

MBE による Block-by-Block 法を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 薄膜成長

岩嶋 建治, 北井 純子, 栗田 法人, 柴田 幹,
岡田 裕之, 女川 博義, *宮下 和雄

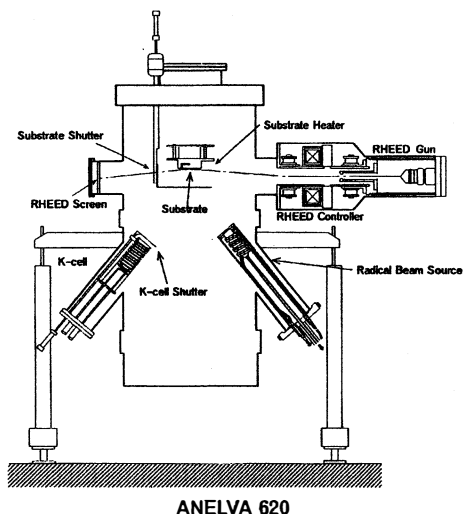
1. はじめに

Bi 系酸化物超伝導体は, '88年に金属材料研究所の前田らによって発見され, ¹⁾ 臨界温度110Kの相を持つ材料として注目されている。本超伝導材料を用いたデバイス応用を考える際には薄膜化技術が必須であり, 手法として化学気相成長 (CVD: Chemical Vapor Deposition), スパッタリング, ^{2,4)} 蒸着, そして分子線エピタキシー (MBE: Molecular Beam Epitaxy)^{3,5-8,12-15)} 等, 多数の手法に渡り研究が進められている。その中でも MBE 法は, 非平衡状態が実現可能であること, 原子層オーダーの膜厚制御性を有すること, 及び成長過程でのその場観察が可能など, 他手法には無い良好な結晶成長法として注目されている。

今回我々は, MBE 装置を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (2212) 相の成長を, 結晶構造の異なる BiO 面とペロブスカイト構造を有する Sr-Ca-Cu-O 構造を分離して作製することで結晶性の改善を狙う Block-by-Block 法による検討⁴⁾ を行い, 作製が容易であり, 結晶自身が持つ安定な構造を材料供給バランスにより得ることを目的とする共蒸着法と比較したので報告する。

2. 実 験

実験に使用した MBE 装置の概略を図 1 に示す。装置はANELVA製 MBE620 特型を用いた。装置全体は, 図 1 の成長室, 搬送室, 交換室, 及び XPS 分析室 (島津 ASIX-1000AX) とからなる。これらのチャンバーは, 真空を破らずに試料搬送が行える。MBE 成長室は Bi, Sr, Ca, Cu の各 K セル, 及び



Substrate	MgO (001),STO(001)
Oxidation Agent	O [*]
Back Pressure	2×10^{-8} Torr
Growth Pressure	4×10^{-6} Torr
Substrate Temperature	720 °C
Interval Time	30sec
Repetitions	30

表 1 試料の作製条件

図 1 MBE 装置の概略

* 富山工業高等専門学校

酸化源として酸素ラジカルビーム源を持つ。成長状態は、RHEEDにより観察できる。

試料の作製条件を表1に示す。基板はMgO(001)、及びSTO(SrTiO₃)(001)基板を用いた。試料の洗浄は、アセトン、純水による超音波洗浄を各10分行った後に導入した。実験では、MgO基板で共蒸着法とBlock-by-Block法の比較を行い、同一条件下でSTO基板上にBlock-by-Block法による成長を試みた。成長条件は、共蒸着法での最適条件である圧力4×10⁻⁶Torr., 基板温度720°Cで行った。¹⁴⁾各Kセルの温度は、分子線強度を水晶振動子により膜厚測定し、最適化した。今回の実験では、電気的特性評価試料は90nm厚、それ以外は膜厚45nm一定の条件で検討した。

シャッターシーケンスを図2に示す。まず、基板を酸素ラジカル雰囲気中750°Cで20分の清浄化を行った。¹⁵⁾本条件により、MgOを示すきれいなRHEEDが得られること、及びXPSによりカーボンのC_{1s}のピーク、及び吸着酸素によるO_{1s}のショルダーピークが消えることを確認している。成長はSr/Ca/Cu(以下、酸素結合を略して記述)のペロブスカイト構造の成長から開始し、結晶性の緩和を狙った。共蒸着法(図2a)では、その後インターバルを設け、(Bi+Sr+Ca+Cu)の蒸着、インターバルを繰り返すことで成長を続けた。また、Block-by-Block法(図2b)では、Sr/Ca/Cuのペロブスカイト構造の成長の後、続けてBi層を形成した。そして、30秒のインターバルを設けた後、Sr/Ca/Cuペロブスカイト構造の蒸着→Bi層の蒸着→インターバルの繰り返しにより成長を行った。両者のインターバル時間は、図1での基板シャッターが閉じられた状態であり、酸素ラジカルダイレクトビームの入射はない。

実験は、XPSによる成長直後の膜の組成分析、RHEEDによる表面状態評価、AFM(原子間力顕微鏡)による膜平坦性の評価、X線回折によるc軸配向性の評価、そして冷却下での電気的特性の評価を行った。

3. 実験結果

3.1 XPSによる組成分析

表2に、各試料の作製方法、基板の差によるXPSによる組成比分析結果を示す。⁹⁻¹¹⁾成分ずれの理由は不明であるが、

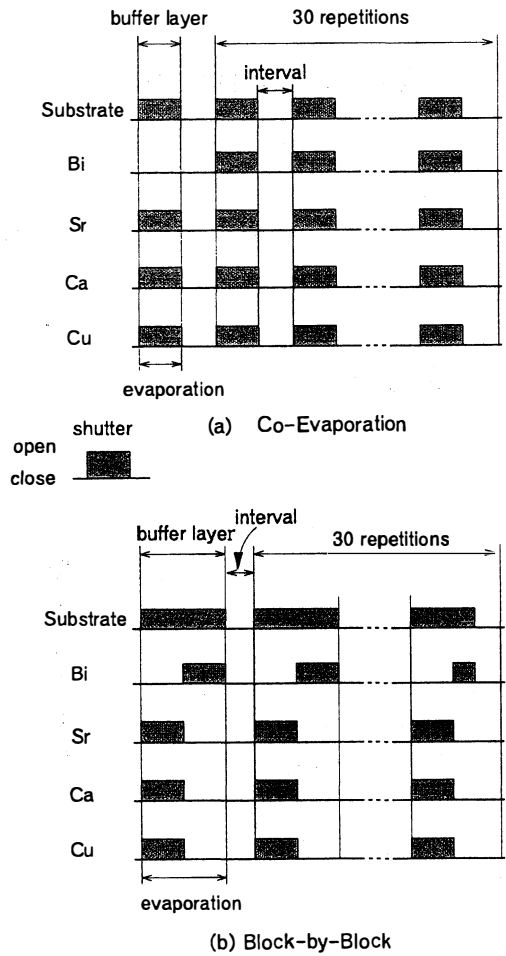


図2 成長時のシャッターシーケンス

Evaporation Style	Substrate	Bi	Sr	Ca	Cu	O
Co-Evaporation	MgO	2.00	1.49	1.14	1.46	4.51
Block-by-Block	MgO	2.00	1.25	1.46	1.30	5.43
Block-by-Block	STO	2.00	1.15	1.71	1.49	4.98

表2 XPSによる組成分析結果

共蒸着と比較して、Block-by-Block 法では Ca 量が多くなっている。また、 Cu_{2p} スペクトルは、いずれもサテライトピークが確認され、これより Cu は十分に酸化されていることが確認された。

3.2 RHEED による表面解析

図 3 に各試料の RHEED パターンを示す。(a) が MgO 基板共蒸着法、(b) が MgO 基板 Block-by-Block 法、(c) が STO 基板 Block-by-Block 法のパターンである。各々のパターンに見られるスポットは、基板のものと考えられる。また、リングのパターンが成長層から確認された。図より、どれもリング状のパターンが見られることより、三次元成長しているものと考えられる。また、細かなリングが多数本発生している理由は、結晶層の長周期構造に由来するものである。但し、図(a)より図(b)の方がはっきりしたリングパターンとなっており、また図(c)がより鮮明になっていることより、より良好な多結晶層の成長が理解される。

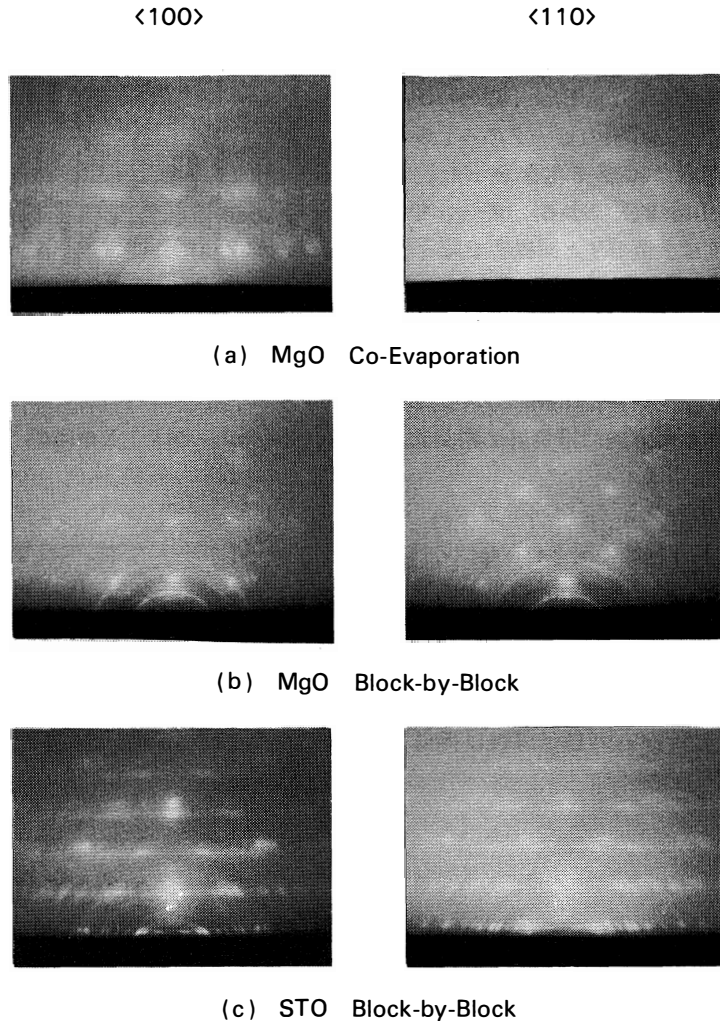


図 3 各試料の RHEED パターン

3.3 AFM による基板平坦性の評価

表3に AFM による基板平坦性の評価結果を示す。膜状態は多結晶状態であることが確認され、そのグレインの大きさは200nm 径程度の円錐状であった。最大高さを見ると、共蒸着法と比較して Block-by-Block 法の方が平坦となっていることが解る。また、実際の蒸着膜厚45nm と平均平坦性20nm

Evaporation Style	Substrate	Mean Roughness (nm)	Max Height (nm)
Co-Evaporation	MgO	19.2	303
Block-by-Block	MgO	13.8	167
Block-by-Block	STO	18.4	182

表3 AFM による基板平坦性の評価結果

弱はオーダーが等しく、先ほどの RHEED の結果と総合して考えると、基板自身を成長層が全面に覆い尽くせていないものと考えている。

3.4 X線回折パターン

図4に試料のX線回折パターンの結果を示す。上から、MgO 基板共蒸着法, MgO 基板 Block-by-Block 法, STO 基板 Block-by-Block 法のパターンである。共蒸着法では2201相のピークのみしか観察されず、2212相の存在は確認できなかった。次に MgO 上 Block-by-Block 法によるパターンでは、2201相のピーク強度は共蒸着法と同程度であったが、2212相のピークが、特に(008)で大きく現れている。38°付近のピークは CuO に対応するものと思われる。基板を STO とすることにより、2212相のピーク強度はさらに大きくなり、かつ2201相のピークは見えなくなり、これより c 軸方向には良好に結晶成長していることが解った。

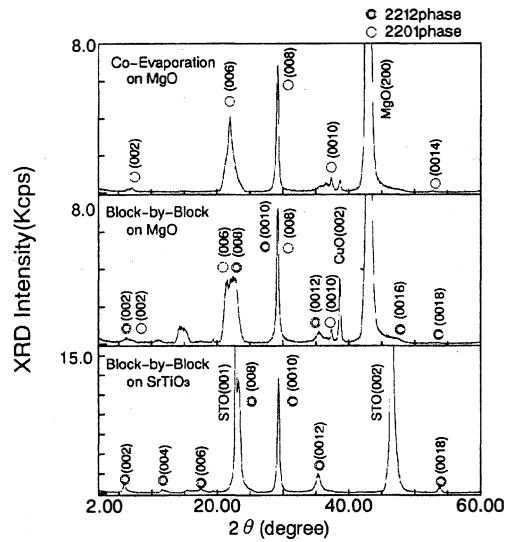


図4 X線回折パターン

3.5 電気的特性の評価

45nm の膜では、膜連続性の関係から超伝導性は期待できない。そこで、膜厚を90nm の膜を成長し超伝導特性を評価した。結果を図5に示す。横軸が温度、縦軸が抵抗である。温度の低下に従い抵抗は上昇を続け、半導体的傾向を示し、残念ながら2212相で期待される110K付近からの超伝導性は確認されなかった。

5. 結論

今回、MBE (分子線エピタキシー) 装置を用い、結晶構造の異なる BiO 面とペロブスカイト構造を有する Sr-Ca-Cu-O 構造を分離して作製する Block-by-Block 法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (2212) 薄膜成

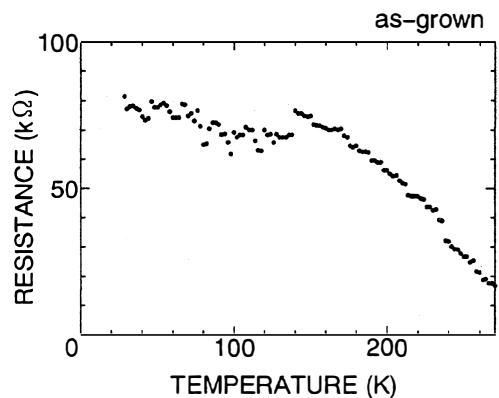


図5 抵抗の温度特性 (STO 基板, 膜厚 90nm)

長を行った。その結果、基板を SrTiO_3 とすることにより、良好な c 軸配向性を有する 2212 相の成長を確認した。超伝導性は確認されなかったが、RHEED, AFM の結果を総合すると、平面内での膜の成長方向が確定しない点が問題と言える。今回は 15 ユニットの成長結果について示したが、より少ないユニット数の成長段階から、核成長が起こるという結果を確認している。これより、成長初期過程での配向が問題であることが理解される。基板自身ではきれいな RHEED, 及び XPS 信号が得られているため、初期成長時のバッファ層、及び成長膜の二次元平坦性が課題である。

参考文献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- 2) K. Nakamura, J. Sato and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. 29, L77 (1990).
- 3) M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai: Appl. Phys. Lett. 54, 1802 (1989).
- 4) J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake and H. Igarashi: Appl. Phys. Lett. 54, 2364 (1989).
- 5) Y. Nakayama, H. Ochimizu, A. Maeda, A. Kawazu, K. Uchinokura and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1217 (1989).
- 6) Y. Nakayama, I. Tsukada, A. Maeda and K. Uchinokura: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1809 (1989).
- 7) S. Watanabe, M. Kawai and T. Hanada: Jpn. J. Appl. Phys. 29, L1111 (1990).
- 8) I. Tsukada and K. Uchinokura: Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1468 (1991).
- 9) D. Majumdar and M. Lelental: Physica, C161, 145 (1989).
- 10) P. Kulkarni, S. Mahamini, M. Chandrachood, I. S. Mulla, A. S. Nigavekar, A. P. B. Sinha and S. K. Kulkarni: Appl. Phys. Lett., 54, 2262 (1989).
- 11) A. Fukui, H. Enomoto, H. Natsume, Y. Takano, N. Mori and H. Ozaki: Jpn. J. Appl. Phys., 28, L233 (1989).
- 12) K. Suzuki, T. Karaki, K. Iwashima, M. Shibata, H. Okada, H. Onnagawa and K. Miyashita: Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1339 (1992).
- 13) 岩嶋, 鈴木, 唐木, 柴田, 岡田, 女川, 宮下: 富山大学工学部紀要, vol. 45, 37 (1994).
- 14) 唐木: 富山大学修士論文 (1993).
- 15) 中村: 富山大学修士論文 (1993).

The $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Thin Films prepared by Block-by-Block Method with Molecular Beam Epitaxy

Kenji Iwashima, Jyunko Kitai, Norihito Kurita, Miki Shibata,
Hiroyuki Okada, Hiroyoshi Onnagawa and *Kazuo Miyashita

*Toyama National College of Technology

The epitaxial film of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ have been successively grown with molecular beam epitaxy (MBE) by block-by-block method; BiO bi-plane and Sr-Ca-Cu-O perovskite structure have been separately evaporated. As a result of optimization, superior $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ film could be obtained compared to film by co-evaporation method at same growth temperature and oxidation condition on MgO substrate. Single phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ films was also obtained using SrTiO_3 substrate.

〔英文和訳〕

MBEによる Block-by-Block 法を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 薄膜成長

岩嶋 建治, 北井 純子, 栗田 法人, 柴田 幹,
岡田 裕之, 女川 博義, *宮下 和雄

*富山工業高等専門学校

MBE (分子線エピタキシー) 装置を用い, 結晶構造の異なる BiO 面とペロブスカイト構造を有する Sr-Ca-Cu-O 構造を分離して作製する Block-by-Block 法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (2212) 薄膜成長を行った。その結果, 共蒸着では Ca を含まない 2201 相が成長した MgO 基板上の基板温度, 酸化条件で, 2212 相の成長が確認された。また, 基板を SrTiO_3 とすることにより, 単相状態の 2212 相を得た。