

〔研究〕

MOCVD法による高品質Bi-2223超電導薄膜の作製

Preparation of High-Quality Bi-2223 Superconducting Films by MOCVD

遠藤 和弘

K. ENDO

Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting films consisting of 2223-high T_c single phase have been prepared without post-annealing by MOCVD. As-deposited films on (001)LaAlO₃ substrates exhibited the highest T_c (zero) of 97 K and the highest J_c of 3.8×10^5 A/cm² at 77 K under zero magnetic field as reported so far. It also showed little degradation of J_c under high magnetic field up to 8 T at 77 K. It was speculated through the measurement of the angular dependence of J_c that the origin of such high J_c is primarily attributed to the intrinsic pinning mechanism.

AFM observations of these film surfaces have been carried out to elucidate the crystal growth mechanism and the effect of surface structures on superconducting properties. AFM images of the film surfaces grown on well-oriented surfaces of (001) LaAlO₃, SrTiO₃, MgO and Nd:YAlO₃ substrates with no intentional miscut clearly showed a 2-dimensional nucleation growth. In contrast, those on vicinal surfaces of miscut (001)LaAlO₃, SrTiO₃ and Nd:YAlO₃ substrates displayed a step flow growth. The magnetic-field dependence of J_c and the observed surface morphologies strongly suggest that these as-grown films have no weak-links, which is a promising characteristic for device applications.

Finally, we have succeeded in preparing very smooth films with the surface flatness of the order of half unit cell by employing periodically interrupted MOCVD growth.

TEM observation of Bi-2223 films grown on LaAlO₃ shows the misfit dislocation network with the Burger's vector of $1/2[110]$. The obtained TEM images as well as clear-cut AFM images of regularly-shaped terraces or step-edges are strong evidences showing that our MOCVD grown Bi-2223 films are high-quality-films.

The present paper is focused on the preparation method, the properties and the growth mechanism of the single-phase Bi-2223 films grown *in-situ* by MOCVD without post-annealing.

§ 1 はじめに

CVD法は近年、化合物半導体デバイス開発を進める極めて有力なキーテクノロジーとして定着しており、また現在のSiウエーブプロセスでは、エピタキシャル成長といえば一般にCVD法による成長技術を指すほど、実用化されている。CVD法は物理的な膜成長法に比べて、装置が簡単、大面積に大量の膜形成ができる、組成の制御が容易、複雑形状化、長尺テープが可能などの特長を持つ

ため、生産プロセスの手法として最短距離にある。

特に、酸化物超電導体の作製では酸素の導入が重要な課題であるが、この点でも、真空プロセスを基本とする物理的成長法に比べ、低圧から1気圧までの幅広い酸素分圧が使えるCVD法は有利である。

このような、大きな期待にもかかわらず、酸化物超電導薄膜の作製ではCVD法は他の物理的方法に比べて研究の開始が遅れたが、これは適当な有機金属などの原料がないため、その原料開発に時間がかかったことによる。

KEYWORD : MOCVD法、ピスマス系超電導薄膜、成長機構、表面平坦性、原子間力顕微鏡

MOCVD法では、原料の選択が特に重要なポイントを占めており、装置構造の設計はこれに深く関わっている。現在までのところ、酸化物超電導体の原料は常温で固体であるため、従来のガスや液体を原料とする半導体薄膜用CVD装置とは異なる、新たな酸化物超電導作製用CVD装置の開発が不可欠である。

我々はMOCVD法により、後熱処理なしで、ピスマス系で世界最高の超電導特性を持ち、格子オーダーの表面平坦性を持つ、高品質な超電導薄膜を作製することに成功した¹⁾が、これはCVD法が特性の優れた超電導薄膜の有力な作製手法になることを示すものとして、CVD法への関心を一層高めている。

本稿では、酸化物超電導薄膜作製のための原料、CVD装置と設計のポイント、ピスマス系のMOCVD成長、MOCVD膜の超電導特性、表面の平坦性制御と成長機構について報告する。

§ 2 酸化物超電導薄膜のCVD用原料²⁾

CVD法は用いる原料の種類により、金属のハロゲン化物を用いたハライド法、有機金属を用いたMOCVD法に大別される。

MOCVD法はハライド法に比べて、原料がすべてガス、または蒸気の形で反応管内へ導入できるため、導入量の精密制御を容易に正確に行なうことができる。特に、成長速度が供給律速である場合、導入量の精密制御によって、組成や膜厚を精度良く制御できるので、多元系成分の金属を含む酸化物超電導体の組成制御には最適である。また、原料ガスにエッチング成分を含まないのでオートドーピングが少ない、などの特長がある。

MOCVD法は、原料の供給に熱分解反応、即ち熱による化合物の分解反応を利用している。そのため、出発原料である酸化物超電導体の構成元素を含む有機金属化合物は、飽和蒸気圧が高いこと、室温では安定で取り扱いが容易なこと、熱や光などのエネルギーにより分解や反応が起こりやすいこと、反応副生成物が結晶成長を妨げたり、不純物として膜を汚染しないことなどが必要である。

前述したように、酸化物超電導薄膜のMOCVDでは、半導体薄膜で用いられているような常温で飽和蒸気圧の高い液体や気体の原料がないために、固体原料を加熱して気化する必要がある。これまでに一般に用いられている酸化物超電導薄膜の有機金属原料としてはβジケトン錯体が知られている。図1にβジケトンの金属錯体の構造式を、表1に各種βジケトンを示す。イットリウム系ではY, Ba, Cuのβジケトン錯体、ピスマス系ではSr, Ca, Cuのβジケトン錯体、タリウム系ではTl, Ba,

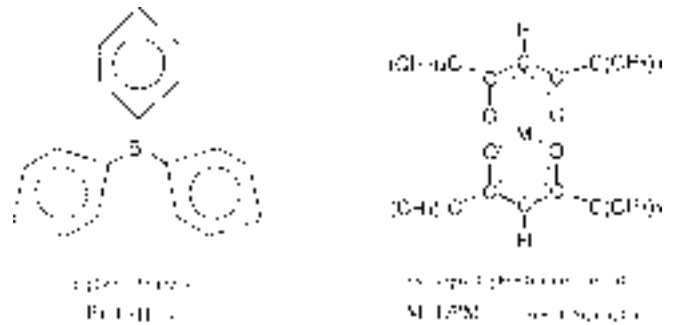


図1 原料の構造式。

表1 超電導酸化物のMOCVD用βジケトンの例 (R-CO-CH₂-CO-R')

記号	名称	R	R'
AcAc	acetylacetonate	CH ₃	CH ₃
HFA	hexafluoroacetylacetonate	C(F)H ₂	C(F)H ₂
PPM	pentamethylpentane-3,5-dione	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
DPM	dimethylpentane-3,5-dione	CH ₃	C(CH ₃) ₂
FOD	hexafluoroisopropylidene diacetate	C(F)H ₂	CH ₃
HFA	hexafluoroisopropylidene diacetate	CH ₃	C(F)H ₂
HFA	hexafluoroisopropylidene diacetate	CH ₃	C(F)H ₂

Ca, Cuのβジケトン錯体原料が使用されている。このほか、ピスマス系ではトリフェニルピスマス Bi(C₆H₅)₃、タリウム系ではシクロペンタジエンタリウム Tl(C₅H₅)などの有機金属が用いられている。

表1に示したβジケトンとの金属錯体では、分子内にフッ素を多く含むほど飽和蒸気圧が増加する傾向にあり、HFA>TFA>FOD>PPM>DPM>AcAcの錯体の順に気化し易くなる。しかし、フッ素を含む錯体を原料に用いると、膜中にBaF₂などの形でフッ素が取り込まれ、超電導特性が劣化したり、原料の分解後フッ化水素を生成して反応装置を腐食するなどの問題点がある。このため同時に水蒸気を送り、BaOを作ることによりフッ素を膜中から除去する試みもあるが、現在ではフッ素を含まないDPMの錯体が一般に用いられている。

これらの錯体では適当な蒸気圧を得る気化温度が分解温度に近いので、原料の保持温度にはとくに注意を払う必要がある、そのため飽和蒸気圧と分解圧の関係が調べられている³⁾。イットリウムや銅のβジケトン錯体では、蒸発と分解の温度領域が完全に分離しており、供給量の制御がし易い。バリウム、カルシウム、ストロンチウムなどのβジケトン錯体では、飽和蒸気圧が低い温度領域で分解を始め、反応管への原料供給速度が制限される。トリフェニルピスマスでは、分解を伴って蒸発し、安定に供給することが難しいとされている。

一方、高温で原料の経時変化による変質がなく、いつも

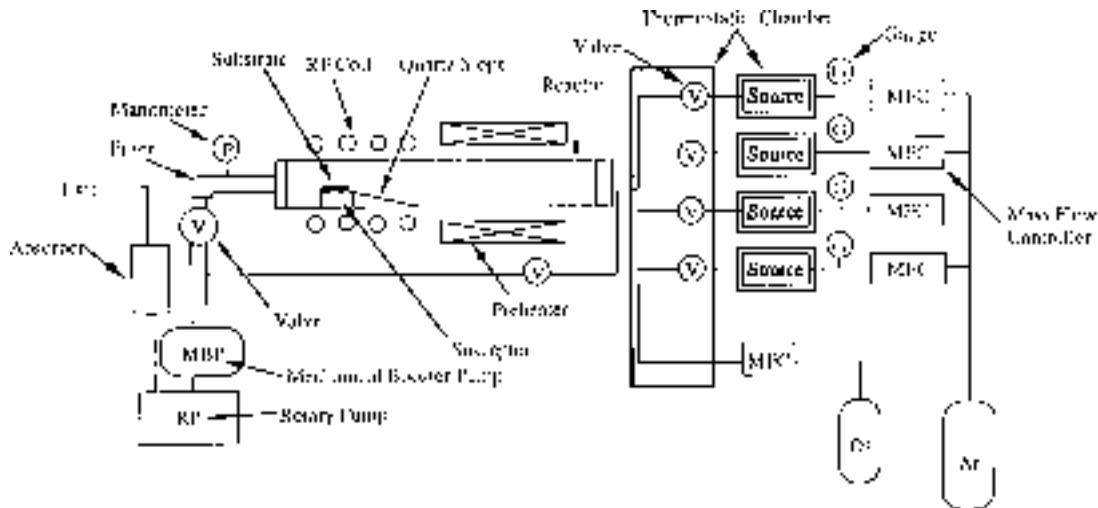


図2 MOCVD装置の概略図。

一定の速度で供給するために、原料の改質が図られた。特に、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 原料の蒸気圧は低く、1torrの蒸気圧を得るのに、245 の高温に加熱する必要があるため、主に $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ について調べられた。 Ba^{2+} のイオン半径はDPMの配位子に比べ大きいので、隣り合う分子と会合して $[\text{Ba}(\text{DPM})_2]_n$ ($n=1 \sim 4$)の多量体を作り易い³⁾。その結果、分子量が増大し、気化しにくくなると考えられる。アダクト(付加物)の立体障害により、 Ba^{2+} イオンをシールドし重合を防ぎ、単量体化する試みがなされた。ジピパロイルメタンDPMやテトラヒドロフランTHFをアダクトとして用いアルゴンのキャリアガスでパブルさせ、これを原料容器に通すと、原料の劣化はかなり抑えられ、安定に原料の供給がなされる^{4,5)}。同じ観点から、フェナントロリンPhenをアダクトとする $\text{Ba}(\text{DPM})_2(\text{phen})_2$ が作られ、原料の昇華性と安定性が一層向上した^{6,7)}。

§ 3 酸化物超電導薄膜作製用CVD装置²⁾

酸化物超電導薄膜作製用のCVD装置は原料の種類、原料の供給方法、反応に使われるエネルギーの種類、反応容器の形状、反応容器内の圧力などの組み合わせにより、さまざまな種類に分類される。

原料の種類では、金属錯体と塩化物があるが、はじめに金属錯体を用いたMOCVD装置について述べる。金属錯体の供給方法として、個々の錯体を独立に蒸発させて基板に送り込むマルチソース法⁸⁻¹⁰⁾と、必要な金属錯体を一つの原料容器中にあらかじめ混合して蒸発させるシングルソース法¹¹⁻¹⁷⁾に大別される。一般にはマルチソース法が使われるが、超電導線材を目的とした膜形成やプラズマCVDにはシングルソース法も使われている。

反応に使われるエネルギーでは熱CVDが圧倒的に多い。

このほか成膜の低温化を目指して、励起エネルギーとしてプラズマを用いたプラズマCVD、エキシマレーザを用いた光CVDが試みられている。熱CVDでは、加熱方式により、反応管全体を電気炉で加熱するホットウォール型と、基板だけを抵抗加熱、赤外線加熱、またはサセプターを高周波加熱するコールドウォール型がある。ホットウォール型は基板の温度分布が均一である、複雑形状体に堆積が可能のため線材作製に有利である。一方、コールドウォール型は基板だけを効率良く加熱し、反応管壁からの不純物の混入や反応管内壁での付着および気相中での反応によるパーティクルの発生が避けられるため、素子作製には向いており、酸化物超電導膜の作製には広く使われている。

反応容器の形状は、横型と縦型に大別できる。また、用いる容器内圧力により、常圧CVDと減圧CVDに大別される。これらの容器構造や反応圧力は、量産性、操作性、基板温度の均一性、膜の厚さおよび超電導特性の均一性を支配する重要な因子である。常圧CVDでは、ガス流によって基板上によどみ層が形成され、そこでの反応ガスの拡散による物質輸送過程が律速であるが、減圧CVDでは、原料ガスの平均自由行程が長くなるため、ガスの拡散定数が大きくなり、表面反応律速になる。そのため、膜の均一性が向上すると考えられる。また、報告例は少ないが、塩化物を原料に用いたCVD装置もある¹⁸⁾。

これらのCVD装置の中で、高品質なBi-2223相超電導膜のエピタキシャル成長の可能な図2の装置を採り上げ、半導体膜用とは異なる酸化物超電導薄膜用としての特徴を述べる⁹⁾。

反応容器には水平型石英反応管を用い、加熱方式は高周波誘導コイルを用いたコールドウォール型の減圧CVD装置である。有機金属原料としてトリフェニルビスマス

$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ および β -ジケトン系の金属錯体 $\text{M}(\text{DPM})_2$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Cu}$)をとりあげ、その熱分解および酸化膜形成条件を調べ、原料として選択した。原料の供給方式はマルチソース法を用い、薄膜の組成制御は個々の原料の温度を独立に変えることによって行なった。 β -ジケトン系の金属錯体はいずれも固体であり、液体などに比べ蒸気圧も低いうえ蒸発温度が分解温度に近いので、加熱する原料の温度制御には細心の注意を要する。

固体原料を長時間安定に蒸発させるためには、原料容器の内部の構造を特に工夫して、キャリアガスと原料が均一に接触して、その面積を広く取れるようにする必要があるのである。このため、円筒型容器の内部をメッシュ網で仕切り、網上に原料粉を敷き詰め、下方よりアルゴンのキャリアガスを導入した。この構造に行き着くまで、いろいろ試みられた。アルゴンの流速や原料容器内の圧力によっても、成長速度や組成が変わるので、これらを制御しながら、原料を恒温槽でそれぞれの蒸発特性に係わる温度に温める。キャリアガスとして用いるアルゴンは、原料温度を安定化させるため、原料容器に入れる前に予備加熱することが重要である。

原料容器から反応管に至るまでの配管は、原料ガスが凝集しないように、原料温度以上に保つ。配管の加熱方法には、フレキシブルテープを巻いたり、マントルヒーターで加熱する方法、ステンレスパイプの2重配管を行ない、外側のパイプに高温のシリコンオイルを循環させて加熱する方法などもあるが、ここでは配管系を恒温槽に入れて加熱する方法がとられた。

配管温度は200℃以上にもなるため、空気作動のバルブを用いた場合、長期間使用するとパイプのOリングとグリースが劣化し、アクチュエーターが正常に作動しないことがある。できるだけ高温に耐えるグリースを用い、定期的な保守を行なう必要がある。空気作動バルブは、バルブ先端の片当たりを防ぐため、開閉軸が上下に動くように取り付けたいほうが良い。パイプに変えてOリングの素材にカルレッツを用いて試みられたが、1年以上の長期にわたりバルブの保守なしに連続稼働している。

酸素の導入については、現在は反応管入口で原料ガスと混合し導入している。反応管入口から基板に至るまで、原料の凝集を防ぐためプレヒーターを使用した。基板は MgO 、 LaAlO_3 、 Nd:YAlO_3 、 SrTiO_3 などの単結晶を用い、インコネルのサセプター上にのせ90kHzの高周波誘導により加熱した。SiCでコートした黒鉛サセプター場合、長期間の使用では酸素で黒鉛が消耗し劣化したが、インコネルサセプターでは問題がなかった。さらに、空気作動バルブの保守や原料の安定供給の観点から、各原料の配管の加熱には高温シリコン油を使用し、原料容器

と配管を同じ恒温槽で加熱するなどの改良を行い良い結果を得ている。

§ 4 ビスマス系超電導薄膜の作製

ビスマス系超電導体は高い T_c を持ち、イットリウム系超電導体に比べ外部雰囲気に対しても安定なため多くの関心が持たれてきた。しかし、 T_c が110Kの高 T_c 相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223相)と80Kの低 T_c 相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212相)の異なる T_c を示す超電導相があり、相の制御が大きな問題であった。

Yamaneら¹⁹⁾はBi原料にBiのアルコキッドであるトリエトキシビスマス $\text{Bi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、Sr, Ca, Cu原料に β -ジケトン錯体を用い、MOCVD法によりBSCCO膜を作製したが、得られた膜はBi-2223相を含むBi-2212相の混相膜であり、 $T_c(0)=73\sim 78\text{K}$ であった。Zhangら²⁰⁾は成膜速度を上げるため、フッ素を含む β -ジケトン錯体を用いたが、堆積した膜には安定なフッ化物が含まれ、半導体的な抵抗の温度依存性を示した。Sugimotoら²¹⁾は、コールドウォール型MOCVD法により、1単位胞のc軸長に近い、3.5nmの厚さのBi-2212の極薄膜を作製し、 $T_c(0)=60\text{K}$ の特性を得た。Iharaら¹⁸⁾は、BSCCO/BSCOヘテロ構造のSN接合を作るため、ハライドCVDを行なった。 $\text{BiCl}_3, \text{SrI}_2, \text{CaI}_2, \text{CuBr}_2$ を原料に用い、開管型ハライドCVD装置により1層目のBSCCO膜を、プラズマCVD装置により2層目のBSCO膜を作製した。界面の高分解能電子顕微鏡(HRTEM)像は急峻であった。Nakabayashiら²²⁾は、低圧水銀ランプを用いた光CVDでトリフェニルビスマス $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、Sr, Ca, CuのDPM錯体を原料に用い、基板温度500℃の低温成長を試みたが、膜の $T_c(\text{onset})$ は15Kであった。Takahashiら¹⁷⁾はマイクロ波プラズマCVD装置を用い、 $T_c(0)=78\text{K}$ のPbを含むBi-2212相とBi-2201相の混合相膜を得た。原料の供給はBi, Pb, Sr, Ca, Cuの硝酸溶液を超音波により霧化するシングルソース法を用いた。

§ 5 高品質Bi-2223薄膜のMOCVD成長

このように多くの努力にも拘らず、通常の作製法では低 T_c のBi-2212相ができやすく、ビスマス系最大の特長である高 T_c のBi-2223相を持つ薄膜は作製が極めて難しかった。我々はMOCVD法を用いて、 $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板上に、基板温度600～800℃の条件で薄膜作製を行ない、基板温度800℃、酸素分圧20torrの条件で高 T_c 相Bi-2223の単相膜を世界で初めて得ることに成功した²³⁾。しかし、その $T_c(0)$ は74Kであったため、 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ を用いて*in-situ*で鉛のドーピングを試みたが、 T_c の顕著な向上はみられ

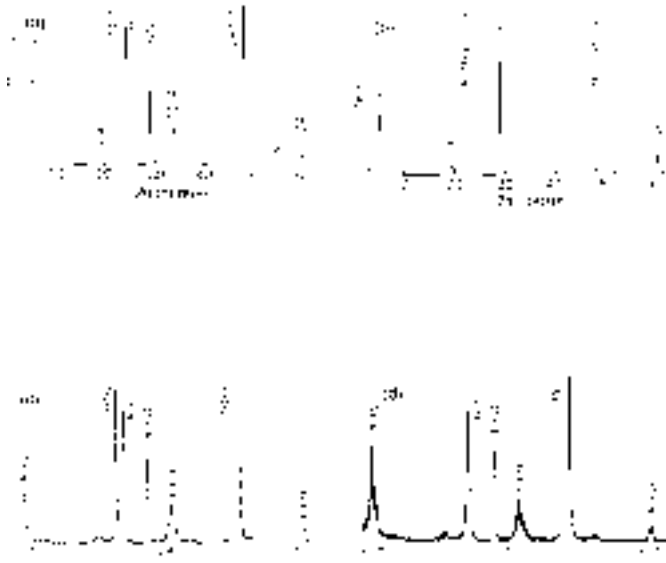


図3 MOCVD法により、(a) (001)LaAlO₃, (b) (001)Nd:YAlO₃, (c) (001)SrTiO₃, (d) (001) MgO基板上に*in-situ*で成長したBi-2223薄膜のX線回折パターン。

なかった²⁴⁾。

そこで、後熱処理なしでさらに高い $T_c(0)$ を示す超電導薄膜を得るため、種々の膜厚の薄膜を作製するとともに、成長速度を変え T_c との相関を調べた。その結果、MgO基板では膜厚の増大と共に急激に T_c が上昇し、 c 軸長が減少することがわかった。 T_c 及び c 軸長の膜厚依存性はピスマス系超電導薄膜とMgO基板との格子のミスフィットが関係していると思われる。 T_c は成長速度にも強く依存しており、成長速度の減少に伴い T_c が上昇することがわかった²⁵⁾。

以上の知見を基に、MOCVD法により後処理なしに、Bi系で世界最高の超電導特性を持ち、薄膜表面が平坦な高品質Bi-2223相の単相膜の成長に成功した¹⁾。

高品質Bi-2223薄膜の作製に用いた原料およびコールドウォール型MOCVD装置については、2項および3項で詳述した。アルゴン・キャリアガス流量は770cm³/min、酸素ガス流量は675cm³/minである。(001)LaAlO₃, Nd:YAlO₃, SrTiO₃, MgO単結晶単結晶基板上で、高周波加熱により800℃で成長させた。全圧50torr、酸素分圧23torrである。成長速度は~12Å/hrであった。

図3(a)-(d)にその場成長した薄膜のX線回折パターンを示す。すべてのピークはBi-2223高 T_c 相の(00 n)回折線として指数付けでき、 c 軸が基板表面に垂直に配向したBi-2223の単相膜であることがわかる。操作電子顕微鏡(SEM)観察では、薄膜の表面モフォロジーには粒界は見られなかった。薄膜組成は誘導結合型プラズマ原子発光スペクトル法(ICP)により確認した。

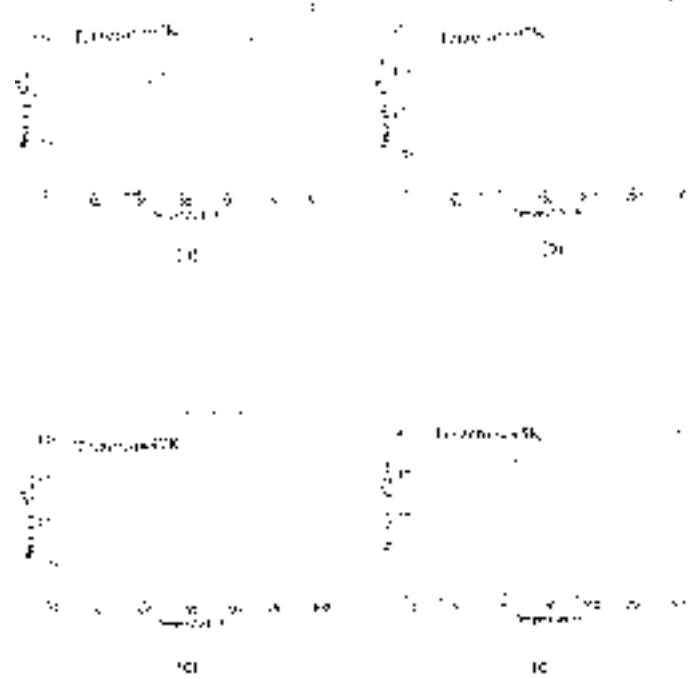


図4 MOCVD法により、(a) (001)LaAlO₃, (b) (001)Nd:YAlO₃, (c) (001)SrTiO₃, (d) (001) MgO基板上に*in-situ*で成長したBi-2223薄膜の抵抗の温度依存性。

§ 6 高品質Bi-2223薄膜の超電導特性

真空蒸着した金を電極にし、通常の直流4端子法を用いて、抵抗と J_c の測定を行った。電極での発熱効果が無視できることを確認するため、パルス電流による臨界電流の測定も行った。

図4(a)-(d)は図3(a)-(d)と同じ膜の抵抗の温度依存性である。基板にMgOを用いた場合を除いて、ゼロ抵抗転移温度 $T_c(0)$ は97Kであった。本研究で得られたBi-2223高温相単相膜の $T_c(0)$ は94~97Kであった。

図5は図3(a)に示した同じ成膜実験でのLaAlO₃基板上に成長した膜のゼロ磁場での J_c の温度依存性である。ゼロ磁場において、77Kで J_c は 3.8×10^6 A/cm², 70Kで 1.3×10^6 A/cm², 30Kで 1.0×10^7 A/cm²というBi系酸化物について世界最高値を示した。 J_c の決定には、2 μ V/cmの電場基準を適用した。

図6(a)は77Kでの J_c の磁場依存性である。磁場 H は1度以下の精度で膜表面に平行に、かつ電流測定方向とは直角に印加された。弱磁場中(0~0.1T)で、磁場による J_c の急激な低下は見られず、 J_c - H 曲線でいかなるヒステリシスも見られなかった。このことは、これらの膜には弱結合がないことを示唆しており、SEMによる表面観察では明瞭な結晶粒界がみられない結果と良い対応を示している。また、磁場による J_c の低下の極めて少ないことがこの薄膜の特に優れた特長であり、77K以下では磁場

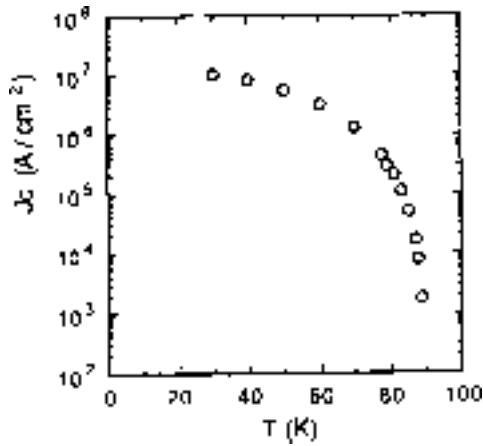


図5 MOCVD法により、*in-situ*で作製したBi-2223薄膜のゼロ磁場中の臨界電流密度 J_c の温度依存性。

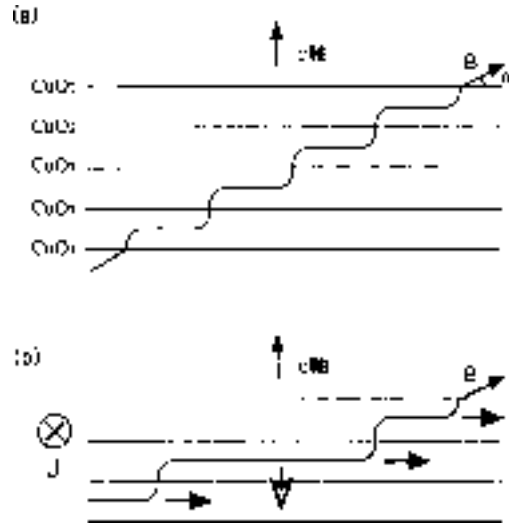


図7 イントリンシック・ピンニングのモデル。(a) 層状の結晶構造を持つピスマス系酸化物を ab 面に対して θ の角度で突き抜ける磁束は、 ab 面に平行な成分が CuO_2 層間に入り、 c 軸に平行な成分がステップ状に CuO_2 層を横切る、というのがイントリンシック・ピンニング理論から予見されているモデル。(b) このようなステップ状の磁束があるときに ab 面で磁束と垂直な方向に電流を流すと、 ab 面に平行な磁束はイントリンシック・ピンニング機構が働くため動きにくい(図中で白抜き矢印)、 c 軸に平行な磁束にはこの機構が働かないため動きやすくなっている。

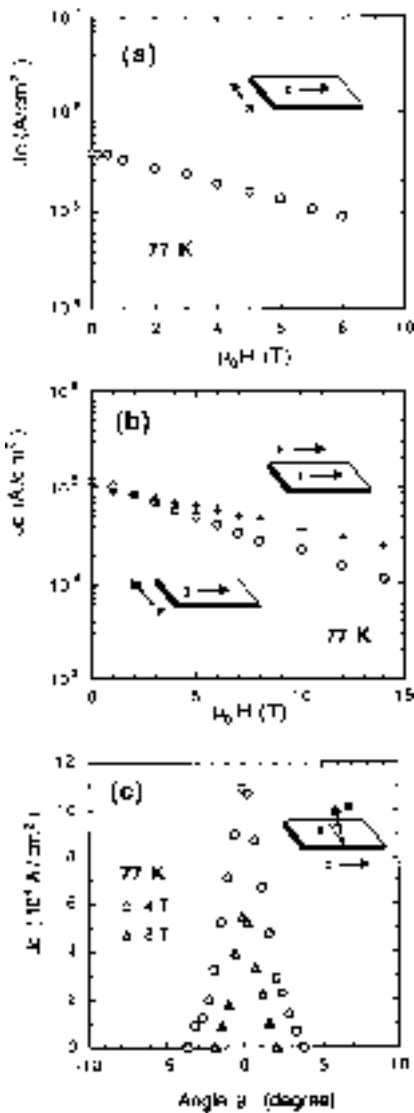


図6 (a) 77Kで、膜面に平行、電流 I の方向と直角に磁場を印加したときのBi-2223薄膜の臨界電流密度 J_c 。(b) 膜面に平行で、電流方向に平行(+)、直角(○)に磁場をそれぞれ印加したときの、77Kでの臨界電流密度 J_c の比較。(c) 77Kで、磁場を膜面(a - b 面)とのなす角 θ で印加したときの臨界電流密度 J_c 。

によらないフラットな J_c - H 特性が得られており、77Kにおいても、1Tの磁場中で $3.3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 、8Tの高磁場中でも $9.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ の高い J_c を得た。77Kで高磁場中での高い J_c の報告は初めてである。

さらに、電流に対しローレンツ力が働かない方向に磁場をかけると、図6(b)に示すように、電流に対しローレンツ力が働く方向に磁場をかけた場合に比べ J_c は増大する。これは J_c がピンニング力とローレンツ力のバランスで決まること、およびこの薄膜には弱結合がないことを示唆している。

高い異方性を持つBSCCOでは、 ab 面に平行な磁束線は CuO_2 超電導層に挟まれた絶縁層に容易に侵入し、 CuO_2 層を横切っては動きにくい。Tachikiらは²⁶⁾この絶縁層は磁束の動きを阻止する強いピンニング・センターになるとして、BSCCO本来の異方性構造に由来するピンニングという意味で、イントリンシック・ピンニングと名付けた。図7にイントリンシック・ピンニングのモデルを示す。

しかし従来報告されているBSCCOの J_c は、1T以上の高磁場中、77KでYBCOよりずっと低かったので、BSCCOのイントリンシック・ピンニング力はずっと弱く、 CuO_2 超電導層間の絶縁層はピンニング・センターとして有効に働いてないのではないかと考えられてきた。そして、粒界や種々の欠陥に起因する弱結合の問題がBSCCOのイントリンシック・ピンニング力の発現を曖昧にしてきた。

このような状況の中で、我々の結果は弱結合のないBSCCO薄膜は強い磁束ピンニングを持ち、非常に高い J_c を示すことをはじめて実証した。さらに磁束ピンニング機構を解明するため、 J_c の ab 面との磁場角度依存性を調べた。図6(c)に示すように、磁場が ab 面方向から少しずれると J_c は $\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ からゼロに急激に低下する。この J_c 値を c 軸方向に平行な磁界成分 $B\sin\theta$ に対してプロットすると、実際に c 軸方向の磁場中で測定した J_c と一致した。この結果は、任意の角度における J_c が c 軸方向に平行な磁場成分のみで決まり、 ab 平面に平行な磁場成分は関係がないことを意味している。これは図7で示したように、 ab 面に平行な磁束は絶縁層に入り、 c 軸に平行な磁束はステップ上に存在する示したイントリンシック・ピンニング機構の予見するところである。これまで、イントリンシック・ピンニングの存在は一般的に認知されていなかったが、本結果はBi-2223超電導体に対しイントリンシック・ピンニング機構が有効に働いていることを示した最初の結果である。

§ 7 MOCVD法によるBi-2223膜の平坦性と成長機構

我々は、素子構造の作製に必要とされる薄膜表面の結晶性や平坦性について、成長温度や結晶基板を変えてBi系超電導膜を作製し、原子間力顕微鏡(AFM)により調べた²⁷⁻²⁸⁾。

薄膜作製に用いた基板は、(001)LaAlO₃, Nd:YAlO₃, SrTiO₃, MgO結晶の所謂ジャスト基板とオフ基板である。(001)面からのオフ角度は、高温でアニールした基板のAFM像の断面図より決定された。驚くべきことに、オフ基板だけでなくジャスト基板にも、明瞭なステップが観測された。図8は1000 \times 、2時間アニールした(001)LaAlO₃ジャスト基板のAFM像とその断面図である。図に見られるステップ高さは、LaAlO₃の c 軸長に相応している。1100 \times 、2時間アニールした基板は、傾斜角はほとんど同じであったが、ステップバンチングを示した。

7.1 ジャスト基板上でのMOCVD成長

LaAlO₃, Nd:YAlO₃, SrTiO₃, MgO結晶基板の(001)ジャスト面上に成長した膜では、図9(a)-(d)に示すように正方形や長方形の規則的な形のテラスが観測され、2次元核成長を示す表面モフォロジーが得られた。AFM像の断面プロファイルからこれらのテラスの高さは、Bi-2223の1ユニットセルの c 軸長の半分 $c/2$ 軸長、あるいはその整数倍であり、成長の最小単位は c 軸方向に対し、半分のユニットセルであることがわかった。結晶構造や結晶方位を反映する明瞭な表面モフォロジーが再現性良く得られてい

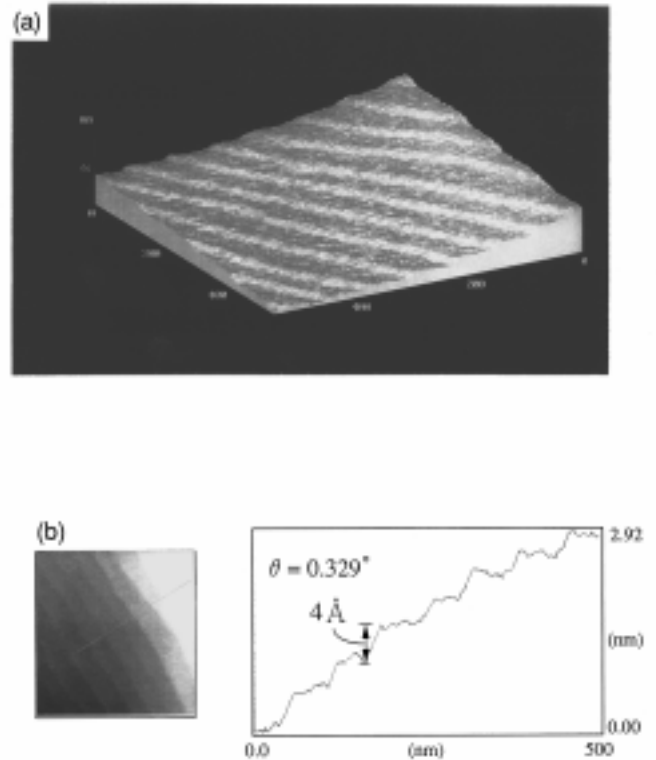


図8 (a) 1000 \times で2時間アニールした(001)LaAlO₃基板のAFM像。スキャン面積 $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ (b) AFM像の断面プロファイル。

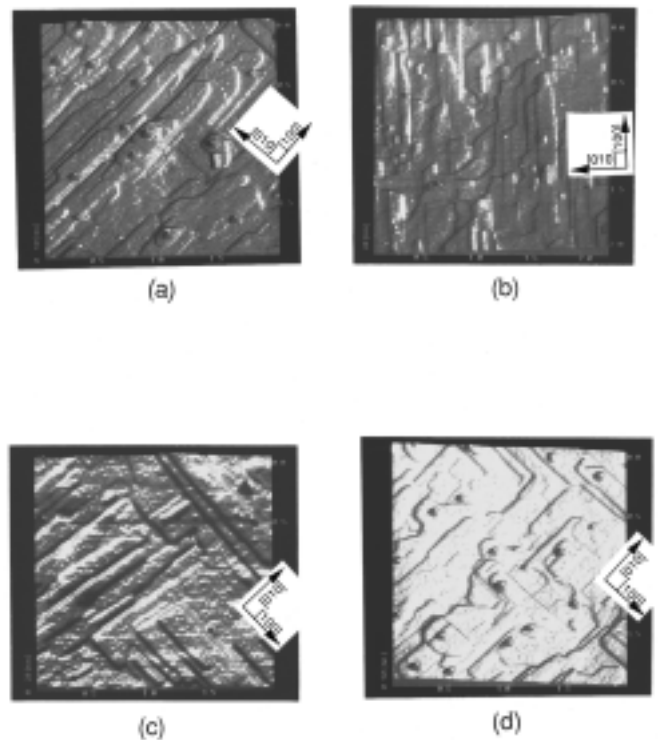


図9 (a) (001)LaAlO₃, (b) (001)Nd:YAlO₃, (c) (001)SrTiO₃, (d) (001)MgO基板上に成長したBi-2223薄膜のAFM像。スキャン面積 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 。

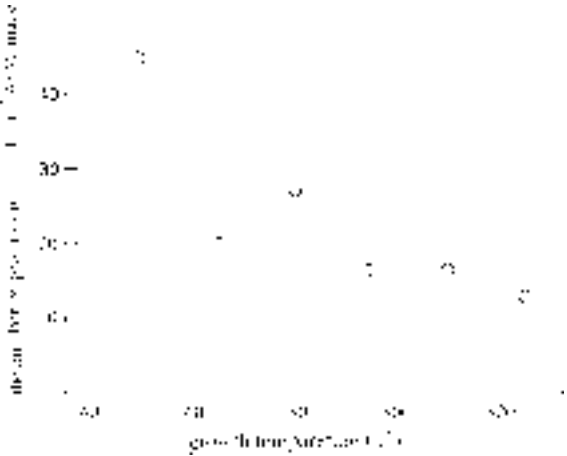


図10 プロトルージョン数の成長温度依存性。スキャン面積 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 。

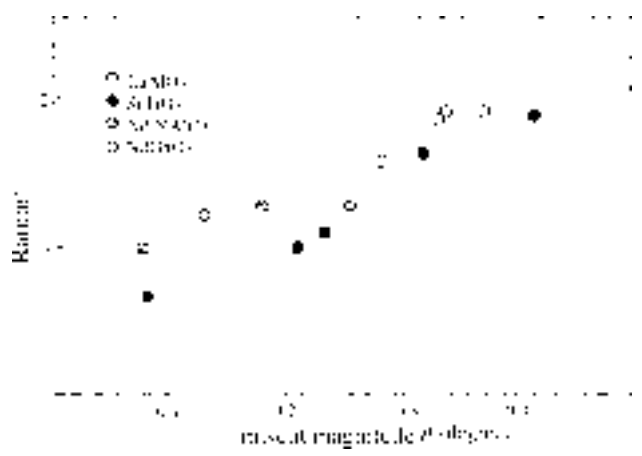


図12 Bi-2223薄膜の表面平坦性と結晶基板のミスカット角度との関係。

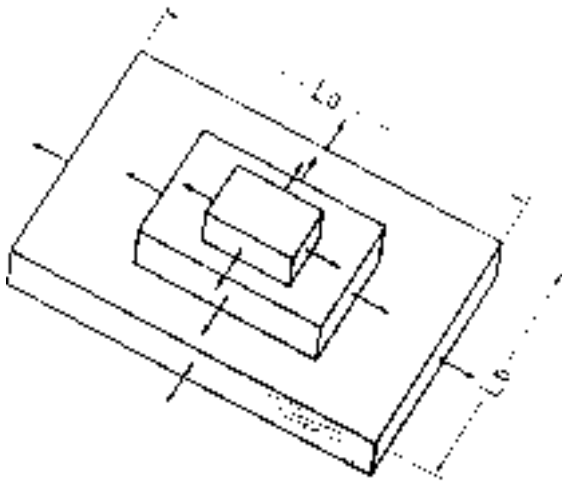


図11 2次元核成長機構の概念図。

ることから、表面安定性や結晶性が良いことがわかる。さらに特徴的なことは、*c*軸長の約2倍の高さのプロトルージョンが観察された。これは以下に述べるステップフロー成長では観察されないこと、また図10に示されるように、プロトルージョンの数が成長温度が高温になるにつれ減少することから、2次元核成長の核ではないかと推定された。

図11には2次元核成長の概念図を示す。2次元核成長では、膜の成長に伴い最上段のテラスは広がるが、構成物質の移動距離を越えてテラスが広がると、構成物質の濃度が2次元核形成に必要な過飽和に達する。そして、新たなテラスが形成され、そのテラスの縁は構成物質の新たな付着サイトとなり、図に見られるような多段テラスの形成が起こる。

我々は所謂ジャスト結晶基板のミスカット角度と成長したBi-2223膜の表面平坦性との関係を調べた。[001]方向からの基板のオフ角度は、 $1100'$ でアニールした基板

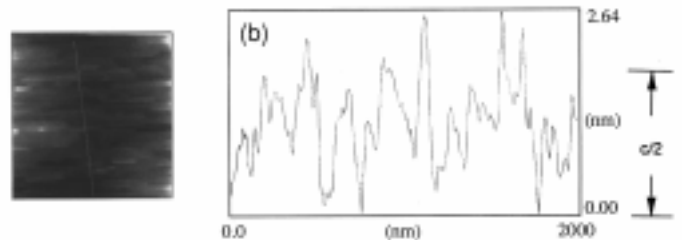
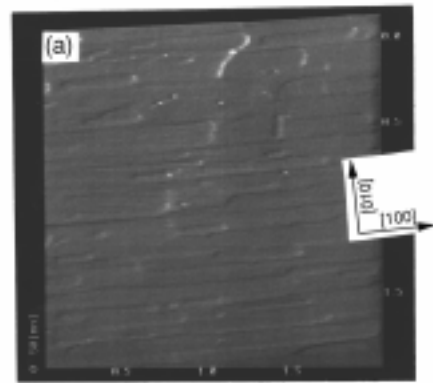


図13 MOCVD法により作製した $c/2$ オーダの表面平坦性を持つ極めて平滑なBi-2223薄膜のAFM像。スキャン面積 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 、膜厚 1000 \AA 、基板 SrTiO_3 。

のAFM断面プロファイルから決定した。薄膜表面の平坦性は、薄膜のAFM断面プロファイルから求めた。図12に見られるように、表面平坦性は基板のオフ角度が減少すると向上する。これにより、1単位格子の*c*軸長以下の表面平坦性を持つBi-2223膜の作製に成功した。

さらに原料供給を周期的に中断しながらMOCVD成長させることにより、 1000 \AA の膜厚で、 $1/2$ 格子長オーダの表面平坦性を持つ極めて平滑な薄膜を作製した。図13に表面のAFM像と断面プロファイルを示す。

次に、我々は表面モフォロジーの成長温度依存性を

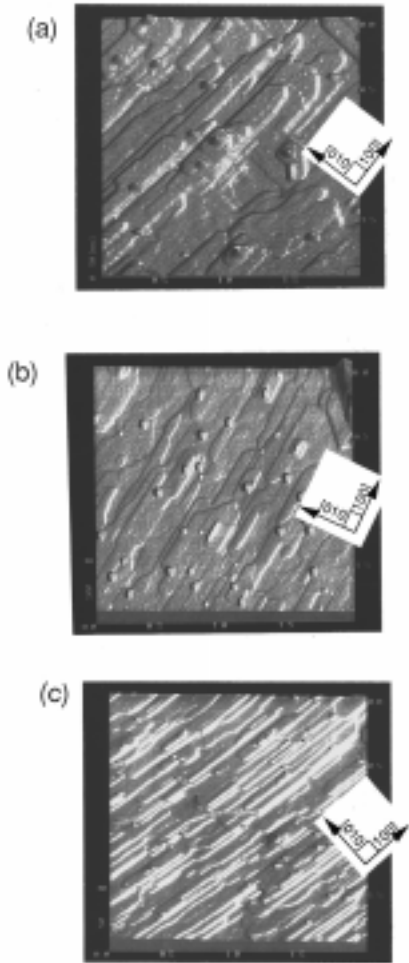


図14 成長温度 (a) 810 , (b)780 , (c) 750 で(001)LaAlO₃基板上に成長したBSCCO膜のAFM像。スキャン面積 2×2 μm²。

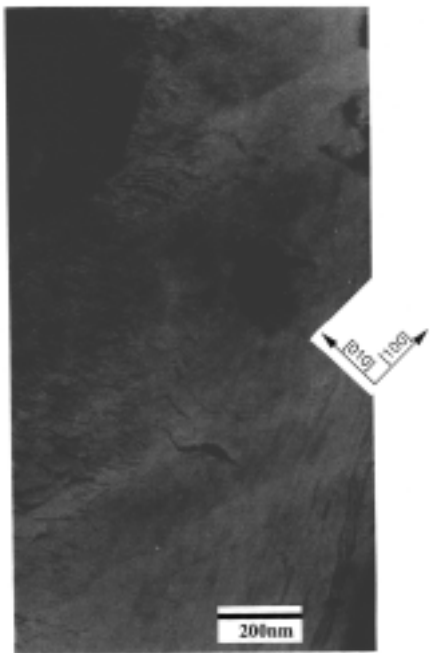


図15 440ブラッグ位置から少しずれた状態での、(001) LaAlO₃上に成長したBi-2223膜の明視野TEM平面像。

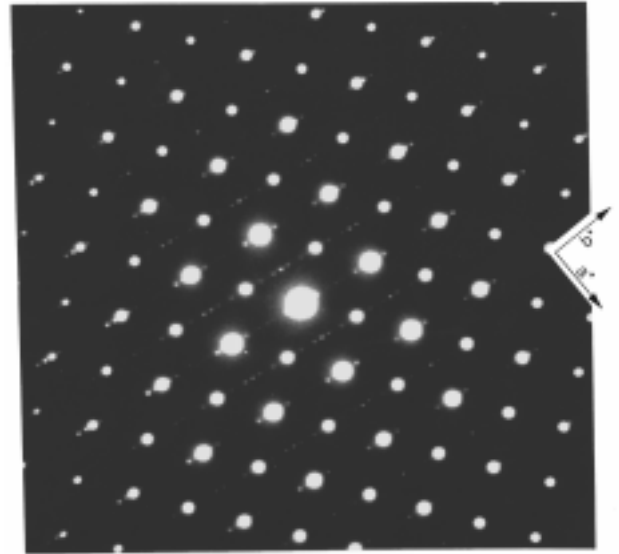


図16 長方形のテラス像の位置で撮った電子線回折パターン。*b*軸方向の格子変調による衛星スポットの列より、長方形のテラスの短い辺が*b*軸に平行、長い辺が*a*軸に平行である。これより、面内異方性成長において、*a*軸方向への成長速度が*b*軸方向より大きいことがわかる。

AFM用いて調べた。驚くべきことに、テラスの形状が成長温度とともに、徐々に変化していることが判った。膜厚は250 である。図14に見られるように、高温では正方形、低温では長方形のテラスが成長する。長方形の隣り合う辺の長さの比 L_a / L_b は高温になるにつれ1に近づく。これは、成長速度が成長方向により変り、面内の成長速度の異方性が低温では増大することを示している。

成長速度の異方性について明らかにするために、透過電子顕微鏡(TEM)観察をおこなった。図15は440ブラッグ位置から少しずれた状態での、(001) LaAlO₃上に成長したBi-2223膜の明視野平面像である。AFM観察で見られたテラスに相応する長方形の像が観察される。図16は長方形のテラス像の位置で撮った電子線回折パターンである。*b*軸方向の格子変調による衛星スポットの列より、長方形のテラスの短い辺が*b*軸に平行、長い辺が*a*軸に平行であることが判る。この結果は、*a*軸方向への面内成長速度が*b*軸方向より大きいという、異方性成長を示している。

7.2 傾斜(001)基板上でのMOCVD成長

(001) LaAlO₃, SrTiO₃, Nd:YAlO₃傾斜基板(オフ角度2~3度)上に成長したBi-2223膜の表面モフォロジーをAFMを用いて調べた。成長温度は810 , 膜厚は250 であった。図17(a)-(c)はこれらの傾斜(001)基板に成長した薄膜の代表的なAFM像である。ジャスト基板での成長とは対照的に、傾斜基板での成長はステップフロー成長機構によることを示している。断面プロファイルより、最小

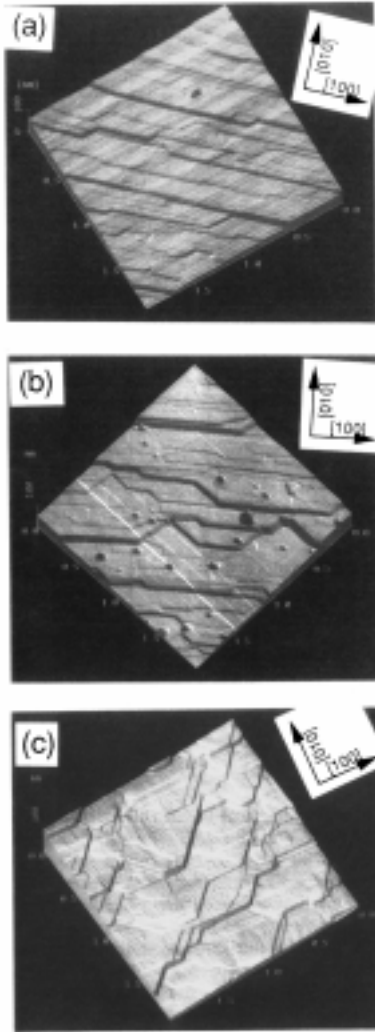


図17 (a) (001) LaAlO₃, (b) (001) SrTiO₃, (c) (001) Nd:YAlO₃ 傾斜基板上に成長したBi-2223膜のAFM像。

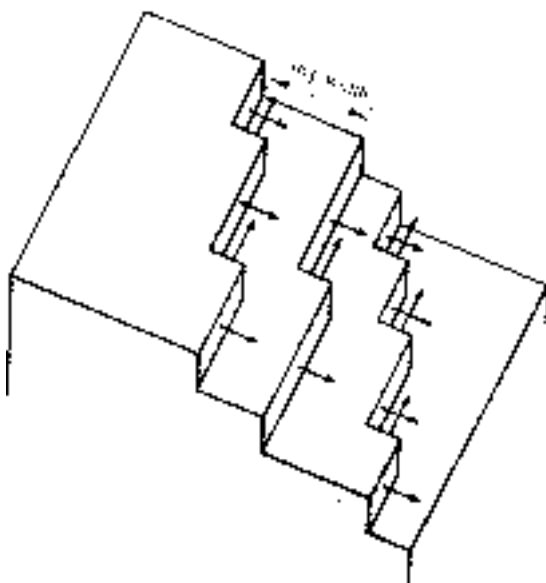


図18 ステップフロー成長機構の概念図。

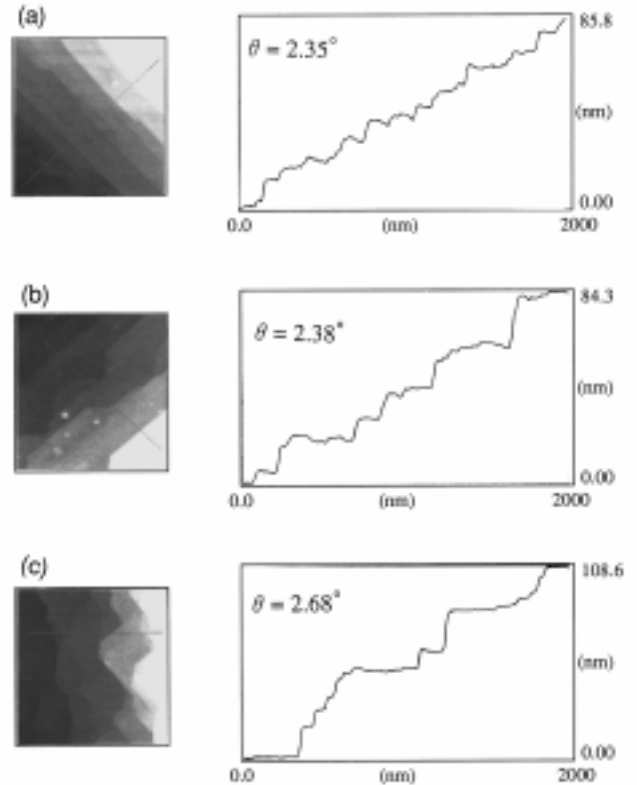


図19 (a) (001) LaAlO₃, (b) (001) SrTiO₃, (c) (001) Nd:YAlO₃ 傾斜基板上に成長したBi-2223膜のAFM像の断面プロファイル。

のステップ高さはBi-2223の1ユニットセルのc軸長の半分d/2軸長であり、その他のステップ高さもその整数倍であることがわかった。所謂ジャスト基板上での成長に見られたプロトルージョンは見られなかった。図18にステップフロー成長の概念図を示す。

図19にはこれらの薄膜のAFM像の断面プロファイルを示す。これより求めた[001]方向からの薄膜のオフ角度は、表2に示すように基板のオフ角度とよく一致している。さらに、ミスカット(001)Nd:YAlO₃基板上に成長したBi-2223薄膜の表面モフォロジーの成長温度依存性を調べた。図20(a)-(c)はこれらの膜のAFM像である。ステップ幅とステップ高さは成長温度とともに、増大していることが判る。それぞれの温度依存性を図21(a), (b)に示す。どの温度においても、ステップフロー成長の膜のオフ角度は2.7度で一定で、これはミスカット基板のオフ角度にほぼ相応している。

このようにオフ基板を用いることにより、成長機構を制御することができ、オフ角度や成膜温度を変えることにより、ステップ幅を制御したステップ成長を行ない、さらに平坦でデバイス作製に最適な薄膜を得る可能性を拓いた。

以上の成長で、いかなる場合もYBCOで見られるような、螺旋転位による渦巻状島成長は見られなかった。

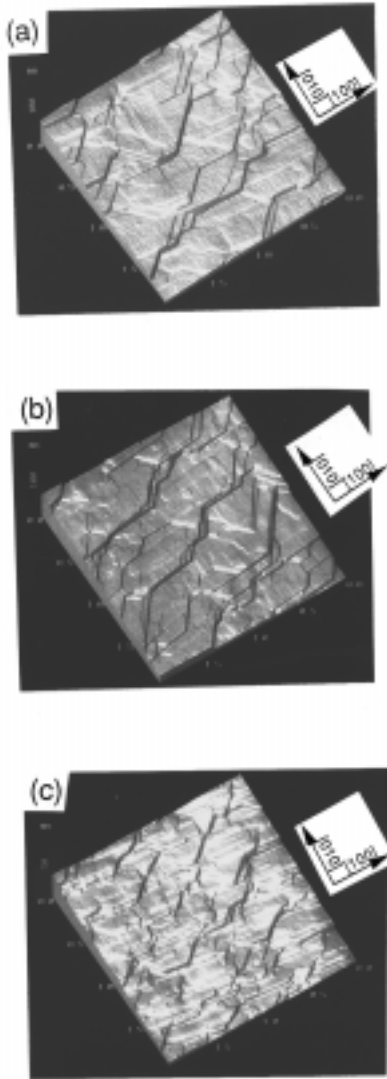


図20 成長温度 (a) 810 , (b)780 , (c) 750 でミスカット(001) Nd : YAlO₃基板上に成長したBSCCO膜のAFM像。スキャン面積 2×2 μm²。

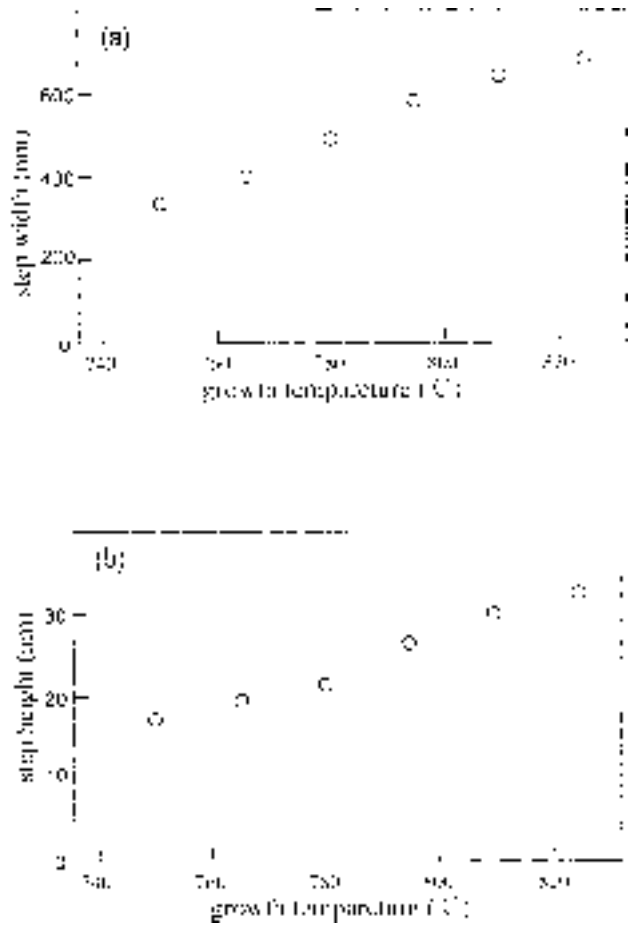


図21 ステップフロー成長における(a) ステップ幅と(b)ステップ高さの成長温度依存性。

§ 8 TEM観察によるBi-2223薄膜のヘテロ界面構造

薄膜と基板との格子定数の違いによる格子ひずみの緩和は、ヘテロエピタキシャル成長において重要な問題である。Bi系超電導薄膜と基板間のヘテロ界面構造は、その重要性にも拘らず今まで研究されてない。その理由は、Bi系膜の結晶性が悪いため、ヘテロ界面でのミスフィット転位網のイメージが得られておらず、パーガーベクトルさえ知られていなかった。

格子ひずみの緩和機構を明らかにするために、我々は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて(001)LaAlO₃基板上に成長したBi-2223薄膜のヘテロ界面構造を調べた²⁹⁾。図 22 は0 6 0 ブラッグ位置で撮った明視野平面像である。二つの直交する<110>方向に転位網が走っていることがわかる。これらの転位のパーガーベクトルは $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[110]$ と求められた。これより観察された転位が刃状転位であり、Bi-2223膜のLaAlO₃基板との格子の不整合はミスフィット転位網ができることにより緩和されていることがわかった。転位網の観察とパーガーベクトルの決定は、

表2 傾斜基板上に成長したBi-2223薄膜の(001)面からのオフ角度

Substrate	Substrate off-angle (degree)	Film off angle (degree)
(001) LaAlO ₃	1.74	1.19
	2.30	2.38
	2.83	2.88
(001) SrTiO ₃	2.24	2.35
(001) Nd:YAlO ₃	2.72	2.68

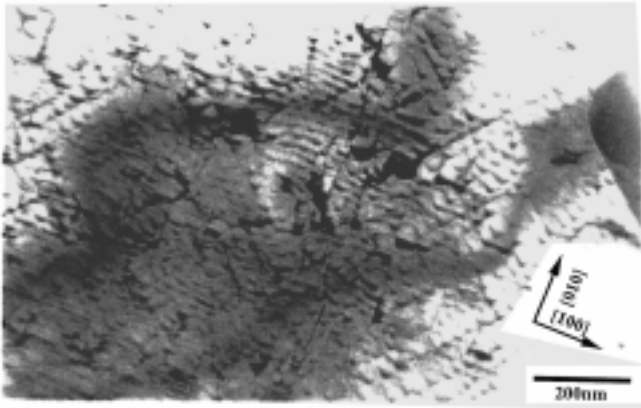


図22 060プラグ位置で撮った(00r)LaAlO₃基板上に成長したBi-2223薄膜の明視野TEM平面像

MOCVD法で作製した膜の高品質性を示している。

§ 9 まとめ

我々はMOCVD法を用いて後熱処理なしに97Kの $T_c(0)$ を持ち、77Kで J_c が 3.8×10^5 A/cm²の世界最高の超電導特性を持ち、表面が1/2格子のオーダで平坦なBi-2223高 T_c 相薄膜の作製に世界ではじめて成功し、MOCVD法が酸化物超電導薄膜の作製手法として有効であることを示した。

酸化物超電導薄膜作製のためのMOCVD法の特長、作製装置のノウハウ、作製困難なBi-2223高 T_c 相の作製法について詳述した。

J_c の磁場依存性を調べることにより、大きな J_c に係るピンニング機構を明らかにした。77Kでの J_c - H 曲線は8Tの高磁場下でさえも J_c は高く、フラットである。これらの膜は c 軸が基板表面に垂直に配向した高温Bi-2223の単相である。SEMによる表面観察では、所謂粒界は見られず、 J_c - H 曲線においても、急激な J_c の低下やヒステリシスなどの弱結合の兆候はない。 J_c の磁場方向依存性において、 ab 面から僅かにずれた方向に磁場をかけると、 J_c は急激に低下する。これは得られた膜が弱結合がない高品質な薄膜なため、そこでのピンニング機構は結晶本来の層状構造に由来するイントリンシック・ピンニングに拠ることが実証された。このように、我々がBi-2223膜で得た世界最大の J_c は、CuO₂超電導層に挟まれた絶縁層が磁束の強いピンニング・センターであることに起因していると考えられる。

高品質Bi-2223薄膜の表面モフォロジーをAFMで観察し、成長機構を解明・制御することにより、デバイス作製に不可欠な表面が極めて平坦な薄膜を得た。表面モフォロジーは、用いた基板のオフ角度の大きさにより変わることがわかった。(001)LaAlO₃, Nd:YAlO₃, SrTiO₃,

MgO, 結晶の所謂ジャスト基板上に成長した薄膜は $c/2$ 軸長の高さを持つ規則的な形のマルチテラスの明瞭なAFM像を示した。これは、成長機構が2次元核成長に拠っていることを意味している。さらに、AFM像の成長を温度依存性より、低い温度において面内成長速度の異方性が増大することがわかった。電子線回折の結果は、 a 軸方向の成長が b 軸方向より大きいことを示している。これと対照的に、(001) LaAlO₃, SrTiO₃, Nd:YAlO₃傾斜基板(オフ角度2~3度)上に成長したBi-2223膜のAFM像はステップフロー成長に拠っていることを示した。さらに、周期的に断続してMOCVD成長を行うことにより、1格子の半分のオーダの表面平坦性を持つ極めて平滑な薄膜の作製に成功した。

TEM観察により、MOCVD法で作製したBi-2223薄膜と基板とのヘテロ界面の構造を明らかにした。

謝 辞

本研究を推進するにあたって暖かい激励とご支援を賜った梶村皓二所長、清水 肇電子基礎部長、荒井和雄材料科学部長および吉田貞史元量子材料研究室長に感謝いたします。また、薄膜の評価にあたってご議論とご助力を頂いた山崎裕文、松畑洋文、清水哲夫、徳本洋志の各氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K.Endo, H.Yamasaki, S.Misawa, S.Yoshida and K.Kajimura: Nature, 255 (1992) 327 .
- 2) 遠藤和弘:「共立実験物理科学シリーズ3巻 高温超電導体とエキゾチック超電導体」, 田沼静一, 家泰弘編(共立出版, 1999) p.187.
- 3) 「薄膜作製ハンドブック」, 応用物理学会/薄膜・表面物理分科会編 (共立出版, 1991) p.260.
- 4) P.H.Dickinson, T.H.Geballe, A.Sanjurjo, D.Hildenbrand, G.Craig, M.Zisk, J.Collmann, S.A.Banning and R.E.Sievers: J.Appl.Phys., 66 (1990) 444.
- 5) S.Matsumo, F.Uchikawa and K.Yoshizaki: Jpn.J.Appl.Phys.29(1990) 947 .
- 6) W.S.Rees, Jr, M.W.Carris and W.Hesse: Inorg.Chem., 30 (1991) 4479.
- 7) P.van der Sluis, A.L.Spek, K.Timmer and H.A.Meinema: Acta Crystallogr., C46 (1991) 1741.
- 8) 遠藤和弘: 応用物理, 61(5) (1992) 514.
- 9) T.Ushida, K.Higashitama, I.Hirabayashi and S.Tanaka:

- Jpn.J.Appl.Phys., 30, No1A (1991) L35.
- 10) K.Higashitama, I.Hirabayashi and S.Tanaka: Jpn.J.Appl.Phys., 31(1991) L835 .
- 11) R.Hiskes, S.A.Dicariolis, R.D.Jacowitz,Z.Lu, R.S.Feigelson, R.K.Route and J.L.Young: J.Cryst.Growth, 128 (1993) 781.
- 12) T.Yamaguchi, S.Aoki, N.Sadakawa, O.Kohno, A.Saji and N.Kuroda: Jpn.J.Appl.Phys., 30 (1991) 1398.
- 13) K.V.Salazar, K.C.Ott, R.C.Dye, K.M.Hubbard, R.J.Peterson, J.Y.Coulter and T.T.Kodas: Physica C, 198 (1992) 303.
- 14) K.Ebihara, S.Kanazawa, T.Ikegami and M.Shiga: J.Appl.Phys., 68 (1990) 1151
- 15) H.Zhu, Y.C.Lau and E.Pfender: J.Appl.Phys., 69 (1991) 3404.
- 16) J.Zhang, R.A.Gardiner, P.S.Kirilin, R.W.Boerstler and J.Steinbeck: Appl.phys.Lett., 61 (1992) 2884
- 17) N.Takahashi, D.Kanematsu, A.Koukitu, H.Seki and Y.Kamioka: Jpn.J.Appl.Phys., 32 (1993) L1648
- 18) M.Ihara, H.Nakao, H.Yamawaki and T.Kimura: Physica C, 185-189 (1991) 2075.
- 19) H.Yamane, Kurosawa and T.Hirai: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) 1945.
- 20) J.Zhang, J.Zhao and H.O.Marcy: Appl.Phys. Lett., 54 (1989) 1166.
- 21) T.Sugimoto, M.Yoshida, S.Yuhya, D.J.Baar, Y.Shiohara and S.Tanaka: J.Appl.Phys., 70 (1991) 1600.
- 22) M.Nakabayashi, T.Shiraishi, T.Hashimoto, K.A.Chaudhary and H.Koinuma: Physica C, 190 (1991) 143.
- 23) K.Endo, S.Hayashida, J.Ishiai, Y.Mastuki, Y.Ikeda, S.Misawa and S.Yoshida: Jpn.J.Appl Phys., 29 (1990) 294.
- 24) K.Endo, S.Hayashida, K.Nakastuka, J.Ishiai, Y.Ikeda, S.Misawa and S.Yoshida: Advances in Superconductivity II (Springer-Verlag, Tokyo, 1990) p.912.
- 25) K.Endo, K.Nakastuka, S.Misawa and S.Yoshida: Advances in Superconductivity III (Springer-Verlag, Tokyo, 1991) p.912.
- 26) M.Tachiki and S.Takahashi: Solid State commun., 70 (1989) p.291.
- 27) K.Endo, T.Shimizu, K.Nakamura, F.Hosseini Teherani, A.Ando, S.Yoshida, H.Tokumoto and K.Kajimura: Proc. of HTSED Workshop'94 (1994) 94.
- 28) K.Endo: Optoelectronic Integrated Circuit Materials, Physics, and Devices, Vol.2397 (1995) 566.
- 29) H.Matsuhata, K.Kuroda, Y.Kasai, S.Sakai and K.Endo: Proc. of Int. Conf. on Electronmicroscopy (1994) 961.