

報告番号 第 4336 号

## 主論文の要旨

題名 酸化物高温超伝導薄膜の  
成長方位制御とその特性  
に関する研究



氏名 浅野秀文

# 主論文の要旨

報告番号 ※乙第

号

氏名

浅野秀文

酸化物超伝導体は、液体窒素温度（77 K）を越える高い超伝導転移温度（ $T_c$ ）を持つことから、エレクトロニクス分野に応用した場合、スイッチング素子、メモリー、電磁波検出素子、高感度磁束計、高周波受動素子等のデバイスに飛躍的な変革をもたらすことが期待されている。このような超伝導エレクトロニクス応用、および高温超伝導体の材料物性研究の観点から、超伝導特性、結晶性に優れたエピタキシャル薄膜が不可欠となっている。特に、酸化物超伝導体が、伝導面である $\text{CuO}_2$ 面を基本とする層状構造結晶であり、この面に対して平行方向と垂直方向で異なった物性（異方性）を有していることから、薄膜結晶の成長方位と特性を制御して作製することが重要な課題となっている。

本論文では、実用上重要な 90 K 級超伝導体である酸素欠損ペロブスカイト型構造化合物（化学式： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ,  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , 123化合物）を対象として、組成・酸素量制御の点で有利と考えられる単一ターゲットマグネトロンスパッタリング法を用いて、デバイス作製に適用するための薄膜成長技術を研究した。本研究では、 $\text{CuO}_2$ 面が基板面に平行となる成長形態である c 軸成長膜、および $\text{CuO}_2$ 面が基板面に垂直に立った成長形態である a 軸成長膜について、スパッタリング技術の高度化と成長機構の解析により、成長方位の制御と高品質化を達成し、再現性の高い薄膜成長技術を確立した。また、c 軸成長膜と a 軸成長膜それぞれについて、固有の特徴を活かした検討（高周波特性、積層化）を行ない、これらの薄膜が、デバイス応用に適用できることを示した。

本論文は 7 章からなり、各章の内容は以下のとおりである。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景となる酸化物高温超伝導体に関する研究経過の概要と研究の目的ならびに要点について述べている。

第 2 章では、本研究における共通的な実験方法について述べている。

第 3 章では、スパッタリングによる酸化物超伝導薄膜の作製の基本技術となる組成制御、および in-situ 状態で超伝導を示す薄膜を成長させる技術、ならびに得られた c 軸成長の基本的特性について述べている。

（1）プレーナ型マグネトロンスパッタリングを用いた検討から、ターゲット表面の放電

# 主 論 文 の 要 旨

報告番号 ※ 乙 第 号 氏 名 浅 野 秀 文

プラズマ部で生じる高エネルギー粒子による基板表面衝撃が、薄膜のカチオン組成変動をもたらす原因であること、および高エネルギー粒子が、リング状プラズマの直上方向で最大となる空間分布を持つことを明らかにした。高エネルギー粒子の空間分布を考慮して、プレーナ型カソードの直上から水平方向にずらした位置に基板を配置して薄膜堆積を行なう方法（オフセンター法）を考案し、基板温度、スパッタガス、堆積速度を始めとする成長条件によらず、安定して薄膜の化学量論組成化を実現できることを示した。

（２）高 $T_c$  ( $> 90$  K)を示す in-situ薄膜の成長には、堆積粒子に必要な表面移動度を付与するための基板温度と酸素分圧の組合せ、および堆積後の酸素脱離の生じない基板急冷が必要であることを見出した。また、123 化合物の熱力学的安定性との対比から、薄膜成長過程が熱平衡状態からずれていることを指摘した。薄膜において $T_c$ の低下するメカニズムを考察し、冷却過程における結晶構造の変化に起因した応力、酸素欠損ペロブスカイト構造の一次元 $\text{CuO}_x$ 鎖における酸素原子の不規則化、が関与している可能性を指摘した。

（３）c 軸成長膜は、バルク値と同等の $T_c$  ( $=92-94.5$  K)、金属的な常伝導特性（抵抗率 $\rho$  (300 K)  $< 300 \mu\Omega\text{cm}$ 、抵抗比  $\rho$  (300 K)/ $\rho$  (100 K)  $\sim 3$ ）、高い超伝導臨界電流密度 ( $J_c$  (77 K)  $> 1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ )、および優れたエピタキシャル品質を有することを示した。さらに、このような薄膜特性が、25.4 mm（1 インチ）角の基板面内で均一に、再現性よく得られることを示した。c 軸成長膜のマイクロ構造の観察において、その成長様式に関連した表面原子ステップ構造、基板界面での結晶欠陥等の特徴的な構造を見出した。

第４章では、層状構造超伝導体における特異な成長形態であるa 軸成長を安定化するための薄膜成長方位の制御の検討、ならびに得られたa 軸成長膜の基本特性について述べている。

（１）基板温度、酸素分圧、基板材料等に依存した薄膜結晶の成長形態の変化から、成長方位を支配する要因として、成長過程における表面移動度、および基板との格子整合性で重要であることを明らかにした。そして、成長過程における表面移動度

# 主 論 文 の 要 旨

報 告 番 号	※ 乙 第	号	氏 名	浅 野 秀 文
---------	-------	---	-----	---------

の低減化、基板との格子整合化を図ることにより、a 軸成長の安定化できることを示した。

(2) 低表面移動度条件での成長が、作製を困難にしている a 軸成長膜において、制御性の高い成長技術と EBCO/SrTiO<sub>3</sub> 格子整合系を用いることにより、a 軸成長膜では最高水準の  $T_c=88\text{ K}$  をできることを示した。また、a 軸成長膜では、臨界電流密度  $J_c(77\text{ K})=1\times 10^5\text{ A/cm}^2$  と c 軸成長膜の  $J_c$  の約 1/10 となっていること、これが CuO<sub>2</sub> 伝導面を横切る方向への伝導、ドメイン粒界での電子散乱の影響によることを明らかにした。

(3) X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による解析から、a 軸成長膜では、c 軸が面内で直交する 2 種類のドメインを持つこと、その構造は、100 nm 程度のドメインの内部に微細ドメインが存在した状態になっていることを明らかにした。また、CuO<sub>2</sub> 面のスタッキングに関しては、その構造の乱れが検出され難く、積層欠陥の観察される c 軸成長膜とは対照的であることを明らかにした。さらに、a 軸成長膜で、 $T_c>90\text{ K}$  が得られない原因を考察し、低マイグレーション条件と特徴的な微細ドメイン構造におけるひずみの作用が相まったことによる、1 次元 CuO<sub>x</sub> 鎖における酸素配列の不規則化が関与している可能性を指摘した。

第 5 章では、高温超伝導体による積層デバイス作製に向け、積層化に有利な a 軸成長膜の表面構造・特性、ならびにその積層膜の界面構造・特性について検討した結果を述べている。

(1) a 軸成長膜上に薄い Au 層を室温堆積した積層構造を、走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察し、Au 層は島状に a 軸成長膜上に成長し、3 nm 程度で膜表面を均一に覆っており、Au 膜厚の増加とともに、a 軸成長膜のドメイン構造を覆いつくしていることを明らかにした。

(2) a 軸成長膜上に、バリア層として Au/MgO の 2 層構造を、上部電極として Nb を連続形成し、フォトリソを用いることにより形成した接合において、超伝導/常伝導/超伝導 (SNS) 型の電流-電圧特性、ジョセフソン電流の磁場応答を観測した。また、不完全な接合特性から、バリア領域における不均一性の存在を指摘した。

# 主論文の要旨

報告番号 ※乙第 号 氏名 浅野秀文

(3) 初期成長過程の制御に着目し、酸素分圧の変調を行うことにより、モザイク構造の低減され表面平滑性が大幅に向上した表面構造を有する a 軸成長膜が実現できることを見出し、積層エピタキシャル形成へ適用の可能性を示した。

(4) 大気中の露出した a 軸成長膜の表面特性の回復を狙いとして、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) イオンビームを用いた表面処理を検討し、a 軸成長膜と Ag との  $10^{-8}$ - $10^{-7}$   $\Omega \text{ cm}^2$  オーダの低いコンタクト抵抗が得られることを明らかにした。また、X 線光電子分光 (XPS) と高速反射電子線回折 (RHEED) を用いた薄膜表面状態の解析から、ECR 表面処理により、表面汚染層の低減、表面化学状態の回復が達成されていること、表面ダメージのないことを示した。

第 6 章では、高温超伝導の有力な応用分野の一つである高周波受動素子への適用において重要となる薄膜の高周波表面抵抗について述べている。

(1) 応用上重要な低誘電率、低誘電損失基板である  $\text{MgO}$ ,  $\text{YAlO}_3$  上に作製した c 軸成長膜について、空洞共振器法により高周波表面抵抗  $R_s$  を測定し、50 GHz、77 K での  $R_s$  値として 2-10 m $\Omega$  という低い値を持つことを示した。この値は、常伝導体である Cu の 77 K での値より約 1 桁低く、古典的超伝導体である Nb ( $T_c=9.2$  K) の等価温度 ( $T/T_c$ ) に相当する 7.7 K での値と同程度であることを明らかにした。超伝導体における  $R_s$  の周波数依存性を仮定することにより、123 化合物超伝導体では、Cu に対して、1 GHz では約 3 桁、10 GHz では約 2 桁  $R_s$  が低いことに対応し、Cu に対する優位性は、最大 1 THz まで保たれることを示した。

(2) 薄膜の表面抵抗値と SEM、TEM による構造観察との対応から、薄膜の高周波損失が、主として傾角粒界を中心とする薄膜構造欠陥に起因する弱結合によってもたらされていることを明らかにした。

(3) 低誘電率、低誘電損失基板上に形成された低表面抵抗薄膜を用いることにより高い Q 値 (>10000) を示すコプレーナ型共振器を作製し、高性能高周波素子への適用が可能であることを示した。

第 7 章は、本研究を総括し、本研究で得られた主要な知見をまとめている。