

〔研究〕

Bi自己停止作用を利用したBSCCO超電導体の原子層制御分子線エピタキシー

Atomic-Layer-Controlled Molecular Beam Epitaxy of BSCCO Superconductor Using Bi Self-Limiting Function

右田 真司 太田 裕之 藤野 英利
S. MIGITA H. OTA H. FUJINO
河西 勇二 酒井 滋樹 梶村 皓二
Y. KASAI S. SAKAI K. KAJIMURA

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$ (BSCCO) superconducting thin films are grown by a molecular beam epitaxy system in which precise atomic layer growth is realized by an atom flux monitoring technology. Based on the study of sticking coefficients for constituent elements, we have developed an excellent film growth technique of Bi self-limiting function, which enables a controlled growth of Bi atomic layers. This technique is applied for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ thin film growth, and the validity of this technique is demonstrated by the crystalline quality of obtained films. For $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212) superconducting thin films, an advanced growth technique is invented: The Bi self-limiting function is coupled with a chemical reaction in 1.5 nm molecular layer at the topmost surface of the film. This technique is proven to be effective not only in Bi2212 film growth but also in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ film growth. The Bi self-limiting function is established as a superior technique for the growth of high quality BSCCO thin films.

§ 1 はじめに

高温超電導体を利用した電子素子を開発するためには、高品質な薄膜結晶の存在が必要不可欠である。例えば電界効果素子を作製するためには数nmレベルの極薄膜でかつ超電導性を示す薄膜結晶が要求される¹⁾、また最近注目を集めている固有ジョセフソン効果²⁾を利用した素子³⁾を作製する場合には正に単結晶品質の薄膜結晶が要求される。

このような要求に応える高品質薄膜を成長するためには、少なくとも二つの要素を充足させる必要があると我々は考える。一つ目の要素は成長環境の最適化であり、薄膜成長時に汚染物質が薄膜に混入しないことはもちろん、多元系酸化物の薄膜結晶を成長させるための最適な成長温度と十分な酸化環境を準備する必要がある。二つ目の要因は薄膜結晶の化学組成精密制御であり、これは非常に困難な作業であると同時に、生成する薄膜結

晶の品質に大きな影響を及ぼす重要な因子である。化学組成が目的通りに制御されていない場合には、薄膜中に超電導相以外の異相の酸化物が析出物として発生し、このような異相の発生密度や体積分率が増加した薄膜結晶では、高性能な素子の開発は期待できない。

本報告では初めに、原子層制御分子線エピタキシー (Atomic-Layer-Controlled Molecular Beam Epitaxy: ALCMBE) 法による薄膜成長技術を説明する。そして第3節では薄膜構成元素の付着係数についての研究の意義と成果を述べる。第4節では付着係数の研究成果から考案した、Bi自己停止作用を利用した薄膜成長技術を説明し、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (Bi2201)薄膜成長に応用した成果について報告する。第5節では $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212)および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223)薄膜を成長するために新しく開発した、Bi自己停止作用と薄膜最表面の分子層における相変化反応を連結した成長法を説明し、その適用結果を報告する。最後にまとめを行う。

KEY WORDS : BSCCO超伝導体, 薄膜, 分子線エピタキシー, 付着係数, 自己停止作用

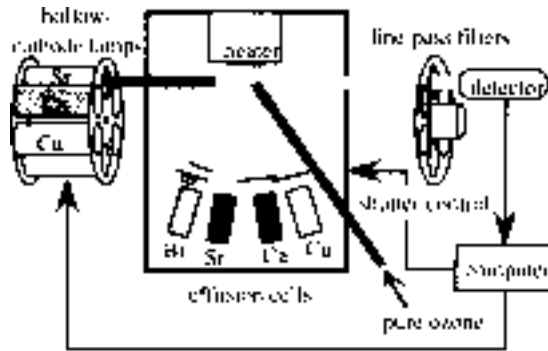


Fig.1 Setup of atomic-layer-controlled molecular beam epitaxy system.

§2 原子層制御分子線エピタキシー装置

我々は単結晶品質をもつ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_y$ (BSCCO) 薄膜を成長するために、原子層制御MBE装置⁴⁾を用いて薄膜結晶成長を行っている。システムの概略をFig.1に示す。金属元素はそれぞれの独立したエフュージョンセルから蒸発させて基板に供給する。基板温度は室温から約900

の間の任意の温度に調節し長時間維持することができる。酸化ガスとしては液化法で濃縮した純オゾンを使用しており⁵⁾、ノズルから基板に供給されるオゾン分子の流量はおよそ 10^{16} 分子/cm²sである。通常状態の装置真空度は 10^{-8} Torr以下であり、薄膜成長中は 4×10^{-6} Torrに保たれる。このような装備によって、成長環境の最適化を行っている。また本システムは、30 keVに加速された電子線を用いた反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)装置を装着しており、薄膜成長中あるいは成長直後の表面モフォロジーの逆格子像をその場で観察できる。また得られたRHEED像を画像処理装置に取り込んで差分処理を行うことで、わずかな表面モフォロジーの変化をも敏感に捉えることができる差分RHEED (Differential RHEED: DRHEED) という技術も採用している⁶⁾。

BSCCO薄膜を作製する際には各エフュージョンセルのシャッターをBSCCOの結晶構造に従った順番で開閉し、原子層を順に成長させている。我々は各原子層の完成度を高めることで、薄膜結晶全体の化学組成精密制御と結晶品質向上を実現させるという手法を採っている。したがって原子を供給するためのシャッター開閉時間は1原子層の成長に相当する時間で厳密に制御しなければならない。我々のMBE装置の最大の特徴は、原子吸光分光(Atomic Absorption Spectroscopy: AAS)モニター^{7,8)}による原子フラックス(単位時間当たりの原子供給量)のその場モニターを行っていることであり、AASモニターで得られたデータは瞬時にエフュージョンセルシャッターの

制御コンピュータに送信され、シャッターの開閉時間を自動的に精密制御している。AASシステムに関する詳細は本彙報特集号の河西他の論文に詳しく紹介されている。

§3 付着係数の研究⁹⁾

真の原子層成長を実現するためには、原子フラックスをモニターするだけでは不十分であり、原子の付着係数を知ることが重要になる。ここで付着係数とは成長表面に到達した原子が薄膜結晶に取り込まれる確率として定義されている。成長温度に保たれた薄膜表面では、表面に飛来した原子は薄膜表面から熱エネルギーを受け取って表面を拡散する。有限の時間内に薄膜表面の安定な位置にたどり着いた原子は薄膜結晶に取り込まれて安定化されるが、表面をさまよいつづけている原子はやがて薄膜表面との結合が切れて、表面から蒸発する。個々の原子のこのような振る舞いは、元素の種類、表面を拡散している際の形態(単一原子、二原子、クラスター状態など)、表面の状態、そして温度といった様々な因子によって大きく影響される。付着係数の情報なしに、厳密な意味での原子層成長を実現することは不可能である。そこで我々はBSCCO薄膜構成元素の付着係数について系統的な研究を行った。

実験は次のようにして行った。まず任意の温度でMgO基板上に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212) 薄膜を成長する。薄膜の結晶相をX線回折(XRD)で調べ、不純物が含まれていないことを確認する。薄膜の超電導特性を調べることも品質を確認する上で役立つ。異相が含まれているような薄膜では、付着係数を評価する上で大きな誤差を生じる恐れがあるので、化学分析の対象にはならない。こうして選別されたBi2212薄膜を硝酸溶液に溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)によって薄膜を構成する原子の絶対量を調べる。基板面積が一定であり、かつ原子層の成長回数が分かっているので、分析で得られた原子の絶対量から、原子層成長が実現されているかどうかを判断できる。原子層成長が十分に満たされていないという分析結果が得られた場合、そのデータを元にして原子層成長プログラムを補正し、納得がいくまで一連の評価を繰り返し行う。このような厳しい評価を行った後に、任意の成長温度においてBi2212薄膜を原子層成長させるための原子供給プログラムが決定される。続いて、室温に保った基板上に先ほど決定された原子供給プログラムに則って原子を供給し堆積させる。基板温度が室温の場合、基板表面に供給された金属原子には熱的作用が

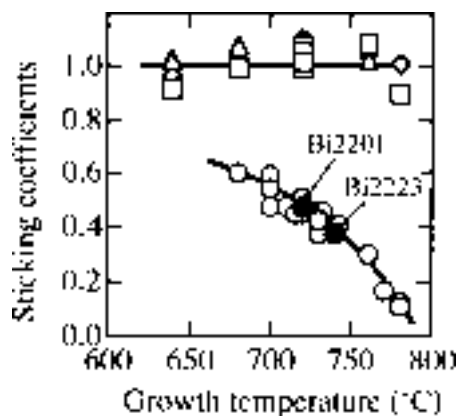


Fig.2 Temperature dependence of the sticking coefficients of BSCCO constituent elements in the case of Bi2212 growth. Open diamonds are Sr, open triangles are Ca, open squares are Cu, and open circles are Bi, respectively.

ほとんど働かないので、供給された全ての原子が基板表面に付着していると考えられる。この薄膜のICP分析から、供給された原子の総量が求められる。こうして1原子層成長に相当する原子の個数と、その原子層成長の際に必要なとされた原子の供給総量の比率を計算することで付着係数を求めることができる。ただしこれは最初に定めた成長温度におけるデータであり、成長温度を変える度に上記のプロセスを全て繰り返す必要がある。この手順を根気よく繰り返して、我々は付着係数に関する情報を蓄積した。この研究には製膜技術についての豊富な経験と高度な化学分析の技術が必要とされ、我々以外のグループによる系統的な研究成果の報告例はこれまでのところ無い。

Fig.2に各構成元素の付着係数の温度依存性を示す。BSCCO薄膜成長におけるSr, Ca, Cuの付着係数はそれぞれ誤差範囲内で1と求められ、成長温度に依存していない。すなわちこれらの元素については、AASモニターを利用した原子フラックス制御によって精密な原子層成長が実現できる。一方、Biの付着係数は1よりも小さく、成長温度の上昇に伴って急激に減少している。その値は、成長温度が700 のときに0.57であり、770 では0.21である。Bi2201やBi2223薄膜成長時のBi付着係数はBi2212成長時と比べてほとんど同じであり、それらの違いは実験では現れなかった。またここにデータは示していないが、酸化ガスの供給量を変化させることもBi付着係数に影響するという結果を得ている。

Bi付着係数がたとえ1よりも小さいとしても、それが成長温度や酸化ガス供給量に関係なく一定であるならば、原子層成長を行う上でそれほど深刻な問題ではない。しかし実際にはFig.2に示されるように、Bi付着係数は成長温度に依存して変化する。したがって原子層成長を行うためには、成長温度に対応した付着係数でBi供給

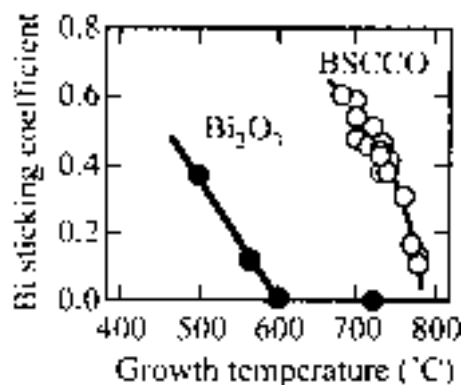


Fig.3 Temperature dependence of the sticking coefficient of Bi in the growth of BSCCO (open circle) and Bi_2O_3 (closed circle).

量を常に補正する必要がある。成長途中で温度や酸化ガス供給量に揺らぎが発生するとBi付着係数の補正が追従できなく恐れがあるため、これらは成長中を通して一定に保つ必要がある。

成長温度、酸化ガス供給量の最適化、そして付着係数の情報に基づいた原子層成長の完成度を向上させることで、我々は高品質なBSCCO薄膜の成長に成功している¹⁰⁾。詳細については本彙報特集号の太田他の論文を参照していただきたい。

§ 4 Bi自己停止作用とその $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ 薄膜成長への応用⁹⁾

前節で述べたように、Bi付着係数は成長温度に依存して変化する。そのためにBSCCO薄膜成長においてBi原子層を完成させるためには、成長温度や酸化ガス供給量に応じてBi供給量を補正するという作業が必要となる。そしてこの作業を高精度で実践するためには薄膜成長技術に対する高度な熟練が要求される。我々はこの困難な成長技術を少しでも簡便化し、より汎用性のあるものへと発展させるために、Bi付着係数の特性を追究した。そして、自然の力を利用してBi原子層を完成させる成長技術の開発に成功した。その経緯と原理そして実際の応用成果を以下に示す。

我々はBSCCO薄膜と対比させて、ビスマス酸化物 Bi_2O_3 の薄膜成長を行い、その際のBi付着係数を調べた。Fig.3には Bi_2O_3 成長時のBi付着係数をBSCCO成長時のそれと比較して示してある。BSCCO成長時に比べると、 Bi_2O_3 薄膜成長時のBi付着係数はかなり異なった温度依存性を示し、600 でゼロになる。すなわち、BSCCO薄膜が成長する600 以上という温度領域においては Bi_2O_3 は成長しないことを意味する。このようにBi付着係数は、生成する化合物に依存して異なった振る舞いを示すこと

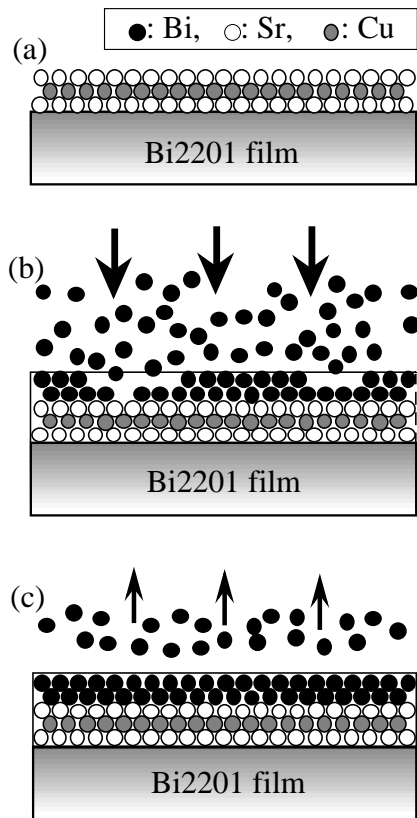


Fig.4 Growth model of Bi2201 by atomic-layer-controlled MBE using the Bi self-limiting function.

を見いだした。ここではデータを示していないが、もしもBi金属薄膜の成長を試みた場合には、Bi金属の融点は大気圧下においても271.3 と低いために、真空環境で600 以上という成長温度ではBi金属薄膜の成長は全く不可能である。

我々はこのBi付着係数の生成化合物依存性から、Biを構成元素に含む多元系酸化物の成長におけるBi自己停止作用を考案した。そして実際にBi2201薄膜の成長実験において、Bi自己停止作用を利用した薄膜成長法の有効性と優秀性が示すことに成功した。Bi2201薄膜の成長工程をFig.4に示し、その中でBi自己停止作用の原理を説明する。Bi2201のハーフユニットセルは $[\text{SrO-CuO}_2\text{-SrO-BiO-BiO}]$ の原子層から構成されているので、-Sr-Cu-Sr-Bi-Biの順序で金属原子を供給することで薄膜結晶が生成できる。成長温度は600 よりも高く設定されている。図中の煩雑さを避けるために、薄膜表面に供給されているオゾン分子および薄膜中の酸素原子は図中には記していない。最初のステップとして、精密な原子供給量制御によって Fig.4(a)に示されている CuO_2 やSrOといった原子層を形成する。続いてFig.4(b)に示すようにBi原子を供給することで、薄膜表面のSrO-CuO₂-SrO 原子層とBi原子が反応しBi2201分子層の形成が始まる。Bi原子フラッ

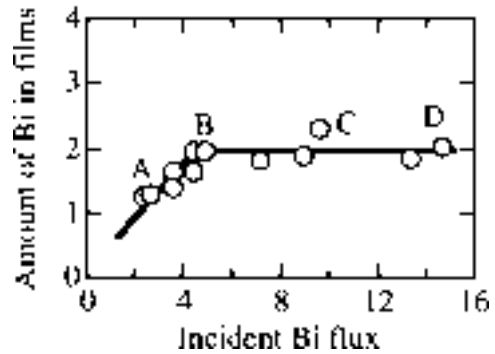


Fig.5 Relationship between the incident Bi flux during the film growth process of Bi2201 and the amount of Bi in films. The quantities on both axes are expressed by a variable x in the chemical formula, $\text{Bi}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_y$. That is, for example, an obtained film with $x = 2$ means that it has the stoichiometric composition of Bi2201.

クスはBSCCO成長におけるBi付着係数から見積もられる分量よりも過剰に供給されることで、基板表面においてBiが不足することなく、全表面にわたってBi2201薄膜が形成される。このことはFig.4(c)に示される2層のBiO原子層形成に相当する。供給されたBiの中で薄膜に取り込まれなかった余分なBi原子は表面から蒸発する。もしもそれらのBiが酸化されたとしてもその結果生成したBi酸化物は Bi_2O_3 と同様の性質を持つと考えられるので、600 よりも高温の成長温度においては付着係数がゼロであり蒸発する。Fig.4の(a)から(c)のステップがBi2201薄膜成長の1サイクルとなり、この成長サイクルを繰り返すことで望み通りの膜厚のBi2201が得られる。

この成長法を検証するためにBi2201薄膜の成長を行った。基板には市販の SrTiO_3 の(100)面を使用した。薄膜成長温度は720 である。成長サイクルを30回繰り返し、36 nmの膜厚のBi2201成長を試みた。前にも述べたように、SrとCuの原子フラックスはAASモニターによって制御されている。Bi原子の供給量は薄膜成長の実験毎に変えてある。薄膜成長中および成長後に基板温度が400 以下に下がるまでの間、オゾンを提供し続けた。薄膜の結晶構造はXRDで解析し、薄膜中のBi, Sr, Cu原子の絶対量はICP-AESによって分析した。原子間力顕微鏡(Nanoscope D-3000: Digital Instruments Co., tapping mode AFM)による結晶表面のモフォロジー観察を行った。

薄膜成長中に供給したBi原子の量と薄膜に取り込まれたBi原子の量の関係をFig.5に示す。この図では、Biの分量を分かりやすく示すために、 $\text{Bi}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ の化学式に基づいた表記を行っている。薄膜成長中のBi供給量が不十分な場合、薄膜中のBi量も不足している。一方でBi原子を過剰に供給した場合には、Bi2201結晶に必要な最適分量のBiが薄膜に取り込まれており、過剰な供給量に関わり無く目的値に収束している。このように、我々が考案

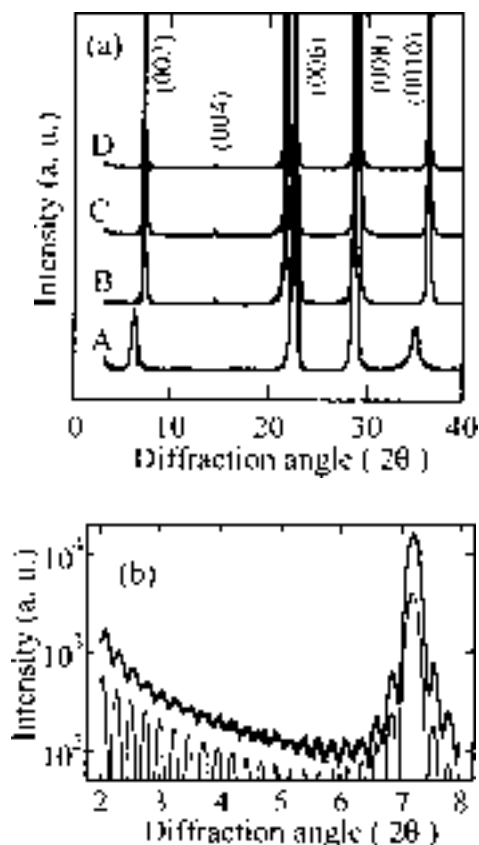


Fig.6 (a) XRD patterns of the thin films which are label A-D in Fig.5. (b) A magnified diffraction pattern at low angle region of sample C shown in Fig.6(a). The lower curve shows a simulation of the diffraction pattern where 30 stacks of Bi2201 structure with the c-axis lattice size of 1.225 nm is assumed.

したBi自己停止作用が正確に機能していることが分かる。

Fig.6(a)には4つのBi2201薄膜のXRD回折ピークを示す。これらのBi2201薄膜はFig.5中にA-Dで記されている試料に対応している。試料AはFig.5にあるとおりBiが不足した薄膜であり、このような薄膜のXRD回折ピークはBi2201本来の回折ピーク角度よりもずれており、ピーク半値幅も広がっている。試料Aの薄膜結晶品質が不完全であることが分かる。一方、試料B, C, DはFig.5に示されるとおり、目的通りのBi組成が得られている薄膜であり、これらの試料のXRD回折ピークはFig.6(a)にあるように鋭く、強度も強い。回折ピークの現れている角度はBi2201のc軸配向薄膜が生成していることを示している。Fig.6(b)には試料CのXRD回折の部分拡大図を示す。主回折ピークの周囲に現れている強度振動はラウエ振動と呼ばれるものであり、薄膜結晶の品質の優秀性を表している。図中には36 nm厚さのBi2201薄膜を仮定して計算した回折強度のシミュレーションを合わせて示してあるが、実験結果とシミュレーションの振動周期が良い一致を示しており、正に設計通りに薄膜が成長していることが明らかである。

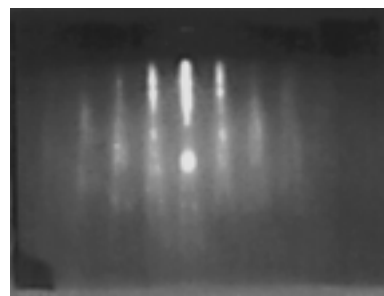


Fig.7 RHEED image of a 36-nm-thick Bi2201 film at 720 on SrTiO₃. Electron beam is incident along SrTiO₃<1 0 0>.

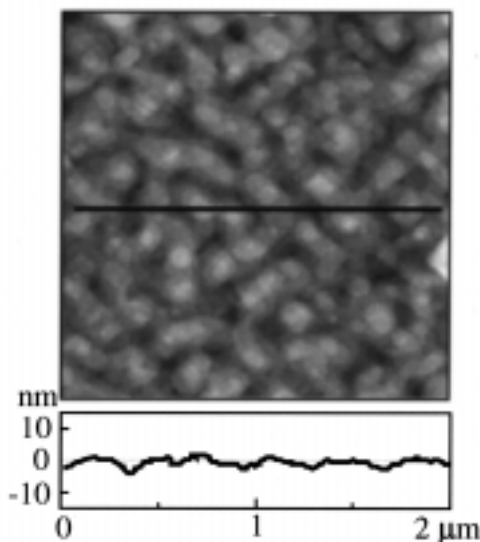


Fig.8 AFM image ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) and cross section profile of the 36-nm-thick Bi2201 film.

Fig.7はBi自己停止作用を利用して成長した36 nm厚さのBi2201薄膜の表面におけるRHEED像である。電子線はSrTiO₃<100>方位、すなわちBi2201<110>方位に入射している。シャープなストリークが現れており、XRDの結果と合わせることでエピタキシャル成長が実現されていることが確認される。RHEED像の下方に行くに従ってストリークがスプリットしているのは、Bi2201薄膜の基板面内に沿った結晶方位のa軸およびb軸の長さが微妙に異なるために成長方位がわずかにずれた双晶構造が現れているためである。Fig.8はこの試料のAFM像である。異相析出物は全く見られず、表面に現れているステップの高さはBi2201の分子層ユニットに相当する1.2 nmである。

Bi自己停止作用を利用した成長技術を考案し、その優秀性をBi2201薄膜成長において実証した。化学組成分析、結晶構造、表面モフォロジーといった様々な評価を行い、薄膜結晶の高品質を確認した。

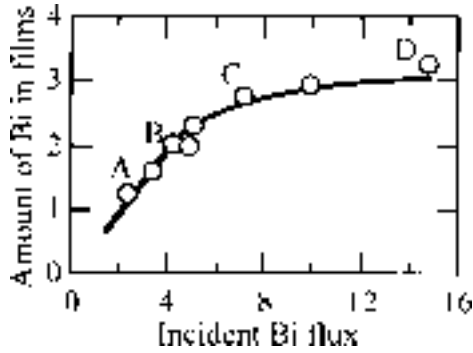
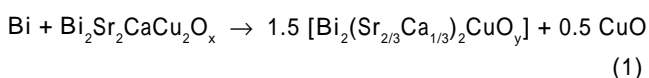


Fig.9 Relationship between the incident Bi flux during the film growth process of Bi2212 and the amount of Bi in films. The quantities on both axes are expressed by a variable x in the chemical formula, $\text{Bi}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$. That is, for example, an obtained film with $x = 2$ means that it has the stoichiometric composition of Bi2212.

§ 5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜の成長¹¹⁾

Bi2212薄膜の成長に対してBi自己停止作用の適用を試みた。成長サイクルはBi2201の場合と異なり、Biの供給前にSr-Cu-Ca-Cu-Sr原子層の成長が行われる。Bi供給量を変えて薄膜を作製した場合の薄膜中のBi量の関係をFig.9に示す。薄膜中のBi量は化学組成で表した場合の目的値である2に収束せず、Bi供給量を増加させるに従って次第に3に近づいている。Bi組成と結晶構造の関係を明確に検討するために、Fig.9でA-Dとラベルした薄膜のXRDをFig.10に示す。薄膜中のBi組成が2で表される試料BのXRDはc軸配向したBi2212の回折角度に一致している。しかしBi組成が2.8の薄膜(Fig.9の試料C)では、回折ピークの角度がBi2212相とBi2201相の間に位置している。このことはこの試料にBi2212とBi2201の混晶(intergrowth)が形成されていることを示唆している。そしてさらに薄膜中のBi組成が3に近づいている試料(Fig.9の試料D)のXRDでは、薄膜中にCaが含まれているにもかかわらず回折ピークがBi2201のものにほぼ一致している。これらの結果より、我々はBi2212薄膜の成長において過剰に供給されたBiは、薄膜表面において完全に蒸発するのではなく、一旦形成されたBi2212との間で次のような相変化反応を生じると推測した。



この式はBi2212相がBi2201疑似相に変化することを表している。一般にBi2201はBi2212よりも安定な結晶相であり、(1)式のBi2201疑似相も同様にBi2212よりも安定な結晶相と推測される。混晶の発生からも分かるように、相変

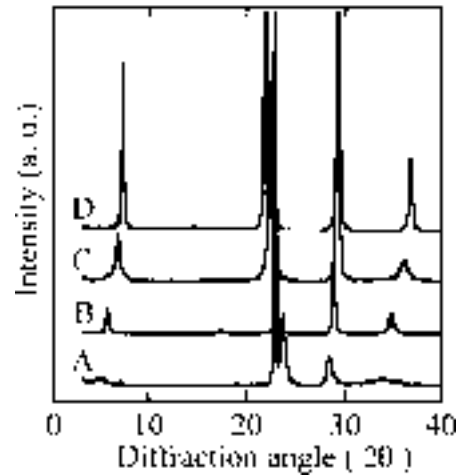


Fig.10 XRD patterns of the thin films which are labeled A-D in Fig.9.

化反応の生じる割合はBiを過剰に供給した割合によって変化する。このように、Bi2212成長においてはBi自己停止作用によってBi原子層を完成させることは困難である。

この問題点を克服するために、我々はBi2212薄膜成長のための新しい成長方法を考案した。1.5 nmのBi2212分子層ユニットの薄膜成長工程をFig.11に示す。初めにBi自己停止作用を利用した成長法によってBi2201分子層薄膜を成長させる(Fig.11(a))。この工程はFig.4と同一であり、完全なBi原子層をもつBi2201分子層の成長が行われる。続いて1原子層に相当する分量のCaおよびCuをそれぞれ蒸着する。この段階で原子層の積層順序は異なるが、化学組成がBi2212に一致した分子層相当の薄膜が準備される(Fig.11(b))。そして最後に仕上げとして、次に示す化学反応を促進させることで、Bi2212分子層が形成される(Fig.11(c))。

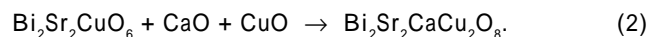


Fig.11に示す工程を繰り返すことで所望の膜厚のBi2212薄膜を成長することが可能となる。Fig.12にはこの成長方法における温度変化工程を示す。Fig.11(c)に相当する工程では温度 T_2 を高く設定することで(2)式の化学反応が促進される。前半工程の温度 T_1 は通常 T_2 よりも低く保たれ、その温度はBi自己停止作用が有効に機能する温度であると同時に、化学式(1)で示した反応がすでに成長した下部Bi2212層に影響を及ぼさない温度である。CaおよびCuを蒸着する工程に対する温度制約はこれらに比べると緩い。 T_1 は通常640 から720 であり、 T_2 は780 から810 である。

$\text{LaAlO}_3(100)$ 基板を用いて上記の成長サイクルを30回繰り返して薄膜を成長した。 T_1 および T_2 はそれぞれ720 および780 とした。Ca, Cuの蒸着サイクルは T_1 と同

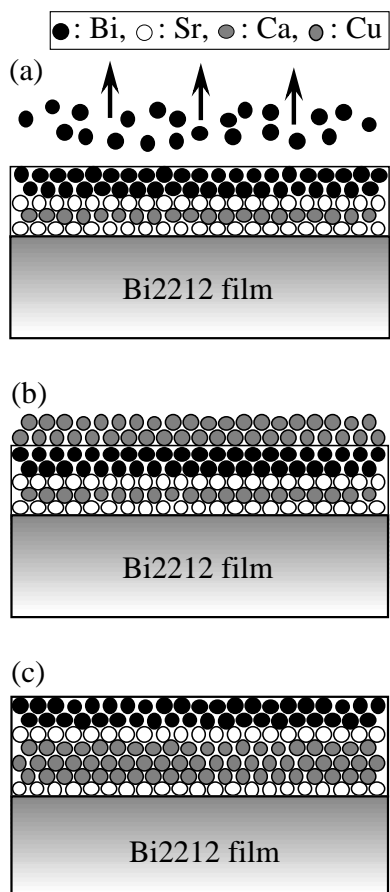


Fig.11 A new growth process for stoichiometric-controlled Bi2212. (a) 1.2 nm-thick Bi2201 growth using Bi self-limiting function. (b) Ca and Cu atomic-layer depositions. (c) Chemical reaction to form 1.5-nm-thick Bi2212 at the topmost unit.

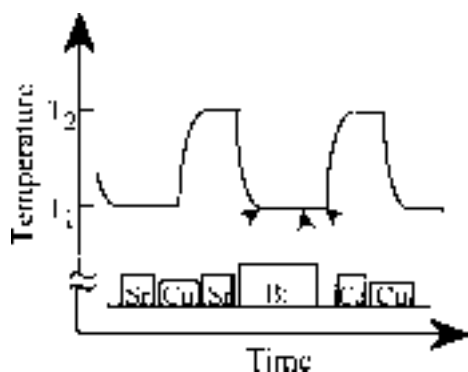


Fig.12 Temperature profile executing the process in Fig.11. T_1 is temperature during Bi2201 growth and T_2 is during chemical reaction to form Bi2212 molecular layer.

じにした。薄膜成長中の表面モフォロジーの変化をRHEEDとDRHEEDで追跡した。Fig.13には薄膜成長途中の1サイクルに現れたRHEED像とDRHEED像の変化を示す。Bi2201成長後にはきれいなストリークが現れている。この上にCa, Cuを蒸着した後のRHEED像ではBi2201

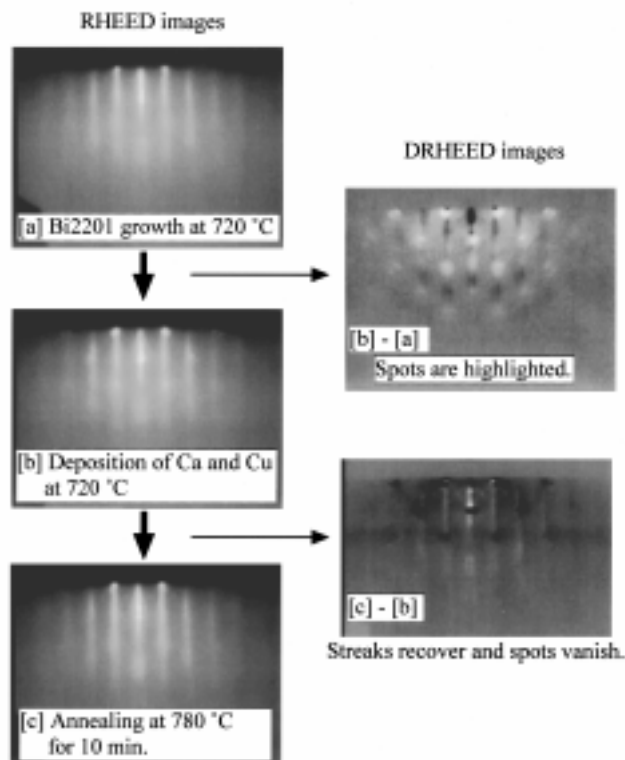


Fig.13 RHEED images in the progress of new process for Bi2212 film growth, shown in Fig.11. (a) Bi2201 molecular layer is grown, (b) Ca and Cu atomic-layers are deposited, and (c) reacted and Bi2212 molecular layer is formed. DRHEED images detect the changes of surface between the images (b) and (a), and (c) and (b), sensitively.

のもの比べてわずかな変化しか見えないが、DRHEED像で観察すると、スポットパターンが顕著に現れており、これらの蒸着原子が表面で3次元的に凝集していることが分かる。そして相変化反応の工程を経ることでRHEED像には再び鋭いストリークが現れている。DRHEED像ではスポットが消失してストリークが鋭く伸びており、(2)式の相変化反応が完了して表面平坦性が良好な結晶が生成していることが分かる。このような表面モフォロジーの変化を繰り返しながら、薄膜成長が進行した。

Fig.14に薄膜のXRD回折の結果を示し、Fig.15には薄膜成長が完了した後のRHEED像を示す。Bi2212薄膜がエピタキシャル成長していることが分かる。RHEED像のストリーク分離は双晶が生成しているためである。Fig.16にはAFM像(2 x 2 μm²)を示す。Bi2212分子層に相当する1.5 nm高さのステップと、サブミクロンサイズのテラスから構成される平坦な表面が形成されている。白い輝点のように見えるものは恐らく相変化反応に取り残された異相析出物であると考えている。完全な原子層成長からほんのわずかにずれることによって、このような析出物が現れてくる。

極薄膜の超電導特性を評価するために、SrTiO₃(100)基

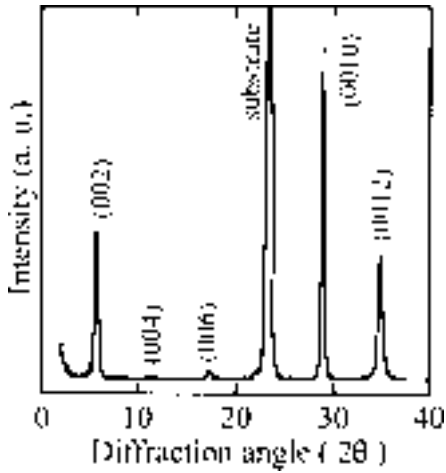


Fig.14 XRD pattern of a 45-nm-thick Bi2212 film grown on LaAlO₃ by a new method of Bi self-limiting function and chemical reactin processes shown in Fig.11.

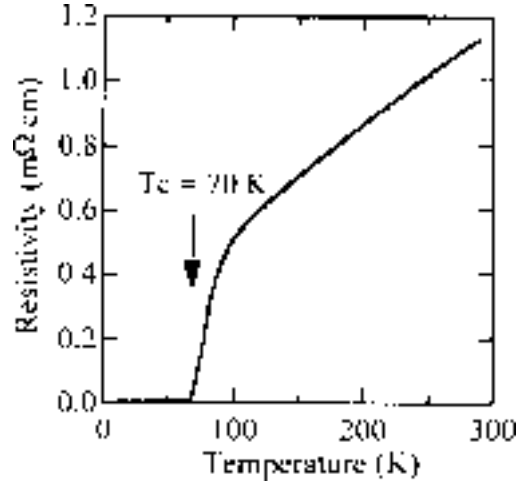


Fig.17 Resistivity vs. temperature curve of a 9-nm-thick Bi2212 grown on SrTiO₃ using the new process shown in Fig.11.

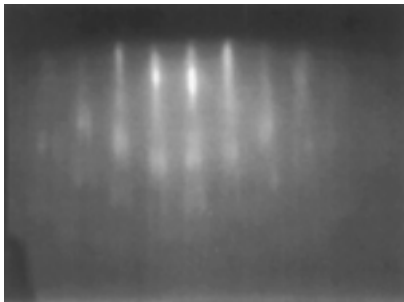


Fig.15 RHEED image of the 45-nm-thick Bi2212 film on LaAlO₃.

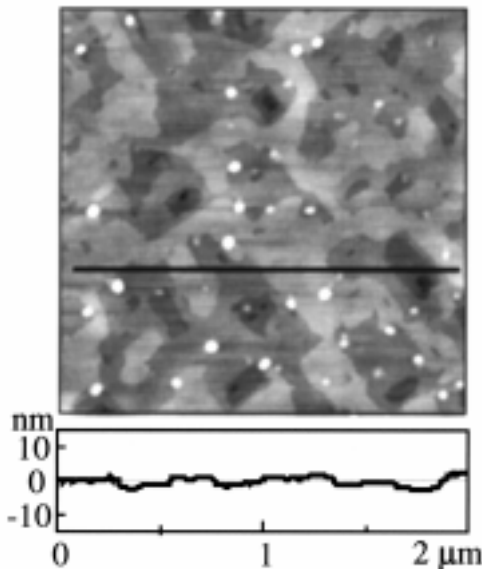


Fig.16 AFM image (2 x 2 μm²) and cross section profile of the 45-nm-thick Bi2212 film.

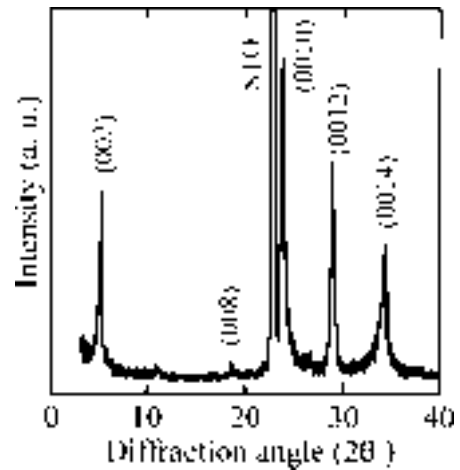


Fig.18 XRD patter of a 36-nm-thick Bi2223 grown by the new method shown in Fig.11.

り、残留抵抗のない完全な超電導転移をしている。Bi自己停止作用と相変化反応を利用した分子層成長技術によって、高品質なBi2212薄膜の成長が実現できた。

さらにこの新しく開発した成長法をBi2223薄膜の成長にも適用した。Bi2212の場合との相違点は、Fig.11の中間工程においてCaとCuをそれぞれ2原子層相当ずつ蒸着したことである。分子層成長の工程を20回繰り返して、36 nm厚さのBi2223を成長した。T₁は720 K、T₂は810 Kである。Fig.18に示すXRD回折の結果より、Bi2223の単一相が生成していることが分かる。交流帯磁率測定法を用いた評価では、70 Kで超電導転移を示したことを報告しておく。

板上に9 nm厚さのBi2212薄膜を成長した。成長条件はT₁ = 680 K、T₂ = 780 Kであり、Ca、Cu蒸着時の温度は680 Kとした。この試料の電気抵抗の温度依存性を測定した結果をFig.17に示す。超電導転移温度T_{c,zero}は70 Kであ

§ 6 まとめ

単結晶品質のBSCCO超電導薄膜結晶を成長させる手段として、原子層制御MBE法について述べた。この成長法では、各原子層の完成度を高めることによって、薄膜結晶全体の化学組成精密制御と結晶品質の向上を実現させることが可能である。

原子層成長技術を完成させるために、構成元素の付着係数を調べた。Bi以外の元素の場合には付着係数が1であり、原子供給量を精密に制御することで原子層成長が実現される。しかしこれと対照的に、Biの付着係数は成長温度とともに変化するため、Biの原子層成長を実現するためには成長温度に関連させて常に原子供給量を制御する必要がある。

Bi付着係数の成長温度依存性と生成化合物依存性に着目し、Bi自己停止作用という成長技術を考案した。Bi付着係数の傾向から求められたある限定された成長環境においてBi供給量を適切に設定すると、Bi原子層が自然の力によって完成するという成長技術である。この成長方法で作製したBi2201薄膜の化学組成と結晶の高品質を確認し、成長技術の優秀性を実証した。

Bi2212薄膜成長におけるBi組成と結晶相の関係を明らかにし、分子層レベルでの化学組成制御の観点から、Bi自己停止作用と相変化反応を組み合わせた成長方法を新たに開発した。この方法でナノメートルオーダーの極薄膜でも超電導転移を示すBi2212薄膜の成長に成功し、デバイス応用に活用できるレベルにまで薄膜成長技術を向上させることができた。原子層制御MBE法の特長を最大限に活かした成果である。

参 考 文 献

- 1) S. Sakai, Phys. Rev. B47, (1993) 9042.
- 2) R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel, and P. Müller, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2394.
- 3) S. Sakai, P. Bodin, and N.F. Pedersen, J. Appl. Phys. 73 (1993) 2411.
- 4) Y. Kasai and S. Sakai, J of Crystal Growth 115, (1991) 758.
- 5) S. Hosokawa, and S. Ichimura, Rev. Sci. Instrum. 62, (1991) 1614.
- 6) P. Bodin, S. Sakai, and Y. Kasai, Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L949.
- 7) M. E. Klausmeier-Brown, J. N. Eckstein, I. Bozovic, and G. F. Virshup, Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 657.

- 8) Y. Kasai and S. Sakai, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 2850.
- 9) S. Migita, Y. Kasai, H. Ota, and S. Sakai, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3712.
- 10) H. Ota, S. Migita, Y. Kasai, H. Matsuhata, and S. Sakai, Physica C311 (1999) 42.
- 11) S. Sakai, S. Migita, H. Ota, H. Fujino, Y. Kasai, T. Oohira, H. Matsuhata, and K. Kajimura, in *Superconducting and Related oxides: Physics and Nanoengineering III*, edited by D. Pavuna and I. Bozovic, Proceedings of SPIE vol. 3481 (July 1998) 161-171.

(1999. 2.15受付)