

# 蒸着/酸化/結晶化 過程分離の MBE 法により作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 薄膜

岩嶋 建治, 鈴木 浩司\*, 唐木 哲也\*\*, 柴田 幹,  
岡田 裕之, 女川 博義, 宮下 和雄

## 1. はじめに

Bi 系超伝導物質には臨界温度が110Kの相が存在し、この物質の薄膜化ならびに実用化への努力が世界中の研究者で行われている。薄膜化技術については様々な作製プロセスにより研究されており、その中でも高品質な膜の成長が期待される作製技術の一つに分子線エピタキシー (MBE) 法がある。本方法では Si や GaAs 系材料の MBE など、半導体層の作製においた得た経験的なノウハウを酸化物超伝導薄膜の成長に応用することで、非平衡な条件における良質なエピタキシャル膜の成長や、膜の導電性に影響を及ぼす CuO マルチレイヤーの制御が可能であると考えられる。

一般に酸化物超伝導体は短いコヒーレンス長の物質であり、モノユニット表面と界面平坦性がヘテロ結合トンネリングデバイスの作製において要求される。我々は MBE 装置を用い、表面平坦性に優れた Bi 系超伝導薄膜の作製を目的に実験を行ったので報告する。

## 2. 実験目的

Bi 系酸化物超伝導体で Ca が含まれず、比較的成長し易い  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  相 (臨界温度約10K) を作製の目標とした。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エピタキシャル成長させ、かつ表面平坦性の良いものを得るために、我々は MBE 装置を選択し、結晶を成長させる過程、蒸着/酸化/結晶化を独立したプロセスとして分離し、個々を望ましい条件で実行していくことにより試料の作製を行った。<sup>1)2)3)</sup>それは次の3つの段階を含む unit-by-unit プロセスである。:(1) 蒸着 ( $(\text{Bi-Sr-Cu-Sr-Bi}) \times 2$ , 200°C) (2) 低濃度  $\text{O}_3$  ( $\text{O}_2/\text{O}_3$  (0.3%)) 中での酸化 (300°C) (3) 高真空中 ( $1 \times 10^{-8}$  Torr) 750°C での結晶化。

本手法は渡辺ら<sup>4)</sup>により報告されたプロセスを参考にしている。彼らは MBE 装置で酸化剤として  $\text{NO}_2$  ガスを用い、 $2 \times 10^{-7}$  Torr の圧力で  $\text{SrTiO}_3$  (100) 上に成長させている。順序としては、まず超高真空中で Sr/Cu/Sr 層が蒸着され  $\text{NO}_2$  ( $2 \times 10^{-7}$  Torr) で酸化する。次に Bi/Bi/Sr/Cu/Sr を蒸着、酸化を繰り返し実行していく。我々が今回検討したプロセスと渡辺らのプロセスで大きく異なる点は、彼らは酸化と結晶化を同時に行なっていることである。我々は酸化剤として低濃度  $\text{O}_3$  ( $\text{O}_3/\text{O}_2$  (0.3%)) を使用しているために、この2つの過程を同時に行うことは困難であると考えた。そこで蒸着/酸化/結晶化過程を分離し、各々を望ましい条件で行うことにした。

\* 日本電装 \*\* Canon

### 3. 実験方法

図1は実験プロセスのタイムチャートである。各プロセスの詳細は以下の通りである。

#### 3.1 基板の清浄化

アセトン、純水で洗浄した MgO (100) 基板を、成長室内で基板温度を 800°C に設定し、超高真空中 ( $1 \times 10^{-8}$  Torr 以下) で1時間以上、O<sub>2</sub> 雰囲気中 ( $5 \times 10^{-5}$  Torr) で約5分の熱処理を行う。

#### 3.2 蒸着

基板温度を 200°C に設定し、高真空中 ( $1 \times 10^{-8}$  Torr) において、Bi 系2201相の1ユニットに相当する (Bi-Sr-Cu-Sr-Bi) × 2 の金属層を MgO 基板上へ逐次蒸着する。それぞれの金属層の厚さは、膜厚計により正確にモノレイヤーの厚さになるように制御した。特に我々は様々な蒸着条件で得られた膜の XPS 測定による情報から、経験的に適切な Bi の量を決定している。

#### 3.3 酸化処理

O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (0.3%) の低濃度 O<sub>3</sub> ガスを成長チャンバー内に導入し、基板温度=300°C で1時間、 $5 \times 10^{-5}$  Torr の圧力で酸化処理を行う。

#### 3.4 結晶化処理

酸化終了後 O<sub>3</sub> ガスの導入を中止し、成長チャンバー内を真空 ( $1 \times 10^{-8}$  Torr) に引く。基板温度 = 750°C へゆっくり昇温してゆき、高真空中で1時間の結晶化を行う。このプロセスが終了後、基板温度を 200°C まで下げ、次のユニットの蒸着/酸化/結晶化のプロセスを繰り返し実行してゆく。

作製した膜については、RHEED による表面解析、XPS による膜の酸化状態及び組成分析、そして X 線回折による膜の結晶性の評価を行った。

MBE 装置は ANELVA MBE-620 システムを用い、その概略を図2に示す。本装置は成膜を行う成長チャンバー、測定を行う分析チャンバー、それらを連絡する搬送室、そして試料を交換するための交換室からなる。成長チャンバーは Bi, Sr, Cu, Ca の各元素の蒸発源である K-セル、O<sub>3</sub> ガスの導入口、クライオポンプ (1600 l/m)、チタンサブリーションポンプ、そして試料の表面解析を行う RHEED システムで構成されている。蒸着レートは水晶振動子モニターで観測した。成長チャンバー内の背圧は約  $10^{-10}$  Torr 台である。分析チャンバーは搬送室を通じて成長チャンバーと連結しているため、試料は真空状態を破らずに分析することができる。分析チャンバーは XPS 装置 (島津 ASIX-1000) で構成されている。

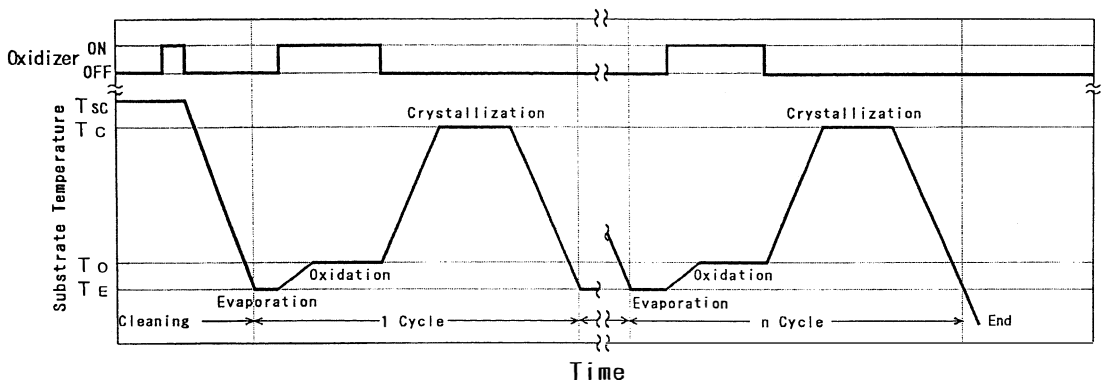


図1 蒸着/酸化/結晶化 過程分離プロセスのタイムチャート

T<sub>A</sub>: 清浄化温度 (800°C), T<sub>O</sub>: 酸化温度 (300°C),  
T<sub>E</sub>: 蒸着温度 (200°C), T<sub>C</sub>: 結晶化温度 (750°C)

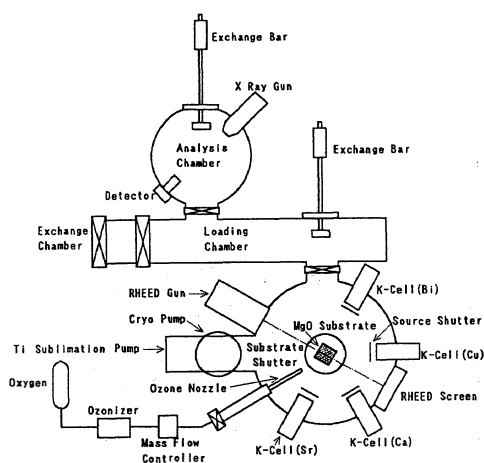


図2 MBE 装置概略図

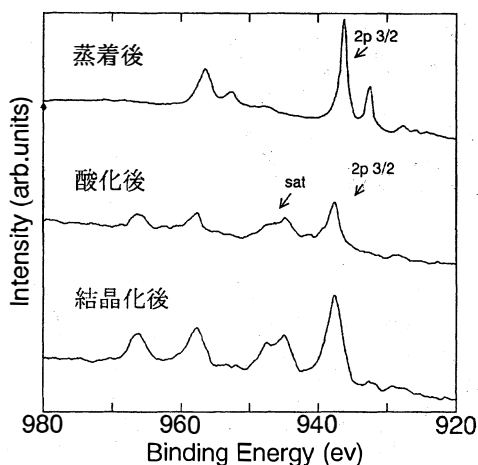


図3 Cu-2p XPS スペクトル

## 4. 結果及び考察

### 4.1 XPS による膜の酸化状態の評価

1 ユニット目の蒸着、酸化、結晶化後の膜の酸化状態を XPS により評価した。図3に XPS により分析した Cu-2p のスペクトル変化を示す。Bi 系酸化物超伝導体を構成する元素の中で、最も酸化されにくい Cu で、酸化処理後において2価状態への酸化を示す大きなサテライトピークが存在することから、この酸化プロセスにおける条件で膜を十分に酸化させることができたと考えられる。結晶化後も、Cu-2p のサテライトピークの強度は低下していないことから、高真空中での熱処理による Cu からの酸素の脱離は生じていないと考えられる。

### 4.2 RHEED による表面解析

図4は第一ユニット目の成長における MgO [100] 方向からの RHEED パターンの変化である。(Bi-Sr-Cu-Sr-Bi) × 2 の蒸着後は、図4 (b) の様にハローパターンを示した。これは膜がアモルファス状態であることを意味する。酸化後においても図4 (c) の様にハローパターンのままである。基板温度を 500°C へ昇温したとき、図4 (d) の様にハローパターンからリングパターンへ変化した。さらに基板温度を 700°C へ昇温したとき図4 (e) の様にスポットライクのパターンへ変化した。これは結晶表面が3次的であることを意味している。基板温度=750°C で1時間の結晶化が終了したとき、図4 (f) の様にスポットからストリークパターンへ変化した。これは結晶表面が3次的から2次的に変化したことを意味している。

第一ユニットの成長後の RHEED パターンは双晶構造を示しているが強度は弱いものである。RHEED パターンは、全ユニット数が増えるにつれ徐々にはっきりとしたストリークパターンへ変化した。

図5 (a) と図5 (b) は MgO [100] と [110] 方向からの10ユニット成長後の膜の RHEED パターンをそれぞれ示している。図5 (b) から計算される格子定数は、0.543nm で  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  の a 軸の格子定数の値と良く一致している。図5 (b) に示されている MgO [110] 方向のサテライトピークは  $b = 4.8a$  の長周期構造である。これらはっきりしたストリークパターンは、結晶が2次的に成長しペロブスカイト構造を示す良い結晶成長が実現されたことを示している。よって高真空中での結晶化、すなわち加熱処理は、結晶表面の平坦性の改善に効果があったと考えられる。

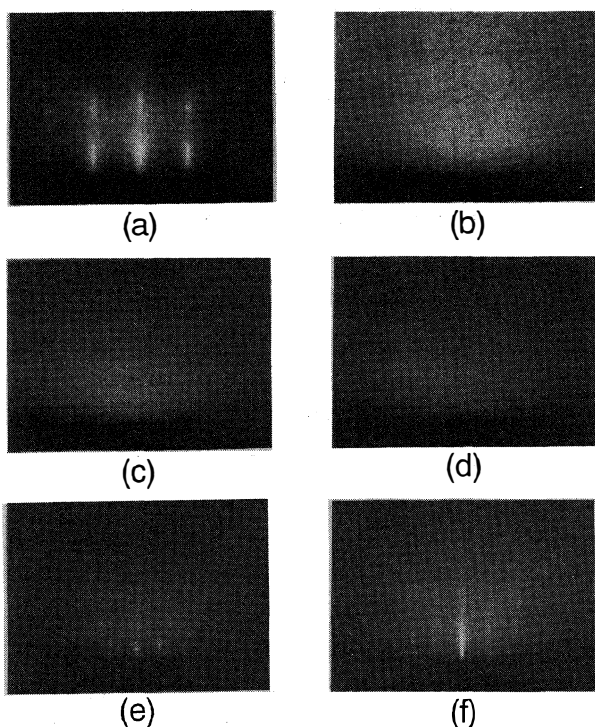


図4 1ユニット目のRHEEDパターン変化  
 (a) 清浄化後  
 (b) 蒸着後  
 (c) 酸化後  
 (d)  $T_{\text{sub}}=500^{\circ}\text{C}$  へ昇温直後  
 (e)  $T_{\text{sub}}=750^{\circ}\text{C}$  へ昇温直後  
 (f) 結晶化後

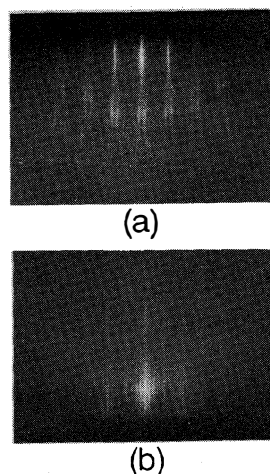


図5 10ユニット成長後のRHEEDパターン  
 (a) MgO基板[100]方向  
 (b) [110]方向

### 4.3 X線回折による評価

図6は10ユニット成長後の膜のX線回折パターンである。これらのピークより解析したc軸の格子定数は約2.4nmであり、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ のc軸の格子定数と一致する。またこれらのピーク強度よりc軸配向したかなり結晶性の良い膜が成長したと考えられる。一方、 $9.2^{\circ}$ 、 $18.4^{\circ}$ 、 $28.0^{\circ}$ 付近で小さなunknownピークが存在している。これらのピークより解析されるc軸の格子定数は約1.8nmである。結晶化過程なしではこれらのピークは観察されなかった。(006)と(008)のピークの半値幅は、それぞれ $0.56^{\circ}$ と $0.59^{\circ}$ であった。これらの値は他の論文<sup>5)</sup>の結果より劣っているが、作製条件を整えればさらにより膜を実現できると考えている。

### 4.4 XPSによる組成分析

10ユニット成長後の化学量論的組成比は $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{1.2}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{3.5}$ であった。しかしBi系酸化物超伝導体は層状構造なので、XPSによる分析では下部のSr、Cuの信号強度が弱くなることを考慮すれば、まずまずの値であると考えている。

膜は絶縁物で超伝導特性を確認することはできなかった。しかしより効果的な条件でプロセスを検討してゆけば、超伝導特性を示す膜を得ることができると考えている。

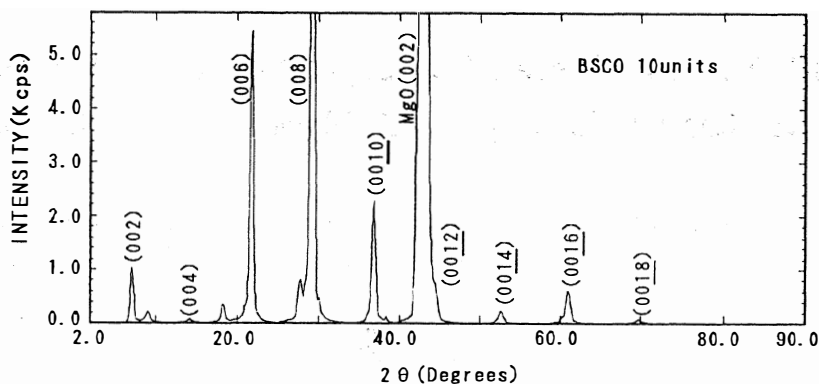


図6 10ユニット成長後のX線回折パターン

## 5. 結 語

我々はMBEを用い、蒸着/酸化/結晶化 過程を分離、個々に実行してゆくことで、MgO(100)基板上に  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。このプロセスの主な特徴は unit by unit プロセス、低基板温度酸化(低濃度  $\text{O}_3$  雰囲気中)、高真空中での終晶化である。優れた RHEED パターンが10ユニット成長後に観察された。これらのパターンは  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  薄膜の2次元成長を示している。また、良好なX線回折パターンも観察された。

### 参考文献

- 1) 鈴木浩司: 修士論文 (1992).
- 2) K. Suzuki, T. Karaki, K. Iwashima, M. Shibata, H. Okada, H. Onnagawa and K. Miyashita: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1339.
- 3) 唐木, 鈴木, 岩嶋, 柴田, 岡田, 女川, 宮下: 蒸着/酸化/結晶化過程分離による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  薄膜のMBE作製, 第39回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 31a-W-7 (1992).
- 4) S. Watanabe, M. Kawai and T. Hanada: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1468.
- 5) Y. Nakayama, I. Tsukada, A. Maeda and K. Uchinokura: Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L1809.

## **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> Thin Film Prepared by Separated Evaporation/Oxidation /Crystallization Technique with Molecular Beam Epitaxy**

Kenji Iwashima, Kouji Suzuki, Tetsuya Karaki, Miki Shibata,  
Hiroyuki Okada, Hiroyoshi Onnagawa and Kazuo Miyashita

Thin films of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> were grown with MBE (Molecular Beam Epitaxy) by the separated evaporation/oxidation/crystallization technique on MgO (100) substrate. This is the unit-by-unit process consisting of three steps: metal layers deposition of (Bi-Sr-Cu-Sr-Bi)×2, low-temperature oxidation (300°C) in low concentration O<sub>3</sub> (O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>(0.3%)) atmosphere (5×10<sup>-5</sup>Torr) and crystallization in high vacuum (750°C, 1×10<sup>-8</sup>Torr). After ten units growth, clear streaks on the RHEED pattern showing the twin structure and a fairly fine X-ray diffraction pattern were observed.

[英文和訳]

### **蒸着/酸化/結晶化 過程分離の MBE 法により作製した Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> 薄膜**

岩嶋 建治, 鈴木 浩司, 唐木 哲也, 柴田 幹,  
岡田 裕之, 女川 博義, 宮下 和雄

MBE (分子線エピタキシー) を用い蒸着/酸化/結晶化 過程分離により Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> 薄膜を MgO (100) 単結晶基板上に成長させた。これは以下の3つの段階を含む unit-by-unit プロセスである。: (Bi-Sr-Cu-Sr-Bi) × 2 の金属層の蒸着, 低濃度 O<sub>3</sub> (O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>(0.3%)) 雰囲気中での低基板温度酸化 (300°C), そして高真空中における結晶化 (750°C, 1×10<sup>-8</sup>Torr)。上記手法を用いた Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> 層 10 ユニットの成長で, 双晶構造を示すはっきりとしたストリーク状の RHEED パターンと良好な X 線回折パターンを得ることができた。