の間n=3の149K(高压下では160K近くまで上昇)にいたっては室温の半分まで到達した[40, 41, 42]。この超伝導体は応用上も重要で、大電流を流し得る材料としての研究も進み始めている[43]。

### 2.1.3 その他の物質

以上の他にも銅酸化物超伝導体は日々発見され続けており、その全体をここで述べるのは無理なので成書にゆずるが、その基本はCuO<sub>2</sub>面とその他のブロックに分けられて、いかにして結晶学的に無理なく組合せるかが鍵となる。現在の新超伝導体探索の指針は、Tokura や Akimitsu によって提案された枠組みに従いかに新しいブロックを設計するかにある。ここまでに紹介してきたもの以外にも、CO<sub>3</sub> 鎖やその亜流のBO<sub>3</sub> 鎖 [44, 45]、SrO ブロックの代りのSrF,SrCl ブロック [46, 47]、Pb 系の亜流になるPbCuO ブロック [48]、無限層SrCuO<sub>2</sub>へのpタイプキャリア供給ブロックと信じられている(Cu,C)O<sub>2</sub>面 [49] 等多数ある。どのように複雑な組合せにしてもよいのであれば新しい超伝導体は無限にできるが、現実的な安定な構造はそれほど多くはない。そろそろその安定度を論じる尺度を確立すべき段階にきているといってもよいであろう。

## 2.2 高温超伝導体の薄膜成長

前節では高温超伝導を母物質が超伝導のもの而非超伝導のものに分けて整理したが、その分類から薄膜作製で対象とされる物質を考えると圧倒的に後者に多いことがわかる。薄膜成長の究極の形である原子層成長をする場合、1枚という原子層の中で複数の原子が存在する構造ではその面内分布を制御できないというのが主たる理由である。酸化物結晶の場合、酸素源はいずれにせよ気体の形で供給されるので、酸化される対象となる金属原子は構造上1原子層内に1種類の方がよい。そのため、原子層成長の研究は圧倒的にY123系とBi系に集中している。最近ではそれにSrCuO<sub>2</sub>系が加わっている。

酸化物の薄膜成長に用いられる技術は大きく分けて5種類になる。スパッタリング法およびその亜流、真空蒸着法およびMBE法、レーザー溶融法およびレーザーMBE法、化学気相成長(CVD)法、および液相成長(LPE)法である[50]。この内最後のLPE法は薄膜と言っても1μm以上の厚さを持つ膜を作製する方法で、原子層制御の観点で用いられることはないで、詳しい説明対象からははずす。以下残りの手法の原理と特徴をあげ、酸化物超伝導体に対する利点・欠点を整理する。

### 2.2.1 スパッタリング法

高温超伝導体の薄膜成長に最も早くから適用された手法である[51]。その最大の理由は、試料を酸化するために薄膜成長中の雰囲気における酸素分圧をもっとも上げられる手法であり、高温超伝導体発見以前から酸化物薄膜の成長に用いられてきた実績があったからである[50]。また装置構成が他と比べて簡単であり、焼結体を原料に用いることができる点も有利であった。

スパッタリング現象とは原子や分子、イオンを固体表面に衝突させた場合に、そのエネルギーの一部によって固体中の原子や分子が表面から飛出してくる現象である。表面をスパッタするにはAr<sup>+</sup>イオンを用いることが多い。装置構成は原料を設置したターゲットとそれに対向した基板ホルダーからなる。その状態で基板とターゲットの間に電場をかけ、Ar<sup>+</sup>イオンをその電界によって加速してターゲットに衝突させたのち、ターゲットから出てくる原子・分子を基板上に堆積させる。その電界の加え方によってDCスパッタリング、RFスパッタリングに分けられる。また通常磁石を用いてイオンをターゲット付近の閉じこめる工夫がなされている。どの場合でもArガスを100mTorr前後成長室内に入れるので超高真空という環境からは程遠い。酸化物成長の場合はArに加えO<sub>2</sub>ガスをおよそある分圧で導入し、それによって試料の酸化を行なうことが一般的である。ターゲットには金属原料を単に押し固めたものを用いる場合と、目指す物質の焼結体を用いる場合の両方があるが、どちらの場合でもスパッタリングガスにO<sub>2</sub>ガスを混合させる必要がある。またこの方法の亜流としてイオン銃を用いてターゲットをたたくイオンビームスパッタリング法とよばれる方法もあり[52]、この場合は基板近傍のガス圧をかなり下げられるためにMBE法などに近い成長が可能である。

高温超伝導体成長に利用された装置例を幾つか示す。Fig. 2.18(a)にDCスパッタリング装置[53]、(b)

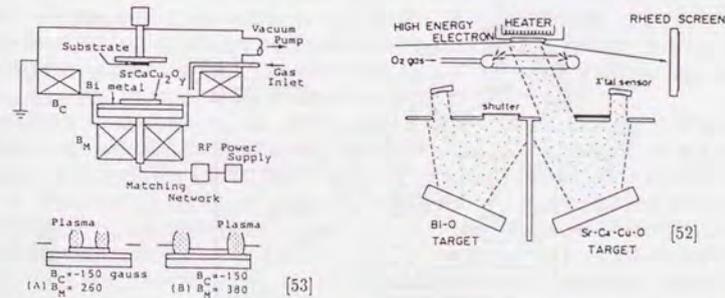


Figure 2.18: 高温超伝導体作製に用いられたスパッタリング装置の例 [53, 52]

にイオンビームスパッタリング装置 [52] を示す。高温超伝導体が 2 種類以上の金属元素を必要とする複合酸化物であるためにターゲットを複数セットできるようにした装置が主流であるが、単一ターゲットの装置でも成長できないことはない。

この装置の大きな欠点は原子層レベルでの構造制御が難しい点にある。スパッタされて基板に飛来するのは原子状であるよりはむしろ大きなクラスターである場合が多く、結果として非常に凹凸の大きな薄膜になる。また成長速度は遅く、基板とターゲットとの距離がすこしでも変化すれば成長条件が大きく変わってしまう点などが他と比べた場合の不利益点といえる。またターゲット組成と膜組成も一般には一致しない。しかしできた薄膜結晶の超伝導特性は非常に良好である場合が多く、これは他の手法に比べて酸素分圧の高い雰囲気での成長である点に有利に働いたと考えられている。また成長させる物質をかえる時はターゲットを交換すればよいだけなので、何種類もの結晶を成長する場合は便利である。最近では原子層制御にせまる制御技術が確立されてきており、単位胞厚さの程度で平坦な薄膜成長も可能となっている [54]。

### 2.2.2 レーザーアブレーション法

当初はレーザースパッタリング法と呼ばれスパッタリング法の亜流と考えられていたが、完全にスパッタリング機構であるとも言い難いことが判ってきており、レーザーアブレーション現象を用いるものとして別に分けて考えることが増えてきた。大まかな原理は名前からも判るように真空チャンバー内においてターゲットにイオンを衝突させるかわりにレーザー光を照射し、ターゲットから出てくる原子・分子を基板上に堆積させるものである。Fig. 2.19 にその概念図を示す [55]。この場合に成長室を 1~100mTorr 台の  $O_2$  ガス雰囲気にした場合は、ターゲットからブルーム (plume) と呼ばれる原子・分子の柱が見えて、基板がその一部にかかる状態で堆積・成長が行なわれる。一方成長室の真空度を  $10^{-4}$ Torr 以下に下げた場合は、MBE 条件となりレーザーでたたかれたターゲットから分子線が発生する [56]。この場合は  $O_2$  ガスをなんらかの方法で活性化したり、 $NO_2, O_3$  ガス等の酸化力の強いガスを用いることが必要となる [57]。

レーザー光源には通常 ArF エキシマレーザーを用いる。レーザーアブレーションの特徴としてこのレーザーの 1 パルス当たりのエネルギーがほぼ一定していることがあげられる。1 パルスあてる度にターゲットから出てくる原子・分子の量がほぼ一定となるので、1 原子層相当のパルス数を制御することで精度の良い構造制御が行なえる点は他にはない特徴である。

しかし、外部からレーザー光を導入するために必ず真空チャンバーにビューポート (view port) を設ける必要があるが、このビューポートがターゲットから飛来した原子によって汚れると、1 パルス当たりの強度が減少するために成長レートが変化する。またターゲットに化合物を用いる場合、その化学組成比を保ったまま基板上に堆積しない場合も多く、その場合それを補償するためにターゲットをわざと目的組成からずらして作製しなければならない。またレーザーそのものの扱いにある程度習熟する必要がある。レーザーアブレーションやレーザー MBE といった手法はそれでも酸化物超伝導体の発見以後急速に発展してきた技術であり、原子層成長可能な手法として通常の MBE 法を凌駕する人気を誇っている。

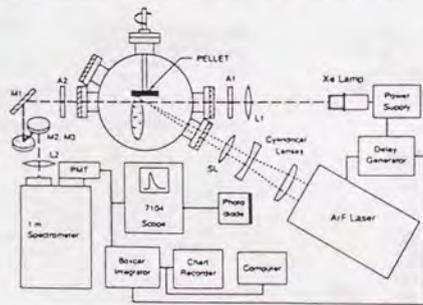


Figure 2.19: レーザーアブレーション装置の例 [55]

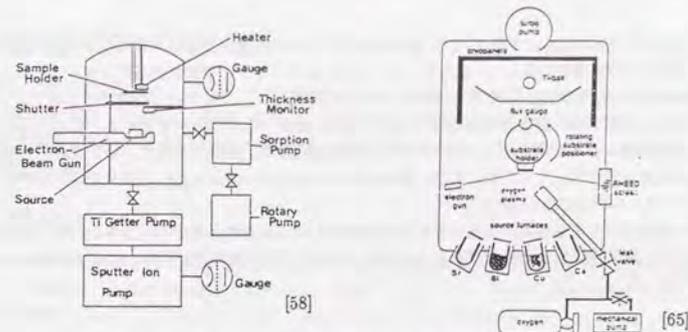


Figure 2.20: 真空蒸着装置および MBE 装置の例 [58, 65]

### 2.2.3 真空蒸着法・MBE 法

薄膜作製といった場合に最も一般的な方法といえるのが真空蒸着法である。スパッタリング法やレーザー溶融法と異なる点は、原料を加熱して蒸気圧を制御し必要量の元素を基板に堆積させるものである [50]。一般に原料加熱には発熱体を利用したポートやバスケットが利用されるが、より高温まで試料加熱する場合は e 型電子銃 (以降 e-gun) を用いる。酸化物作製の場合は高真空が必要なので殆ど用いられない例はない。(この点次に説明する MBE 法と区別されたい。) 真空蒸着法という場合は通常一室構造で基板導入・試料取りだしや原料交換に成長室全体をバージする場合をさすことが多い。(Fig. 2.20(a) 参照)

原理的には MBE 法は真空蒸着法の一つといえるが、以下の特徴を備えた場合に限り MBE 法と言うのが通例となっている [50]。

- 成長室以外に最低限試料準備室を有した複室構造となっており、成長をバージすることなく基板導入・試料取りだしが可能。
- 成長室を高真空から超高真空環境に保ち原料から飛来する原子・分子の平均自由行程を原料・基板間距離より長くすることで、分子線状のビームを成長に用いることができる。
- 高真空・超高真空環境下の成長による不純物の少ない結晶の成長が可能。
- 原料加熱源を複数有し化合物作製時にその構成元素の分子線量を独立に制御することが可能。

これらの条件を満たさない場合でも装置として超高真空装置を使う場合 MBE 法と呼ぶこともある [59]。この中で原料が複数の場合に独立に分子線量を制御できることは非常に大切なことである。分子線という性格上基板までの行程の途中のどこかに遮蔽板を挿入すれば自動的に基板に分子線が到達しなくなる。従って、通常加熱源の直上にシャッターを設けてこれを外部から制御する<sup>4</sup>。また高真空・超高真空であるが故に様々な分析機器を同一装置内に装備可能となり、中でも反射高エネルギー電子線回折 (Reflection High-Energy Electron Diffraction: RHEED) 等はもはや標準化されてきている。

MBE 法の場合の最大の難点としては、真空度の要求と真方向から対決する [試料の酸化] があげられる。銅酸化物超伝導体の場合 Cu 原子を 2+ 状態にまで酸化するには、 $O_2$  ガスの場合かなりの量を必要とし、MBE 条件として許される上限の圧力ぎりぎりまで導入しても成長不可能であった。スパッタリング法やレーザー溶融法はもとより酸化物にした状態のターゲットを使い、かつ成長室の酸素分圧はかなり上げることができたのでこの種の問題は表面化しなかった。そのために種々の酸素を活性化しその結果として導入するガス量を減らす試みが多く行なわれた。 $O_2$  ガスをプラズマ励起してできるラジカルを利用するもの (RF プラズマや ECR プラズマ) [60, 61]、正イオン  $O_2^+$  を利用するもの [62]、本研究で用いる高純度  $O_3$  ガ

<sup>4</sup>真空度が低く原料が加熱過程で蒸発する場合には基板へ到達する原子・分子の量はシャッターだけでは制御しきれない。逆に MBE 法の場合シャッターにあたり基板を外れた原子・分子が再び基板に到達しないように、真空槽の内壁に液体窒素シュラウドと呼ばれる冷却板を入れてトラップする。この液体窒素シュラウドは同時に複数の蒸発源の間の熱絶縁の役割も果たす。

スを利用するもの [63, 59]、 $\text{NO}_2$  ガスや  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを利用するもの [64] 等々がある。この中で  $\text{O}_3$  を生成するのは極めて大掛かりな装置を必要とし、またクーロン反発によりイオン束密度が極端に小さくなってしまふので、殆ど使われない。その他は一般的に使われているが最近特に  $\text{O}_3$  ガスの利用が増加してきている。

Fig. 2.20(b) に一般的に酸化物超伝導体に用いられる MBE 装置の概念図を示す [65]。一般の MBE 装置に加えて酸化源の導入口が必ずあるのが特徴で、外部に  $\text{O}_3$  発生器。蒸留器を備えていたり、成長室内にプラズマ発生装置を備えていたりする。また、原料の蒸発は MBE の場合 e-gun に加えて抵抗加熱セル (effusion cell) が用いられることが多い。

MBE 装置の場合どうしても装置が大掛かりになり高価なために当初殆ど酸化物超伝導体に用いられることはなかったが、原子層成長への要求が高まるにつれこの方法による作製例が増加してきているのは注目すべきことであろう。

## 2.2.4 CVD 法

これまでの 3 種類の成長法はいずれも物理気相成長法 (PVD) と呼ばれる手法で、多少の違いはあるものの基板上に単に [乗せる] ことにはわかりなかつた。ここで説明する CVD 法はこの [乗せる] のを進めて [化学反応] させて結果として結晶が成長するのを利用した方法である。そのために化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition) という名前が付けられている [50]。この方法は大面積薄膜の量産に適した方法で、真空を用いるものとはその手法はかなり異なる。化学反応を用いて原料を基板上で成長表面と反応させるためには、原料が金属単体や単なる酸化物では不可能である。通常ハロゲン化物や有機金属の状態にして、キャリアガスと一緒に反応管に送り込む。その状態で基板周りの反応管を加熱し (反応管内に基板用のヒーターを入れる場合もある)、基板上で反応を起こさせて結晶を成長する [66]。この時反応管には酸素ガスを導入し結晶の酸化を同時に行なう。

特徴は全てプロセスで固体原料や液体原料の使用がなく全てガスの状態で成長が行なわれるために成長速度を非常に早くできることがある。また均一なガスの状態で反応管全体に送込まれるため大面積の結晶を成長できるので大量生産等の実用化技術として用いられることが多い。また化学反応を全ての段階で制御できれば選択成長ができる唯一の手法でもあり、完全な原子層成長も可能とみなされている。

問題となっているのは、酸化物超伝導体用の原料としてこれが有効といったものが今のところ開発されていない点にある。これは酸化物超伝導体の歴史を考えれば無理もないのであるが、半導体の場合に比べ最高 4(5) 元素という非常に元素数の多い場合その技術が確立すれば CVD 法の応用範囲を格段に広げることができるために、その好例としての成果が今後期待されるところである。

## 2.2.5 その他の手法

薄膜成長を行なうこの他の手法としては、液相成長法があり、[67] YBCO 薄膜の作製では一定の成果をあげている。その他少々意味合いは異なるが、単結晶を劈開したり炭素基板上に作製した後から蒸発させて作る薄片も薄膜の一種といえるであろう [68]。これは透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) や透過電子エネルギー損失分光 (Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy: TEELS) の実験用に用いられることが多く、基板を必要としない free standing な薄膜として特別な地位を与えられている。

## 2.3 高温超伝導体の薄膜評価

この節では前述の作製法によって得られた薄膜をどのように評価するかについて述べる。評価にあたっては、結晶構造の評価、化学組成の評価、電氣的・磁氣的特性の評価の 3 本の柱が存在する。これらの結果を実際の作製条件の方にフィードバックをかけたり、特定の物性を持つように調整していくことにより目的に応じた薄膜を得る。

### 2.3.1 構造評価

薄膜の結晶構造の評価は最も基礎的な X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) によるものから RHEED、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM)、TEM といった電子線を利用するもの、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) といった局所的に限定された情報を見るものまで様々な手段がある。その他にもラザフォード後方散乱 (Rutherford Back Scattering: RBS) やイオン散乱分光 (Ion Scattering Spectroscopy: ISS) の様に粒子の散乱やチャネリングを利用したものもある。以下それらが高温超伝導体にどのように適用されてきたかを見てみる。

#### X 線回折 (XRD)

最も基礎的な構造評価手段である [69]。結晶格子の大きさのオーダーが  $1\text{\AA}$  程度なので、その領域の波長を持つ電磁波によって起こる回折現象を通して結晶の逆格子空間像の情報を得るものである。波長の限定された特性 X 線を用いるものと、連続 X 線を用いるものがある。前者の例としてディフラクトメーター法、後者ではラウエ法・プリセッション法・ワイセンベルク法等があり、いずれも高温超伝導体の薄膜結晶の構造評価に用いられてきた。

ディフラクトメーター法は、成長面と垂直方向の格子間隔の様子を調べるのに最も簡便な方法であり、X 線回折といった場合ディフラクトメーター法を指すことが多い。薄膜の場合 (バルク単結晶でも同様) 日常的な構造評価はこれだけで済ませることが多い。このディフラクトメーター法からはそれでもかなりの情報が得られる。配向方向の格子定数、薄膜結晶のモザイクネス、平坦性などの評価には有効である。ディフラクトメーター法以外では 4 軸回折計を用いる場合があり、非対称反射による面内方向の格子定数情報の取得や、特定軸まわりの回転対称性の情報などより詳しい情報が得られる。

ラウエ法・プリセッション法・ワイセンベルク法はいずれも写真乾板を用いる方法で、それぞれ特定の指数をひろい出すことができる。しかしこれらの方法は薄膜結晶には従来無力とされてきて、めったに構造評価に用いられることはなかった。最近になって膜面に対して微小入射角度で X 線を入射することで、基板による回折を抑制し薄膜結晶の回折をより強調する手法が確立してきており、より精緻な構造解析を行なうようになってきた [70, 71]。高温超伝導体の場合、今後さらに超格子やその他のヘテロエピタキシャル成長による複雑な構造作製を要求されることが増えると思われる。その中で格子緩和などが重要な問題となるであろうことは予想に難くない。従って近い将来ディフラクトメーター法と併用する形で薄膜の構造をより詳しく調べるのが当たり前になってくると思われる。

#### 反射高エネルギー電子線回折 (RHEED)

スパッタリング法やレーザー熔融法といった中真空領域の成長法から、MBE 法やレーザー MBE 法といった高真空領域の成長法に主流が移ってくるにつれて、高温超伝導体成長を RHEED で観察することが増え、今では標準的な機器に近くなってきている [72]。これは  $10\sim 30\text{keV}$  程度のエネルギーを持った電子線を薄膜結晶の表面に数度程度の入射角 (通常  $1^\circ$  前後) で入射して表面における回折を反対方向の蛍光スクリーンで観察するものである。電子線の波長が  $0.1\text{\AA}$  前後のものを用いるので X 線回折同様結晶格子との回折が観測しやすいが、X 線との大きな差は、 $0.1$  固体表面から内部への侵入深さが X 線に比べて極めて短

<sup>2</sup>例えば c 軸配向薄膜の場合、観測されるブラッグ反射は 001 という指数を持つものになる。

い(10Å前後)ので表面構造だけを観測できること、2)電子線発生装置が小型かつ安価なので成長装置に取り付けてその場観察に用いられること、の2点に集約される。

RHEEDを用いて観測するのは通常成長前の基板表面の評価と成長中の薄膜表面の平坦性(結晶性を含む)である。理想的な2次元完全結晶状態の表面、多少の凹凸がある単結晶表面、非常に大きな凹凸のある単結晶表面、多結晶状態の表面、といった状態を成長しながらその場観察する。現在、高温超伝導体薄膜研究になくてはならない武器であると同時に、RHEED像の解析などにも表面物理の分野の最新技術が時を置かず適用されるところまでになっている。当初はストリークが見えれば十分に平坦である、という程度の認識であったものが[73, 74]、完全結晶表面に近い像を得られる様になってきており[75]、基板や結晶表面処理の問題と併せて発展している。

またRHEEDの有効な活用法としてRHEED振動を利用した成長方法が知られている。これは結晶の成長中のRHEEDの鏡面反射点の強度を成長中の観測すると、結晶がlayer-by-layer成長する場合に1原子層による表面被覆率の変化が反射電子線強度と相関していることを用いて、成長中の原子層数を直接数える技術である。高温超伝導体の場合、原子層ではなく数原子層分で構成される単位胞が成長においても単位となっており、その被覆率が[0→50→100%]と変化するにつれ強度が[極大→極小→極大]と変化することが見出されている[76, 77]。

### 電子顕微鏡(SEM, TEM)

電子顕微鏡は薄膜の構造を真空像として観察する最も一般的な手段である。手法としては大きく分けて走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡の2つがある。

走査型電子顕微鏡(SEM)は観察対象表面に最大数nm程度まで絞り込んだ電子線を照射し、固体内部から励起されて飛出してくる2次電子の強度を測定するものである。電子線照射の範囲を走査し2次電子の強度をそれに同期させて画像化することで実像化する。この手法では2次電子の放出量が表面の傾斜角度に対して敏感なので、極めて小さな段差などがその輪郭を強調される形で観測される。高温超伝導体の場合も当初は成長方法や条件によって非常に凹凸の大きな結晶しか得られなかったのでSEM観察は重要な構造評価手段であった。しかし最近の成長技術の発達により平坦性の非常に良い薄膜がえられる様になってきており、SEMでは余程の高分解能を持った装置でない限り有効な情報を得にくくなってきている。現在の倍率では100万倍程度が最高と言われている。

SEMは入射電子と検出すべき2次電子が試料の同一方向にあるのに対し、透過型電子顕微鏡(TEM)は試料を薄片状にして入射電子が試料を透過したのを用いて結像する技術である。これはSEMでは表面しか判らないのに対して、固体内部の情報を断面という形で得られる極めて有効な手段である。また倍率と分解能をあげると格子像に相当する像を得られるので、実際に原子がどのように結晶中で配列しているかを調べる最も有効な手段である。高温超伝導体の場合この断面観察により結晶構造が決められた例もあり、最近では新物質探索においてルーチン的な使われ方もされる様になってきた。ただSEMほど普及しないのは、装置が高価である点に加え、薄片状試料を整形する技術が難しいことがその要因と思われる。特に薄膜の場合、成長方向の断面観察をする場合ただか1000Å程度の高さしかない部分を電子線が透過できるように10~100Å程度に薄くするのは困難である。しかし、格子の乱れ、クラック等の観察など他では得られない情報を観察できる極めて強力な手段であるので、今後も更に盛んに用いられることが増えていくであろう。

### 走査型プローブ顕微鏡(STM, AFM)

高温超伝導の発見でBednorzとMüllerにノーベル賞が与えられた前年と同じくIBMチューリッヒ研究所のBinnigとRohrerにノーベル賞が授けられたがそれはトンネル顕微鏡の発明に対してであった[78]。この走査型トンネル顕微鏡(STM)の発明を契機として、現在では様々な走査型プローブ顕微鏡(SPM)が開発されている。これらはいずれも特殊な探針を試料表面に近づけ、走査して表面の情報を得るものである。代表的なものとして、STMとAFMが存在する。これらはいずれも高温超伝導薄膜の研究に強力な武器となっている。

STMは金属探針を電気伝導性を有する試料表面に数Åの距離まで近づけて、そこに流れるトンネル電流が距離に敏感であることを利用して表面の凹凸を調べるものである。実際のところは表面の原子の電子

状態密度に対応した電流になるので真の凹凸ではないが、走査方向の原子の配列が原子の大きさの分解能でわかるので、SEMやTEMでは観察不可能な局所情報がえられる。高温超伝導体薄膜の場合は真空中でそのまま移送してSTM観察すると、非常に清浄な表面がえられるのではっきりと観察できる。最近では成長前の基板の凹凸を調べたり成長初期過程をみた例、それからその途中で探針のバイアスをかえてO<sup>2-</sup>とCu<sup>2+</sup>をかえて観察することなども行なわれている(STS)[79, 80]。また(110)配向のY123系薄膜で、CuO<sub>2</sub>面の状態密度とCuO鎖のそれとに差があることが実験的に確認される[81]など高温超伝導体特有の電子状態を調べるのも有効であり、各種面方位を制御できる薄膜成長技術との組合せは今後益々重要になるであろう。

STMにはしかしながら重大な欠点がある。トンネル電流が流れなければ測定不可能なので、絶縁体の測定ができない。高温超伝導体の場合、結晶そのものは測定可能だが基板は殆どが絶縁体なのでその表面形状をSTMで観察することは不可能である。その点を克服できるのがAFMである。これは原子間力がやはり探針と表面の原子との距離の関数であることを利用した顕微鏡で、電流を流さないで絶縁体から金属まで幅広く使える。分解能もSTM程ではないが比較的良く、SrTiO<sub>3</sub>基板などのペロブスカイトユニット高さのステップ(≈4Å)の凹凸は充分観察可能である[82]。

その他に磁気力顕微鏡や摩擦力顕微鏡などがあり各種応用に用いられているが、高温超伝導に限れば上記2手法に比べて測定例はまれである。

### 原子・イオンを用いた構造評価

今までにあげた方法以外にもイオンを用いて構造評価する手段があり、薄膜の場合に比較的よく用いられる。ラザフォード後方散乱(RBS)は化学組成を決定するのにも用いられる定量性の高い測定であり[50]、またイオン散乱(ISS)は表面に存在する原子種に敏感な測定で最表面の原子の正確な位置まで決定できる[83]。しかしRBSはまだ装置が大掛かりで普及しているとは言いきれず、ISSは最近になってようやく用いられ始めたところであり、高温超伝導体薄膜作製の立場からは今後の技術といったところであろう。

### 2.3.2 化学組成の評価

少なくとも金属元素だけで3元素、酸素まで含めれば4元素以上の極めて複雑な化合物である高温超伝導体は、その化学組成をどのように正確に制御するかが重要である。この組成の評価方法も幾つか有り、それぞれ一長一短がある。大きく分けると、成長中に間接的に知る方法と、成長後に取りだして評価する方法に分れる。前の説で触れたRBSは組成の評価も可能であるし、表面の一層に関してはISSも実は有力な評価法であるが、ここではより一般的な手法を解説する。

#### 成長中に知る方法

これは実際の薄膜の内部の組成というよりどの程度の量の元素が基板に存在するかを知るもので、薄膜の場合の膜厚計がその代表である。これは基板と別の場所に設置して飛んでくる元素の量を評価し、基板上の量を求めるものである。最も簡便には水晶振動子を用いるものが多い。これは実際に水晶体でできた振動子に堆積された原子の質量を振動の周波数の変化として検知し、それから基板上における量に換算するものである。

この水晶振動子を用いる方法を進めたのが、真空計や光を使った分子線束モニターである。これは実際の基板の位置もしくはその直上において飛来する原子の量を測定するもので、位置に関して基板とほぼ同一のところで観測するので絶対値の精度があがるという特徴がある。特に光を使った原子吸光式分子線束モニターは圧力に関係無く使用できると、各元素種を区別できるので最近注目されている手法である[84]。

#### 成長後に調べる方法

上記の手法は成長中にフィードバックを掛けられるという意味で優れているが、飛来した原子が不純物を生成する可能性もあり実際に結晶化した部分の組成を知る手段とは言いがたい。化学組成を知りたい時は、

目的とする結晶だけの組成を知りたいのが普通である。それは主に成長後に調べる形をとることが殆どである。成長後に調べる方法としては、試料を破壊するものと非破壊で行なうものがある。

精度がよいのはICP発光分析法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)である。これは薄膜を溶液(通常希酸)に溶かした後、それを霧状にしたものを高周波によって更にプラズマ状にしたものの発光スペクトルを分光するものである。溶液に溶かした場合、重量濃度にして1ppm以下の濃度でも測定可能なので、薄膜の様に結晶の絶対量が少ない場合非常に有効である。また分析化学の分野では元素の量を評価するのに発光スペクトルを用いるのではなく、直接四重極タイプの質量分析器を用いて評価するICP質量分析法(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy: ICP-MS)も用いられているが、高温超伝導薄膜の評価に用いられた例は筆者の知る限りない。

ICP発光法は試料を破壊するものであるが、その元素量の絶対値が判る強力な方法である。一方非破壊で一般に用いられるのは電子プローブ質量分析(Electron Probe Micro Analysis: EPMA)やX線光電子分光(X-ray Photoemission Spectroscopy: XPS)である[50]。前者は電子線を試料に照射・走査して出てくるX線を検出するものであり、後者は逆にX線を照射して出てくる電子を検出する。この手法は基準となる信号との相対強度から薄膜試料中の元素の量を知ることができる。通常SEMのオプションとしてついていることが多いので比較的手軽に用いられるが、精度の面でICP発光法に劣る点が超薄膜などへの適用への障害となっている。

### 2.3.3 電気的・磁気的特性の評価

作製された薄膜は構造だけ評価されて終る場合もまれにあるが、通常は電気的・磁気的特性の評価が行なわれる。それは殆どの場合「超伝導性」の確認である。薄膜の場合でも通常の超伝導体としてのテストとして<sup>6</sup>、ゼロ抵抗とマイスナー効果の確認を行なうべきである。しかし薄膜の場合殆どがゼロ抵抗の確認だけに終わっている。これは薄膜の場合実際の超伝導体の体積が極めて小さいためにマイスナー効果の確認が行い難いからである。また薄膜の場合、新物質探索ではなく既に知られている超伝導体を薄膜化するという立場が多く、ゼロ抵抗さえ見えれば良いとする風潮がある<sup>7</sup>。もっとも薄膜の場合多く見られる素子化の研究においては、ゼロ抵抗が重要で完全反磁性を利用しないことが多いのでマイスナー効果はさほど重要でないというのも一つの見識ではある。ともかくそういった事情で抵抗率の温度依存性測定からゼロ抵抗温度を測定するのがもっとも基本的な特性評価となっている。

高温超伝導体薄膜の場合そのゼロ抵抗に転移する時の転移幅で試料の善し悪しを評価することが多い。組成のずれや基板温度の最適値からのずれなど様々な原因で超伝導特性は悪くなるが、薄膜の場合それが如実に転移幅の広がりや表れてくる。これはバルク単結晶や多結晶試料における特性劣化の現れ方とは本質的に異なり、そこに薄膜作製の難しさが隠れている。

最初にあげた組成のずれは薄膜の場合とバルク単結晶の場合で大きく様相が異なる。バルク単結晶の場合、通常成長前の仕込組成がずれてもその影響は不純物の量として表れ、実際の超伝導体の領域の体積が減少する形で表れることが多い。一方薄膜の場合組成のずれを2相分離する形で解放することが通常不可能で、極めて大きな組成のずれを内包したまま成長してしまう。組成のずれは結晶格子の乱れを同時に引き起こし、すべてが複雑に関わり合って超伝導特性の劣化を起こすと考えられる。それは経験的に転移幅の広がりという形で現れることが多く、ひどい場合では転移幅が50K近くにもなってしまう。これは特にBSCCO系超伝導体において顕著である。従って、前述の化学組成の制御は非常に大切な事柄なのである。

Y123系の場合、結晶性の良いものでは薄膜の場合の抵抗率・温度特性はバルク単結晶と比べて遜色はない。抵抗率の絶対値、転移温度、残留抵抗成分いずれもバルク単結晶のそれと変りなく、薄膜であるが故に特性劣化したということはない。問題はBi系であり、こちらは今のところバルク単結晶と肩を並べる特性を持った薄膜結晶は残念ながらまだ作製されていない。抵抗率や超伝導オンセット温度に関しては単結晶並みになってきているが、問題は転移幅で薄膜結晶の場合Bi2212相で1Kを下回る転移幅を有する薄膜結晶は存在していない(後で熱処理した試料は除く)。これはBi系が特にBi→Sr、Sr→Cu、およびSr→Caの

<sup>6</sup>高温超伝導体発見当初の混乱期に「田中のクライテリア」として提唱されたものがある。この固有名称は最近使われなくなったものの、その意味するところは新物質の確認においては未だに重要である。

<sup>7</sup>2年前には180Kそして250Kの超伝導報告が、いずれも薄膜試料によってなされたが、共に田中のクライテリアを満たさず現在ではその存在を信じられていない[85, 86]。

混ざり合いの自由度が大きく、きちんと組成を制御しないとそのずれを内包したまま成長でできてしまう点に理由がある。これはBi系薄膜作製を行なう研究者全員に与えられた大きな問題であり、組成制御の技術も年々進歩してきており徐々にではあるが改善してきている。

電気的・磁気的特性としては磁気抵抗やホール効果の測定が比較的良好に行なわれる。前者は磁場中で転移幅が広がることから混合状態における磁束の運動を論ずるために、後者はキャリア数の評価などに用いられる。薄膜の場合、ホール効果は通常の6端子法による測定とvan der Pauw法によるものとが半数ずつくらい行なわれる[50]。前者は後者に比べ絶対値の正確さに優るが、後者は微小試料でも測定可能な点が優れている。

その他の測定になると、薄膜の評価というよりはその物性研究を主目的とする様なものになってしまうので、ここでは取りあげない。しかしその中でも超格子や超薄膜の研究は薄膜に固有のものであり他の試料形態では研究不可能である。そこで次の節では特別にこれらの話題を取上げる。

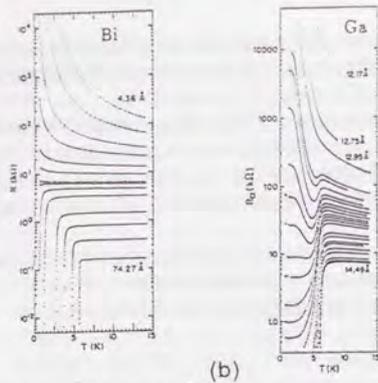


Figure 2.21: 超薄膜における膜厚と抵抗率・超伝導転移温度の変化の様子 [88, 89]

## 2.4 高温超伝導体超格子・超薄膜

研究の背景の最後として、高温超伝導体における超薄膜の研究を概観する。超伝導体薄膜の厚みを薄くして行ったときになにが起こるかという問題は、従来型超伝導体では盛んに研究されている分野である。詳しくは成書にゆずるとして [87]、大きく分けて二通りの結果が知られている。一つは連続膜のまま薄くなっていくアモルファス結晶の場合であり (Fig. 2.21(a))、常伝導状態における面抵抗が上昇し超伝導転移温度の連続的な低下が見られた後、面抵抗が一定値を越えたところで超伝導を示さなくなる [88]。今一つは (Fig. 2.21(b)) 膜厚を薄くするためにグラニュラリティが効いてきて、超伝導転移はするもののそれより低温で局在効果の方が超伝導を押し込んで再び抵抗状態にもどる場合である (リエントラント現象) [89]。この時、超伝導転移温度のオンセット温度は常伝導状態の面抵抗が一定値に達するまでは変化しないが、この面抵抗の値は前者のそれと同じ値をとる。

では高温超伝導体の場合はどうなるのであろうか。通常の超伝導体の場合との大きな違いとしてコヒーレンス長の問題がある。従来型超伝導体の場合そもそも数 100 Å のコヒーレンス長がある場合が多く、超薄膜状態にした場合強制的にコヒーレンス長が抑制される状況が起こり種々の超伝導特性の劣化の原因となっている。それに対し、高温超伝導の場合 c 軸方向のコヒーレンス長が<sup>8)</sup> 約 1~3 Å 程度しかなく、この値が単位胞厚さより短いため (つまり殆ど CuO<sub>2</sub> 面にとじ込められている) 1 単位胞厚さでも超伝導は保たれるであろう、という予想がたつ。

実際の実験で超薄膜の研究を行った例は意外と少ない。BSCCO 系に関しては 4 章で本研究の結果を示すが、それ以前に Y123 系 [90] と Nd 系 [91] でそれぞれ膜厚を薄くして行った場合の抵抗率特性に注目した実験が行なわれていた。その結果を Fig. 2.22 に示す。Y123 相の実験は非超伝導体である PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Pr123) のバッファ層の上に超伝導体 Y123 相を数単位胞積層し、さらに上に保護層として Pr123 相を積層した構造において、中間の Y123 層の厚みと超伝導特性の変化を調べたものである。Nd 系超薄膜の方は、基板の上に直接 (Nd,Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> を成長させ、その厚みによって面抵抗や超伝導転移温度がどの様にかかわるかを調べた実験である。Y123 超薄膜の方は厚みをへらしていても極限の 1 単位胞厚さにおいてすら超伝導が保たれる結果を示し、その転移幅が Kosterlitz-Thouless (KT) 転移に伴って広がってくる様子を示している。これは Pr123 のバッファ層を用いて 2 次元成長した連続膜を形成しようとした場合に見られる結果で、前述の従来型超伝導体にみられた 2 通りの振舞いのどちらでもない。一方 Nd 系超薄膜の方は SrTiO<sub>3</sub> 基板上に直接成長させたもので、こちらは従来型超伝導体と非常に良く似た振舞いである。まず臨界面抵抗の値が同じユニバーサル値 6.45 kΩ/□ を境にして、超伝導・絶縁体転移が起こる。この場合 T<sub>c</sub> は徐々に下がり連続的に 0 になる振舞いからみて、連続膜の場合に相当すると思われる。しかし Y123 超薄膜の

<sup>8)</sup> H<sub>c2</sub> の存在そのものが議論されている現状で、適切なコヒーレンス長の測定法がないので正確な値を答えるのは困難である。

場合にみられたような KT 転移的な転移幅の広がりは見られていない。

この両者の違いは磁場中の超伝導転移の様子が両者で異なる様子とそっくりである。なぜこのような質的な違いがでるかは現段階でははっきりしていないが、磁場中の超伝導転移を考えた場合、p 型の超伝導体である Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>8</sub> (TBCO) において、アンダードープ領域では転移幅が広がり、オーバードープ領域では転移幅を保ったまま T<sub>c</sub> が低下する状態へとクロスオーバーすることから判断するに、オーバードープかアンダードープかという点が重要と思われる。この二領域で超伝導その他の物性が質的に異なるという実験的証拠は近年多数見つかってきており、いずれは超薄膜の超伝導転移の違いも説明可能になるであろう。

4 章 3 節では研究の一環として Bi2212 相の超薄膜を Bi2201 相ではさんだヘテロ超薄膜試料でその超伝導発現について実験を行った。詳細は後述するとして、結果はゼロ抵抗を得るには至らなかったが、超伝導オンセット温度は固定されたままである事がわかり、定性的には Y123 系の方に近いであろうと思われる結果となった。これは Bi 系超伝導体の磁場中の転移が通常はアンダードープ側でオンセット固定のゼロ抵抗低下という振舞いを示すのと併せて考えると、上で指摘した関係を保っているようにみえる。しかしながら、いずれにせよ高温超伝導体の超薄膜の研究はまだ未成熟であり、より精密な構造制御を行った試料の用意と、なるべくならば、成長後大気にさらさずに抵抗測定が可能な装置を構築して、より精緻な測定を行う必要があるであろう。

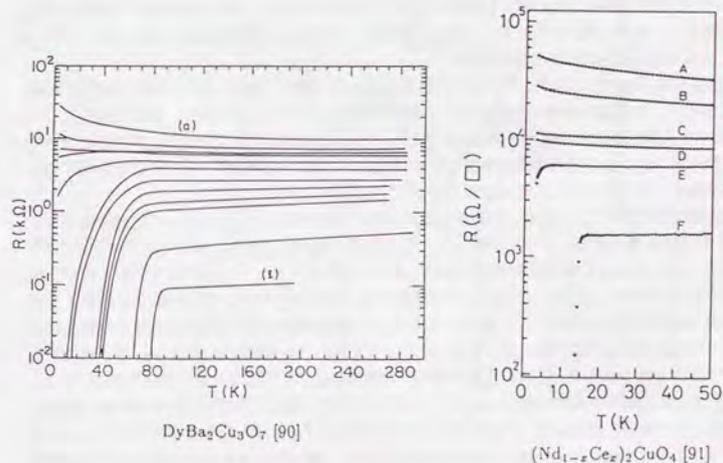


Figure 2.22: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> および (Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 超薄膜における超伝導転移の様子 [90, 91]

## Chapter 3

# MBE 法による作製技術及び評価手法

前章でいくつかあげた薄膜成長法の中で本研究では MBE 法を選択した。本来超高真空中で結晶成長させるための方法であるが故に、結晶を酸化させてその場成長させる技術は他の方法と比較した場合より困難である。本章の前半では、既存の MBE 装置からどのような改造によって酸化物成長が可能になったかを解説する。また薄膜のエピタキシャル成長にとって基板は極めて大きな位置を占める。本研究においても  $\text{Nd:YAlO}_3$  を用いて面内方向の異方的な成長を制御することが可能になった。そこで、酸化物超伝導体用の基板についてその歴史を振り返ってみる。後半では、それらの技術を用いて作製した薄膜をどのような手段で評価するのかについて、結晶構造面からの評価と超伝導特性からの評価の手段を解説する。

### 3.1 MBE 装置

#### 3.1.1 MBE 装置

本研究で用いた結晶成長装置は分子線エピタキシー装置 (MBE) であり、(超) 高真空中で個別に制御された分子線を基板上に堆積・成長させる手法である。装置は、元々 Nb の極薄膜成長に用いられていたものを酸化物用に改良を重ねたものである [92, 93]。

まず装置の概略図を Fig. 3.1 に示す。元となった装置はセイコー電子工業製 (以下 SHI) の SAV-1100 型 MBE 装置である。この装置の特徴は全体をアルミ合金で構成していることにあり、従来のステンレス (SUS) 製にくらべて大幅な軽量化と低ガス吸蔵量を達成している。本体は大きく分けて 2 室構造となっており、成長室容積が約 100l、分析室兼準備室容積が約 50l である。この 2 室間はゲートバルブで分断可能になっており、成長室を大気にさらすことなく試料交換が可能となっている。

真空排気は 3 系統からなり、1) 成長室・準備室の順に直列に排気するターボ分子ポンプと油回転ポンプの組合せ、2) 成長室を直接排気するクライオポンプ、3) 成長室と準備室を個別に排気するイオンポンプ、に大別される。その他に成長室と準備室をやはり個別に排気するチタンゲッターリングポンプがあるが、酸化物成長を行なう際には使用していないのでここでは無視する。1) のターボポンプが 300l/sec の排気速度で、主に通常の真空維持の役割を受持つ。2) のクライオポンプは酸化物成長を行なうにあたって酸化のみに導入するガスの排気を専門に行なう様、後に追加したポンプである。排気速度は 2400l/sec で、成長中に  $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$  以上の圧力を保つよう導入される大量のオゾンの排気にはなくてはならない存在である。また、クライオポンプ内のガス吸着パネルには銀がコーティングされており、吸着したオゾンをはほぼ完全に酸素分子に分解していることが予想されており、クライオポンプ再生時におけるオゾン発生を極力抑えていると思われる。3) のイオンポンプ (500l/sec) はガス導入時には使用せず、断水等によるクライオポンプ不使用時に補助的に使用する。以上のポンプ構成により、非成長時の圧力はベーキング無しで最高  $2 \times 10^{-7} \text{Pa}$  を維持することが可能になっている。

試料原料の蒸発は全て抵抗加熱セルを用いている。Bi 系超伝導体成長用に Bi, Sr, Ca, Cu の 4 元素を独立に 4 本のセルで加熱蒸発させる。また後からコバルト系酸化物成長のために Co 用のセルを追加した。Bi と Cu 用のセルは ULVAC 製の KCP-50 (容量 20cc) で、元々 SAV-1100 に装備されていたものである。一方 Sr と Ca は後から追加したもので、同じく ULVAC 製の KCP40 (容量 40cc) を使用している。Co は蒸発温度が  $1400^\circ\text{C}$  前後に設定するので、上記のセルでなく高温用セルである ULVAC 製の KCT20 (容量

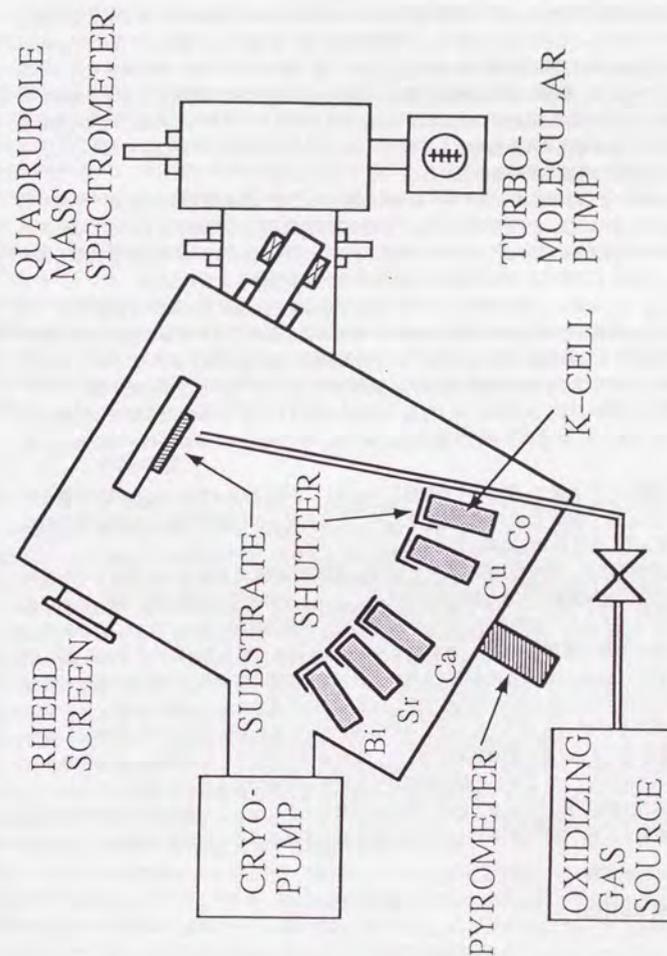


Figure 3.1: 研究に用いたアルミ合金製分子線エピタキシー装置

20cc)を用いている。抵抗加熱セルの場合、通称K-cell (Knudsen cell)と呼ばれることが多いが、これは正しくは蒸発した元素を小さなオリフィスを通して分子線を作るものであり、本研究ではつばの上端を開放状態で使用するので、ここでは抵抗加熱セルと呼ぶことにする[50]。

各元素はいずれも金属を使用することで、化合物原料を用いた場合における余分な元素の混入を回避した。各元素の純度はその形状によるものが大きく、一方ではつばに装填する必要性から最大でも5mm角程度の粒でなくてはならない。本研究で用いるBi, Sr, Ca, Cu, Coについても、その条件を満たす原料形態の中から選ぶことになる。銅酸化物超伝導体の場合、特にCuの純度が超伝導特性に大きく影響を与えることが知られており、4Nつまり99.99%の純度を持つCuを使用した。コバルトも同様に純度の高いものが要求されるのが今のところ粒状をしたものとしては3N (99.9%)のものしか手にはいらなかった。それ以外の元素については3Nの純度の原料を使用した。

CaとSrは(特に後者)空気中で酸化しやすく、原料の保存とつばへの装填・MBE装置への取り付けには注意しなければならない。Caは不活性ガス(Ar)雰囲気中で保存してあるためそのままつばに挿入すれば良いが、Srは油中で保存されているのでトリクロロエチレン(トリクレン)中で超音波洗浄を丹念に行う必要がある。その後すばやくつばに装填しMBE装置に取り付けるようにした。

つば材料はSr, Ca, Cuに対して熱分解窒化ほう素(PBN:Pyrolytic-Boron Nitride)を使用する。Cuは蒸発温度が融点以上で、降温時における凝固点通過時の体積膨張によるつばの破壊が研究以前に報告されていたが、この点はゆっくり凝固点を通過させることで対処可能で現在まで特に事故は起きていない。Srについては、つばにこびりつく状態が顕著にみられ、使用期間に応じてSrOがその内壁を覆っていく様子が観測された。原料交換時にはこのこびりついたSrOが取れにくいので、可能な限り除去した後多少SrOが残っていても上から新しいSr金属を補充するように用いた。その意味で、寿命は約5年を最大と考えてよいであろう。

Biに対しては、つばとして金属Ta製のものを使用している。これはBiとPBNとの反応が報告されていたためである。しかしTaの壁面でBiは濡れ性に乏しく、セルのヒーター線が届かない開口部附近に粒状になったBiが付着してしまうので注意が必要である。

Coのつばは少し特殊である。研究の当初(現在でも)Coを抵抗加熱セルを使用して蒸発させた報告例は調べた限りで存在せず、材料選択に大きな障害が発生した。しかしその後日本真空技術(株)における研究により高純度グラファイトもしくは酸化マグネシウム(MgO)が使用可能かも知れないことがわかった[94]。酸化物用のMBE装置に装着する場合、高純度グラファイトは酸素種との反応によりCO<sub>2</sub>ガスの発生が懸念されるのに対し、MgOは結晶成長基板にも用いる材料であり酸化雰囲気での使用が唯一可能な材料と判断した。しかし欠点があり加工性にきわめて乏しい材料なので通常のつば状にフランジをつけることが不可能であった。そこで、Fig. 3.2に示したように外側にPBN製の通常のつばを装着し、さらに内部に8ccのMgO製のつばをいれる2重構造を採用した。現在までのところ、特に問題と思われるつばと原料の反応はみられておらず、Coに対して酸化雰囲気での使用が可能であることが判明している。

成長室には、その他に電離真空計とRHEEDの電子銃および蛍光スクリーン、水晶振動子型膜厚計が装備され、必要に応じて使用される。目下これらに加えて原子分光式分子線モニターを設置を進めており、そ

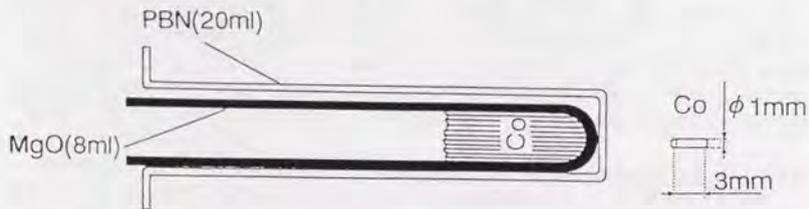


Figure 3.2: 金属Co用2重構造のつば。外側がPBN、内側がMgOである。

の時にはより正確な分子線制御が可能になってくるであろう。

ここでMBE装置本体の材質に話を戻す。アルミ合金製のMBE装置は、装置の軽量化やSUS製と比較した場合のガス吸蔵量軽減を目的として開発されたものであったが、酸化物用に改良する過程においてはアルミ合金性であることが思わぬ利点となった。それは、この研究で用いるオゾンと銅との反応性と密接な関係がある。

分子状酸素(O<sub>2</sub>)に比べて反応性に富むオゾン(O<sub>3</sub>)は、それ自身の発生装置装置はもちろんのことMBE装置の構成材料にも制限を与えてしまう[95]。SAV-1100は全ての超高真空シールにICFフランジを用いているが、その材質故に通常使われる銅ガスケットが使用できない。これは主にガスケットとフランジの硬度の相対関係による。銅ガスケットの代わりにアルミガスケットが使用されるのがアルミ合金製真空装置の場合標準であり、本装置もそれに準拠した仕様となっていた。シール部はICF型とヘリコフレックス型を併用しているが、その材質はいずれもアルミ製である。銅ガスケットは使用していない。

オゾンと銅との反応は従来から研究されており、条件によっては爆発的に反応することも指摘されている。従って、銅の酸化促進によって各所のガスケットの寿命の問題や、最悪の場合真空洩れにいたるまでの可能性を考慮すると、銅ガスケットを使用しないように装置全体を改造しなければならない。この手間を本MBE装置では当初から回避しており、大幅な時間短縮に役立ったのである。

実際の装置では、ガスケット以外に銅その他のオゾンとの反応性(爆発的なものからオゾン分解の触媒まで)のために使用できない材質を用いたバルブ等が若干存在し、そのいずれにおいても銅をアルミに交換する作業を行なった。具体的には可変リークバルブ(ANELVA製)のシール部の銅を、同一寸法に旋盤で削り出したアルミ製のシールに交換している。

### 3.1.2 オゾン供給装置

次に、オゾン発生装置について述べる。この装置は酸化物結晶をその場成長させるために本研究の基礎となった技術で、現在用いているのは三代目にあたる。約6年に渡り少しずつ改良を加えており、ここでは技術資料としての意味合いを込めて詳しく書くことにする[93, 96, 97, 98]。

この装置の大きな構成は酸素ガスからオゾンを発生させる部分、その酸素・オゾン混合ガスからオゾンだけを選択的に液化させる蒸留器部分、蒸留器部分から加熱蒸発させたオゾンをMBE装置の成長室に導入する部分、そして全体を真空に保つポンプ部分からなる。その概略図をFig. 3.3に示す。以下オゾンの液化・貯蔵の過程が判るように原料酸素ガスの流れに沿って説明する。

まず原料の酸素ガスから出たガス(10気圧以上で使用)は減圧弁(RV)で0.5気圧程度まで減圧される。その減圧された酸素は流量計を経由してオゾン発生器に通される。途中のバルブ(VL1)はリーク試験のために設けられたもので通常は開放状態である。オゾン発生器は市販品であるシモン製AOC-70Fを使用した。オゾン発生原理はセラミクス製の壁面に浴面放電をおこして、酸素を2~7%程度の範囲で気体オゾンに変化させる。この変換効率率は酸素ガスの流量に依存する。その様子をFig. 3.4に示す[99]。本研究の目的には絶対量としては0.5ml程度の液体オゾンだけあればよいので、流量を減らしてオゾン生成効率をあげる形で使用することにし、具体的には図中の破線の条件で使用した。

酸素・オゾンの混合気体はバルブ(V2)で流量を1~1.2l/minにしぼられて、蒸留器に導入される。この蒸留器の構造はFig. 3.5に示してある。外から液体窒素で約77Kに冷やされ、かつ事前に4mTorr前後の真空状態に保たれた蒸留器に酸素・オゾン混合気体が入ると、圧力が約100mTorrまで上昇し温度が95K前後にまで上昇するが、そこで定常状態に達する。この状態で酸素は気体のままポンプによって蒸留器から除去され、オゾンだけが選択的に液化される。オゾンだけが液化されている場合(飽和蒸気圧から98%以上オゾンであることがわかる)液体の色は濃い藍色であるのに対して、酸素も何らかの形で液化されてしまった場合かなり色が薄くなり水色に近くなるので判断できる。こうして約0.5ml程度の液体オゾンを貯める。そして成長直前までは77K・4mTorrの状態に貯蔵される。

成長に際してMBE本体にオゾンを送り込む場合は、この蒸留器のヒーターに通電加熱して約105Kにあためてオゾンを蒸発させる。このガス化したオゾンは流量可変バルブ(VLV2)を経由して成長室に送り込まれる。この時充分な温度になるまではポンプに通じる経路も開放しオゾンの蒸発を促進するが、105Kに達した後はポンプ側のバルブ(SV1)を閉じて蒸発したオゾンがすべて成長室に送られるようにする。



Table 3.1: 代表的な酸化物超伝導体用基板。格子定数はJCPDSカードを参照した。

基板材料	結晶系	面	格子定数 [Å]			格子のミスマッチ [%]				
			a	b	c	2201	2212	2223	221	232
(第1世代)										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	菱面体晶	1102	4.758	—	12.991	13~1.4	14~-0.29	14~-0.5	15~-0.41	5.1~-8.1
MgO	立方晶	100	4.24	—	—	-10.6~-10.4	-9.6~-10.3	-10.0~-9.7	-8.9~-9.0	-17
(第2世代)										
SrTiO <sub>3</sub>	立方晶	100	3.905	—	—	-2.9~-2.7	-1.8~-2.7	-2.2~-2.0	-1.1	-9.5
(第3世代)										
LaAlO <sub>3</sub>	斜方晶	001	3.790	—	—	0.037~-0.26	1.2~-0.30	0.72~-1.0	1.9~-1.8	-6.7
LaGaO <sub>3</sub>	斜方晶	001	5.482	5.526	7.780	-3.0~-2.0	-1.1~-2.7	-2.3~-1.3	-0.37~-1.2	-8.8~-9.5
NdGaO <sub>3</sub>	斜方晶	001	5.428	5.499	7.708	-2.5~-1.0	-0.092~-2.2	-1.8~-0.28	0.67~-0.73	-7.9~-9.1
YAlO <sub>3</sub>	斜方晶	001	5.179	5.328	7.370	0.64~-3.8	1.8~-3.8	1.3~-4.5	5.5~-2.5	3.5~-6.2
(第4世代)										
LaSrGaO <sub>4</sub>	正方晶	001	3.843	—	12.681					

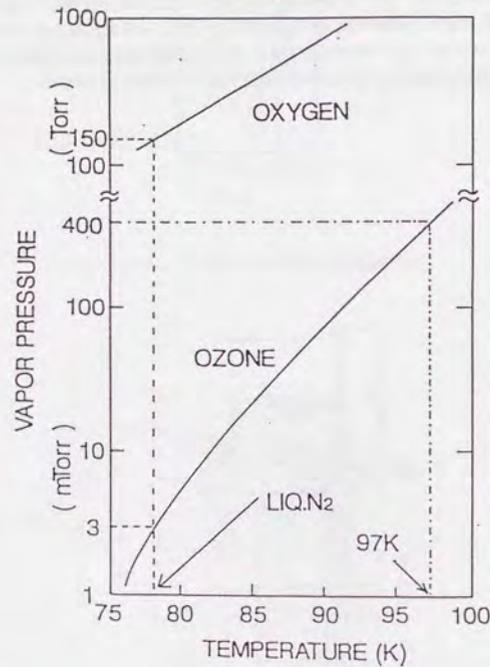


Figure 3.6: 酸素とオゾンの飽和蒸気圧 [96]

## 3.2 基板

### 3.2.1 基板材料

酸化物を作製する基板として酸化物を選ぶのは、高温かつオゾン雰囲気という苛酷な状況でも安定であることが最大の理由である。従来は格子整合の観点から、なるべく銅酸化物に近い格子定数を持つ結晶が良いとされ多数用いられてきた。ところが、微妙な格子整合のずれによってエピタキシャル成長の条件が大きく変わる場合もあり、それを利用するために意図的に格子整合の悪い結晶を基板にする場合もある。

Table 3.1で代表的な酸化物基板を比較する。歴史的には4世代に分けられる。各世代の結晶構造をFig. 3.7に示す[6, 97, 100, 101]。最も初期に用いられたのが第1世代にあげたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (サファイア) [102]とMgO (マグネシア) [58]であった (Fig. 3.7(a))。これらはもともと別の用途に使用されていたものであるが、銅酸化物超伝導体薄膜作製には当時ポストアニールが必要だったために高温でも安定な酸化物基板という理由で用いられた。とりえず使ってみようという意味合いが強く、安価であった点だけが主に評価されよう。ポストアニールが必要であったことから判るように、エピタキシャル成長は不可能で配向させることも困難で、主に多結晶薄膜ばかりを作製していた時代に使用された。

その後、薄膜の配向成長と格子整合の改善を目的として第2世代の基板材料としてSrTiO<sub>3</sub>が脚光をあびる様になり、安価なMgOと併用する時代がしばらく続く。現在に至ってもSrTiO<sub>3</sub>はベストセラー基板の地位を他に譲っていない。SrTiO<sub>3</sub>は比較的格子のマッチングがよく高温でも安定な材料であったが、なによりもペロブスカイト構造を持つ材料に基板材料を求めたのが重要であった (Fig. 3.7(b))。以後基本ペロブスカイト構造の酸化物が基板の大半を占めることになる。同時期にその場成長技術が発達してエピタキシャル成長が徐々に可能になってきたのに伴いSrTiO<sub>3</sub>の(100)面や(110)面上の成長が詳細に研究された[103, 104, 105, 106]。この時期にオフ研磨基板の上の異方的な成長も発見されている[107]。

しかしより高品質な超伝導薄膜を目指した場合、SrTiO<sub>3</sub>では問題が生じてくることがわかってきた。一つは、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>薄膜のT<sub>c</sub>が80Kは簡単に超えるもののなかなか90Kに達しないことであり、より格子整合の良い基板開発へ続く流れを生み出した (この問題に関しては、c軸に関しては一応解決されたものの今なおa軸配向YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>に舞台を移して調べられている)。この流れは後に格子のマッチングに加えて熱膨張係数のマッチングにまで細かい要求をする方向へ発展する。もう一つはSrTiO<sub>3</sub>の大きな誘電率が高周波用の素子、具体的にはマイクロ波応用に不適当となることであり、低誘電率材料探索への流れを作った。これらが第3世代の基板を構成する。

第3世代として登場したのがLaAlO<sub>3</sub>以下の多数の正方晶・斜方晶ペロブスカイト酸化物である (Fig. 3.7(c))。これらはいずれも最近接Bサイト金属間距離がいずれも3.9Åを下回り、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>のa,b軸とのミスマッチを減らしている。また第2近接Bサイト金属間距離も5.4Å台になり、BSCCO系との格子整合も併せて改善される。当初は斜方晶基板の場合に基板が双晶であり、ひどい場合は高温 (成長温度) から室温に温度を下げると表面に目でみて判るクラックが発生したような事例もあったが、最近では非双晶の安定した

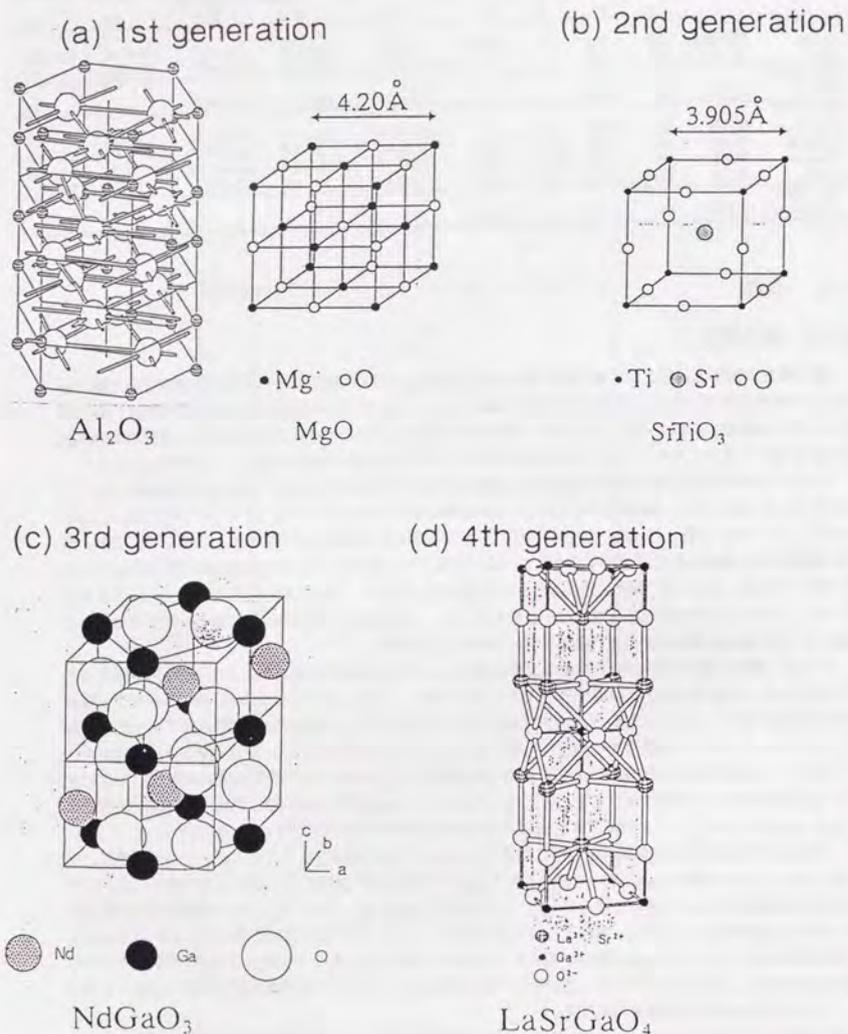


Figure 3.7: 各種高温超伝導体用基板の結晶構造 [6, 97, 100, 101] : (a) 第1世代- $\text{Al}_2\text{O}_3$  サファイアおよび  $\text{MgO}$ , (b) 第2世代- $\text{SrTiO}_3$ , (c) 第3世代- $\text{NdGaO}_3$ , (d) 第4世代- $\text{LaSrGaO}_4$

Table 3.2: 研究に用いた基板結晶の諸特性

結晶	MgO	SrTiO <sub>3</sub>	Nd:YAlO <sub>3</sub>
結晶系	立方晶	立方晶	斜方晶
結晶型	岩塩	ペロブスカイト	ペロブスカイト
a 軸 [Å]	4.205	3.905	5.179
b 軸 [Å]	4.205	3.905	5.328
c 軸 [Å]	4.205	3.905	7.370
融点	2850°C	2080°C	1875°C
誘電率	10.0~13.5	300	~ 20
熱膨張係数 (10 <sup>-6</sup> /°C)	13.1	9.4	2.2

基板が得られるようになっている。

しかし Y123 系の成長に関しては第3世代基板でも問題が指摘された。Y123 系は成長温度の結晶の対称性や格子定数が室温とは大きく異なる [26, 108]。その結果、成長時の格子のミスマッチが室温まで保たれる保証がない。従って成長温度では良い結晶ができていても冷却過程でクラックが発生する 경우가多々あり、それが超伝導特性その他に影響を与えることが指摘された [109]。そこで第3世代の基板を一步進めて対象とする超伝導体と熱膨張係数が近い基板材料を求めるようになった。研究の結果得られた知見は、単純ペロブスカイト構造では望ましい熱膨張係数が得られないということであった。そこで新たに基板として  $\text{LaSrGaO}_4$  が登場した (Fig. 3.7(d))。これは  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  型と同様の  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造を有し、c 軸を長くすることで熱膨張係数を高温超伝導体のそれに近づけた [110]。これは多少なりとも成功をおさめた。現在ではより進んで c 軸面内配向の a 軸配向 Y123 系薄膜の作製用として (この場合は基板も (100) 面を使う)  $\text{NdSrGaO}_4$  と併せて研究されている [111, 112, 113]。

この第3,4世代基板材料はしかしながら  $\text{SrTiO}_3$  の使用量を越えることはなく、いずれも実験室での小数の使用にのみ限定されてしまった。1枚あたりの単価が高額になることが最も大きい理由と思えるが、初期の段階では基板の優劣が再現性よく表れなかったことも加えられるであろう。また、 $T_c$  が 88K か 90K かの差は、77K での利用を考えない限りそれほど際立たないことも上げられよう。従って新しい基板材料の探索は現在下火になっている。

一方  $\text{SrTiO}_3$  は新しい基板材料の開発の中でその品質の改良に黙々と取り組み、最近では表面層を  $\text{TiO}_2$  面だけにしたり  $\text{SrO}$  面だけにしたりする技術が開発されてきた [114]。これは、新しい基板材料を開発する前に、単純ペロブスカイト酸化物そのものの薄膜結晶成長機構をきちんと調べなければ良い超伝導体薄膜が得られない、という認識の基に無限層  $\text{SrCuO}_2$  の成長が精力的に行なわれたことと密接に関係する [115, 116]。本研究には直接かかわってこないのですがここでは詳しく立入らないが、重要な進歩である。

さて本研究では主に上記の中から3種類の基板を用いて、銅系酸化物やコバルト系酸化物の成長を行なった (Table 3.2)。その内の2種類は  $\text{MgO}$  と  $\text{SrTiO}_3$  である。残る1種類が  $\text{Nd:YAlO}_3$  (以下 YAP) である。これは上記の分類によれば第3世代基板に含められるものだが、そもそもは色素レーザー用の結晶としての研究が行なわれていたもので [117] 酸化物成長用に開発されたものではない。以下にその紹介をする。

Table 3.2にその概要を示す。結晶構造は斜方晶ペロブスカイト構造で、a 軸が 5.18 Å と他の基板結晶に比べて際立って短いのが特徴である。これが後に BSCCO 薄膜のエピタキシャル成長において重要な役割をはたすことになる。現在でもこの結晶は非常に有効に使用しており、Bi-Sr-Co-O 系でも非双晶結晶が成長したり、 $\text{SrCuO}_2$  薄膜を成長すると斜方晶  $\text{SrCuO}_2$  の一軸配向膜が成長できるなど興味深い [118]。またこれは余談であるが  $\text{SrTiO}_3$  より単価が安いことも使用しやすい環境を整えていると言えよう。実際の結晶がどのように非双晶化していくかについては第4章と第5章で詳しく取上げる。

### 3.2.2 基板表面処理

酸化物成長の場合、本研究がなされた時代には基板の前処理に関する注意はさほど払われていなかった。通常はリン酸を元にしたエッチング溶液を調合し、真空装置に導入する直前に基板表面をエッチングして新鮮な表面を得る方法が用いられる。しかし、本研究ではその手順は一切行わなかった。理由は二つあり、一つはクリーンルーム等のほこりやごみのない環境でエッチングを行わないと、エッチングされた表面がすぐにまた汚染されるが、そのような環境が手近になかったことが一つである。もう一つの理由は、以下に述べるオゾンガス吹き付けによる表面クリーニングが一定の成果をあげたために、事前のエッチング処理を省いても差し支えないと判断されたからである。このオゾンによるクリーニングは、もともと人間の手の油脂や機械加工における油等が基板に残留しているのを取り除くために、酸素ガスを充満させた環境で水銀ランプを点灯して部分的に発生するオゾンを使う、という形で研究されてきた。[119, 120, 121] 基板の材質はあまり問われずガラス、石英、マイカからサファイア、セラミックス、金属、半導体、伝導性ポリイミドセメントにいたるまで広範囲の材料に対して有効である。

本研究では、その意味での基板表面のクリーニングに酸化源として用いる高純度オゾンガスを流用することを考えた。以下にその詳細を述べる。基板表面の状態がオゾン吹き付けることによってどのように変化するかをRHEEDを用いて観察してみる。基板は室温からRHEED観察が可能な $\text{SrTiO}_3$ を用いた。 $\text{Nd:YAlO}_3$ の場合、室温ではRHEEDの電子線による試料のチャージアップが発生するために、 $500^\circ\text{C}$ 以上でしか安定したRHEED観察が行えないため、室温からの基板表面の様子を観察することができないが、高温ではオゾンクリーニングの効果があることは確認している。

以下Fig. 3.8にオゾンの有無によって基板表面のRHEED像がどのように変化するかを示す。

まず、オゾンを導入しない状態でのRHEED像の温度変化をFig. 3.8 (a)-(d)に示す。室温でのRHEED像は中心のストリークがはっきりわかる程度で、その他のストリークは明瞭には観測されない。この状態から基板温度を $400^\circ\text{C}$ まで上昇しても、RHEEDパターンに大きな変化は観測されない。この状態は $600^\circ\text{C}$ でもかわらない。 $860^\circ\text{C}$ まで温度をあげると、ようやく中心のストリークの左右にストリークがおぼろげながら観測される。

次に、オゾン成長時の圧力に近い $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ だけ導入しながら温度を上げていった場合のRHEED像をFig. 3.8に示す。この場合、室温でオゾンを導入してもRHEED像には変化が現れない。ところが $400^\circ\text{C}$ まで温度をあげると大きな変化が現れる。Fig. 3.8 (f)では0次ラウエゾーンに明瞭なストリークが中心以外に左右各2本ずつ現れており、オゾンを導入しなかった場合と比較して表面状態の改善を示唆する。更に温度を上げていくと、 $600^\circ\text{C}$ で主ストリーク以外にサテライト構造が現れてくるのが見て取れる。サテライト構造は $860^\circ\text{C}$ まで温度を上げるとよりはっきりと観測できる。このサテライト構造は酸素中で $\text{SrTiO}_3$ 基板を高温にした場合に現れる構造で、 $[122] G=(3a \pm 2b)/13$ 、および $G=(2a \pm 3b)/13$ と書き表されるものである。Naitoh *et al.*によれば、この構造は $800^\circ\text{C}$ 以上で酸素アニールによって現れる構造であり、 $860^\circ\text{C}$ で明瞭に観測されたということと矛盾しない。

重要なのは、ここで得られたRHEED像が得られる状況が結晶を成長する直前の状況と等しいことであり、その意味で常に成長前にオゾンクリーニングをおこなっていることになる。

さてここで得られた結果は $\text{SrTiO}_3$ の表面がどのように改善されたか考えるべきであろうか、基板表面の改善といった場合、大別して2種類の改善があると思われる。一つは表面の不純物の除去であり、もう一つは結晶格子そのものの改善である。従来オゾンクリーニングの効力は表面不純物の除去にあるとされてきた。[ 今回の $\text{SrTiO}_3$ に対してもそれはおそらく正しいと予想していた。 $400^\circ\text{C}$ で室温状態と比較してRHEED像がはっきり見えてくるのは、表面の不純物が除去されて結晶表面が表に出てきたからと考えるのが自然である。

しかしこの状態では完全な不純物の除去できていないことが、実は原子間力顕微鏡の観察を行うとわかる。というのは原子間力顕微鏡観察ができないのである。表面不純物層のために探針が試料とコンタクトできない。従って、単純な表面不純物の除去であると考えるのは早計と思われ、むしろ、その不純物の下にある基板結晶格子の最表面の結晶性がもともと乱れていたのが(研磨工程によるものと考えられる)、オゾンの導入により結晶性を回復したものと考える方が実験結果をよく説明する。

そこで、この状態から更に温度を上げていくと、 $600^\circ\text{C}$ からサテライトストリークが出現し、 $\text{SrTiO}_3$

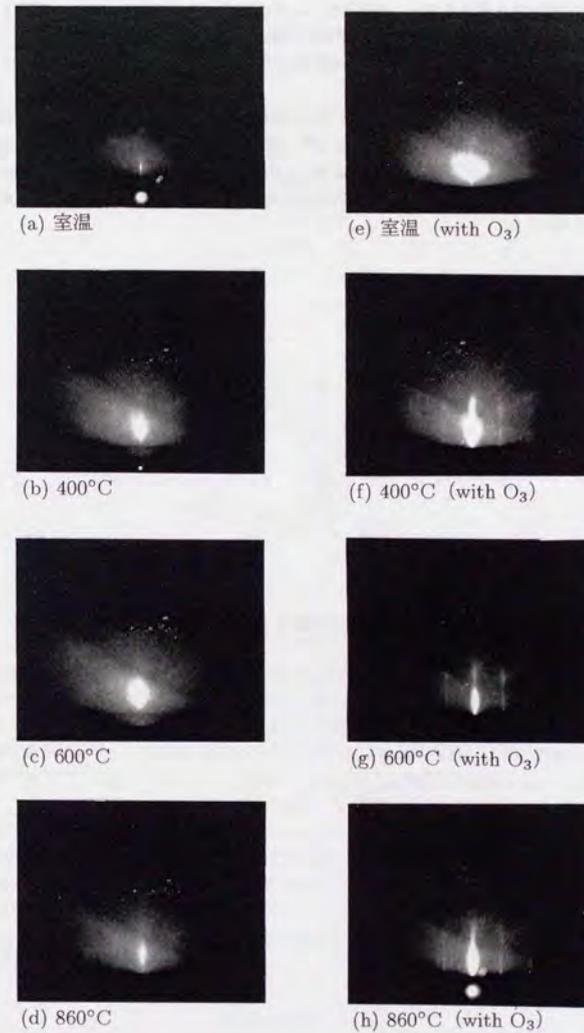


Figure 3.8:  $\text{SrTiO}_3$  基板 (001) 面の RHEED 観察の基板温度依存性。(a)-(d) は真空度  $2 \times 10^{-6}\text{Pa}$  のまま昇温した場合の RHEED 像の変化を示し、(e)-(h) はオゾンガスを  $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$  まで導入しながら昇温した場合の RHEED 像の変化を示す。



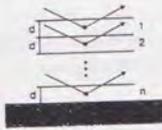


Figure 3.9: 厚さ  $d$  の単位構造が  $n$  枚積層された構造。

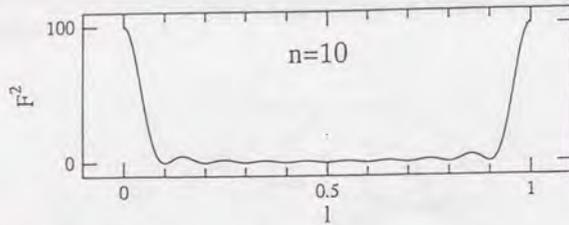


Figure 3.10: ラウエ関数のシミュレーション。

が存在する [69]。これは近似式ではあるが、実際のデータを良く説明する。それに対して膜厚が完全に単位厚さの整数倍で記述できてしかも均一である場合は、Scherrer の式よりも正確な式が存在する。これが X 線回折強度におけるラウエ関数による振動項（以下ラウエ振動）である。ラウエ振動は回折面が整数個あった場合に、それぞれからの回折される X 線を一つずつ足し合わせれば表れてくるもので、回折面の数が少ない場合に実際の測定にも現れる。

一般例として単位胞厚みが  $d$  の構造を  $n$  層積層した構造において X 線回折強度を考えてみよう。Fig. 3.9 にその概念図を示す。入射した X 線は基板界面に接した単位胞から最表面の単位胞まで合計  $n$  箇所まで反射する。入射角度を  $\theta$  とした場合に検出器の方向への散乱振幅  $f(\theta)$  を考えると、規格化因子を別に以下のとおりになる。

$$f(\theta) = 1 + e^{i2\pi l} + e^{i4\pi l} + \dots + e^{i2(n-1)\pi l} \\ = \frac{1 - e^{i2n\pi l}}{1 - e^{i2\pi l}} \quad (3.3)$$

$$l = \frac{2d \sin \theta}{\lambda} \quad (3.4)$$

ただし最表面層からの反射の位相を 0 とした。従って、回折強度は散乱振幅の二乗の絶対値で表される。

$$|f(\theta)|^2 = \left| \frac{1 - e^{i2n\pi l}}{1 - e^{i2\pi l}} \right|^2 \\ = \frac{\sin^2(n\pi l)}{\sin^2(\pi l)} \quad (3.5)$$

この関数を  $l$  の関数として 0 から 1 までの範囲で書くと Fig. 3.10 の様になり、 $l=0,1$  における大きなピーク (Bragg 反射に相当) に加えてその間に  $n-2$  個の極大を持つことが見て取れる (サテライトピーク)。これを強度が振動している様にみながラウエ振動という。これは式 (3.5) の微分を考えるとよりはっきりする。極小点が 0 から 1 までを正確に  $n$  等分する箇所に表れていることが簡単に判るが、平坦な膜では X 線回折の結果に同じ極大・極小が現れるはずである。

図からわかることが幾つかある。まず  $n$  の値が小さな場合 Bragg 反射に対するサテライトピークの強度比が大きくなることわかる。また  $n$  が大きくなるにつれ Bragg 反射およびサテライトピークの半値幅が共に減少していく。従って積層枚数が多い薄膜であれば、装置の角度分解能を越えてしまえばラウエ振動が観測できないことがわかるであろう。また、これは正確な干渉がおきる条件でなければ観測されない点も式 (3.3) から明らかである。つまり、X 線回折に寄与している部分の試料膜厚が至る所で不均一であれば、2本の隣接する Bragg ピークの間に間隔の異なる振動パターンが重ね書きされることになり、結果強度振動は見えなくなる。膜厚分布がそれ程ない場合は (2,3 通りの振動パターンだけが重なる場合) 一種の「うなり」が生じ、強度振動の振幅自体が大きな周期で振動する。

実際の薄膜試料でラウエ振動を論ずる場合、Bragg ピークのそばに強度振動が見えた場合に「ラウエ振動」が観測されたとし、その間隔から膜厚を逆算する例が多いが、本当はこの「うなり」までも考慮して膜厚の見積もりを行なわなければならない。また、薄膜が厚くなった極限では個々の Bragg ピークが  $n$  関数になりラウエ振動は消失する。高温超伝導体の場合、普通の X 線回折装置では  $400\text{\AA}$  以上の厚みに至るまでラウエ振動が観測されており [119]、特に超薄膜領域でのみ観測されるものではない。ただしこれは単位構造の積み重ねた数から考えるとただか 50 層程度なので、金属薄膜等に比べて観測しやすい物質であるという点も考慮されねばならない。

さて、以上の様な X 線回折の原理に基づく強度の評価に加えて、実際の回折強度はその他の影響をも多大に与える。ディフラクトメータ法の場合薄膜試料に対する実際の強度はそれらの影響を取り込んで以下の様に表わされる [69]。

$$I = |F|^2 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (3.6)$$

ここで最後の  $e^{-2M}$  は温度因子であり、通常これは薄膜に対して未知の値となるので強度のシミュレーションを簡単に行う場合この項を扱わない場合もある。

#### 反射電子線回折

成長中および成長後の結晶表面の構造は反射電子線回折 (RHEED) で観察した。これは MBE 装置に装着されており、基板に対して低角で電子線が入射するように設計されたポートに装着されている。電子銃はエイコーエンジニアリング製の R-1000 型、電源は最大定格 1kW である。通常の使用条件としては、酸素離脱など試料に与える影響を考慮して 18kV、70 $\mu$ A で観察する。この電圧から電子線の波長を計算する式はエネルギーを  $E$ keV と書いた場合、波長は  $\lambda$  単位で

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.25}{\sqrt{1000.001 \times E}} \quad (3.7)$$

と表される [72]。18keV の電子線の場合、波長は  $0.09138\text{\AA}$  となるので結晶の回折を観察しやすい波長となる。入射角度は通常  $1\sim 2^\circ$  に設定した。この状態で BSCCO 薄膜を観察すると、0 次のラウエゾーンに加えて 1 次のラウエゾーンまでがはっきり観察できる。

RHEED は測定試料に多少の伝導性がないと電子線によって試料がチャージアップする場合があるが、電子顕微鏡等と異なり表面を Ag ペースト等で接地する訳にはいかない。従って絶縁性の高い基板 (実験に用いたものの中では MgO と Nd:YAlO<sub>3</sub>) は室温での観測は不可能である。これら基板そのものを観測するのは、基板温度を高温にして ( $400^\circ\text{C}$  以上) 絶縁性を弱めた状態でのみ行なった。一方 SrTiO<sub>3</sub> は室温でも観測可能である。また Cu 酸化物、Co 酸化物は SrTiO<sub>3</sub> 同様に室温でも観測可能である。

RHEED 像は NIKON F3 カメラをもちいて撮影した。使用したフィルムは画素の大きさを考慮して Fuji NEOPAN SS のモノクロフィルムを使った。スクリーンとレンズの距離は約 30cm、絞り値 2.8・露光 0.5 秒の条件で撮影した。RHEED 振動を成長中に観測する場合はスクリーンにおける蛍光を電気信号に変換する必要があるが、本研究において RHEED 振動は観測しなかったためその必要はない。カメラはニコン F3、絞り 2.8、シャッター速度 0.5 秒の条件で撮影した。フィルムは Fuji NEOPAN SS を使用し、カラーフィルムよりは粒子の細かさを重要視しモノクロフィルムを選択した。

<sup>1</sup>その後、1024bit のリニアイメージセンサを導入し、現在ではデジタルオシロスコープとの組合せにより強度を数値化できる。

Bi2223-phase film



Figure 3.11: 走査型電子顕微鏡で観察した BSCCO 薄膜の例 [97]

### 走査型電子顕微鏡観察

薄膜結晶そのものを電子顕微鏡で観察することは日常的には行なわなかった。その理由は、通常使用できる装置の倍率が約 10,000 倍であり、その範囲では結晶表面には何等特徴的な構造をみとめないからである。その一例を Fig. 3-3-4 に示す。この写真でも判るように MBE 成長した結晶の表面モフォロジーは SEM の分解能では測定できない。しかし、今後 1000Å を越える厚い薄膜でラウエ振動の観察が不可能な場合は、SEM 観察で表面モフォロジーの観察を行なう必要が増えると思われる。

SEM 観察を主に使用したのは、後述する湿式エッチングによって薄膜試料を 6 端子の形状に加工した場合のエッチだれを観察・評価する目的である。この結果については後述する。使用した装置は日本電子(株)の JE77 であり、オプションとして EPMA が備っている。最高倍率は 100,000 倍であるが、部屋全体の除振の関係で 10,000 倍で観察することが多かった。

### ICP-AES 法による化学組成の決定

化学組成評価は ICP-AES 法で行なった。使用した装置は超伝導工学研究所にあるセイコー電子工業製 SPS1200AVR 多元素シーケンシャル型 ICP-AES 装置である。この装置は主と副の 2 つの分光器をもち、主分光器は 3600 本/mm 回折格子による 1m 分光器で 160nm から 450nm までの波長域を測定し、副分光器は 1800 本/mm 回折格子による 50cm 分光器で、同時内部標準を行ったり 450nm 以上の波長を測定する時に使用する。本研究で測定を行なう元素は Bi, Sr, Ca, Cu, Co に限られる。最も波長の短い Bi で 223.061nm の発光線、最も波長の長い Sr で 407.771nm の発光線が最適な測定波長となる。従って、主分光器のみを使用した。濃度決定は 2 点検量線法で行ない、同時内部標準法は行わなかった。標準液濃度は 10 倍希釈の HNO<sub>3</sub> 水溶液を溶媒として原子吸光分析用標準液から調合し、Bi, Sr, Ca, Cu, Co の順に 4ppm, 2ppm, 1ppm, 3ppm, 2ppm に設定した。ブランクには同濃度の HNO<sub>3</sub> 水溶液を用いた。

試料は Nd:YAlO<sub>3</sub> 上に成長した結晶 (一部 MgO) で行ない、SrTiO<sub>3</sub> 上に成長した結晶は基板からの Sr の溶け込みを考慮して測定対象からはずした。試料は大量の溶媒に溶かすと測定回数を増やすことは可能となるが、一方で濃度の絶対値が小さくなるために SB 比や SN 比が悪くなる。上記 5 元素のなかで最も発光強度が弱く測定が困難なのは Bi である。223.061nm での測定では 0.1ppm でも SB 比が 0.5 を下回り定量性に欠けるので、試料を溶かす溶媒の量は多くても 10ml までとし、Bi 濃度を 0.1ppm 以上に設定するように心掛けた。他の元素については 0.1ppm の濃度は問題なく測定できる。典型的な濃度の相対誤差 (RSD%) は、Bi で 1~3% 程度、その他の元素では 0.2~0.8% 程度であった。実際には 1 回の測定 (223.061nm から 407.771nm までの波長スキャン) で約 3ml の溶液を消費するので、10ml で 3 回測定を行ないその平均を濃度とした。

### 3.3.2 輸送特性評価

次に薄膜の輸送特性評価について述べる。輸送特性評価の手段は様々存在するが、本論文の立場はあくまで結晶成長に主眼を置いているので抵抗率測定によって超伝導特性を評価することを主とし、補助的に

( $n$  が増えることに対する興味から) ホール効果の測定を行なった。

### 抵抗率の温度依存性の測定

抵抗率測定は通常用いられる 4 端子法を用いた [50]。これには成長した薄膜を基板ごと  $2 \times 8 \text{ mm}^2$  の面積に切りだし、薄膜上に直接銀ペースト (デュボン 4922N) を用いて電極を取った [97]。その様子を Fig. 3.12 に示す。電流端子 (Cu 線,  $100 \mu\text{m}\phi$ ) は試料の幅全体に渡って電流の平行度を保つようにし、電圧端子 (Au 線,  $50 \mu\text{m}\phi$ ) は先端だけを基板に接触させてから銀ペーストで補助する。電圧端子はその曲げ方向テンションが常に薄膜を押す方向になるようにしているの、銀ペーストなしでも接触が取れている状態を最初に作っておくことが肝要で、こうすることで温度変化にも耐えられる電極となる。超伝導体試料に対して接触抵抗は典型的に  $1\Omega$  程度であり、それに対する試料の抵抗値が  $20 \sim 1000\Omega$  程度である。当初は Au を蒸着する等の工夫を行っていたが、良質の試料については直接銀ペーストを用いて電極を取っても問題無い。現在では簡便さと試料を真空中で高温にさらしたくないことの 2 点から直接ペーストを使う方法で全ての試料評価を行なっている。電極間距離は通常  $1.8 \sim 2.2 \text{ mm}$  程度である。この距離は測定後に光学顕微鏡で決定した (精度は  $\pm 0.05 \text{ mm}$ )。

抵抗率の測定を行なう測定系は Fig. 3.13 に示すとおりである。電流源はタケダ理研製の TR6142、電圧測定は HP 社製の 3457A、スキャナには Keithley 社製の 705 を用いたシステムを構築して行なった。通常の評価用にはディッピング法を用いるので、試料温度は He ベッセルに測定棒を挿入する深さで調整する。標準抵抗は  $100\Omega$  でそれに加えて電流回路に直列に抵抗を挿入することで電流値を低下させ抵抗値の高い試料の測定にも備えている。TR6142 は定電圧モードで使用している。例えば  $100\Omega$  の抵抗を持つ試料では初期設定状態で  $0.1\text{V}$  電圧での測定になり電流値は  $0.5\text{mA}$  となる。この測定系の測定上限抵抗は TR6842 が供給できる電流値の下限が  $0.1\mu\text{A}$ ・電圧の上限値が  $9.99\text{V}$  なので<sup>2</sup>、理論上は約  $1 \times 10^8 \Omega$  になる。温度測定は Au-Fe-クロメル熱電対を使用する。

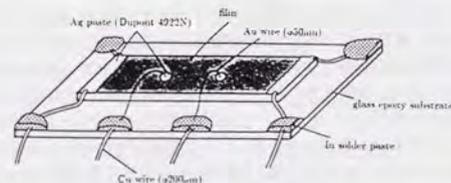


Figure 3.12: 抵抗率測定における 4 端子電極

<sup>2</sup>TR6142 は本質的には電力源でありそれを電流一定で供給するか電圧一定で供給するかをプログラムできるが、電力としての上限を超えることは不可能なためこのような限界が存在する。

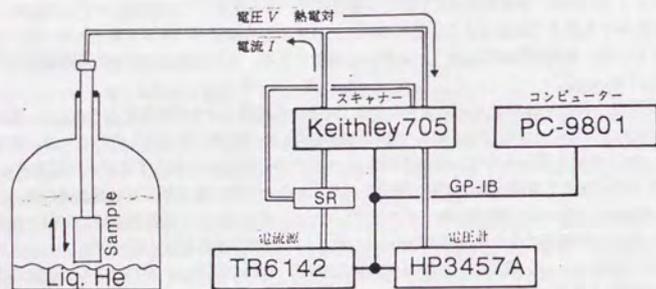


Figure 3.13: 抵抗率測定系のブロック図

#### ホール効果の測定

ホール効果は薄膜試料の場合、測定方法は2種類知られている。試料を6端子に整形する6端子法と4端子で行なう van der Pauw 法である [50]。一般に半導体薄膜の場合は後者が用いられる場合が多いが、絶対値を求める時にデータを試料形状に併せて変換しなければならず物性測定の場合にはあまり好ましくない。またこの方法は試料面積が十分に大きくない場合に用いられる。作製した薄膜試料は  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の面積を有するので、6端子法を用いることにした。Fig. 3.14 に試料形状を示す。6端子法は電圧端子だけで6本用意し（実際は3本でよい）ポテンシオメータを用いてゼロ磁場下でのホール電圧のオフセットを除去するのが正しい測定法とされているが、ここでは簡易6端子法を採用し、電圧端子は4本（2本が2組）とした。その理由は薄膜試料を湿式エッチングにより正確な形状加工を行なうからで、電極のミスアラインメントの影響が小さいと考えられるからである。

測定系は Fig. 3.15 に示す様に、1.8T 縦常伝導マグネットを中心とした抵抗率測定と似たシステムである。こちらは電流源に ADVANTEST の R6142 (TR6142 同等品)、電圧測定には HP3457A、スキャナには ADVANTEST の R7210 にマルチプレクサカードを2枚組み込んで使用し、やはり PC-9801 互換機により GP-IB 経由で制御・データ取得を行なう。測定用のクライオスタットはガラス製の2重管デューワーを使用し、通常は液体窒素による 77K までの測定を行なった。また当初は AuFe<sub>3</sub> クロメル熱電対による温度測定を行っていたが、磁場中の測定には問題があり、最近では Si ダイオード温度計に交換し 0.6T までの磁場で使用するようになった。この温度は Tristan の LTC-10 温度コントローラーにより制御した。

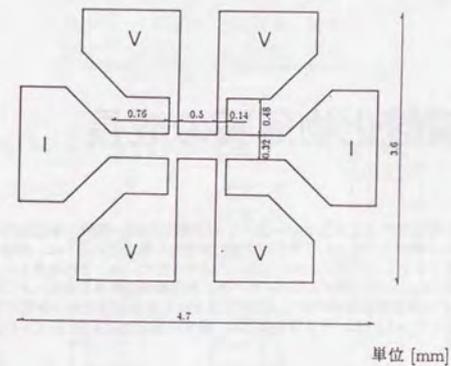


Figure 3.14: ホール効果測定用のエッチングによる6端子電極

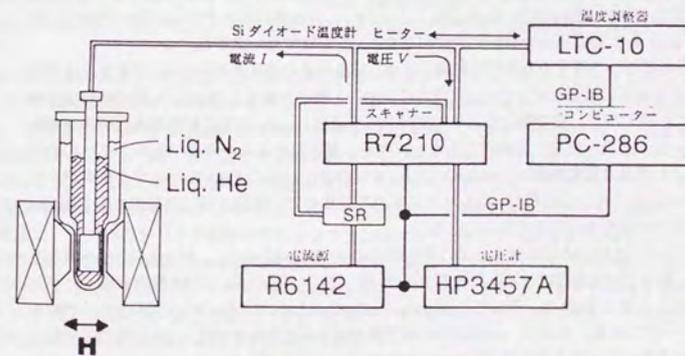


Figure 3.15: ホール効果測定系のブロック図

## Chapter 4

### Bi 系層状銅酸化物薄膜の成長

初の 100K 以上の  $T_c$  を持つ超伝導体となった Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物は、同時に単位胞内の  $\text{CuO}_2$  面の枚数が強く  $T_c$  と相関していることに関心が寄せられたという意味で非常に重要な位置を占めている。構造のバリエーションがこの物質を薄膜技術を用いて成長させることを促し、今なお盛んに研究されている。この延長上にあるものとして  $\text{CuO}_2$  の枚数をもっと増やせばどうなるかという研究があり、これが後に無限層構造薄膜の成長へとつながっていく。また特徴的な  $\text{BiO}$  面間の劈開性のために高温超伝導体の中では最も 2 次元性の結晶構造を持つ物質であるとともに、電気的異方性も同様に強く興味の対象となっている。そこで本章では、研究の根幹をなす Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の薄膜成長について総合的にまとめる。

#### 4.1 背景

##### 4.1.1 結晶構造

###### 基本構造

1987 年にこの系の基本構造となる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.4}$  が発見された時は [120, 121]、その  $T_c$  の低さから ( $\approx 8\text{K}$ ) あまり注目を浴びなかったが、その後 1988 年になってから Ca を構成元素に加えた  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.4}$  が 80K、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10.4}$  が 110K の  $T_c$  を持つことが見だされて以来 [122]、俄然研究が盛んになった。この三者の違いは BSCCO 系の一般組成式を  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4.4}$  と書いたときの  $n$  の違いであり、それはとりもなおさず  $\text{BiO}$  から  $\text{BiO}$  面までの間に挟まれる  $\text{CuO}_2$  面の枚数と一致する。

結晶構造の図を見ながらその様子を具体的に説明しよう。結晶構造の模式図を Fig. 4.1 に示す。以下結晶軸の取り方は高温超伝導体の慣習に従って  $\text{CuO}_2$  面内の方向に  $a$  軸と  $b$  軸をとり、 $\text{CuO}_2$  面に垂直な方向を  $c$  軸に取る。BSCCO 系の場合、後で触れるように面内の第 2 近接  $\text{Cu-Cu}$  方向に超周期構造が存在するために、この方向を  $b$  軸、それと直交する面内のもう 1 方向を  $a$  軸と定めるのが慣習である。またこの系の構造で単位胞といった場合は基本構造の  $\text{BiO-SrO}-(\text{CuO}_2-(\text{Ca-CuO}_2))_n-\text{SrO-BiO-BiO}$  までをさすが、この両端の  $\text{BiO}$  面における各イオンの位置が  $a/2, b/2$  だけずれているので、直交 3 軸に結晶軸を取る場合  $c$  軸は上記の単位胞高さの 2 倍をもってその長さにとる。

今 3 種類の構造を図示したが、いずれも  $\text{BiO-SrO}$  面の間に  $\text{CuO}_2-(\text{Ca-CuO}_2)_{n-1}$  というブロック構造をはさんだ構造である。順に  $\text{CuO}_2$  面だけはさんだのが  $\text{Bi2201}$  相、 $\text{CuO}_2-\text{Ca-CuO}_2$  という酸素欠損ペロブスカイトブロックをいれたのが  $\text{Bi2212}$  相、そして  $\text{CuO}_2-\text{Ca-CuO}_2-\text{Ca-CuO}_2$  の 2 段のペロブスカイトブロックをいれたのが  $\text{Bi2223}$  相である。つまり、 $ab$  軸方向には構造がほとんど変化せずに、 $c$  軸方向に長くなっていくのがわかる。格子定数がどのように変化しているかを Table 4.1 に示す [123, 124, 125]。  $ab$  軸の長さは多少の違いは有るものの基本的に  $5.4\text{\AA}$  周辺の値をとる。これに対して  $c$  軸は間に挟んだブロック構造の数にほぼ比例する形で伸びていく。 $\text{CuO}_2-\text{Ca-CuO}_2$  ブロックの  $c$  軸方向の厚みはおおよそ  $3.4\text{\AA}$  で、ほぼ無限層  $\text{CaCuO}_2$  の  $c$  軸長に等しい [124, 125]。これは  $\text{Bi2223}$  相と  $\text{Bi2212}$  相の  $c$  軸長の差から簡単にわかる。

このように  $\text{Bi2201}$  相から  $\text{Bi2223}$  相にかけては  $\text{CuO}_2$  面の枚数が異なるだけであるが、詳しくみるともう少し複雑な関係である。これは  $\text{CuO}_2$  面の構造に関する。  $\text{Bi2201}$  相だけ  $\text{CuO}_2$  面において  $\text{Cu}$  イオンと  $\text{O}$  イオンの  $c$  軸方向の高さが等しいために、 $\text{SrO}$  面と  $\text{CuO}_2$  面との距離が  $\text{Bi2212}$  相や  $\text{Bi2223}$  相と異なってくる。つまり、  $\text{Bi2212}$  相や  $\text{Bi2223}$  相における端の  $\text{CuO}_2$  面における  $\text{Cu}$  イオンは  $\text{O}$  イオンに対して 5 配

Table 4.1: BSCCO 超伝導体の格子定数 [123, 124, 125]

軸	$a$ [ $\text{\AA}$ ]	$b$ [ $\text{\AA}$ ]	$c$ [ $\text{\AA}$ ]
2201 相	5.362(3)	5.374(1)	24.5
2212 相	5.423(5)	5.376(5)	30.8
2223 相	5.399(6)	5.413(6)	37.1

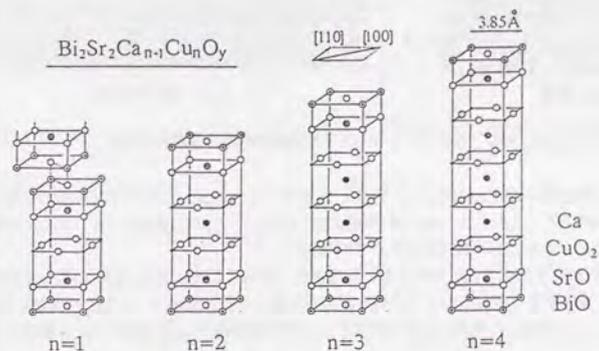


Figure 4.1: BSCCO 超伝導体の結晶構造。左から  $\text{Bi2201}$ ,  $\text{Bi2212}$ ,  $\text{Bi2223}$  相の順に並べてある。単位胞の取りかたは稜斜方晶として第 2 近接方向の  $\text{Cu-Cu}$  方向を  $a, b$  軸にしたもの。 [97]

位 (ピラミッド型) で  $\text{Bi2223}$  相はさらに真ん中に 4 配位 (平面型) の  $\text{CuO}_2$  面を持っているのに対して、  $\text{Bi2201}$  相の  $\text{Cu}$  イオンは  $\text{O}$  イオンに対して 6 配位 (正 8 面体型) であり  $\text{SrO}$  面と  $\text{Cu}$  イオンの距離が若干延びている。従って、単に  $n$  の枚数を増やしていても全ての相で  $\text{CuO}_2$  面が等価だとみなせる保証はない。

さて、この延長線上でさらに  $\text{CuO}_2$  面の枚数を増やすとどうなるか、という発想は自然にでてくるものであるが、多結晶焼結体での報告はほとんどなく、かつ試料が単相化されていない不完全な結果しかない [126]。現在のところ薄膜でのみ試料の単相化が実現されている。この時  $\text{CuO}_2$  面の枚数に対する  $c$  軸の伸びはほぼ線形である [127, 98]。現在までに  $n=8$  の相までの合成が報告されている [128]。ただ、後述する様に超伝導特性がよくなるわけではないので最近では直接それを研究対象にすることは減っている。その代りにむしろ超伝導特性の劣化を積極的に利用して  $n$  の大きな相に更に元素置換をおこなって絶縁体化して積層型の接合に用い、その準粒子トンネル特性やジョセフソン特性などを測定する研究が行われている [129, 130]。

また、  $n$  を増やした場合の  $ab$  面内の構造がどのように変化しているかの研究例は今のところないが、断面 TEM による観察で部分的にできていく  $n$  の大きな相 (せいぜい 1~2 ユニットセル厚さ分程度) をみた場合、それほど変化は無いように思われる [126, 131]。前記の接合に用いる研究も、その結果保証される  $ab$  面内方向の格子整合の良さを利用するものである。

###### 超周期構造

次に他の高温超伝導体にはない大きな特徴として  $\text{BiO}$  面由来の超周期構造について説明する。  $\text{Bi}$  系超伝導体の発見当初から電子線回折の結果に多数のサテライトスポットが観測され、超周期構造が存在することが指摘されてきた [132]。これはそれまでに知られていた  $\text{La214}$  系や  $\text{Y123}$  系においては知られていなかった (未だにその様な構造はこれらの物質には見つかっていない) ものであり、酸化物の構造の複雑さの一端をのぞかせる。また、この超周期構造は電荷密度波 (CDW) の出現した状態と結びつけ、銅酸化物超

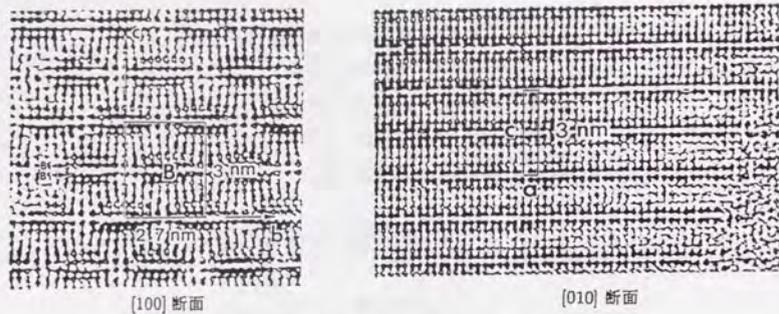


Figure 4.2: 断面 TEM による Bi2212 相の変調構造の観察例 [136]

伝導の機構を CDW に求める一派も表れた [133, 134]。実際かつて Fröhlich によって超伝導のモデルとなるハミルトニアンが提唱され、それによる超伝導が議論された [135]。しかし現在までに Fröhlich の提唱する機構による超伝導だとみなされる物質は発見されていない。

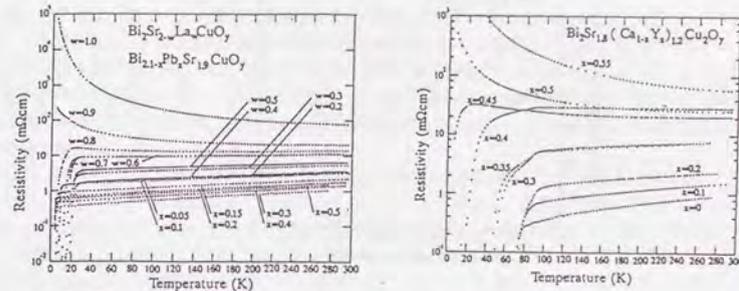
この超周期構造の詳細はその後の研究ではっきりしてきた。特にここでは断面 TEM の果たした役割が大きく、回折スポットと実空間像との対応からその概要が明らかになった。<sup>1</sup>Fig. 4.2 に 2212 相の電子線回折の一例を示す [136]。[110] 観察した場合には見られなかった超周期構造が [100] 観察や [010] 観察でははっきりしてくる。

まず [100] 観察 (bc 面) から見てみよう。この実空間像の場合もっともはっきりと超周期構造の様子が見える。2枚の隣接する BiO 面が水平に延びているのではなく、2.6 Å 程度の周期で波状にうねっているのが判る。これが超周期構造の正体でありその周期 2.6 Å は b 軸長さの約 4.76 倍であるが、決して整数倍ではないために、いわゆる格子非整合 (incommensurate) の状態にある。この超周期構造は単位胞の上下の BiO 面ではほぼ位相を揃えた状態で発達しており、これは Bi2201 相や Bi2223 相でも共通の状態である。一方、単位胞間の位相は Bi2201 相の場合と Bi2212 相、Bi2223 相と異なっており、前者は隣接単位胞間で約 180° 位相がずれて積層するのに対して、後者では約 90° しかずれない [136, 137]。

次に [010] 観察の結果を見てみよう。こちらは bc 面とは違って変わり波状の構造は見られない。しかし、こちらにも一種の超周期構造が見られる。BSCCO 系では第 2 近接の Cu-Cu 方向に ab 軸をとるので、この方向から見た場合金属イオンは横方向に沿って一つおきに紙面深さ方向に上下している。従って横方向に見た場合すぐとなりとの距離が約 2.7 Å でその倍がちょうど格子定数に相当する。では、その 2.7 Å 間隔というのは本当に等間隔であるかという点、実はそうではない。その様子は断面 TEM 写真からはっきりわかり、他の実験 (例えば RHEED) でも確認されている。[010] 観察した場合、[100] 方向の Bi イオンが一つおきに近寄り離れたりしている。その結果、結晶表面では a 軸方向に 5.4 Å の周期性が新たに発生する。この点はのちほど RHEED の写真を解説する時に議論する。

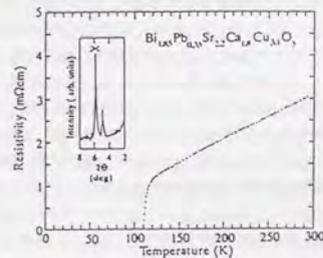
リートベルト解析の結果もこの a 軸方向への周期の 2 倍化が存在することを支持している [138]。この超周期の由来は現在では BiO 面における過剰酸素 (つまり  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  の  $\delta$  に相当する分) と考えられており、それに基づいた結晶構造解析の結果は実際の構造をよく再現する。超周期構造のこのような静的な側面は研究されていたが、動的な側面つまり過剰酸素が成長過程においてどのように結晶に取り込まれて超周期構造を形作るかについては詳しいことはわかっていなかった。しかし最近ではこの結晶が ab 面内方向にも成長速度の異質性が存在することが判ってきており [139, 140]。超周期構造との関連が指摘され始めている。薄膜成長の立場からすれば、超周期構造のおかげで a, b 軸の区別が可能になるので Y123 系薄膜等と比較した場合成長過程のその場観察における情報が多いといってもよいであろう。

<sup>1</sup>断面 TEM は回折点 (線) の逆フーリエ変換によって像を合成しているの厳密には本当の結晶の実空間像を見ている訳ではないがここでは同一視する



(a) 2201 相 (キャリア数依存性)

(b) 2212 相 (キャリア数依存性)



(c) 2223 相

Figure 4.3: BSCCO の各相の抵抗率の温度依存性。[141]

#### 4.1.2 物性

次に物性を概観する。抵抗率、ホール効果、磁気的性質に分けて話しを進める。

##### 抵抗率

まずはその抵抗率の温度依存性から見て行くことにする。Fig. 4.3 に各相の典型的な抵抗率特性を示す [141]。Bi2201 相からその特徴を見てみる。Bi2201 相は  $T_c$  が低いのでともすると注目されないくらいがあるが、高温超伝導体の典型である温度に対する抵抗率の線形な振る舞いが 10K 前後まで続く特徴的な相である。通常金属の抵抗率は低温側から見て、1) 不純物散乱が支配する温度に依存しない抵抗率、2) Bloch-Grüneisen の式によるフォノン散乱に支配される抵抗率 ( $T \ll \theta_D$  では  $T^2$  に比例、 $T \gg \theta_D$  では  $T$  に比例)、の領域に分けられるが、高温超伝導体は特異的に低温まで  $T$  比例の振る舞いが見られる系であり、Bi2201 相はその最も際立った例といえよう。厳密には、キャリア数によってこの振舞いにも変化が見られ、完全な  $T$  比例からの逸脱が見られることもある [142]。

上で触れたキャリア数についてもう少し詳しくみてみる。Bi2201 相のキャリア数を変化させる研究は発見初期に幾つかあり [141, 143, 144]。超伝導にならない領域から出発して、ホールをドープするにつれて  $T_c$  が上昇するアンダードープ領域、その後更に増やすと  $T_c$  がむしろ下がって来るオーバードープ領域、

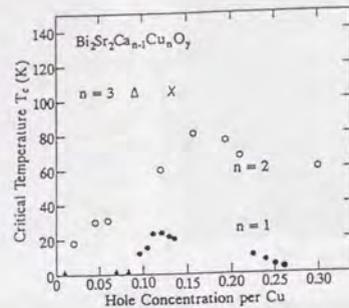


Figure 4.4: BSCCO のキャリア数と  $T_c$  の関係 [141]

そして超伝導が完全に消えてしまう領域、の4領域が存在する<sup>2</sup>。キャリア数と  $T_c$  との関係を他の 2212 相や 2223 相の結果と併せた結果を Fig. 4.4 に示す [141]。ここで注目したいのは超伝導を示す領域の両側に超伝導を示さない領域が存在していることである。2201 相は薄膜成長した場合に超伝導化することが比較的困難であり、通常は単なる金属もしくは半導体になってしまう。Bi2201 相はしばしば積層型の接合作製にバリア層として用いられ、それを反映してか「半導体相」と呼び習わされることが多い。しかし、アンダードープ領域なのかオーバードープ領域なのかははっきりしないのがほとんどの場合であり、接合として用いるには逆に接合内における 2201 相の物性がはっきりしないので注意が必要である。本研究で Bi-Sr-Co-O 系に注目している理由の一つは (将来接合用バリアに使用するとして) この点の不透明さを払拭できる可能性があるからである。

$T_c$  の値は Bi2212 相になると格段に上昇する。発見当初の  $T_c$  はおよそ 80K であったため 80K 相、もしくは 110K 相との対比から低  $T_c$  相 (low- $T_c$  phase) とよばれることが多い。しかし Bi2201 相も超伝導になるのでまぎらわしい表現といえよう。この系は Bi2201 相と比べてキャリア数を変化させてもなかなかオーバードープ領域を実現できない。現在は Bi:Sr:Ca:Cu の比と酸素量を最適化することによって 90K まで  $T_c$  を上昇させることが可能になってきている [145]。この Bi2212 相は、手頃な  $T_c$  をもち比較的合成しやすいことから Bi 系の中では群を抜いて研究例が多い。

この相も抵抗率は  $T_c$  直上まで温度に比例する振舞いが見られる。特徴的なのは、他の高温超伝導体と比べて比較的広い転移幅を有することにある。このことは例えば (La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 等のやはり固溶系 (化学量論比からずれて超伝導になるという意味) である物質と比べても顕著であり、この系が 2 次元性が強いことによる本質的なものであるという議論がある。実際平均場で計算した転移温度  $T_{c0}$  より低温における転移幅の広がり磁束のピン止めの弱さからくるものとして考えられたり、本質的に 2 次元の Kosterlitz-Thouless 転移 (KT 転移) に伴う超伝導化であると主張する立場も存在し [146]、後者の場合は単位胞間の相互作用を考えると単純な 2 次元としての扱いができなくなり、最近ではその点までの考慮にいたった研究が成されている [147]。

次いで Bi2223 相に話を移す。Bi2223 相は発見時に Bi2212 相との混合した状態で見出され、その後 Bi2223 構造だけが単離された結果 110K の  $T_c$  を持つ相であることが判明した [122]。Bi2223 相はしかしながらそのままでは合成時の温度と雰囲気の影響が大変難しく (つまり生成範囲が狭い) この物質を安定化する試みが多数成された中で、Pb を添加 (Bi サイトを置換) する、というアイデアが大きな成功をおさめた [148]。従って、多結晶焼結体による 2223 相の研究は殆どが Pb を添加した試料で行なわれてきた。抵抗率の振舞いは Bi2201 相、Bi2212 相と同様に温度に比例する抵抗率が見られる [141]、2223 相の特徴は高温側の抵抗率を 0K に外挿すると抵抗率が負の値にまで行くことで、この振舞いもしも超伝導に成らな

<sup>2</sup>キャリア数を制御するのは酸素量の他に  $Sr^{2+}$  サイトを  $La^{3+}$  等の 3+ イオンで置換することで可能となる。

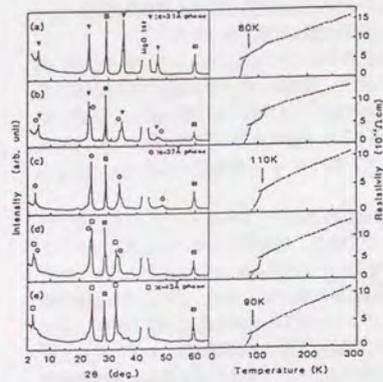
れどどこかで抵抗率の傾きが緩やかになって  $T$  より強いべき (例えば  $T^2$  とか  $T^3$  など) が見られることを思わせる。同じ様な振舞いは良質の  $YBa_2Cu_3O_7$  等でも見られる [149, 150]。現在では 2223 相はその高い  $T_c$  と毒性の無さから 77K での使用をめざした線材として応用化の研究が盛んに成されている。

では 2223 相より更に  $CuO_2$  面の枚数を増やした構造の抵抗率特性はどのようになるのであろうか。実際のところこれら  $n > 3$  相の合成は薄膜成長技術でしか可能でなく、薄膜試料における抵抗率特性がどこまでその結晶の本質に迫っているかの現状を考えるとあまり決定的なデータがあるとは言えない。(ここ 3 年ほど足踏み状態が続いている) しかし、過去のデータを振り返ることは意味がない訳ではなく、しかもある一定の傾向を持っている様に思えるのでここで整理しておこう。初に  $n \rightarrow \infty$  の極限である (Sr,Ca)CuO<sub>2</sub> はその延長線上にはないことを明記しておく<sup>3</sup>。

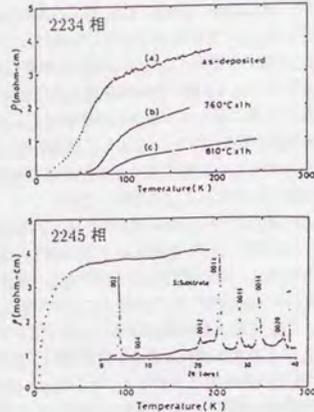
Fig. 4.5 に過去にいくつか合成された  $n > 3$  相の抵抗率の温度依存性のグラフを示す [151, 152]。まずわかるのが、いずれも 110K を超える  $T_c$  を実現してはいないことである。最初期の報告であるスパッタリング膜による結果は、90K 付近にはっきりとした抵抗の減少を認め、これが 110K でも 80K でもなかったことから本質的に  $n=4$  相の  $T_c$  であろうことを主張した。 $n=5$  相はより  $T_c$  が低くなり、この先  $CuO_2$  面の枚数を増やしても  $T_c$  の上昇が望めないことを予想させる。これにつづく結果も本質的には同じであり、110K を超えて  $T_c$  が上昇する傾向は見られていない。これらの試料に共通している問題点は、いずれもはっきりしたゼロ抵抗をみせることがなく、オンセット温度だけで議論が進められていたことにある。その意味でデータの信頼性に注意して各実験を評価することが大切である。現段階でゼロ抵抗までちゃんと実現した上で「 $T_c$  は少なくともこの温度以上である」と議論できるデータは、もっとも初期のデータと本研究で用いた装置によって合成されたものだけと思われる [127, 98]。その結果をもつてみると、 $n=4$  相の  $T_c$  は 75K 以上、 $n=5$  相の  $T_c$  は 30K 以上、ということまでははっきり判っている。

面白いのは、 $n \geq 5$  相に関してはデータが二つの傾向に分れている点にある (多分現在までにそれを明確に指摘した報告はないと思われるが、多少の私見も交えて分類してみる)。1 つは Fig. 4.5(a)(c) の様に、広い転移幅を保ったままゼロ抵抗温度もオンセット温度も低下していくケース [151, 152, 153]。これは、 $n$  を増やすにつれ膜質が悪くなっていくためと思われる、あまり系の本質を表しているとは思えない。他方は、系がだんだん半導体的になり温度の低下にともない抵抗率がむしろ増加していくのだが、10K 前後から割合狭い転移幅で抵抗が減少するケース [154]。この場合ゼロ抵抗がなかなか実現しないのが難点であるが、 $n=1$  相の  $T_c$  まで戻ってくるといったいい状態である。この例を Fig. 4.6 に示す。 $n=5$  相や  $n=6$  相でその状態が実現されている。特徴的なのは  $T_c$  はこの状態では  $n$  に依存しない様に思えることにある。この場合、超伝導を担っているのが二重の  $Bi_2O_2$  ブロックに隣接した  $CuO_2$  面だけだとすると、確かに  $n$  が増えようが  $T_c$  は一定値に固定されるであろう。この解釈については、今後より詳しく研究を行なう必要があるが、無限層 SrCuO<sub>2</sub> におけるキャリアドープ機構の問題と併せて、非等価  $CuO_2$  面間におけるキャリアの空間的分布をどう考えるかにかかわる重要な実験になるであろう。ただもっとも期待された  $T_c$  の更なる上昇は今のままではいずれにせよ望むべくもないといわざるを得ない。

<sup>3</sup>あくまで超伝導特性という立場で考えた場合の話。結晶構造的には延長線上にあるといつてもよいだろう。この点に就いては後で実験結果を交えながら少し考察する。



(a) H. Adachi *et al.* (最下段が 2234 相)



(b) K. Nakamura *et al.*

Figure 4.5: 現在まで報告されている  $n > 3$  相の抵抗率測定例 [151, 152]

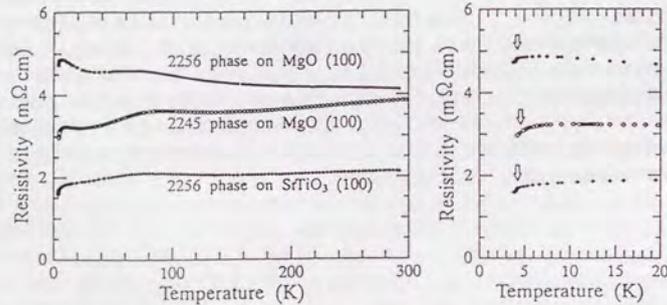


Figure 4.6: 2245, 2256 相における抵抗率の温度依存性のある典型例。[154]

## ホール効果

BSCCO におけるホール効果の研究は殆どバルク単結晶でおこなわれたものであり、しかもその温度依存性のみ注目して行なわれており、 $n$  依存性に注目した研究は数少ない。それは  $n=3$  相が単結晶としては薄膜でしか得られないことが最大の理由であった。現在では非常に薄いながらも  $n=3$  相 (しかも Pb 無し) が作製可能になってきており [155]、いざればバルク単結晶による詳細な測定が行なわれるであろうが、ここでは薄膜に限ってデータを示す。

Fig. 4.7 に  $n=1\sim 3$  相のホール係数の温度依存性を測定したデータを示す [156, 157]。これらのデータの特徴を幾つか列挙してみると、1) いずれも  $R_H$  の符号は正でキャリアはホールである、2)  $R_H$  の絶対値は  $n$  が大きくなるに従って小さくなりキャリア数が増えている様に見える、3)  $R_H$  の温度依存性は  $n$  が増えるにつれてゆるやかになる、という 3 点にまとめられる。

まず 1 点目は、BSCCO がその他多くの銅酸化物超伝導体と同様に  $p$  タイプ超伝導体であることを示している。このことは、BiO 面に過剰酸素が加わることで系の抵抗率が下がり、キャリア数が増大することと矛盾しない。2 点目の  $R_H$  の  $n$  依存性は、やはり  $n$  が増えるに従って抵抗率が減少していることからホールが増えている様に見えることと一致する。ただしここでいうホール密度は、各相の単位胞厚さ全体に渡ってホールが均一に分布しているという最も大雑把な仮定で求めた場合であり、 $\text{CuO}_2$  面 1 枚あたりのホール数に直した場合は事情が異なるであろう。

最後の 3 点目は解釈が難しい。高温超伝導体に見られる  $R_H$  の温度依存性の起源は当初から議論の絶えることは無かったが、極く最近になって LSCO 系や YBCO 系において高温まで測定した結果から、高温で一定値にある  $R_H$  が (この温度でのキャリア数はドーピング量から計算した値に一致する) 何らかの理由で低温にさげるにつれて大きくなっていくという姿 (一種キャリアの運動が妨げられるかして自由キャリアの数が減少する様に見える) が本質であろうとされてきている。そして、その阻害のされかたがもともとのキャリア数 (ここでは酸素や元素置換による化学ドーピングの量) に応じて異なる様な振舞が見える。そこでその観点から  $n=1\sim 3$  相の  $R_H$  の温度依存性の強さを見てみると、確かに定性的には同じ様子が見て取れる。 $R_H$  の絶対値の小さい (つまりキャリア数の多い) 2223 相が最も大きな温度依存性をもっており、多少乱暴ではあるが高温側に外挿してみると、いずれ 3 相共に同じ様な値に漸近していくことが予想される。

いずれにせよ、ホール係数については統一的なデータ収集がなされていないのが現状で、今後の展開を待つ必要があるであろう。

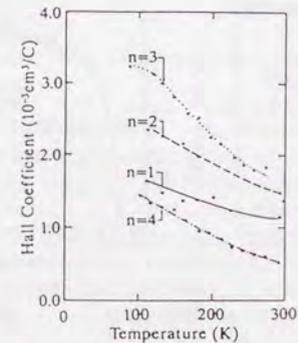


Figure 4.7: BSCCO の各相のホール係数の温度依存性 [156]

## 磁気的性質

高温超伝導体の磁性を論じる場合は、通常  $\text{CuO}_2$  面における  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに局在する  $1/2$  スピンのスピニ磁性を論ずる場合が殆どである。しかし帯磁率等から磁気秩序を見出そうとした場合、反強磁性秩序は LSCO 系の例で判るようにホールを減らして超伝導が発現しなくなるところで初めて表れる。BSCCO 系の場合キャリアをそこまできちんと減らして超伝導をこわしてから磁性を調べた例が殆どない [158]。その理由として、1) そもそも超伝導でなくなるまでホールを減らした良質な試料が作製できない、2) バルク単結晶の場合、最近になるまでフラックス法による薄片状の結晶しか作製できなかったため、定量的な議論に耐えるデータが得られなかった、等が上げられよう。加えて  $\text{BiO}$  面の大きな変調構造は  $\text{CuO}_2$  面たりとて無関係ではなく、多少振幅は小さいものの同様の格子位置の変位が見られる。そのために、スピンのキャンピングがおこり、それがある方向には強磁性的にそろうこと等があり、事情をより複雑にしていることもつけ加えられる。

しかし、最近では TSPZ 法による  $c$  軸方向にも十分な厚みを持った単結晶が作られるようになり、 $3d$  遷移金属置換効果等が詳細に調べられ始めている。ここでは超伝導を示す試料について一例だけしめす。Fig. 4.8 に 2212 相の常伝導状態の帯磁率を測定した結果を示す [159]。これは  $c$  軸方向に薄い単結晶に  $c$  軸方向に平行に磁場をかけた場合のデータである。これからみて判るように、常伝導状態の帯磁率は極めて小さな値を示す。注意すべきなのは、BSCCO 系の場合超伝導になって完全反磁性が見えるまでは、帯磁率の温度依存性が測定誤差内で存在しないことある。抵抗率のところでも少し紹介したが、いわゆるアンダードープ領域において帯磁率が緩やかなピークを持つことと核磁気緩和率 ( $T_1^{-1}$ ) や中性子散乱でみられるスピン・ギャップとの関係が最近取りざたされている [7, 160, 161]。BSCCO 系ではこういったスピン励起にギャップが存在することを示唆するデータは今のところなく、帯磁率の結果はそれと矛盾しない。

しかし、この点については 2201 相の抵抗率をよくみると実は 60K 近傍で少し傾きがかわることがあり、スピン・ギャップに関係した現象なのかどうか興味を持たれている [154]。この点をはっきりさせるにはアンダードープ域からオーバードープ域までキャリア数を変化させた試料が必要であり、今後面白いテーマとなりえる可能性がある。現時点で BSCCO 系にはスピン・ギャップがないとするには早計だと考えたい。

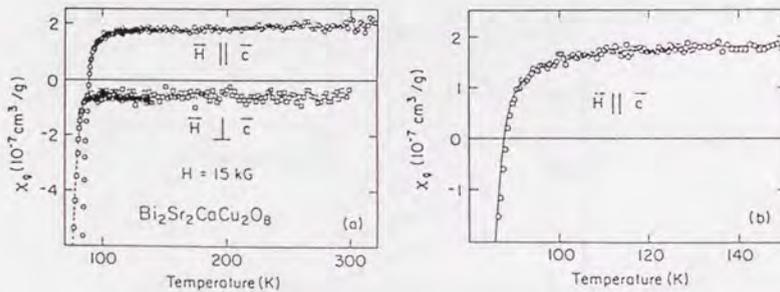


Figure 4.8: 2212 相単結晶の直流帯磁率測定例 [159]

## 4.2 逐次蒸着法による相制御

前節で幾つか紹介した  $n > 3$  相の合成に限らず、シャッター制御によって BSCCO 系の各相を作り分けることは結晶の構造からしても非常に自然なことである。

特に応用上からも、こういう逐次蒸着法によって共蒸着法よりも各相の成長条件 (温度や圧力など) が拡大すると、それは将来的に接合作製などには有利に働くことが考えられる。そこで、実際に本研究で以下にして逐次蒸着を取入れたかを、その長所・短所を考察しながらみる。

### 4.2.1 逐次蒸着におけるシャッター時間の決定

シャッター制御による逐次蒸着の場合、1 回のシャッターの開閉において供給する原料をどのようにして 1 原子層に相当する量に近づけるようにするか、という点が重要となる。方法は大きく 2 種類あり、成長後の試料の化学組成分析を元に行う方法と、成長中にその場で蒸着量を感じて行う方法とがある。後者としては、従来から水晶振動子を使用して蒸着量をその場で知ることが一般に行われてきた。本研究でも当初水晶振動子を利用して蒸着量を制御することを試みたが、水晶振動子が温度変化に対してその周波数変動が大きく、例えば  $\text{Cu}$  ( $1080^\circ$  で蒸発) の蒸発開始後水晶振動子の出力が定常状態になるまでに最低でも 2 分の時間を要する。一方で 1 原子層に相当する  $\text{Cu}$  原子が蒸発するのに要する時間はせいぜい 6 秒程度でしかない。よって水晶振動子では 1 原子層相当量を感知することはできないと判断される。本研究では前者の方法で取り組むことにし、その場で制御することは行わないことにした。

成長後の化学組成は 2.3.2 節であげた方法の中で、ICP 発光分析を用いた。通常の ICP 分析では元素量の相対比を求めるだけに終わることが多いが、溶媒中の濃度が絶対値として求められる ICP 発光分析では 1 回のシャッターの開閉によってどの程度の原子が蒸着されたかを知ることができる。以下にその方法を述べる。

1. 溶媒に溶かす試料の面積を  $N$  ガスで測定する。 ( $S \text{ cm}^2$ )
2. ICP 発光分析により濃度を求める。 ( $N \text{ ppm}$ )
3. その元素の原子量を  $M$  とする。
4. 溶かした溶媒の量を  $V \text{ ml}$  (通常  $10 \text{ ml}$  とした)、供給した蒸着ユニット (後述) の数を  $x$ 、BSCCO の単位胞の底面積を  $S_B \text{ cm}^2$  ( $3.85 \text{ \AA} \times 3.85 \text{ \AA} = 1.48225 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$  として計算した) とする。
5. すると単位胞内に存在する各元素の数が次の式で求まる。
 
$$\bullet (NV S_B \times 6.023 \times 10^{17}) / MSx$$
6. この値を理想比に近づける様にシャッター時間を変更する。

例えば  $\text{Bi}2201$  相を作ろうとする場合、 $\text{Bi}$  は 2、 $\text{Sr}$  は 2、 $\text{Cu}$  は 1 に近づける様にシャッター時間を変更し、その次の成長の時からそのシャッター時間を採用する。一般にはシャッター時間と蒸発量は完全な比例関係ではないので、シャッター時間を意図的に変えた数回分の蒸着の ICP 分析結果を簡単のために 1 次関数で近似してシャッター時間を計算した。この方法では短期に集中して結晶成長を行う場合 (およそ 2 週間程度の範囲) 有効であり、 $\text{Bi}2212$  相で求めたシャッター時間をそのまま  $\text{Bi}2223$  相やそれ以上の準安定相の成長 (後述) にも適用可能である。一方、長期に渡る蒸発量の変化 (1 ヶ月以上) には対応できないので、最低でも 1 ヶ月に 1 回はシャッター時間の校正を行うことが必要となる。この長期に渡る変化は特に  $\text{Sr}$  に対して激しくみられ、抵抗加熱セル内の原料が長期に渡って酸化していくに伴う蒸発量の変化である。

ところで、BSCCO 結晶の場合、 $\text{Bi}$  と  $\text{Sr}$  の混晶の問題は常に付きまとう。最高の超伝導転移温度を与える結晶では  $\text{Bi}$  と  $\text{Sr}$  の比が  $1:1$  ではない。この傾向は特に  $\text{Bi}2201$  相の場合に顕著で、 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Cu} = 2 : 2 : 1$  の比で原料を混ぜて多結晶を作ろうとしても、別の相  $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$  が出来てしまうことが知られている。[162] 逐次蒸着で結晶成長する場合、理想組成をどこに求めるかでこの問題の扱いが変わる。本研究で

Table 4.2: ブラッグ反射から計算した各相の *c* 軸の長さ と ICP-AES により決定した化学組成。但し 2201 相~2234 相に関しては基板の SrTiO<sub>3</sub> からの Sr の溶解の影響があるために、隣に設置した MgO 基板上に成長した薄膜の化学組成で読み替えた。2245 相は MgO 基板上に成長したのでその試料そのものの化学組成を測定した。[127]

相	2201	2212	2223	2234	2245
<i>c</i> 軸長 [Å]	24.7	30.8	37.1	43.5	50.1
Bi	1.31	1.86	1.57	1.76	1.98
Sr	1.92	1.98	1.79	1.99	1.62
Ca	—	1.76	2.40	2.73	4.00
Cu	1.01	2.72	3.17	3.79	4.74

は一貫して目標組成を整数比 Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : *n* - 1 : *n* にした。なぜならば、混晶の問題を制御できるようにするためには、まず 1 原子層ちよほどの蒸着が制御できる必要があると判断したからである。

特に準安定相の場合、混晶問題そのものが全く研究されておらず、まず整数比に合わせるから成長を始めるのがよいと判断した。しかしながら、実際に試料を ICP 発光分析で評価した結果は、最も良質な結晶であると思われる結晶でも整数比ちよほどにはならなかった。

#### 4.2.2 シャッター制御による準安定相の作製

シャッター制御はパーソナルコンピューター (NEC:PC-9801VX2) にリレーボードを搭載し、MBE 本体の制御パネルのシャッターの開閉スイッチの接点に並列にリレーをつないだ。この配置ではリレーの不使用中でも手動でシャッターの開閉が可能である。シャッターは 0.01 秒単位で時間を設定できる。リレーの開閉は自作のプログラムを使用した。

逐次制御を行なう場合でも、完全に同時には 1 元素しか供給しない方法と、基本ベロブスカイト構造分は共蒸着とする方法 (俗にユニットセル蒸着とよばれる) とに分れる [163]。本研究では基本的に同時には 1 元素しか供給しない方法で結晶を成長させた。その理由は、1) 両者の間にできた結晶そのものの超伝導特性に有意な差が見られないこと、2) 同じく RHEED で BiO 面の様子をみていると両者の間で差異がやはり無いこと、3) BSCCO 系の場合ユニットセル蒸着をおこなっても常には結晶表面が構造上電気的中性に保たれないこと、といった点が上げられよう。無限層 SrCuO<sub>2</sub> や La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の結晶でユニットセル蒸着を行なうと、BSCCO 系とは異なり常に結晶表面が電気的中性のまま成長が行なえるので、成長途上に表面の再構成が行なわれず平坦な結晶表面を保った成長になる。BSCCO 系の場合は後で述べるが、Bi が成長温度付近で融液に近い状態となって表面拡散距離が格段に広がり 2 次元成長が自然と起こりやすくなっているらしいので、この点にそれほど注意しなくてもよい。従って、特にことわらない限り結晶は完全な一層毎の逐次蒸着で成長させており、シャッターの開閉パターンは Fig. 4.9 に示すとおりにした。なお途中の成長中断については後で述べる。

Fig. 4.10(a) に逐次蒸着で成長した薄膜 (*n*=1~5 相) の X 線回折の様子を、Fig. 4.11 にそれらの結晶の抵抗率の温度依存性を示す [127]。重要なのはいずれの結晶も同じ基板温度とオゾン圧のもとで成長したという点にある。基板温度は 780°C、オゾン圧は 2.2×10<sup>-3</sup> Pa である。この基板温度は結晶の分解温度<sup>1</sup> の約 40°C 低い温度であり、輸送特性を向上させるためにはなるべく成長温度をあげることが必要となる。条件の最適化は過去に Bi2212 相で調べた条件をそのまま適用した [97, 98]。オゾン圧は MBE 条件の上限よりは一桁低い値であるが、ソースの酸化や基板加熱ヒーターへの影響を考慮して装置としてはこの値をオゾン圧の上限として用いている。基板は Bi2201 ~ Bi2234 相には SrTiO<sub>3</sub>(100) 面、Bi2245 相だけは MgO(100) 面を使用した。

X 線回折からわかるように、いずれの場合でも *c* 軸配向の薄膜で目指した相の単相薄膜である。BSCCO

<sup>1</sup>融点といっても差し支えないが Bi の再蒸着が主原因なのでここでは分解という表現を用いる。

系の場合、結晶構造が中心対称を持つために、*c* 軸配向の場合 00*l*(*l*:偶数) という指数しか観測できない。この X 線回折の結果から計算される *c* 軸長を Table 4.2 に示す。Bi2212 相から Bi2223 相への変化分を *n* が増えた場合の余分の CuO<sub>2</sub>-Ca ブロックの厚みだと仮定すると、Bi2234 相や Bi2245 相の *c* 軸長はその延長として計算した値と一致する。また Bi2234 相や Bi2245 相の X 線回折は、単にブラッグ反射の表れる位置だけではなく、その強度比も目的とする結晶ができていないことを裏付ける。Fig. 4.10(b) に X 線回折の強度を計算でシミュレートした結果を示す<sup>5</sup>。両者を比較すると、10° < 2θ < 20° 範囲のブラッグ反射の強度が弱い点、そして 30° 弱のところに見えるブラッグ反射の強度が強い点など良い一致を示す。つまり、Bi2234 相や Bi2245 相は逐次蒸着法で意図した通りの順に積層することで作製可能であることが示される。

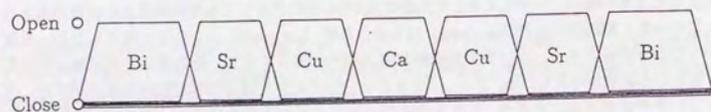
では、*c* 軸方向以外つまり *ab* 軸方向も全く *n* ≤ 3 相とかわらないと良いのであろうか。これに対しては RHEED の結果が一応の目安を与える。Fig. 4.12 に各相の RHEED 写真を示す。この像から判断するに、大雑把な *ab* 軸長は殆ど変化しないといつてよいであろう<sup>6</sup>。しかし超周期構造には多少問題がある。これを見て判るように、Bi2223 相以下にははつきり超周期構造が観測できるが、Bi2234 相の場合それがはつきり見えるとは言い難い。いかに工夫して良質な Bi2234 相を合成しても超周期構造の成長があまり明確にはならなかった。原因は本質的 (intrinsic) なものと外的 (extrinsic) なものとが考えられる。本質的であるという立場から考えると、BiO 面の過剰酸素取込能力が減ってきて、その結果超周期構造がだんだん消えていくという説明が考えられる。*n* → ∞ である (Sr,Ca)CuO<sub>2</sub> にはその様な超周期構造が存在しないことが、まさにその表れとみせよう。他方外的要因のせいであるとする立場は、RHEED 観察などで電子線をあてると構造が変化してしまうために、本来あるべき超周期構造が見にくくなっていると考えられるものである。TEM 観察などでは、Bi2223 相などの間に部分的にできた Bi2234 相や Bi2245 相を観察するときに、電子線照射で容易にその構造が分解してしまうことが報告されている [164]。TEM で格子像を得る場合 100 kV を超える高圧電子線を必要とし、そのエネルギーで結晶が簡単にこわれてしまうのである。RHEED の場合 20 ~ 30 kV 前後でしかも角度を数度にして入射するので、結晶内部に対するダメージは格段に少ないはずであるが、その分表面だけ考えればかなりの面積が電子線さらされるので、表面に現れる超周期構造がこわれてしまう可能性は無視できない。この場合も、Bi2234 相以上の構造が 2223 相以下の構造よりなんらかの意味で不安定 (熱非平衡条件でしか合成できないということ、準安定な結晶を示唆する) であることが関わっていると考えられる。

これは多分に本質的な要因が強いと思われる。というのは、BSCCO 系の場合過剰酸素を主たるホール供給源とみなした場合、*n* を増やすにつれて系がどんどんアンダードープ領域になることが指摘されており、*n* の大きな系でいかにして酸素を充分に取り込ませるかが大きな問題となっている。この傾向は TBCCO 系や HBCCO 系でも見られており、結局 (Sr,Ca)CuO<sub>2</sub> が通常半導体的になってしまうところまで連続的につながっているように思える。従って、逆に *n* の大きな相で充分酸素を取り込ませられることが可能になれば RHEED で明確な超周期構造が見えるであろう。

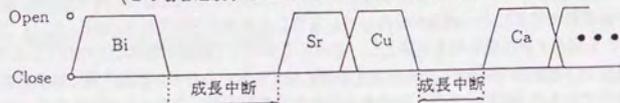
<sup>5</sup>この計算の基となった構造のデータは Bi2201 相から Bi2223 相までは実際のリートベルト解析の結果から引用し [123, 124, 125]、Bi2234 相以上には Bi2223 相内の CuO<sub>2</sub>-Ca-CuO<sub>2</sub> ブロック構造を必要数加えた仮想構造を適用した。

<sup>6</sup>RHEED 写真から *ab* 軸の長さを決定するのは精度の点からよい方法とはいえないが、下地基板との比較から大体的値は見積もることができる。

基本となるシャッター開閉パターン (2212相の場合)



(1) Bi や Cu の後に成長中断を入れる場合  
(この場合連続する Bi 間では成長中断を行わない)



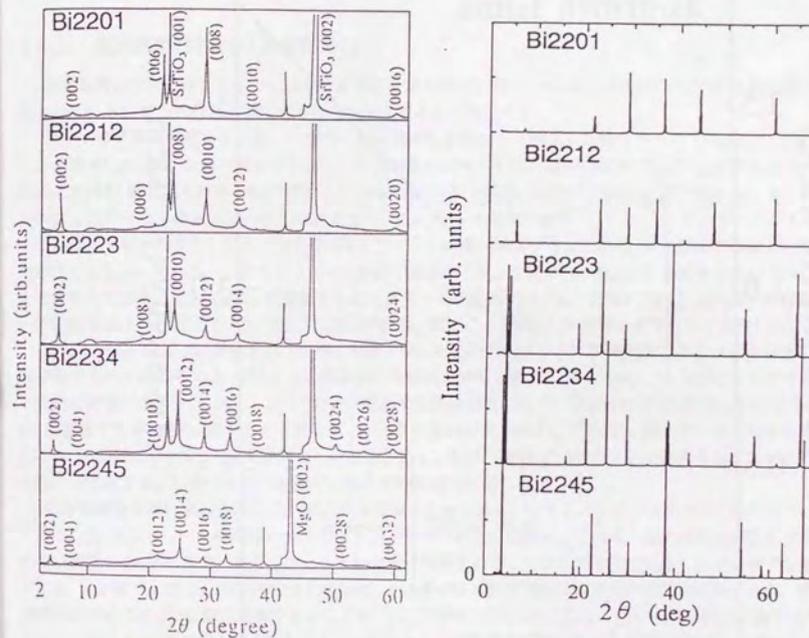
(2) 単位胞間の連続する Bi 間に成長中断をいれる場合



1 原子層あたりの典型的なシャッター時間 (括弧内は抵抗加熱セルの温度)

Bi	10~15 sec	(491 °C)
Sr	4~6 sec	(489 °C)
Ca	4~6 sec	(520 °C)
Cu	4~6 sec	(1020 °C)
(Co)	15~20 sec	(1330 °C)

Figure 4.9: 実験に用いた分子線シャッターの開閉パターン



実際に観測された回折パターン

シミュレーション結果

Figure 4.10: Bi2201 相~Bi2245 相の X 線回折の様子 [127]

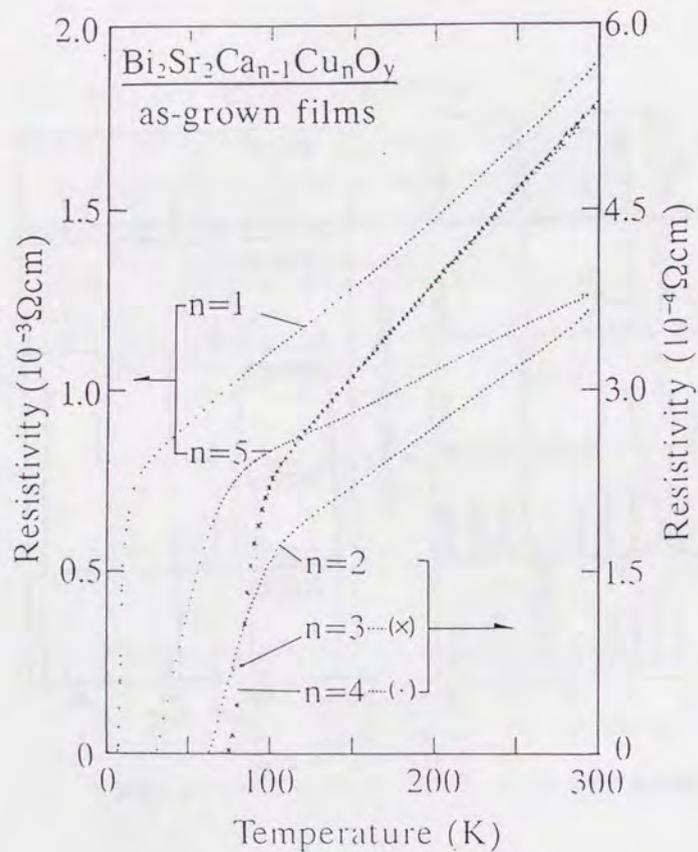


Figure 4.11: Bi2201 相 ~ Bi2245 相の抵抗率の温度依存性 [127]



Figure 4.12: Bi2234 相の RHEED パターン。

#### 4.2.3 逐次蒸着法における成長単位

逐次蒸着法が準安定相の成長に有効であることは前節の結果で示された。では原子は完全に供給順の積層されているのであろうか。次にそのことを考えてみることにする。

まず 1 原子層ずつ原料を供給した場合の成長過程を RHEED で観察した結果を示す (Fig 4.13)。30 ユニット積層した Bi2212 相の最初の 1 ユニットの蒸着における RHEED 像の観察である。(a) が成長前の基板の RHEED 像で、入射電子線の方向は Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] である。基板の RHEED 像では 0 次のラウエ像以外に 1 次のラウエ像まではっきり確認できる。ここに Bi を蒸着すると (b) 図、1 次のラウエ像のスポットはほぼ完全に消え去り、0 次のラウエ像のストリークの強度が減少する。これは Bi が確かに基板上に蒸着されたことを示している。一方ストリークの線幅が基板のそれより広がり、表面の結晶格子が乱れていることを示唆している。次いで、Sr を蒸着するとストリークの線幅が減少し、表面における結晶格子の乱れが一旦回復するように見える (c) 図。この様子は (d) 図で Cu を蒸着した直後の像でも殆ど変化しない。

ところが (e) 図で Ca を蒸着した直後に矢印で示した箇所にスポットが現れる。このスポットは他の文献で報告されているものと同じ、Ca 蒸着面に特徴的なものと考えられる [163]。ちなみに、このスポットは結局最後には消失し、30 ユニット成長後室温まで基板温度を下げて観察した像では確認されなかった。Ca 蒸着面でも最初の Bi 蒸着面と同様にストリークの乱れが見られる。(特に中心線上での強度の大小が現れる。) この像は (f) 図で Cu を成長した後も殆ど変化しない。再び (g) 図で Sr を蒸着すると、ストリークの乱れが回復する。しかし、この段階ではまだ超周期構造は現れていない。

超周期構造が現れ始めるのは (h) 図で Bi を蒸着した後である。[0,0] 主ストリークよりは、むしろその横にある [1,0] 主ストリークの両脇にサテライトストリークが見え始める。これは、超周期構造が発生するためには最後の Bi 面の蒸着つまり 1 ユニットが完全に積層されることが必要条件であることを示唆する結果である。4.3 節および 4.4 節で Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上における BSCCO 薄膜の異方的成長を議論するが、超周期構造を決めるのは Bi 層の蒸着であることをここで基礎付けたことになる。従って後で詳しく論ずるが、ユニット最後の Bi 層の異方的成長をユニット全体としての異方的成長に読み替えて議論できると判断した。

併せて Sr 蒸着直後におけるストリークの回復は、最近議論されているペロブスカイト酸化物の自然成長面が A サイトなのか B サイトなのか、という問題に関しても情報を与える。上記の結果は、Sr 面で平坦性が回復することから A サイトが自然成長面であることを示唆する。これはより単純な構造を有する SrTiO<sub>3</sub>(100) 基板上における SrTiO<sub>3</sub> のホモエピタキシャル成長の結果とも整合する [165]。従って、原子層供給を行いつつも、実際の成長はおそらくペロブスカイトユニットを単位として成長している可能性が大きいといえよう。

これらの点に関しては真空下での STM・AFM 観察で今後明らかにされる必要があると思われるが、最近得られた AFM の大気中観察における結果では、逐次蒸着を行った薄膜でも表面の凹凸のステップ高さは殆どの場合単位胞厚さになることが報告されている [166]。Bi2212 相薄膜の表面観察を行い、高さ 15 ~ 16Å 程度のステップが明瞭に観察されている。つまり逐次供給しても実際には単位胞を単位として成長して見えているように見える。

一方では準安定相の作製可能であることから、逐次蒸着法が共蒸着法とは異なり「1枚1枚重ねていく」ように思えることがあり、他方では実際の成長があくまで単位胞を単位としているう点は、一見すると矛盾しているように思える。この理由は現在も明らかにされてはいない。筆者の意見としては、Bi以外の3元素のうち下地に何の原子がいるかを判別する「選択成長」の機構が働いているものがあると考えている。おそらくSrがそれに該当する。これはBSCCOの特徴であるBi-O面が2枚並ぶ構造を強制的に1枚にする試みがごとごとく失敗ことが状況証拠である[167]。つまり、下の単位胞の成長が完了した段階（最表面に1枚Bi-O面が被さっている状況）で直接Sr-O層を成長させようとしても不可能である。よってSrが下のBi-O面には成長できず、もう1枚重ねたBi-O面の上にならしか成長できないことになる。これは「選択成長」の一種ではなからうかと思われる。今後、真空中で表面を観察できるSTMやAFMを用いて、逐次蒸着の各成長段階で表面を観察する研究が、酸化物の成長様式の特異性を知る上で重要な課題となるであろう。

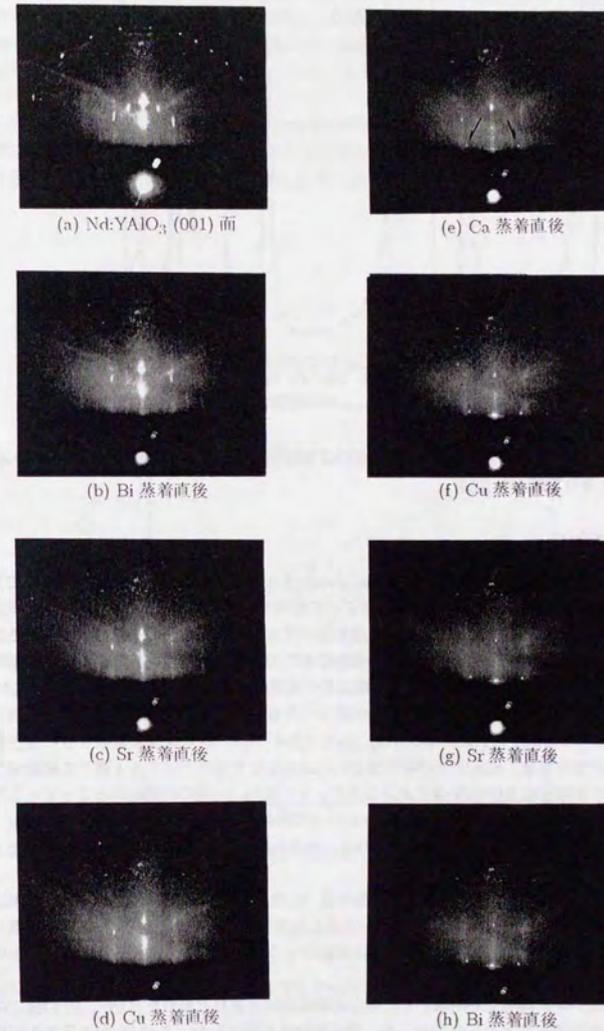


Figure 4.13: Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上に成長した Bi<sub>2</sub>212 相の RHEED 像の初期段階。入射電子線の方向は Nd:YAlO<sub>3</sub> [100]。(a) 基板のみ、(b)Bi 供給直後、(c)Sr 供給直後、(d)Cu 供給直後、(e)Ca 供給直後、(f)Cu 供給直後、(g)Sr 供給直後、(h)Bi 供給直後。

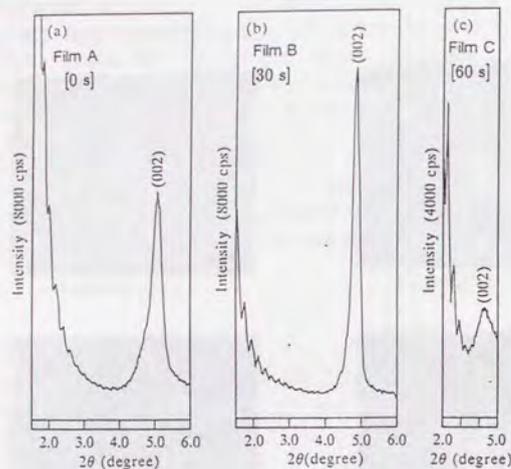


Figure 4.14: Bi2223 相において成長中断をいれた場合の X 線回折の変化。成長中断は Cu の後に挿入され、時間は 0, 30, 60s の 3 通りで調べた [119]。

#### 4.2.4 成長中断の効果

次に先程後回しにした成長中断についてみてみる。シャッター制御した場合（もちろん共蒸着でも同様の考慮は必要だが）途中で成長中断の過程を挿入することの効果を知ることは重要である。2 次元成長をする結晶の場合、成長を中断すると RHEED 振動の強度回復が見られ、成長表面の平坦性が回復することは広く知られている [72]。従って、逐次蒸着を行なう場合にもこの方法の有効性を確認することは重要である。しかし、成長中断をどこに挿入するかという問題はそう簡単ではない。共蒸着の場合は RHEED 強度をみながら一段成長した時点で中断すれば良い効果が期待できるが、逐次蒸着の場合は全ての元素の層毎に中断すればよいかというと、逆に表面再構成が起こってそれがつぎの層の成長を阻害する可能性も存在する。Bi2212 相以上の相の場合、成長中断の場所はどの元素の後にするかだけでも 4 通りの候補が存在する。その中で、Ca 層の供給後は RHEED 像に余分なスポットが表れ、一種の再構成がおこなわれている可能性が報告されており、Ca 層の後は避けるべきであろうという判断のもと、まずこれを除外した [163]。次に Sr 層の後も Ca と同様の現象が起こる可能性があるため、当面の対象からははずした。残る Bi の後と Cu の後に成長中断を挿入した場合について調べた [119]。

調べる対象に選んだのは Bi2223 相である。その理由は、Bi2212 相の薄膜結晶の場合比較的簡単にバルク結晶に近い  $T_c$  を実現できるが、Bi2223 相はその場成長したもので 100K を超える  $T_c$  を持つ薄膜を作製するのが大変に困難であった。Bi2223 相で成長中断が有効かどうかを試みるのは、それによってより良い Bi2223 相を実現したいがためである。

Bi の後に成長中断をいれた場合といえなかった場合の結果ははっきりと表れた [119]。Bi の後に中断を入れるとその間に Bi の再蒸発がある割合でおこり、超伝導特性が悪化した。この Bi が不足する現象は化学組成分析でも明らかに検出できる量であった。そこで、蒸発量を精密に制御できない限り Bi の組成を制御できないので、Bi の後の成長中断は行なうべきでないという結論に達した。

次に Cu の後の成長中断を時間を変化させて調べてみた [119]。こちらの方は複雑な結果が得られた。Cu の後の成長中断は 0, 30, 60s の 3 通りを比較したが、最適値が存在することがはっきりわかる。Fig. 4.14 に X 線回折の低角側を拡大した図を示す。低角の X 線回折に見えているラウエ振動（後述）がどの程度はっ

きりしているかどうかを比較することで、成長中断の効果の評価をすることができる。この結果は 30s の場合がもっとも結晶の平坦度が高いことを表している。つまり、成長中断は有用であるが、その時間が長すぎると良い結果を与えないことになる。Cu の後の成長中断の場合、Bi の後の場合と異なり Cu の再蒸発等による組成のずれは殆ど見られず、60s まで成長中断を延した場合には原因で膜質が劣化するのかが明らかではないが、結果のものには再現性がある。結晶の劣化は抵抗率の方にも如実に表れる (Fig. 4.15)。抵抗率が低く  $T_c$  がもっとも高いのが 30s の成長中断をいれたもので、それより長くても短くても抵抗率特性が悪くなっている。

この Cu の後の成長中断の結果は、さらにその後調べたところ 10s から 30s 程度までが最も良い効果が得られる時間であることがわかった。従って、これより後の結晶成長において逐次蒸着をおこなった場合、特に断らない限り 10~30s の中断を Cu の後に挿入している。

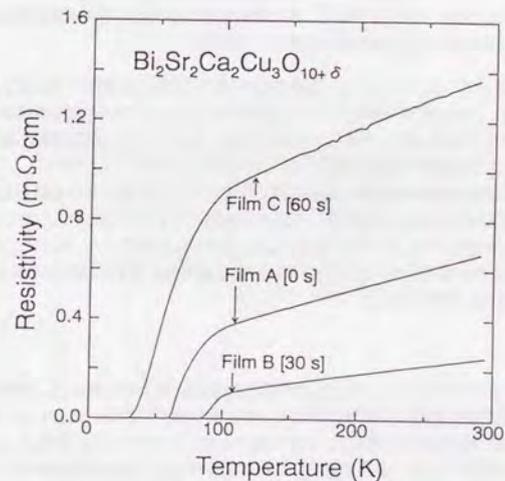


Figure 4.15: Bi2223 相において成長中断をいれた場合の抵抗率特性の変化。Fig. 4-13 と同一の試料で測定したもの [119]。

### 4.3 積層方向の構造制御

前節では薄膜を成長するにあたっての基礎技術であるシャッター制御とそれを用いた逐次蒸着について、準安定相の成長に如何に役立つかを見てきた。次にそれらを実際に駆使して積層方向に設計通りの構造を成長させていく。BSCCO系では一般のいわゆる超格子に関する研究は数多くなされている[168, 169, 170]。その結果は大体収束していて、基本的に2次元性の強さ(単位胞厚さでも超伝導になる)を再確認したのになっている。そこで、より直接的に単位胞厚さの構造の超伝導を議論するために、超薄膜(極薄膜という呼び方も一般的に用いられる。100Å以下の厚みのものをさすことが多い)で同様の結論が引きだせるかどうかを確かめることにした。

#### 4.3.1 超薄膜の作製

BSCCO系の場合にどの相で超薄膜の研究をするのがいいのかを決めるところから話を始める。以下の実験ではBi2201相とBi2212相に注目して超薄膜を作製した。その理由を列挙してみる。

1. Bi2201相は単位胞内に1枚しかCuO<sub>2</sub>面を有しない最も基本的な構造であり、この相が1単位胞厚さで超伝導になれば、CuO<sub>2</sub>面間の相互作用が超伝導発現のために不要であることが最も直接的に示される。
2. Bi2212相は単位胞内に2枚のCuO<sub>2</sub>面をもち、逆にCuO<sub>2</sub>面間の相互作用が本質的に必要な場合、この相の1単位胞厚さが超伝導になる最低条件であることになる。<sup>7</sup>。

もちろんこれらの目的を本当に達成するには、完全な格子整合が実現する基板や完全に2次元成長する条件を見つける必要がある。しかもその場測定によって表面がそこなわれない状態で抵抗率を測定する等の、現段階で実現を見ていない技術を導入することが必要だが、少なくとも上記の問題が非常に重要な問題であり、それを意識した上で実験する必要がある。

まず、Bi2201相およびBi2212相単相薄膜の膜厚を薄くしていつ何が起こるかを調べるところから始めた[171, 157]。成長にはSrTiO<sub>3</sub>(100)を基板として用い、特別なバッファ層は挿入していない。基板温度は通常用いている温度(780°C)で、オゾン圧も2.2~2.3×10<sup>-3</sup>Paに固定した。SrTiO<sub>3</sub>とBi2201相やBi2212相とのミスマッチは2%程度あり、超薄膜の場合完全な連続膜を作るには問題があるであろうが、表面の平坦度の問題からSrTiO<sub>3</sub>を使用した。

#### 2201相

2201相の場合は元来のT<sub>c</sub>が非常に低いために、その変化を詳細に追うのは難しい。実際には従来型超伝導超薄膜にみられる「超伝導体-絶縁体」転移の間に常伝導金属状態が現れる。Fig. 4.16に単位胞の数を積層数を5, 6, 8と変えた場合の抵抗率特性を示す。8層の場合4.2K以上でゼロ抵抗が見える。これを6層まで減らすと状況は変り、室温から4.2Kまで金属的に抵抗は減少するが、超伝導は示さなくなる。この状態から更に1層減らすと薄膜は絶縁体に転移する。この間の抵抗率の増加はかなり大きく、低温での抵抗の上がり方が格段に顕著になってくる。

これらの膜の構造はX線回折で確認しているが、その際には厚さの分の効果、つまりラウエ振動まで含めて確認する必要がある。その一例をFig. 4.17に示す[157]。特徴的なことは、通常ラウエ振動の周期はブラッグ反射の幅(根元の極小値間の角度の隔たり)の半分であるのが、シミュレーションの結果はそうならず実際の測定結果もそれに従っていることにある。これは低角側の002反射においてのみ特異的に見られるもので、BSCCO系にかぎらずSrCuO<sub>2</sub>/SrCoO<sub>2.5</sub>超格子等でも見られる[118]。多少見づらいが002反射より低角側のラウエ振動は実際の膜が主として5単位胞厚さであることを支持する。

Bi2201相の結果を簡単にまとめると、

- 超伝導でなくなるのは6層以下

<sup>7</sup> 高温超伝導の理論においてYBCOのY<sup>3+</sup>を介したCuO<sub>2</sub>面やBi2212相のCa<sup>2+</sup>を介したCuO<sub>2</sub>面間の相互作用をあからさまに意識したモデルが少なからず存在するのでBi2201相を2単位胞厚さにした場合にはモデルの是非の判定には不適当と思われる。

- 絶縁体的挙動が見えるのは5層以下

となる。この結果は後でBi2212相と併せて面抵抗によって整理する。

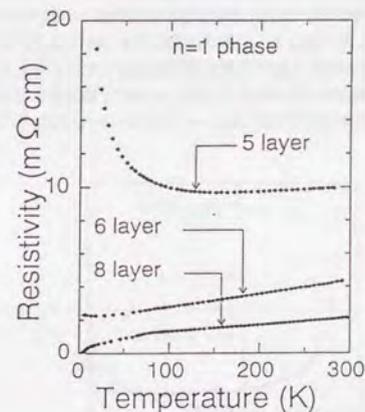


Figure 4.16: Bi2201相超薄膜の抵抗率の温度依存性 [157]

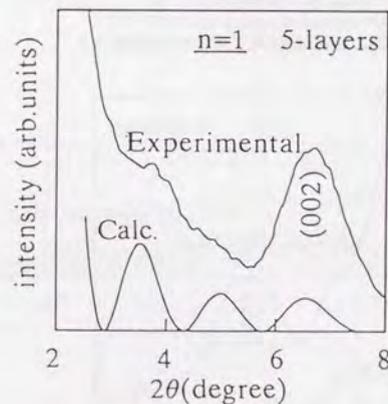


Figure 4.17: Bi2201相の5層超薄膜のX線回折パターン [157]

Bi2201 相の結果を踏まえて Bi2212 相の膜厚依存性を調べてみると、興味深いことがわかる。Fig. 4.18 に Bi2212 相の抵抗率特性の膜厚依存性を示す [171, 157]。Bi2201 相の場合と異なり単位胞の数からいえばより少ないところに「超伝導-絶縁体」の境界が位置する。3 層までは超伝導になり、ゼロ抵抗もはっきり観測できる。ここまでは比較のために示した 6 層のデータとほとんど変わらないように見える。ところがここから 1 層だけ減らした場合、抵抗率特性が劇的に変化する。この場合、非超伝導金属状態がみられず、いきなり絶縁体化している点が Bi2201 相と異なる。3 層で超伝導になるのは MgO(100) 上に成長した場合でも確認されており [98, 172]、その結果は格子整合の善し悪しにはよらないと考えられる。

こちらの方も構造評価について X 線回折の結果を示す。Fig. 4.19 に 4 層厚さの Bi2212 相の低角 X 線回折の様子を示す。先程の Bi2201 相の場合と同じくシミュレーションとの一致は良く、目的とする結晶ができていていることを示している。

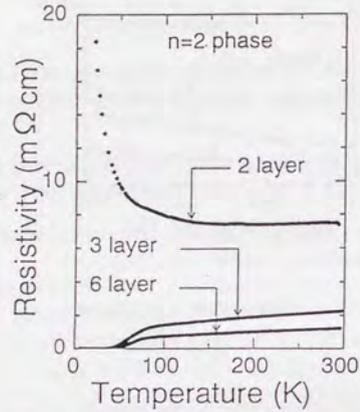


Figure 4.18: Bi2212 相超薄膜の抵抗率の温度依存性 [157]

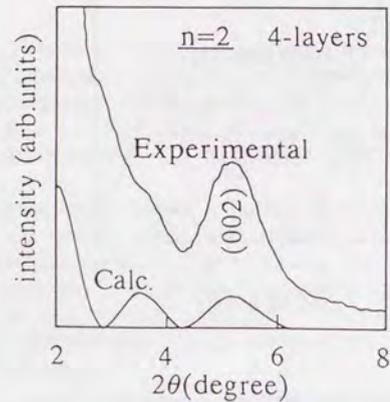


Figure 4.19: Bi2212 相の 4 層超薄膜の X 線回折パターン [157]

次に、面抵抗に変換して Bi2201 相の場合と併せて考えてみる。面抵抗の温度依存性を Fig. 4.20 に示す [173]。これは Bi2201 相と Bi2212 相を同時にプロットしたものである。試料は Fig. 4.16、Fig. 4.18 に示したものの以外に、膜厚を変えた他の試料についても同時にプロットしたものである。絶縁体的になる場合と超伝導になる場合（金属的になる場合を含む）との間に、面抵抗の値である境界値が存在するように見える。この値は微視的理論から導出される  $6.45 \text{ k}\Omega/\square$  とほぼ一致 [174]、高温超伝導の場合にも局在超伝導の競合が超薄膜にすることで観測されたといわれてよいであろう。

超伝導の「壊れかた」は、 $T_c$  オンセットが低温側に移動するというよりは、オンセットを保持したままゼロ抵抗温度が低下してついには超伝導でなくなる様に見える。これは超薄膜で超伝導が抑制される 2 種類の考え方の内、薄膜のグラニューラリティーによって、つまり薄膜が島状（粒状）になっていく効果で絶縁体化したものと考えられる。

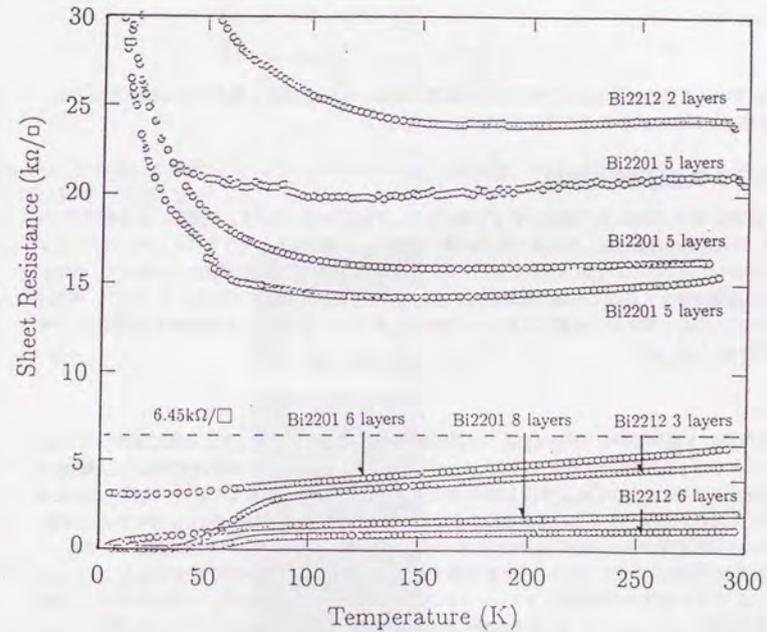


Figure 4.20: Bi2201・Bi2212 相超薄膜の面抵抗の様子。面抵抗の算出には全体の膜厚をそのまま用いた [173]

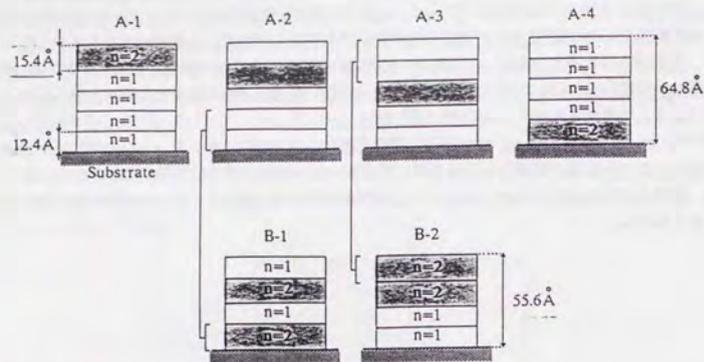


Figure 4.21: 作製した Bi2201/Bi2212 相ヘテロ超薄膜の構造。Bi2212 相を 1 層だけ含む試料を A グループ、Bi2212 相を 2 層含む試料を B グループとしている [175]。

#### 4.3.2 ヘテロ構造超薄膜の作製

前節の Bi2201 相と Bi2212 相の結果を併せて考えると、奇妙な事柄に気付く。絶縁体になるぎりぎり手前の厚さは、CuO<sub>2</sub>面の枚数に直した場合どちらの相の場合にも 6 枚である。そうするとこの 6 枚というのは一種のマジックナンバーなのであろうか。もしくは、表面や基板界面で超伝導が壊れているので、内部に超伝導になる部分が穿生えるのに必要な膜厚がたまたまこの 6 枚近傍にあるだけなのであろうか。それを確かめるために、この 6 枚という枚数にこだわって Bi2201 相と Bi2212 相のヘテロ超薄膜を作製し、それらの特性を調べた [175, 157]。

#### 構造

用意した構造は 6 通りである (Fig. 4.21)。いずれも全体として CuO<sub>2</sub>面の枚数は 6 枚に固定している。A-1 から A-4 までは 4 層の Bi2201 相と 1 層の Bi2212 相を組合せ、Bi2212 相の場所を膜表面から基板界面まで 4 通り変化させた。B-1, B-2 は 2 層の Bi2201 相と 2 層の Bi2212 相を組合せており一見ばらばらに組合せたように見えるが、B-1 は A-2 の基板界面から 2 層分の Bi2201 相を 1 層の Bi2212 相にかえた構造、また B-2 は A-3 の膜表面から 2 層分の Bi2201 相をやはり 1 層分の Bi2212 層にかえた構造とみなせる。

こうした構造が実際にできているかどうかの評価を行うことは、普通の超薄膜や超格子以上に難しいものである。ここでは X 線回折の結果をシミュレーション結果と比較した。一例を Fig. 4.22 に示すが、これは A-1 構造の実験結果とシミュレーションとを比較したものである [157]。特徴は単相の Bi2201 相や Bi2212 相とは少しずれたところに強いピークが見える点で<sup>8</sup>、実測との一致は良い。もう一つ特徴的なのは低角側に 2 本強いピークが見える点で、実測値は多少のひろがりのためにピークの分離が悪いもののシミュレーション結果とほぼ一致する。他の構造についても同様の評価を行ない、基本的に設計通りの構造になっていることを確認した。

さらに、表面構造を RHEED で観察した結果を併せてみると、ヘテロ構造にすることによって面内方向に乱れが引きこされる等の現象が起きていないことがわかる。Fig. 4.23 に 3 例 RHEED 像を示す

<sup>8</sup> A-1 構造では構造が周期性を持たないため、ブラッグ反射という表現はもはや正しくなく、単に強いピークという表現を用いる。

[175, 157]。いずれも BSCCO 系に特徴的なストリークと超周期構造によるサテライトストリークが観測でき、特に目立つスポットがないことから、不純物相の析出が抑制されている。また表面が平坦であるということは、内部にも大きな積層順の乱れがないことを間接的に保証する。なおこれらの薄膜は SrTiO<sub>3</sub>(100) 上の成長を反映して薄膜試料が双晶構造になっている。

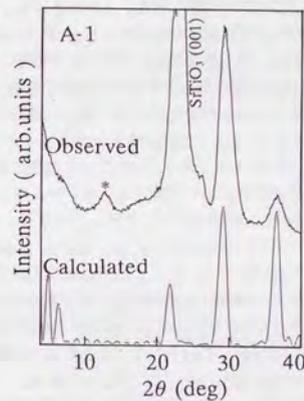


Figure 4.22: A1 試料の X 線回折パターンとシミュレーションとの比較。\*印は基板ホルダーによるピークで結晶とは無関係である。[175]

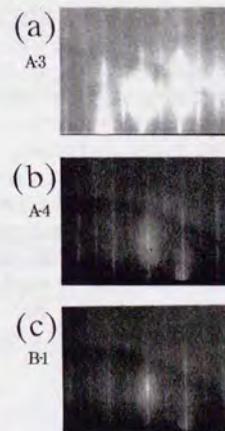


Figure 4.23: A-3, A-4, B-1 の RHEED 像。いずれも最表面は Bi2201 相でそれを反映した RHEED 像が見えている [175]。

### 抵抗率特性と超伝導特性

次に本題となる抵抗率の方を評価するのであるが、ここでは2212相の超伝導性に注目してデータを見ていく。まず全データをFig. 4.24(a)に示す。ここでは比較のために同じくCuO<sub>2</sub>面を6枚持つ6層のBi2201相と3層のBi2212相のデータも示す。ヘテロ構造のデータは大きく分けて2種類の特徴的な振舞いを示す。一つは70~80Kにかけて金属的に下がった後に、更にそこから低温に向けて抵抗率が下がっていく場合である。これは超伝導のオンセットが観測されているものと判断できる。A-2はオンセットが見えているので、この場合に含めるが、更に低温にした場合の抵抗の上昇は膜質が多少他より劣っているためであろう。しかし、これは後の議論には差し支えない。いま一つは、何ら異常を示さずに低温で局在によるものと思われる抵抗率の上昇がみられる場合である。この場合は超伝導になっていないと判断できる。

この2種類の場合が構造とどのような相関を持っているかを考えると、面白い事実が浮かび上がってくる。まずA-1からA-4の4種類でその相関を見てみよう。Fig. 4.24(b)にA-1からA-4の4種類だけの抵抗率を示す。超伝導オンセットが見られるのはA-2およびA-3であり、A-1とA-4は超伝導が発現していない。これはヘテロ構造中における1層分のBi2212相の場所と強く相関する。A-1およびA-4においてBi2212相がヘテロ薄膜の「端」に位置する。A-1ではBi2212相は最表面に位置し、一方A-4では基板との界面に位置する。これがA-2やA-3の場合は「内側」にBi2212相が存在する。つまり、内部のBi2212相は上下の層をBi2201相に挟まれた状態にあると良いだろう。逆にA-1やA-4では片方はBi2201相だが、もう片方は大気もしくは基板ということになる。この構造上の質的な違いは、超伝導発現と強く結びついている様に思われる。注意すべき点は、抵抗率そのものに両者の間で系統的な違いがある訳ではなく、あくまで超伝導オンセットが見えるか見えないかだけに相関しているので、A-1やA-4の膜質がA-2やA-3に比べて極端に悪いが故にこの違いを生んだのではないであろう、ということである。

この考えを更に確かめるべくB-1とB-2を見てみよう(Fig. 4.24(c))。B-1はA-2の基板界面2層分のBi2201相を1層のBi2212相に変えたもの、B-2はA-3の最表面2層分のBi2201相を1層のBi2212相に変えたものであるが、この構造の変化は超伝導発現に何ら影響を与えていない。多少なりとも抵抗率のばらつきはあるが、いずれも70K近傍での超伝導オンセットが見えている。この結果は、基板界面または膜最表面における新たに加えたBi2212相が全体の超伝導発現には殆ど影響を与えていないことを示唆する。つまり、この余分なBi2212相は超伝導という観点からすれば「死んでいる = 非超伝導」と考えられる。

この結果は別の見方をすると、超伝導が阻害されるのは「端」からただか1層分ではない、と言換えることができるであろう。「端」から数えて2層目からは超伝導となる状態になっているといえる。これは同じ銅酸化物超伝導体のY123系と比較した場合、極めて薄い層で覆うだけで内部が保たれていることを示唆する<sup>9)</sup>。BSCCO系は、BiO面で劈開した場合その表面は酸素の出入りに対して比較的安定であり、表面の電子状態が内部の電子状態を表わしているとして差し支えないとされてきた。これは主に光電子分光や電子エネルギー損失分光等で観測される高エネルギー状態の電子状態に対して当てはまるものであり、また走査トンネル分光(STS)等で表面の電子状態を見る場合は、大気に晒さない工夫を要するものの、やはり表面1層目の超伝導状態が保たれていた[177]。今回の実験で得られた結果は定性的にそれらの結果と一致し、加えて何等特殊な表面保護の措置をとらなくても余分に1層あれば内部は保たれることを示したことになる。これはYBCO系等と異なり、BSCCO系においてのみ特徴的であると考えられる。そこで次の節では、それらを総合的に考察する。

### 4.3.3 考察

#### Bi2201相/Bi2212相単相超薄膜

単相超薄膜の場合、基板の上に直接成長させた場合1層で超伝導にはならない。また超伝導・絶縁体の変化の様子が基本的には面抵抗で整理できることがわかった。その絶縁体化の様子はT<sub>c</sub>オンセットを保持したままであり、膜の不連続性を示唆する。これは2種類の超薄膜による絶縁体化の内、膜が粒状になる場合の様子と一見似ている。つまり膜が全体で連続(Fig. 4.25(a))ではなく、切れ切れになっている(Fig. 4.25(b))

<sup>9)</sup> 1単位厚さのY123を超伝導にするには上下のCuO層構造を保つだけでよいという優れた実験が存在するが[176]。この場合大気だして抵抗率測定のために更に上部に防護層(PeO等)を積層しているので、本研究とは状況が異なる。

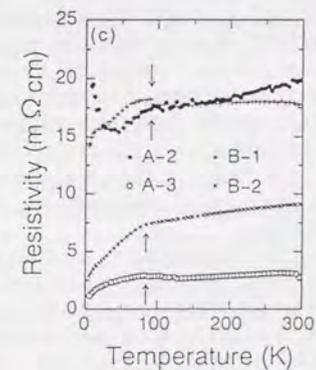
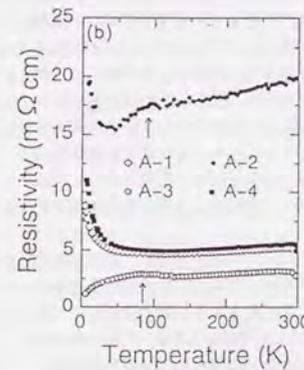
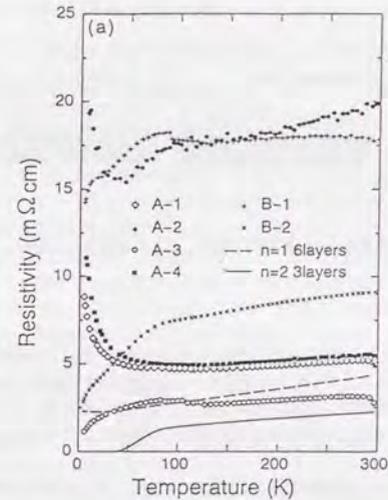


Figure 4.24: Bi2201/Bi2212相ヘテロ超薄膜の抵抗率の温度依存性。(a) 6種類のヘテロ超薄膜に加えて、Bi2201相6層超薄膜とBi2212相3層超薄膜のデータも示している。(b) A-1,A-2,A-3,A-4だけを抜粋したもの。(c) A-2,A-3,B-1,B-2だけを抜粋したもの。[157]

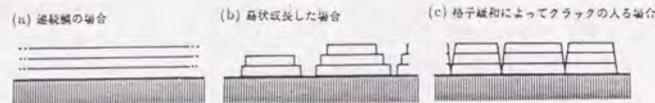


Figure 4.25: 超薄膜における典型的な構造。(a) 連続膜の場合。(b) 島状成長した場合。(c) 格子緩和が顕著におきる場合。

場合に見られる振舞いに近い。

では全く同様の粒状構造かという点、その可能性も低いと考えられる。BSCCO系超伝導体は少なくとも単位胞厚さを単位として見た場合2次元成長する系であり、自らの凝集力で粒状になるとは考えにくい。一步譲って粒状であるというより不連続膜になることが本質だとしよう。そうすると2次元成長する系であっても、基板との格子不整合による転位欠陥の発生や双晶境界の存在による不連続性が原因となる可能性はある。

しかし、格子不整合のために欠陥が理由だという点については、実は超薄膜の場合はむしろ欠陥が発生しにくいことから可能性としては低い。格子定数の異なる3種類の基板でc軸配向の超薄膜の2201相を成長させて、その結晶構造を詳細に調べた報告があるが<sup>10</sup>、これによると格子整合の悪いMgO(001)上では超薄膜の2201相は数単位厚さですぐに結晶本来のab軸になるために必然的に欠陥が<sup>11</sup>より島状膜となるが、SrTiO<sub>3</sub>(100)やLaAlO<sub>3</sub>(001)では膜のab軸は基板のそれと同一であり、その結果膜はむしろ連続膜になることが報告されている[178]。同様の結果はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>超薄膜についてもMgO上とSrTiO<sub>3</sub>上の違いとして報告されている[179]。双晶構造に関してはRHEEDによる存在を確認しているが、その境界部分の様子を詳細にSTMなどで観察したわけではないので、分布の様子等に関してはよくわからない。

先程言及した基板との格子整合の問題は別の可能性をも示唆する。第3の可能性として厚みを増すことにより基板からの格子不整合が徐々に緩和されていく効果について考えて見る。その様子を模式的にFig. 4.25(c)に示す。つまり基板としてSrTiO<sub>3</sub>を用いたために基板に近い程格子定数が変調をうけて超伝導性を失っているときみなすのである。このように考えると、定性的には厚みの増加による超伝導性の回復を説明することは可能である。

この場合6.45kΩ/□という値が臨界面抵抗になる理由はどこに求めればよいのであろうか。それは単位胞厚さの構造で考えた場合に、その面内の格子定数とその面抵抗との相関において、格子定数を強制的に長くした場合<sup>11</sup> それに応じて抵抗が増加し面抵抗換算で6.45kΩ/□になったところで超伝導が消失するのであれば、連続膜における面抵抗と超伝導・絶縁体転移の機構が適用できる可能性がある。ただし今度は連続膜の特徴である超伝導転移温度の変化の様子が実際Bi2201相やBi2212相で得られた結果を説明できなくなる。また後述するヘテロ構造の実験は、基板上に最低2層Bi2201相があればその上の層は超伝導になり得るといふ結果を与えており、Bi2201相が6層積層しないと金属にすらならないという結果は説明困難と思われる。

実際の実験結果を完全に説明できる理論は今のところない。これは一つには転移幅の広がり为本質的でない可能性があり、それを説明しようとするに無理がある。真の結論はデータの向上を待つしかないが、現段階では基板上の凹凸の問題や3(4)元素の元素量制御の限界に阻まれているといわざるを得ない。

<sup>10</sup> MBE法による原子層成長したもので本研究と非常に近い状況で作製されたものと考えられる。  
<sup>11</sup> SrTiO<sub>3</sub>はBSCCO系に比べて約2%程度格子が長いのでBSCCOはひびくられる形となる。

## ヘテロ構造超薄膜

ヘテロ構造超薄膜の実験結果から引出せる結論をまとめるために箇条書にしてみると、

- 1層のBi2212相で超伝導オンセットは観測できる
- 80Kでの超伝導オンセットはBi2212相の場所に強く依存し、「内部」に位置することが必要
- Bi2212相が「端」に位置する場合、超伝導は発現しない
- ヘテロ構造の場合抵抗率の絶対値は単相の場合より高い

の4点にしぼることができよう。この中で最初の結果は、ゼロ抵抗にこそならないがBSCCO系では従来超格子においてしか確認されていなかったBi2212相1層の超伝導をより直接的に確認し、BSCCO系の超伝導体が基本的には単位胞厚さで電子状態が閉じていることを示唆するものとなった。後で1層でのゼロ抵抗の可能性について議論する。2点目および3点目を考慮しつつ3層のBi2212相がゼロ抵抗まで実現している点を考えて、本質的には1層のBi2212相でゼロ抵抗まで含めた超伝導が可能であろうと推論できる。

では、なぜ「端」の層は超伝導にならないのであろうか。この理由は基板界面における場合と最表面における場合とでそれぞれ異なった理由が考えられる。まずは最表面から考えてみることにする。一般に薄膜の表面層で起こりうる現象の中で、超伝導を阻害する可能性のある事項をあげてみると、1) 酸素が離脱して、構造が変化した、2) 酸素が離脱して、表面層のホール密度が減少した、3) 表面に必ず残るであろう凹凸のため、最表面の2212相が途中中断ち切られた、の3点が考えられる。以下、個々に検討してみよう。

まず1) 構造の変化の可能性についてであるが、これはBSCCO系の場合可能性が薄いと思われる。なぜならば、RHEED観察における超周期構造由来のサテライトストリークの周期は、内部に見られる超周期構造のそれと矛盾しないから、そもそも構造の変化はあったとしても極めて微小なものとしか考えられない。表面の構造は断面TEMの観察等によっても調べられているが、いずれも内部とかわりない構造を保っている様に見られる結果しかでていないので、表面再構成は存在しないと考えられる。つまり、あったとしても微小な格子定数の変化でしかない。RHEED像から判断して格子定数は $5.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ の範囲であることは確認できる<sup>12</sup>。BSCCO系の場合、格子定数の圧力依存性を詳細に測定した研究が存在しないので、定量的に議論することは不可能ではあるが、格子定数がSrTiO<sub>3</sub>のそれからかなり早く緩和しているところから考えて、超伝導が消失する程格子変形を受けているとは考えづらい。

では2) 酸素量が大量に変化して超伝導でなくなったのであろうか。この考えも受け入れ難い面を持つ。RHEED像でバルク試料と同じ周期の超周期構造が観測されており、過剰酸素が基本的にバルク試料と大差なく存在していることを示唆する。従って過剰酸素がその範囲にあってしかも超伝導でなくなるのが果たして可能かどうかという点が問題になってくる。まず酸素量が多過ぎて超伝導でなくなる可能性は二重の意味でないと考えられる。その理由は、MBE法による成長環境を考えた場合酸素中で合成する多結晶試料よりは確実に酸素量が少ないのがまず一つ、更にそもそもBi2212相で過剰酸素の量を増やしてT<sub>c</sub>を下げられる限界は40K程度までであることがもう一つの理由である[180]。従って可能性としては最表面層では内部より酸素量が少ない可能性であるが、これもSTM/STSの実験結果を考えると可能性としては薄いと思われる。Bi2212相のバルク単結晶のBiO面をSTM観察して超周期構造の存在を確認した上で、低温でSTS測定を行なうとBiOの半導体的ギャップ内にCuO<sub>2</sub>面に由来するとと思われる超伝導ギャップが観測されている[181]。この結果は最表面の単位胞が超伝導になっていることを意味する。

最後に3) 凹凸による可能性を検討する。ここでの凹凸は基板に由来するものではなく、結晶そのものの組成のずれや原料の絶対量のずれによる凹凸を考えている。今のところこの解釈がもっともらしい。4端子法で抵抗率を測定する場合、ゼロ抵抗になるためには電圧端子間に超伝導領域のパスが連続的につながらなければならない。X線回折の結果とシミュレーションとの一致が完全ではないことから、厚みの分布つまり凹凸の存在が示唆される。

Bi2212相は最表面にきた場合は当然凹凸の影響を受けるが、その様子を模式的にFig. 4.26に示す。この場合Bi2212層は例えば途中で分断された形になるであろう。この分断されたものをつなぐ構造が、最表

<sup>12</sup> 絶対値の評価は困難だが、基板の格子定数との相対変化は評価可能で、それによって求めた。

面にある場合は存在しない。それに対して内側に Bi2212 相がある場合さらに上から被せた Bi2201 相がその隙間を埋めて結果として伝導パスをつなぐ働きをすることが予想される。その結果 Bi2212 相が Bi2201 相を介して弱結合的につながる。これが超伝導が観測できる場合とできない場合の違いである可能性が大きい。

次に基板界面における超伝導性の消失の理由を考えよう。こちらの理由としては次の理由が考えられる。

- 1) 基板との相互拡散による Ti 原子の混入、2) 基板の格子定数による結晶構造の変化 (*ab* 軸がのびる方向)、3) 基板の凹凸による Bi2212 相の分断。最表面の場合と同様に個々に検討してみる。

1) の Ti の混入については、現段階でこの可能性を否定する材料は存在しない。断面 TEM の観察では基板との界面は明確に観測されるが、数%の Ti イオンが CuO<sub>2</sub> 面に混入した程度なら境界が不鮮明になることはあり得ない。その程度の不純物混入でも超伝導はこわれるであろう。しかしながら Ti イオンの価数が成長条件では 4+ 安定であることを考慮すると、Cu<sup>2+</sup> サイトを置換する可能性は低いと思われる。

2) の格子定数の変化は、可能性として最も大きいであろう。単相超薄膜の場合に考察したのと同様の考察がこの場合にも当てはまる。この場合はどの程度の厚さで基板の格子定数が緩和されるかが重要になってくる。A-3 の結果はバッファ層として最低 Bi2201 相 2 層あればよいことを示している。これは Bi2212 相単相の結果を考慮して (3 層で超伝導化)、最表面と基板界面が超伝導でないとすると中央の 1 層だけが超伝導と結論され、バッファ層としての Bi2212 層は逆に 1 層で充分であると推測される。バッファ層が薄くてよいことは、BSCCO 系が単位胞間でのエピタキシー関係が比較的弱く格子緩和が早くおこる状況を実現することに結びつく。

3) 基板の凹凸による分断は、基板界面にどの相が存在するかによってその影響の大きさが異なるであろう。Bi2212 相などでは基板の単一ステップ (SrTiO<sub>3</sub> の場合ならば 3.905 Å) の影響は受けにくく界面の層でも連続した CuO<sub>2</sub> 面になることが知られている [104]。一方 Bi2201 相の場合は基板の単一ステップの分だけ Bi2201 相内にもずれが発生することが断面 TEM の観察で報告されている [182]。この違いはしかしながら今回の結果とは矛盾しない。Bi2212 相が 1 層でバッファ層としての役割を果し得るのは、基本的には基板のステップをそこで吸収できているからと考えられる。そして単相の場合 Bi2212 相は 3 層で超伝導になったと考えられる。一方 Bi2201 相の場合は金属化するのに最低 6 層を必要とし、最表面の状態に関して Bi2212 相と変らないとすると、6 層必要とする理由は基板界面からの格子緩和に 4 層程度を必要としているからと考えられる。この結果は明らかにバッファ層としての能力の違いを表している。今後 STS などの手法でもってより直接的に確認する必要があると思われる。

最後にゼロ抵抗について考察してみよう。ヘテロ構造の超伝導を調べることによりバッファ層の厚さや最表面の状況を考えることが可能になったのであるが、その結果を単相の超薄膜にもどすと重要な結果が浮び上がる。先程も少し指摘したが 2212 相単相膜の場合、3 層で超伝導となりしかもゼロ抵抗まで観察できる。ここまでの考察によりこの膜で超伝導になっていると考えられるのは中央の 1 層だけであるが、中央の 1 層はゼロ抵抗までも生みだしているといえよう。つまり Bi2212 相の超伝導に関しては 1 単位胞厚さで

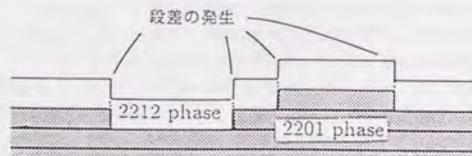


Figure 4.26: 最表面にある Bi2212 相に対して考えられる構造。

超伝導になる能力があるということになる。これは Y123 相と Pr123 相の組合せで得られた結果と同一のものであり [183]、高温超伝導体の電子構造は単位胞で閉じているとみなせることになる。この結果は高温超伝導のメカニズムの中で単位胞間の相互作用は必要ではないことを確認したもので、Bi2201 相と Bi2212 相の超格子構造における超伝導から得られた結果 [131] を別の角度から確認したことになる。

今後の課題としては、単位胞内に 2 枚 CuO<sub>2</sub> 面 (2212 相) があることが本質なのかそうでないのかを判定することが残されている。高温超伝導の理論で CuO<sub>2</sub> 面間の相互作用を本質的だとみなす場合、単位胞内の 2 枚の CuO<sub>2</sub> 面を想定する場合はほとんどで、その理論の善し悪しを判定することはこの実験では不可能である。最近高温超伝導で話題となっているスピンギャップの問題は、2 枚 CuO<sub>2</sub> 面が存在するためにギャップが開くのだ、という考え方が多数を占めており、複数の CuO<sub>2</sub> 面をもつ場合と単一の CuO<sub>2</sub> 面をもつ場合とでそのスピンのダイナミクスが大きく異なることが、超伝導転移温度に大きく反映しているという意見すら存在する。その問題に答えるためには 2201 相 1 層の超伝導の有無を調べる必要があり、第 5 章のテーマである Bi-Sr-Co-O の成長は将来的に 2201 相の超伝導を調べる目的も含んだものとなっている。