

MBE法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の成長制御Molecular Beam Epitaxial Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 

清水 貴 思      野 中 秀 彦      荒 井 和 雄

T. SHIMIZU

H. NONAKA

K. ARAI

Molecular beam epitaxial (MBE) growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) on MgO (001), SrTiO<sub>3</sub>(001) and YBCO (001) single crystals has been studied for structural control of surface and interface of superconducting oxides with atomic scale. Using reflection high energy electron diffraction (RHEED) and atomic force microscopy (AFM), we have observed two dimensional nucleation growth of the YBCO thin film in both codeposition and sequential deposition conditions. It is found that the growth unit of the codeposited film is a c-axis unit of the YBCO, while the growth unit in the sequential deposition is a smaller unit than the c-axis unit. We have developed RHEED initiated Auger electron spectroscopy (AES) system to investigate chemical composition of growing surface of YBCO. Different growth behavior of the sequentially deposited YBCO films from the codeposited films was confirmed.

## § 1 はじめに

多元系酸化物薄膜のエピタキシャル成長を行なう際、いったいどのような成長様式が実現されているのであろうか。本研究では酸化物超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO)薄膜を分子線エピタキシー(MBE)法で作製し、高速電子線回折(RHEED)像による核形成初期過程の観察、RHEED強度およびRHEED励起オージェ電子分光によるその場成長様式の観察を行ない、多元酸化物結晶表面の原子層レベル制御の可能性を探索することを目的とした。共蒸着法によって薄膜構成元素を全て同時に供給した場合と、逐次堆積法によって構成元素を逐次に供給する場合の薄膜成長様式の相違を各種RHEED観察によって明確にし、それぞれにおける成長様式について議論する。

## § 2 オゾン表面処理による基板表面の清浄化

2.1 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板表面

薄膜成長の初期表面である酸化物基板表面には、通常、炭素系吸着物が付着していたり研磨の工程で導入された凹凸や歪みが存在する。このような表面に薄膜を成長させると、薄膜/基板界面に不純物や界面準位などが導

入されるだけでなく、膜厚、組成、構造等の不均一性の原因となる。そのため基板表面の平坦化技術や清浄化技術は、薄膜成長の再現性や信頼性を得る上で重要な材料技術となっている。酸化物超電導体を初めとする一連の機能性遷移金属ペロブスカイト酸化物薄膜の基板としてSrTiO<sub>3</sub>基板は最も広く用いられている。そのため多くの酸化物基板のうちSrTiO<sub>3</sub>(001)基板の表面処理技術が最も進んでいる。

基板表面処理は大きく分けて、基板を薄膜堆積装置に導入する以前に真空槽外で行なう前処理技術と、薄膜の堆積を行なう直前に真空槽内で行なうin-situ表面処理技術との2つに分類できる。大気中に取り出された基板表面上には水分子や炭素系吸着物などの付着が避けられない。そのためこれらの吸着物の除去を行ない、清浄な表面上に薄膜堆積を行なうためにはin-situの表面処理技術の開発が必要となる。我々は研究当初より酸化物超電導体薄膜のMBE成長において基板表面の清浄化が重要であるとの認識のもとに、開発したNO<sub>2</sub>超音速分子線源<sup>1)</sup>や高純度オゾン供給装置<sup>2)</sup>などを用いて、活性酸素による基板表面清浄化処理を開発してきた<sup>3)</sup>。図1, 2, はそれぞれNO<sub>2</sub>超音速分子線および高純度オゾンビームを用いて400 20分のアニール処理をMBE装置内で行なった時の処理前後におけるC1sのXPSスペクトルである。XPSには

KEY WORDS: 酸化物超電導体, エピタキシャル成長, RHEED振動, RHEED励起AES, 2次元成長

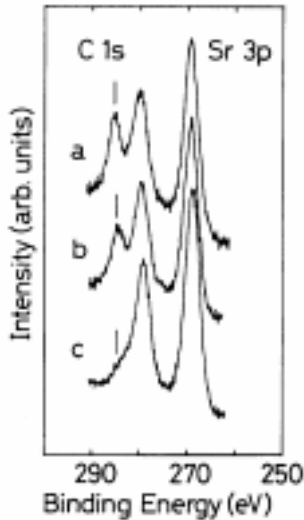


図1 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板のXPSスペクトル。(a)未処理基板のスペクトルと(b)1×10<sup>-6</sup> Paの真空中で400 °Cの加熱処理を20分施した基板のスペクトル(c)NO<sub>2</sub>超音速分子線下で400 °Cの加熱処理を20分施した基板のスペクトル<sup>3)</sup>。



図2 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板のXPSスペクトル。(a) O<sub>3</sub>処理前のスペクトルと(b) O<sub>3</sub>処理後のスペクトル<sup>3)</sup>。

顕著なC 1sピークが観測され、表面に炭素系吸着物が存在していた事がわかる。試料を真空中で400 °Cに加熱しても脱離せず<sup>3)</sup>、物理吸着というよりもむしろ化学吸着しているものと考えられる。酸素中で1000 °Cのアニール処理を1時間施して炭素系汚染物が焼失したと考えられるSrTiO<sub>3</sub>(001)基板にもXPSスペクトルには明瞭な炭素ピークが観測されていることから<sup>4)</sup>、この炭素系吸着物はアニール炉から外部に取り出し真空槽へ導入する間の段階で、表面に付着したものと考えられる。比較的に安定であると考えられているSrTiO<sub>3</sub>表面であっても、水やCO<sub>2</sub>に対して活性になっているものと考えられ、TiO<sub>2</sub>表面などの他の酸化物表面においても上記のような炭素系吸着物が確認されている。

オゾンやNO<sub>2</sub>等の活性酸素を用い、薄膜堆積装置内で

低温(400 °C程度)、低圧(~10<sup>-3</sup>Pa)の加熱処理を施すと、XPSのC 1sピークが検出限界以下となる。同時にRHEED像が鮮明になることから、これらの活性酸素処理が酸化物基板の清浄化に極めて有効である事が実証された。この活性酸素表面処理を施した基板を再び大気に曝露すると、C 1s XPSピークが再び観測され、このことから化学的に安定であると考えられている酸化物であっても、表面はむしろ炭素系吸着物に極めて活性である事が確認されている<sup>5)</sup>。

## 2.2 YBCO<sub>7-x</sub>(001)単結晶表面

フラックス法で作製した酸化物超電導体YBCO単結晶のas-grown表面をAFMでモフォロジー観察すると共に、その表面の機械研磨やオゾンによる表面清浄化などの表面制御を試みた<sup>6,7)</sup>。結晶の形状がほぼ完全な方形で、光学顕微鏡での観察では表面に顕著な凹凸が見られないYBCO単結晶表面のAFM観察を行った。図3, 4, 5, は、成長表面上に明瞭なステップが観測されたYBCO単結晶表面のAFM像である。20μm×20μmの測定領域において、幅約1μmのテラス幅を持ち、ほぼ1.2nmのステップ高さを持って直線状に整然と並ぶステップ構造が観測されている。またテラス領域は原子レベルで平坦な領域で構成されていることがわかる。ステップ高さがYBCOのc軸長にほぼ対応していることから、1) c軸方向の1ユニットセルのYBCO構造が微視的な安定構造であること、2) フラックス法で作製したYBCO単結晶が1ユニットセルのYBCO構造を成長単位としてステップ成長していることの2点が示唆された。この表面にオゾン処理を施した時のRHEED像には図6のように明瞭なストリーク像が観測され、それぞれ[100]入射, [110]入射に対応したRHEED像であることから、AFM像で観測された直線状のステップ構造は[100]([010])方向に平行に並んでいることが明らかとなった。このような1ユニットセルの高さを持つステップ構造は酸素中1000 °Cでアニール処理したSrTiO<sub>3</sub>(001)表面でも観測されている<sup>6,8)</sup>。このことから、これらの酸化物では一般的にユニットセルの構造がエネルギー的に安定であることが明らかとなった。なお、この表面では偏光顕微鏡を用いる事によって表面上に大きな螺旋転移の存在が確認され、その大きさは約400μm四方であった。従って観測された1ユニットセルの高さを持つ直線状のステップ構造は、この結晶がc軸長高さを持つステップがフローしながらスパイラル成長していく一部であると考えられる。また、テラス領域には原子レベルで平坦であるものの、図5のようにc軸長よりも低い高さを持つステップによって囲まれた低地の領域が観測された。このことは、YBCOの場合ユニットセル構造だけ

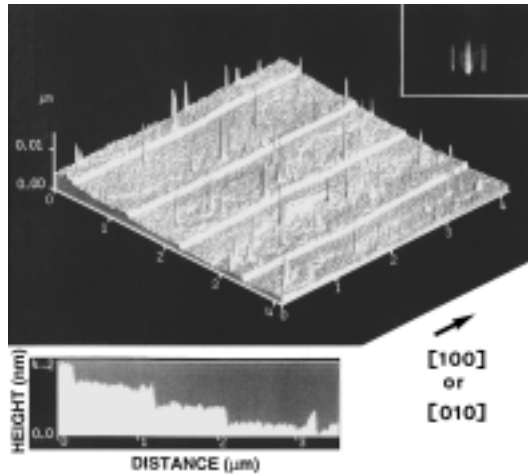


図3 フラックス法で作製したYBCO単結晶成長表面のAFM像<sup>6)</sup>

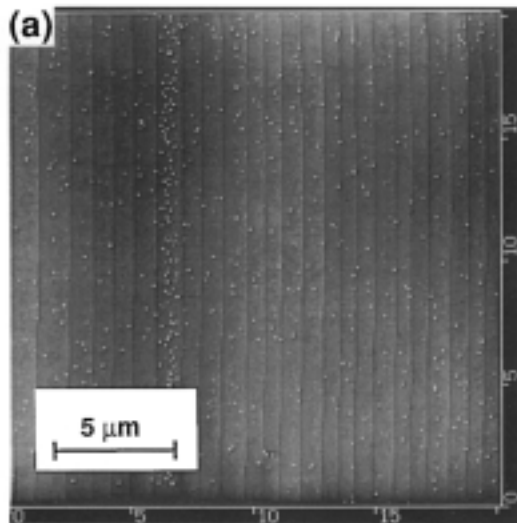


図4 フラックス法で作製したYBCO単結晶成長表面のAFM像 (20μm × 20μm)<sup>7)</sup>。

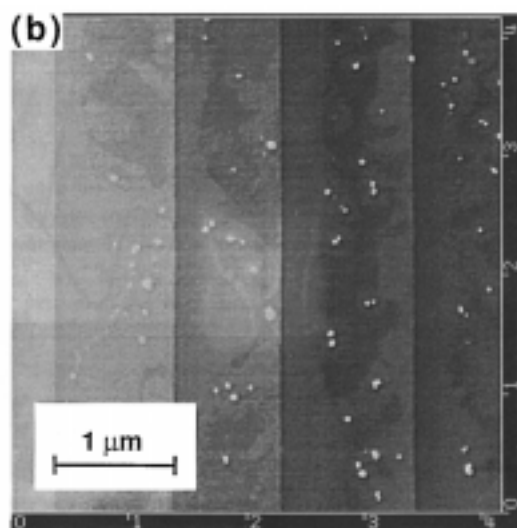


図5 フラックス法で作製したYBCO単結晶成長表面のAFM像 (20μm × 20μm)<sup>7)</sup>

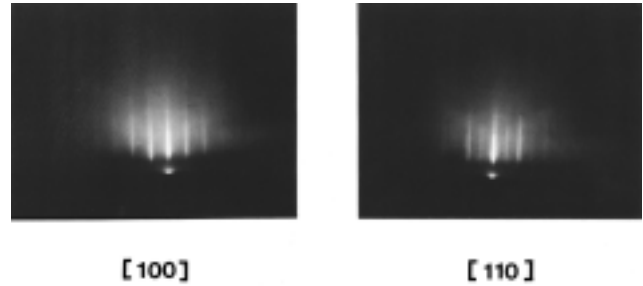


図6 フラックス法で作製したYBCO単結晶のRHEED像

が安定な構造ではなく、ユニットセル以下の安定構造が存在することを示唆している。

研磨による表面形態制御を試みた結果、コロイダルシリカによるメカノケミカル研磨とオゾン表面処理によって、RHEEDでストリーク像が観測される清浄表面を得ることに成功した。AFMで観測した結果、研磨表面は原子レベルで平坦であるが、SrTiO<sub>3</sub>(001)のアニール表面で認められたようなステップ構造は観測されなかった。このことから低温でのオゾン処理では、表面の炭素系吸着物の除去や炭酸ガスなどによる変質層からの再結晶化には極めて有効であるものの、高温酸素アニール処理のような最表面の統一化を行なうことはできないものと考えられる。Y系超電導体のバルク単結晶を基板として用いた場合には、1) Siのようにホモエピタキシャル成長によって理想的な単結晶を成長することが可能となる、2) 原子レベルで平坦な基板表面をもちいることによってSIS接合などの接合素子を作製する際に必要となるプロセス数を低減でき、急峻な界面形成が可能となる、といったメリットがある。オゾン等の活性酸素を用いた表面処理技術は、今後の酸化物デバイス技術において重要な地位を占めると考えられる。

### § 3 同時蒸着法における酸化物超電導体のMBE成長

#### 3.1 MgO(001)基板上へのY系酸化物超電導体の同時蒸着

酸化物超電導体では、エピタキシャル薄膜の実現当初からストリーキーなRHEED像が得られ、結晶構造が異方的であることも含めて2次元成長が起こっているのではないかと予想されていた<sup>9,10)</sup>。SiやGaAs半導体のMBE薄膜では、2次元成長する際にRHEED強度に振動現象が観られる、いわゆるRHEED振動現象が知られており<sup>11-13)</sup>、酸化物超電導薄膜においても同様なRHEED振動現象の観測が期待されていた。そこで構成元素を同時供給して酸化物超電導体YBCOのMBE成長を行なうと同時に、

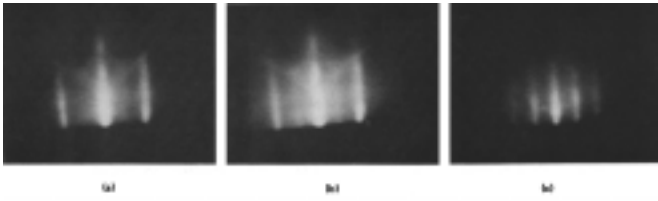


図7 MgO(001)上にNO<sub>2</sub>を酸化剤として0.1nm/sの蒸着速度でMBE成長させたYBCO薄膜の成長過程。(a)成長開始3秒後 (b)成長開始4秒後, (c)成長開始15秒後<sup>15)</sup>

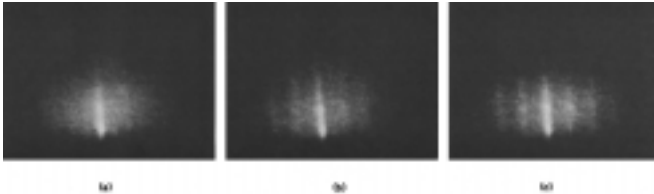


図8 MgO(001)上にNO<sub>2</sub>酸化剤として0.1nm/sの蒸着速度でMBE成長させたNBCO薄膜の成長過程(a)成長開始24秒(b)成長開始36秒後, (c)成長開始48秒後<sup>15)</sup>。

RHEED像による表面形態観測と鏡面反射光強度のモニターによる薄膜成長モードの実時間観測を行なった。

まず初めに, MgO(001)基板上にYBCO薄膜とNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (NBCO) 薄膜のエピタキシャル成長をおこなった<sup>14,15)</sup>。MgO基板はNaCl構造持つ格子定数0.42nmの酸化物で, YBCOとの格子ミスマッチは9%近くあるが, 消滅則によってSrTiO<sub>3</sub>などのペロブスカイト酸化物とはRHEED像が異なっているために, RHEED像の変化の様子から酸化物超電導体を初めとするペロブスカイト関連酸化物の核生成過程の観察が可能となる<sup>16)</sup>。

図7, 8はMgO上に分子線化したNO<sub>2</sub>を酸化剤として用いてMBE成長させた酸化物超電導体YBCOとNBCOの成長初期過程である。YBCOは成長開始後約1/3c-軸長程度の供給量で新たなストリーク像がMgOのRHEED像の中間に出現し, この段階で既に核発生が生じていることが明らかとなった。一方, NBCOは成長直後はアモルファス的な像を示し, 融液的な状態になっている事が示唆された。その後, 供給量にして約3c-軸長当たりから徐々にストリーク像が観測されはじめ, その後その像は明瞭となった。Nd<sup>3+</sup>イオンのイオン半径(0.115nm)はY<sup>3+</sup>イオン(0.106nm)よりも大きく, その分Ba<sup>2+</sup>イオン(0.143nm)とのイオン半径の相違が小さくなる。そのため, NBCOではYBCOに比べてNd<sup>3+</sup>イオンがBa<sup>2+</sup>イオンサイトに置換され易く<sup>17)</sup>, また, 状態図における液相面もYBCOに比べて広いことが知られている<sup>18,19)</sup>。RHEEDで明らかになったYBCOとNBCOの成長初期における核発生様式の相違は, 液相面や固溶領域の相違のみならず格子定数の相違や融点の相違など様々な要因が考えられる。このようにMgOを基板として用いる事により, RHEED像の同時観測によってYBCOとNBCOとが異なる成長初期過程

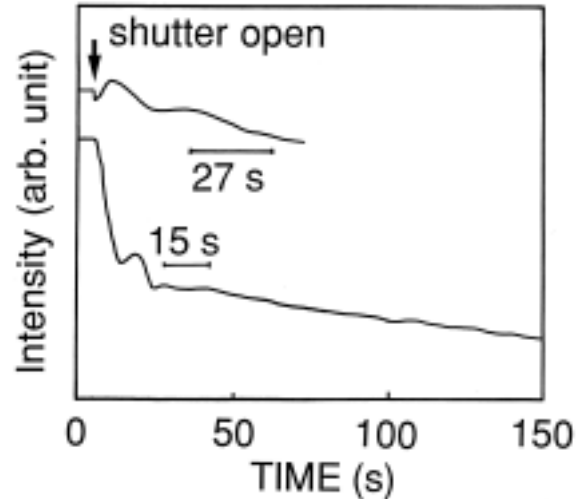


図9 MgO(001)上へ同時供給条件でYBCO薄膜をエピタキシャル成長させた時のRHEED鏡面反射光強度変化。蒸着速度約0.05nm/s(上)と約0.1nm/s(下)<sup>15)</sup>

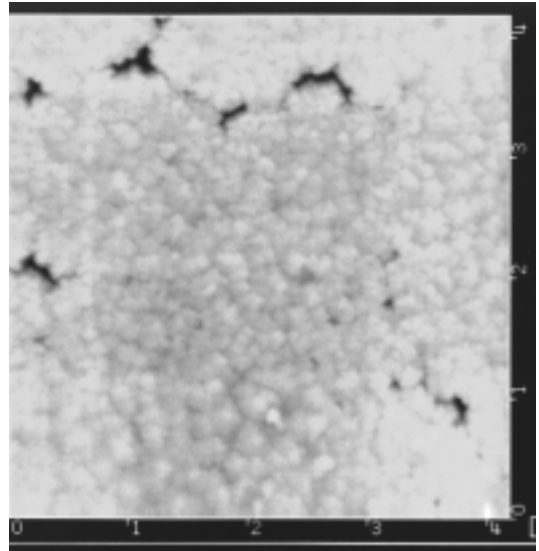


図10 基板上に35nm成長させたYBCO薄膜のAFM像(4μm×4μm)

を持つことが明らかとなった。

図9はNO<sub>2</sub>を酸化剤として用い, MgO上へ同時供給条件でYBCO薄膜をエピタキシャル成長させた時のRHEED鏡面反射光強度変化である。RHEED強度には成長初期段階に堆積速度に対応した振動に似た変化が観測されるものの, 顕著なRHEED振動は観測されなかった。このことは, 同時供給条件においてはMgO(001)基板上でのYBCO薄膜のlayer-by-layer成長は起こらないことを示している。オゾン酸化剤として用いてMgO基板上に35nm YBCOを成長させた薄膜の表面モフォロジーをAFMで観測したところ, 図10のような像が得られた。YBCOが細かなグレイン状に成長していること, 及び格子定数や熱膨張係数の相違によってクラックが生じていることが明らかとなった。一つのグレインをさらに詳細に調べると, 図11

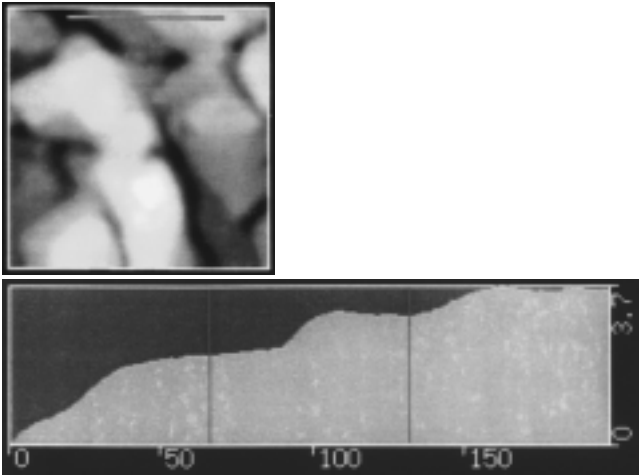


図11 MgO(100)基板上で観測されたYBCO薄膜の螺旋転移。

のように螺旋的構造と $c$ 軸長に近い高さを持つ段差的構造が確認され、これらのグレーンが螺旋転移によってスパイラル成長していることが示唆された<sup>20,21)</sup>。Y系酸化物超電導体を格子ミスマッチの大きな基板上に成長させると、ある臨界膜厚までは層状成長するものの、その後格子歪みを緩和させるために転移が発生し、スパイラル成長が起こる<sup>22,23)</sup>。スパイラル成長が起こると表面モフォロジーが粗くなるだけでなく、スパイラル成長している各グレーンごとのRHEED散乱電子の可干渉性が失われる事になる。そのためそのような成長表面ではエピタキシャル成長にも関わらずRHEED振動は観測されず、その強度も減衰することになる。

3.2 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上へのY系超電導体の同時蒸着  
SrTiO<sub>3</sub>基板は格子定数が0.3905 nmのペロブスカイト酸化物で、RHEED像がYBCOの $c$ -軸成長薄膜とほぼ同じであるために、成長初期の核発生観察には有効でないものの、ペロブスカイト構造とは異なる異相が出現した場合にその存在を確認することができる。そのため、RHEED観測によって組成の厳密制御が可能であるという報告もあり<sup>24)</sup>、その意味においても、SrTiO<sub>3</sub>基板上の成長初期過程のRHEED観測は重要である。

図12は堆積速度約0.034nm/sでSTO基板上にオゾン酸化剤としてYBCOをMBE成長させた際のRHEED強度の時間変化、図13は成長速度約0.019nm/sでMBE成長させた際のRHEED強度の時間変化である<sup>25)</sup>。どちらの場合も酸化剤として高純度オゾンを用いている。顕著なRHEED強度振動が観測され、層状成長が示されている。また堆積速度に依存せず、振動周期は $c$ -軸長膜厚の成長時間に対応した。これらの観測結果から、STO基板上のYBCO $c$ -軸薄膜が $c$ -軸長( $c$ -軸ユニット)を成長単位としてlayer-by-layer成長している事が確認された<sup>26)</sup>。なお、

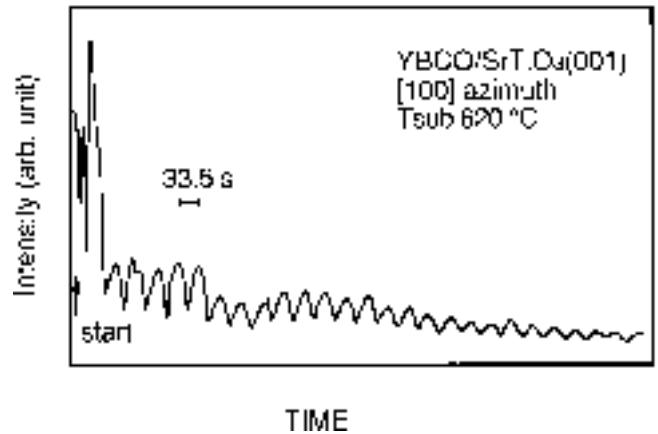


図12 堆積速度約0.034nm/sでSTO基板上にYBCOをMBE成長させた際のRHEED強度の時間変化。

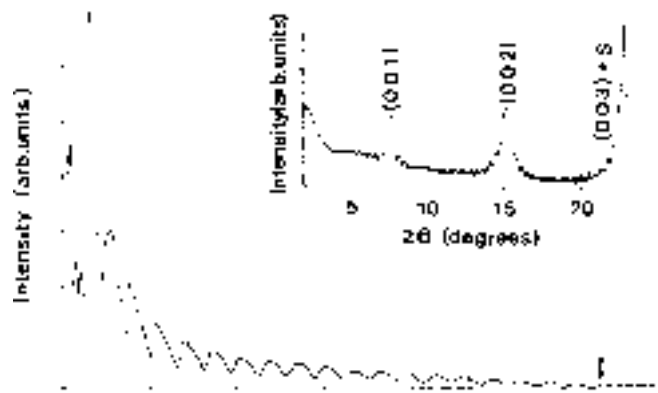


図13 堆積速度約0.019nm/sでSTO基板上にYBCOをMBE成長させた際のRHEED強度の時間変化<sup>25)</sup>。

RHEED振動の初期には、初め細かく振動した後異常に強度が強くなるという現象が常に観測された。この段階は基板のモフォロジーに対応した遷移領域と考えられ、後にRHEED像とともに議論する。図13の挿入図に示されているように、成長後に測定したX線回折像にはメインピークの他に顕著なサブピークが観測された。このサブピークはラウエ関数に対応するもので、X線の可干渉距離内のマクロスコピックな領域において、作製した薄膜の膜厚が均一である事を示している。すなわち作製した薄膜が $c$ -軸ユニットのレベルで均一かつ平坦な表面を持っていることを保証するものである。なお、挿入図のサブピークはRHEED振動の振動回数に対応しており、その結果からも $c$ -軸ユニットを成長単位とするlayer-by-layer成長が確認できる。

$c$ -軸長を単位とした薄膜成長制御が可能であることを確認するため、RHEED強度振動を利用して位相制御エピタキシーを行なった<sup>27)</sup>。図14は振動の1周期ごとに成長を中断して表面拡散を促し、4周期で成長を終了した時のRHEED強度の時間変化である。成長を中断すると

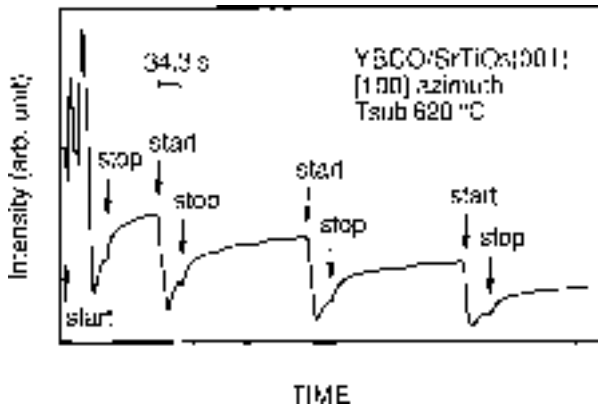


図14 振動の1周期ごとに成長を中断して表面拡散を促し、4周期で成長を終了した時のRHEED強度の時間変化。

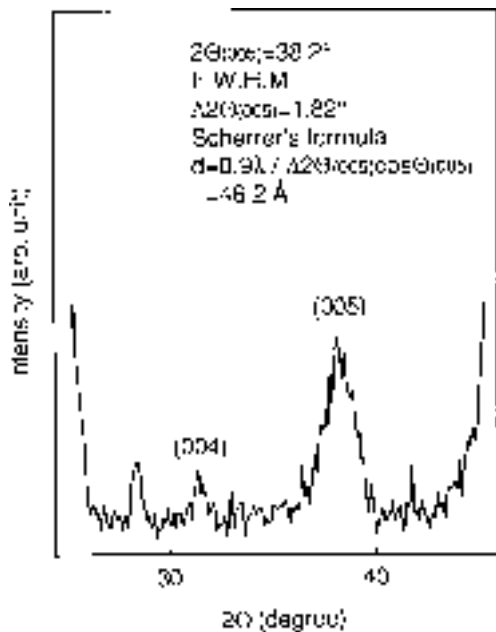


図15 4周期で成長を終了した薄膜のX線回折像。

RHEED強度が回復する様子がわかる。半導体ではこのRHEED強度が回復する現象を、成長中断時においても表面拡散が継続し、平坦性が中断直後よりも向上するために起こると説明されている。4周期で成長を終了した薄膜のX線回折像を図15に示す。(005)ピークの半値幅からScherrerの式を用いて求めた膜厚は4.62nmと算出され、c軸長4層分に対応した。従ってこの結果からも、RHEED振動の1周期が1c-軸ユニットの成長に対応することが支持された。以上のRHEED強度振動の結果から、1)同時蒸着条件において酸化物超電導体YBCO c-軸薄膜がc-軸ユニットを成長単位としてlayer-by-layer成長していること、及び2)RHEED強度振動を利用して位相制御エピタキシーを行なうと、c-軸ユニット単位での薄膜成長制御が可能である事の両者が明らかとなった。

図16は高純度オゾンを用いてYBCO薄膜をMBE成長した際の、成長初期過程である。前述したようにSTO上の

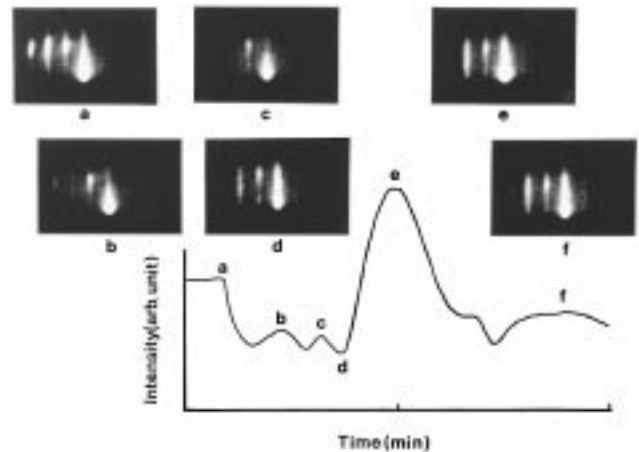


図16 STO基板上的YBCO薄膜のMBE成長初期過程。

ヘテロエピタキシャル成長では、成長最初期のRHEED強度に常に特異な振動が観測される。一般にその周期はc-軸長周期の約1/3であり、初め小さな振動が続いた後、3周期めに全体を通じて最も強いRHEED強度が観測される。図のRHEED像によれば、成長初期から特に大きな構造上の変化は見られず、成長初期の段階からペロブスカイトとほぼ同じ構造が成長している事は間違いない。この結果は、成長初期にCu<sub>2</sub>Oのエクストラパターンが観測される、酸素を酸化源として用いた場合の報告例<sup>2,8)</sup>とは異なる結果である。酸化源の相違によって異なる成長様式が実現したものと考えられる。RHEED像にエクストラピークが観測されていないこと、RHEED強度振動が2次元核のlayer-by-layer成長に対応している事を考慮すると、本研究で観測された成長初期のサブピークは、ペロブスカイト構造に極めて近い結晶構造を持ち、YBCOのc-軸長の約1/3の高さを持った酸化物の2次元核がlayer-by-layerで成長していることを示すものと考えられる。

### 3.3 YBCO単結晶へのY系超電導体のホモエピタキシャル成長

YBCO単結晶へのホモエピタキシャル成長では、格子ミスマッチ、表面モフォロジーの点で理想な薄膜成長が期待される。ホモエピタキシャル薄膜の成長初期におけるRHEED及びRHEED強度の様子を図17に示す<sup>6,7)</sup>。RHEED強度には初期サブピークが観測されず、また、RHEED像の変化もほとんど観測されていない。このことから、ホモエピタキシャル成長では成長初期過程からYBCO超電導体の2次元核が形成され、SrTiO<sub>3</sub>基板上的ヘテロ成長とは異なる成長が実現している事がわかる。これは、YBCO単結晶基板表面に存在するステップ構造がYBCOのc-軸長を単位とした高さを持っているためと考えられる。また、例えば基板上でYBCOのc-軸長以下の構造が存在すると

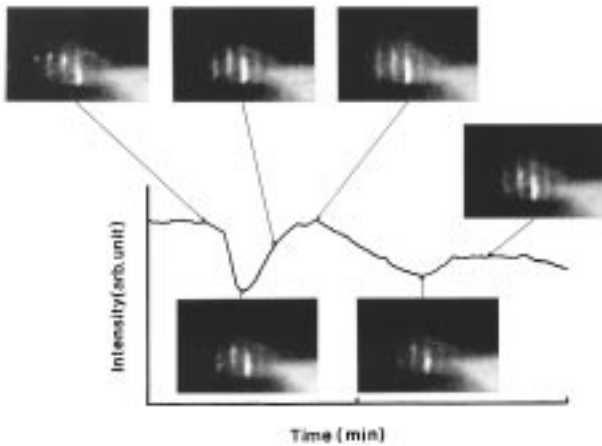


図17 ホモエピタキシャル薄膜の成長初期におけるRHEED及びRHEED強度。

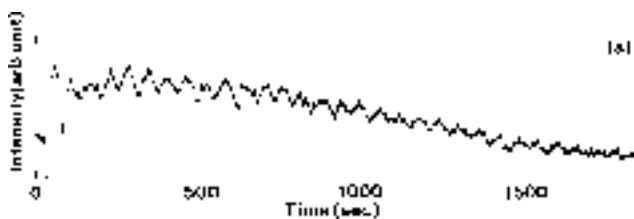


図18 ホモエピタキシャル成長のRHEED強度。

しても、原子配列がYBCOと一致している限りバッファ層を必要としないためと考えられる。このように単結晶基板上的ホモエピタキシャル成長では、連続的なYBCO薄膜の成長が可能である。

表面にステップ構造の見られた図5の単結晶基板を用い、ホモエピタキシャル成長時のRHEED強度観察とRHEED像、および成長後の薄膜表面モフォロジー観察を行なった。RHEED強度振動を図18に示す。減衰の少ないこれまでで最も長い強度振動が観測された。35nmの厚さまで成長させたホモエピタキシャル薄膜の表面モフォロジーは図19のようになった。薄膜成長前の単結晶基板表面と比べるとやや粗い表面モフォロジーであるものの、成長前に観測された $1\mu\text{m}$ 幅のテラス構造とc-軸ユニット高さのステップ構造に対応した、 $1\mu\text{m}$ 間隔の概ね平坦な領域と等間隔で並ぶ段差構造とを認めることができる。これらの構造はc-軸ユニットの高さを持つ2次元的な島状構造によって形成されており、成長様式が2次元核成長であることと矛盾しない。このように、格子不整合のないホモエピタキシャル成長を行なうことによって、YBCOのような多元系化合物の薄膜成長においても、RHEED強度振動が観測されるFrank-van-der-Merveモードが実現されることが確認された。基板表面の平坦性を保ったまま均一に2次元核成長するという本研究の結果は、ホモエピタキシャル成長技術を用いた酸化物超電導体の表面・界面制御技術の有効性を実証するものである。

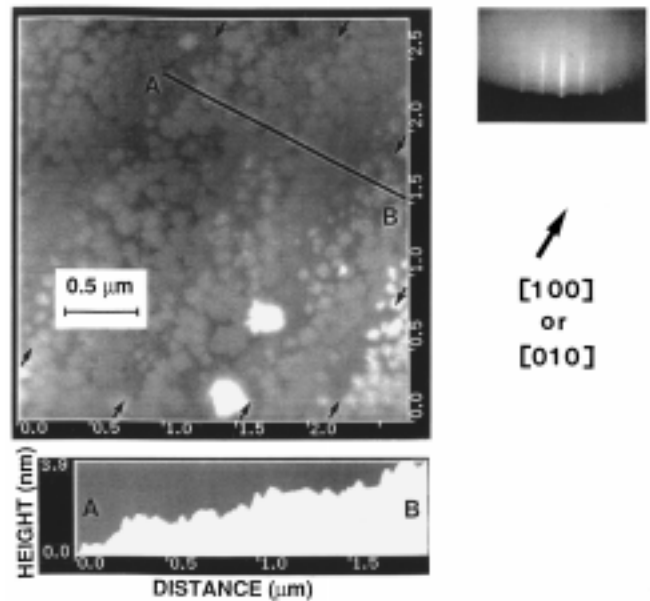


図19 35nm成長させたホモエピタキシャル薄膜の表面モフォロジー。

#### § 4 逐次供給法における酸化物超電導体のMBE成長

同時蒸着法によって、ユニットセルを単位とする酸化物の表面制御が可能であった。それでは、より小さな単位での成長制御は可能なのだろうか。酸化物超電導体のユニットセル以下の成長制御の可能性を探るために、原子層ごとの供給量に対応した構成元素の逐次供給を行ない、YBCO薄膜のエピタキシャル成長を試みた。

図20はMgO基板上にYBCOをCu-Ba-Cu-Ba-Cu-Yの順で逐次蒸着した際のRHEED像である<sup>25,29)</sup>。原子層に対応した供給時間は共蒸着条件におけるRHEED振動周期から算出した。すなわち、まず共蒸着条件においてRHEED振動を観測し、蒸着源の条件を同一にしたままの状態、Yの供給時間をRHEED振動の1周期分、Baを1/2周期分、Cuを1/3周期分に設定した。それぞれの元素の供給後、表面拡散を促すために成長中断時間を入れた。またMgO基板を用いたのは前節で述べたように成長初期における核形成過程を観察するためである。

図20(c)でわかるようにY元素を供給する前の成長段階で、MgO基板に起因するストリーク像の中央に新たなストリーク像が出現した。このことはYを供給する以前に既に、CuとBaだけで構成された化合物の2次元核が形成されている事を示している。このストリーク像はその後Yを供給した後も大きな変化を見せておらず、Y系超電導体とほぼ同一の構造を持つことが示唆された。この時のRHEED強度変化を図21に示す。図のように逐次蒸着条

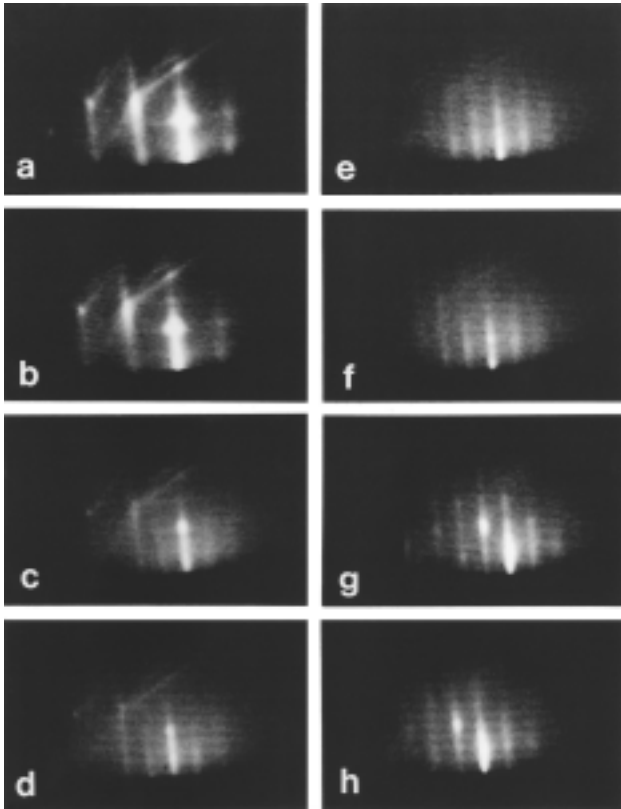


図20 MgO基板上にYBCOをCu-Ba-Cu-Ba-Cu-Yの順で逐次蒸着した際のRHEED像。

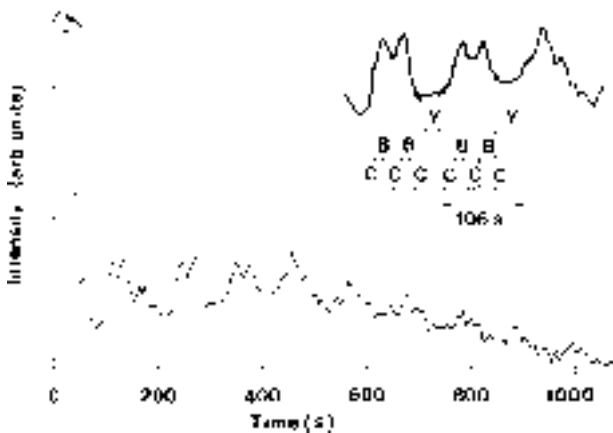


図21 MgO基板上にYBCOをCu-Ba-Cu-Ba-Cu-Yの順で逐次蒸着した際のRHEED強度の変化。

件下においてもRHEED強度振動が明瞭に観測された。RHEED強度振動は概ねc-軸ユニットの成長に対応している。その一方各振動には、それぞれの元素の逐次供給過程に対応した特徴的な構造が認められる。以上の結果より、原子層ごとの逐次供給を行なうことによって、同時蒸着条件とは異なる成長様式が実現することが明らかとなった。すなわち同時蒸着条件におけるc-軸ユニット単位の2次元成長とは異なり、更に小さな単位での2次元成長が可能であることが示唆された。なお、このような方法で48nm蒸着した薄膜のX線回折像は、図22に示した

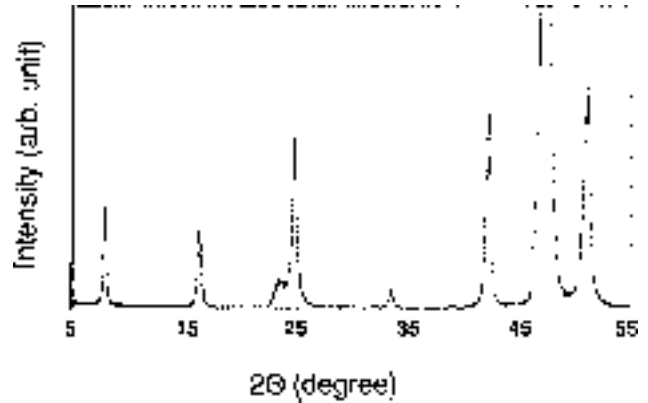


図22 原子層ごとに逐次に48nm成長させたYBCO薄膜のX線回折像。

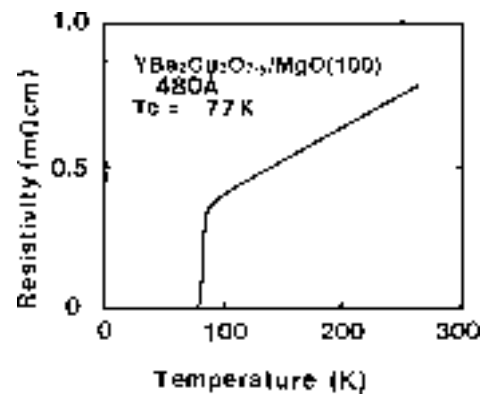


図23 原子層ごとに逐次に48nm成長させたYBCO薄膜の抵抗率。

ようにYBCO構造であることが確認された。また、抵抗測定による超電導転移温度（零抵抗温度）は77Kであった（図23）。逐次供給法による異なる成長制御の可能性を追求するために、各構成元素、すなわちCu, Ba, Yのそれぞれの元素をSrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に単独に供給して、その成長の様子をRHEEDで観察した。成長はオゾン圧力5 × 10<sup>-3</sup>Pa, 基板温度580 ~ 600で行ないRHEED観察は[100]入射で観察した。図24はそれぞれの元素の単独蒸着におけるRHEED強度変化である。BaOを単独に堆積した実験では、成長に随いRHEED強度の増大が観られ、同時に顕著なRHEED振動が観測された。BaO堆積時にRHEED強度が大きく増加する原因は、Ba原子がTiやSr, Oに比べて重い原子であり、電子線の散乱能がより大きいためであると考えられる。なおRHEED像はストリーク像を継続するが、その線幅は基板と比較して広がりを見せ、可干渉性の低下が確認された。RHEED像は[100], [110]方向ともに明瞭なストリーク像であり、ツイ構造は観測されなかった。CuOでは成長初期にRHEED振動に似た変化を示したが、RHEED像はSrTiO<sub>3</sub>のおよそ2倍間隔のストリーク像へと徐々に変化し、最終的にはツイ構造を伴ったストリーク像となった。このツイ構造は[110]入



ころ、この薄膜が異なる結晶相であることが判明した(図26)。c-軸長を(006)X線回折ピークから求めたところ1.237nmと見積もられ、電気伝導性もほぼ絶縁体であった。以上の逐次供給の結果より、同時蒸着法とは異なる2次元成長の実現が可能であることが結論できる。逐次供給法では供給条件を選択すると、非平衡過程を共蒸着法よりも導入しやすいことを反映して、準安定相が安定化されやすいことも判明した。

オゾン雰囲気下Cu元素のみを連続的に供給し、Y元素とBa元素を逐次に供給することによって、更に異なる逐次成長制御を試みた。各元素の供給時間は共蒸着条件におけるRHEED振動周期から算出し、Ba-Y-Baの順でSTO基板上に堆積した。この堆積法では原子層ではなくBaCuO<sub>x</sub>とYCuO<sub>y</sub>のサブユニットを逐次に供給することに対応している。このような供給法で薄膜成長した時のRHEED強度変化とRHEED像を図27, 28に示す。この場合もRHEED像は継続してストリーク像を示し、RHEED強度にはc-軸ユニットに対応する大きな振動変化と各元素供給に対応した特徴的な強度変化とが観測された。作製した薄膜はX線回折像の結果YBCOのエピタキシャル薄膜である事が確認され、抵抗率の温度変化から求めた超電導転移温度は80Kであった。このように、酸化物薄膜の構成元素をユニットセル以下の単位(サブユニットや原子層の単位)で供給する事によって、同時供給条件で実現するユニット成長とは異なった、様々な2次元成長が可能であることが明らかとなった。

## § 5 RHEED電子線励起オージェ電子分光の開発と成長表面の同時観察

RHEEDの電子線を励起源とした分光的手段を用いて成長表面を実時間で分析する試みがなされている。例えば、RHEED全反射角X線分光法(TRAX)<sup>30)</sup>ではRHEED励起特性X線を測定することにより表面組成を分析し、1-2-3系膜の成長初期過程を観測した報告がある<sup>31)</sup>。我々はRHEED電子線により励起されたオージェ電子を同時測定することにより(RHEED-AES)1-2-3系膜のMBE成長表面の組成・構造をその場実時間観測した。AESは原理的に表面数原子層以内の元素分析が可能なので、RHEED-AESは膜成長表面を観察することにより膜成長過程を解明するためには最適の測定手段であると考えられる。

小型セクタ型分析管を用いたコンパクトなRHEED-AES装置を新たに開発した。図29に酸化物超電導薄膜合成用MBE装置に装着したRHEED-AES装置<sup>32)</sup>を示す。装置はRHEEDとAESの二つの部分からなる。後者は小型

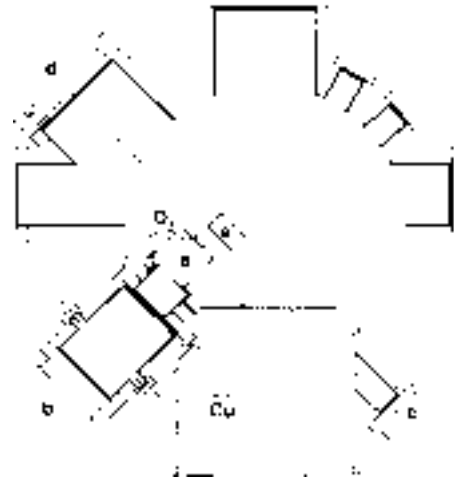


図29 RHEED-AES分析装置。a エネルギー分析器, b ターボ分子ポンプ, c RHEED電子銃, d RHEEDスクリーン, e 基板ホルダー。

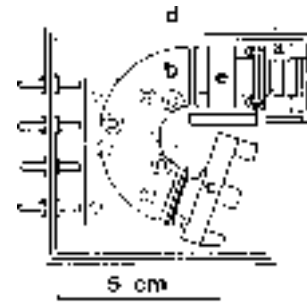


図30 エネルギー分析器。a. アイントゥエルレンズ, b. セクタ型分析管, c. MCP, d. 磁気遮蔽箱, e. 延長管。

セクタ型エネルギー分析管(外径28 mm, 弧角160°, アイントゥエルレンズ, マイクロチャンネルプレート(MCP)からなり磁気遮蔽箱(72 mm×74 mm)中に収まっている(図30))。電子のエネルギー( $E_k$ )は、AES系全体に阻止電場( $E_r$ )を印加し、さらにセクタ型分析管の内弧と外弧間に適当な透過エネルギー( $E_t$ )となるような電位差を与えることにより分析される。酸化雰囲気で使用するために分析管とレンズには金メッキが施してあり、MCPの保護のためにさらに磁気浮上型ターボ分子ポンプによる差動排気系をもつ。分析器の開口部(直径2mm)は基板から35 mmの距離まで近付けることができ、この位置での見込み角は $2 \times 10^{-4}$  str.である。

c軸配向YBCO薄膜のMBE合成後の表面のRHEED-AESスペクトルを図31に示す。RHEED電子線のエネルギーは15 keV, 試料位置での電子電流は0.6  $\mu$ A, 入射角は1°以下である。分析管の $E_t$ は最大感度を得られる104 eVに固定した。この時の分解能は0.8 eVである。シグナルの検出には、分析管の外弧に変調(22.6 kHz, 5V)をかけMCPの出力をロックイン増幅器に入力する位相検波法を用いた。よって、スペクトルは $dN(E)/dE$ モードである。測定は

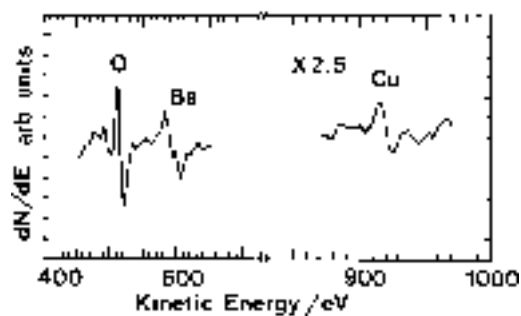


図31 c軸配向YBCO薄膜のRHEED-AESスペクトル。

0.97 eVステップ各点の積算時間100msで行った。なお本研究では特に各元素のAESシグナル強度の変化に注目したため $E_k$ の絶対値の補正は行っていない。

合成石英ガラス薄膜のAESによる測定の結果<sup>33)</sup>などから類推されるように、一般に酸化物の表面は高エネルギー電子線などにより酸素脱離が生じやすい。そこで膜合成時と同じ流量 (i.e.  $\sim 10^{16}$  分子 $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) のオゾンジェット<sup>2)</sup>を表面に供給しながらYBCO薄膜表面の測定を行った。オゾン雰囲気下では酸素(O KLL)ピーク強度に減衰が認められず、膜表面に損傷を生じることなくAES測定ができた。

スペクトルから明らかのように、O KLL, Ba MNN及びCu LMMのシグナルは定量に十分なピーク強度をもつ。しかしながら、Yに関してはLMM及びMVVの遷移によるシグナル強度は検出限界以下であり、100 eV以下の領域ではCuとBa起因のピークとの重なり合いのため分離が困難であった。なお図31に示したエネルギー領域の測定には現段階では168 s要するが、測定エネルギー領域を限定することによりさらに短時間で測定することができる。

上記と同様の測定条件でc軸配向YBCO薄膜のMBE成長中の表面のその場実時間組成分析を行った。YBCO薄膜は各構成金属元素の単体を蒸着源とし、紫外光(Hg-Xeランプ, 254 nm)で励起したオゾンジェットを酸化源として合成した。オゾンは紫外光を吸収してより活性な酸素原子及び分子(i.e.,  $\text{O}_2^* + \text{O}^*$ )に解離する<sup>34)</sup>。製膜時の基板温度は約600 (放射型温度計)、オゾン雰囲気は $5 \times 10^{-4}$  Paである。

YBCO薄膜の合成は共蒸着及び逐次蒸着の二つの方法でそれぞれ行った。共蒸着法の膜成長速度は1unit/65 sである。逐次蒸着法では各金属元素をunit cellのc軸方向の原子層の順に供給した。RHEED-AESの測定には168 s要するため測定中は金属元素の供給を中断したが、測定中のRHEEDパターン強度には大きな変化が見られず、供給したオゾンの強力な酸化力により表面状態が凍結されると考えられる。

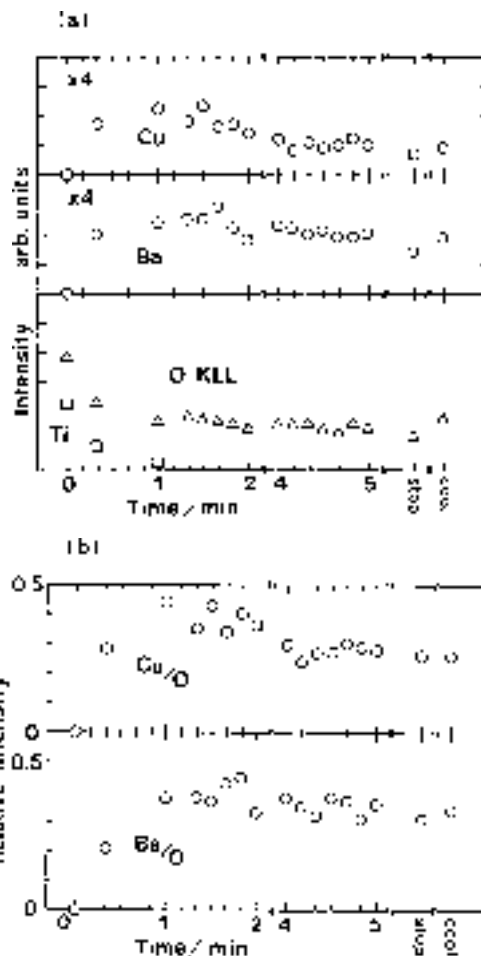


図32 (a)YBCO薄膜成長初期におけるRHEED-AESシグナル強度(共蒸着条件)(b)(a)のBaおよびCuの強度をOの強度で規格化したもの<sup>35)</sup>。

図32(a)に共蒸着法で製膜したc軸配向YBCO薄膜の成長初期におけるO KLL, Ba MNN, Cu LMM, 及び基板のTi LMMのRHEED-AESピーク強度の時間変化を示す。Tiのシグナルは蒸着開始後1分(c軸長 = 1.2 nmに対応)でほとんど消滅した。このことから膜は基板直上から2次元成長していると考えられる。Oのピークに顕著に認められるように、RHEED強度の減少とともにAESピーク強度も減少した。表面から垂直に放出されたオージェ電子を分析しているにもかかわらず励起電子線の回折強度の影響を受ける理由は明らかでない。表面組成の変化を明らかにするために、常時一定量の酸素が表面に存在するという仮定の下でBaとCuのピーク強度をOで規格化したものを図32(b)に示す。Baの強度は1unit cell蒸着まで一様に増大しその後ほぼ一定となるが、Cuの強度は蒸着開始直後に極大をもつ。

逐次蒸着法ではRHEED-AESシグナルは、共蒸着法とは異なる挙動を示した。蒸着はBaO面から開始し、以下Cu, Ba, Cu, Y, Cuの順に蒸着した。基板のTiのシグナルは1 unit cell蒸着後に消滅し、YBCO薄膜の2次元成

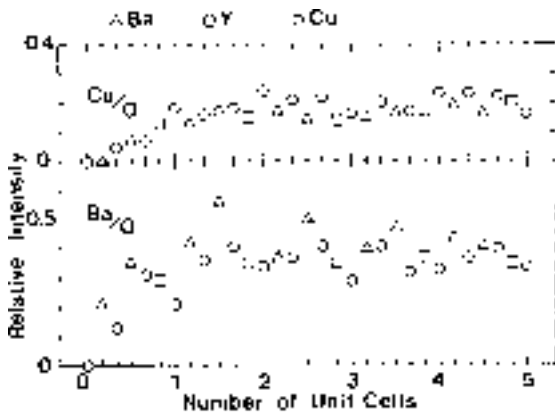


図33 YBCO薄膜成長初期におけるRHEED-AESシグナル強度(Oの強度で規格化)。Ba, Y, CuはそれぞれBa, Y, Cuの原子層を蒸着後に測定したCuまたはBaの強度を示す。

長が確認された。

図33にOのピーク強度で規格化したBa及びCuの逐次蒸着法におけるピーク強度変化を示す。Baピークにおいて顕著に認められるように、原子層蒸着に対応して当該元素のシグナル強度に極大が現われた。この挙動は徐々に減衰しながら5unit cell分の蒸着まで続き共蒸着法とほぼ同じ強度に収束した。したがって、逐次蒸着法によれば成長開始後数unit cell分までは原子層単位の成長が実現している可能性が高いと考えられる。また逐次蒸着法とのピーク強度の比較から、共蒸着法における成長最表面層はBaO層でない可能性が高い。

## § 6 まとめ

本研究では、RHEEDやAFMなどの実験結果をもとに、共蒸着条件下におけるユニットセルを成長単位とした2次元成長(分子層成長)と、逐次蒸着条件下におけるユニットセル以下の成長単位で起こる2次元成長の存在が示され、酸化物薄膜成長様式の多様性が明らかとなった。分子層成長やサブユニット単位の成長を利用した場合、最表面元素の統一化や表面モフォロジーの制御など、酸化物表面制御が可能になると考えられる。

新たに開発したエネルギー分析器を用いたRHEED励起AESによりc軸配向YBCO薄膜の成長表面のその場実時間組成分析を行った。その結果、共蒸着法では基板からのシグナルの強度減衰曲線から最初のunit cellから2次元成長していることが、また逐次供給法では各元素の蒸着に対応したシグナルの強度振動から実際に原子層単位の成長をしている可能性が高いことがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, Rev. Sci. Instrum. 62 (1991) 2154.
- 2) 野中秀彦, 細川俊介, 酒井滋樹, 一村信吾, 応用物理 61 (1992) 512.
- 3) H. Nonaka, T. Shimizu, S. Hosokawa, S. Icimura and K. Arai, Surf. Interface Anal. 19 (1992) 353.
- 4) T. Shimizu and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1411.
- 5) 清水貴思, 第25回薄膜・表面物理セミナー(応用物理学会, 1997) p.113.
- 6) T. Shimizu, F. Hirayama, K. Oka, H. Nonaka, M. Matsuda, and K. Arai, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1289.
- 7) T. Shimizu, H. Nonaka, and K. Arai, J. Cryst. Growth. 166 (1996) 841.
- 8) T. Shimizu, N. Gotoh, N. Shinozaki, and H. Okushi, Appl. Surf. Sci. 117/118 (1997) 400.
- 9) M. Suzuki and T. Murakami, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L524.
- 10) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, and H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L91.
- 11) J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, Surf. Sci. 103 (1981) L90.
- 12) J. H. Neave and B. A. Joyce, Appl. Phys. A31 (1983) 1.
- 13) T. Sakamoto, H. Funabashi, K. Ohta, T. Nakagawa, N. J. Kawai and T. Kojima, Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L657.
- 14) H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2850.
- 15) T. Shimizu, H. Nonaka, and K. Arai, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 600.
- 16) R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr., and L. A. Boatner, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2741.
- 17) S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa, and N. Iyi, Jpn. J. Appl. Phys. 1, 26 (1987) 2076.
- 18) K. Oka, K. Nakane, M. Ito, M. Saito, and H. Unoki, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1065.
- 19) K. Oka, M. Saito, M. Ito, K. Nakane, K. Murata, Y. Nishihara, and H. Unoki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L219.
- 20) M. Hawley, I. D. Raistrick, J. G. Beery and R. J. Houlton, Science 251 (1991) 1587.

- 21) C. Gerber, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, J. Mannhart and D. G. Schlom, *Nature* 350 (1991) 279.
- 22) H. Hafke, H. P. Lang, G. Leemann, and H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 3054.
- 23) S. Zhu, D. H. Lowndes, B. C. Chakoumakos, S. J. Pennycook, X.-Y. Zheng, and R. J. Warmack, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 3363.
- 24) M. Naito, and H. Sato, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2557.
- 25) T. Shimizu, H. Nonaka, and K. Arai, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 793.
- 26) T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, and H. Terauchi, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 2684.
- 27) T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1362.
- 28) K. Hirata, F. Baudenbacher, and H. Kinder, *Physica C* 214 (1993) 272.
- 29) T. Shimizu, H. Nonaka, S. Hosokawa, S. Ichimura, and K. Arai, *Physica C* 185-189 (1991) 2003.
- 30) S. Ino, T. Ichimawa, and S. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1451.
- 31) M. Kamei, Y. Aoki, S. Ogota, T. Usui, T. Morishita, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 436.
- 32) H. Nonaka, T. Shimizu, S. Ichimura, and K. Arai, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 2676.
- 33) H. Nonaka, S. Ichimura, K. Arai, and C. Le Gressus, *Surf. Interface Anal.* 16 (1990) 435.
- 34) T. Siegrist, D. A. Mixon, E. Coleman, and T. H. Tiefel, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 289.
- 35) H. Nonaka, T. Shimizu, and K. Arai, *Physica C* 217 (1993) 280.

(1999. 2.24受付)