

XPS 信号強度を用いた Bi 系超伝導薄膜の単原子層制御

鈴木 浩司, 岸田 裕司*, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

1. はじめに

1988年, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+4}$ ($X = 1, 2, 3$) 系超伝導体が金属材料技術研究所の前田らにより発見された⁽¹⁾。当初, 超伝導体の薄膜化はスパッタリングを始めとして様々な方法により行われていたが, どれも真空チャンバー内で作製した薄膜を大気中あるいは酸素中, 800°C 前後の高温で熱処理することにより結晶性を改善するという方法がとられていた。しかし高温プロセスはデバイス分野への応用上望ましくないことから, 現在では, 真空チャンバー内でのその場結晶成長, 及びプロセスの低温化が研究の主流になってきており, 我々も, MBE (分子線エピタキシ)装置を用い, 積層法により Bi 系超伝導薄膜を低温でエピタキシャル成長させることを目的に実験を行っている。

2. 実験目的

MBE 装置を用い, 積層法により c 軸方向に層状結晶構造を持つ Bi 系超伝導薄膜を基板上に低温でエピタキシャル成長をさせる為に, 我々は, 超高真空中での単原子層の蒸着の後, その層を酸化させるという方法をとっている⁽²⁾。その際, 各蒸着材料の単原子層制御は不可欠であるが, 従来の蒸着源シャッター開放時間設定による単原子層制御では, 本当に単原子層ぶん付着したかどうか定かではない。そこで今回, 我々は基板温度の制御によって蒸着材料の付着が単原子層以上進まない条件を見出すことを試みた。本実験では, 分子線を基板に一定時間照射して, 分子線照射時間と XPS (X線光電子分光) 信号強度との関係を調べることににより, エピタキシャル成長に不可欠である単原子層積層制御の可能性を検討することを目的としている。

3. 実験方法

真空度 $3 \sim 6 \times 10^{-9}$ torr の MBE 成長室内において, 清浄化した MgO (100) 基板上に, 室温, 250°C , 400°C の各基板温度において, Bi, Sr の分子線を一定時間照射し, 分子線照射時間に対する XPS 信号強度の変化を調べる実験を行った。(表 1)

実験 1, 2, 3, 6 では, 分子線照射及び XPS 測定の後, 再び, 測定し終えた基板に対して同様の手順を繰り返し行うことにより各測定点を得た。(図 1・手順 1)

実験 4, 7 では, XPS 測定中における膜の酸化の影響を考慮し, XPS 測定終了後にスパッタエッチを行い, 付着した膜を取り除いた。(手順 2)

*京セラ㈱

実験5では、Bi 分子線を60秒間照射後、O₂+O₃ 混合ガスを流量 5 sccm で60秒間導入し意識的に酸化させた後、XPS 測定を行った。(手順3)

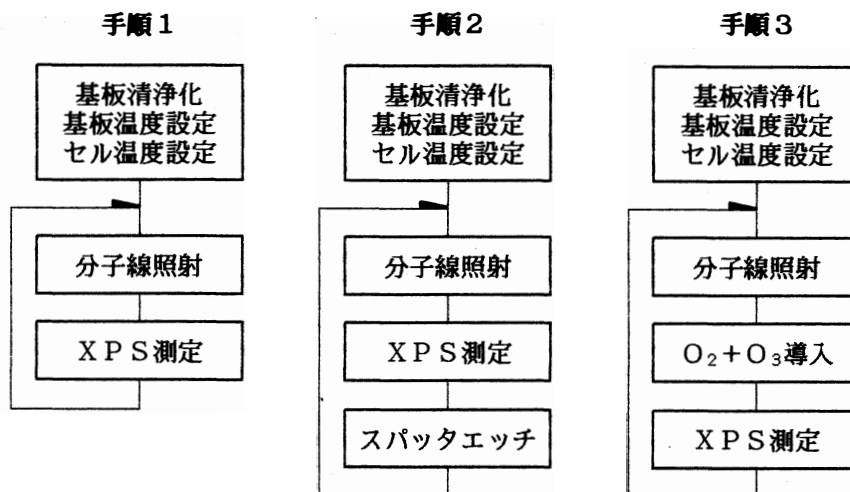


図1 実験手順

表1 実験条件

	照射分子線	基板温度	セル温度	手順	備考
実験1	Bi	室温	550℃	1	* Bi を60秒照射後、O を60秒間導入
実験2	Bi	250℃	550℃	1	
実験3	Bi	400℃	500℃	1	
実験4	Bi	400℃	550℃	2	
実験5	Bi, O	250℃	550℃	3	
実験6	Sr	250℃	380℃	1	
実験7	Sr	400℃	380℃	2	

* O₂+O₃混合ガス. 流量は5 sccm

4. 結果及び考察

4.1 Bi-4f XPS 信号強度特性

清浄化したMgO (100) 基板上に Bi 分子線を照射したときの、Bi 分子線照射時間に対するBi-4f XPS 信号強度の関係を図2. 1に示す。これより実験4ではBi 分子線照射時間の増加に対しXPS 信号強度は飽和しており、基板温度400℃ではBiの付着量は飽和するという結果となった。実験2は、基板温度250℃ではBiの付着量は飽和しないという結果となったが、これは図2. 2の実験5において積極的にBiを酸化させた結果と同様の特性となっていることから、実験2ではXPS 測定のための成長室と分析室との往復の間(約40分)に膜の表面が酸化し第2層以降の付着が進行した可能性もある。

4.2 Sr-3d XPS 信号強度特性

Sr 分子線照射時間に対する、Sr-3d XPS 信号強度の関係を図2. 3に示す。Srでは基板温度が250℃と400℃の両方において、Sr 分子線照射時間の増加とともに付着が進行していることを示す特性とな

った。Sr の高真空中における沸点が約250°Cであることと、非常に酸化し易い金属であることから、分子線を照射している間に残留ガス中の酸素と反応し、イオン性結合による付着が進行したものと考えられる。

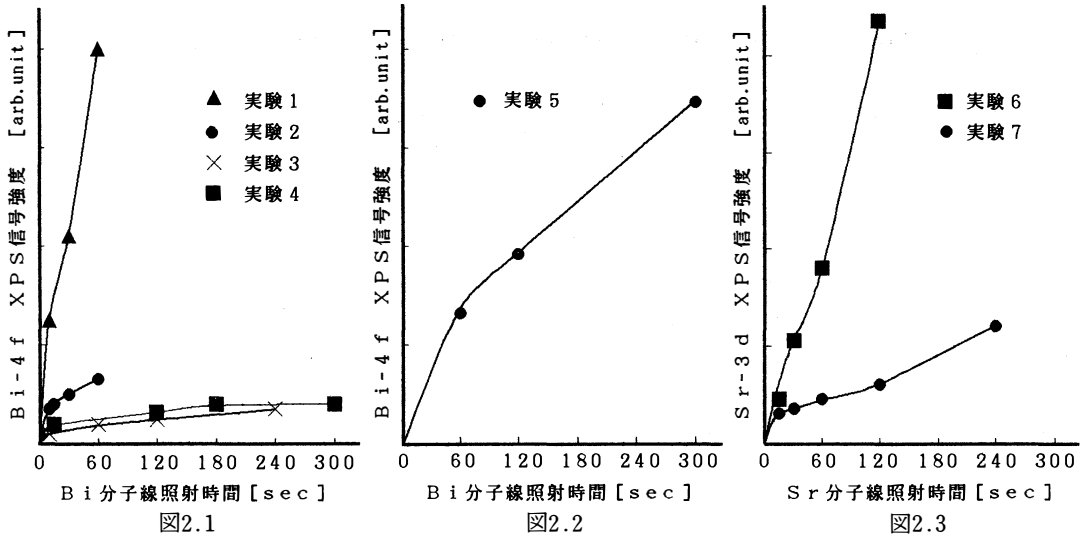


図2 分子線照射時間対 XPS 信号強度特性

5. あとがき

以上、Bi については XPS 信号強度結果から付着量が飽和する条件の存在することが確認されたが⁽³⁾、これが単原子層であると断定するまでに至っておらず、今後 AES 等を用いて成長形態を調べる予定である。また Sr については、従来通りの蒸着源シャッタ開放時間設定による制御を用いるしか無いようであるが、今回得られた XPS 信号強度特性は、ごく初期段階における付着レートと見ることもでき、これをシャッタ開放時間を決定するうえでの有力なデータとして利用することも検討している。

謝 辞

本研究を行うにあたり、御指導及び御助言を頂いた龍山智栄教授、丹保豊和講師に感謝致します。

参考文献

- (1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- (2) 渡辺：第51回応用物理学会予稿集 29a-ZB-9
- (3) 岸田裕司: 修士論文(1991)
- (4) 染野檀, 安盛岩雄: 表面分析(講談社)

Atomic Layer Control of the Bi Based Superconducting Thin Film

by MBE Method with Monitoring the XPS Signal.

KOUJI SUZUKI, YUJI KISHIDA, MIKI SHIBATA, HIROYOSHI ONNAGAWA
and KAZUO MIYASHITA

Atomic layer control of each component material is indispensable for the low temperature epitaxial growth of Bi based superconducting thin film on a single crystal MgO substrate by sequential multilayer deposition method with MBE apparatus.

However, it is not always easy to control the number of atoms equal to be a single atomic layer by the conventional control of evaporation time. In this experiment, we tried to find the optimum substrate temperature for the deposition of only one atomic layer. We have obtained the substrate temperature for the deposition of Bi mono-layer on the MgO substrate. However, we have not found the good condition for deposition of Sr mono-layer.

英文和訳

MBE法におけるXPSの信号強度のモニタリングによる Bi系高温超伝導薄膜の単原子層制御

鈴木 浩司, 岸田 裕司, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

MBE装置を用いてMgO単結晶基板の上にBi系超伝導薄膜を低温でエピタキシャル成長させるには、各ターゲット材料の単原子層制御は必要不可欠な技術である。しかし、従来のような蒸着源シャッタの開放時間による単原子層制御では、単原子層分だけの原子数を制御することは必ずしも容易ではない。本実験では、単原子だけが堆積する最適な基板温度を見いだすことを試みた。BiについてはMgO基板の上に単原子層だけ付着する基板温度を見いだした。しかし、Srの単原子層だけが堆積する良い条件を見いだせなかった。