

# 酸化物超伝導薄膜の物質設計と人工格子の作製

Materials Design of Layered Cuprates and Growth of Their Artificial Lattices

池川 純夫  
S. Ikegawa

元井 雄一  
Y. Motoi

導電層と絶縁層が原子レベルで層状になった酸化物結晶薄膜の作製に成功した。高温超伝導体に似た層状酸化物を用いており、原子が自己組織的に配列して層状になるので、理想的な界面が得られる特長がある。この薄膜は高温超伝導体を用いた高性能な積層型ジョセフソン接合を目指しており、結晶中の絶縁層の厚さを原子レベルで0.9~2.2 nmまで自在に制御できることからジョセフソン接合に適している。層状酸化物の基本単位の一つであるペロブスカイト酸化物には、超伝導性だけでなく、強・高誘電性、磁性などさまざまな性質が同一の結晶構造のままで発現する特長がある。今回の、性質の異なる物質を原子レベルで層状に接合する技術により、ペロブスカイト酸化物のさまざまな性質を利用した新たな電子材料が今後期待できる。

Layered cuprates containing both an insulating layer and superconducting CuO<sub>2</sub> planes within a unit cell are thought to be suitable for use in sandwich-type Josephson junctions. We have successfully synthesized one of these compounds, (Pb<sub>2</sub>Cu)Sr<sub>2</sub>(Eu, Ce)<sub>n</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> ( $n=3-8$ , Pb-32n2 phase), in the form of thin films. The self-organized formation of a layered structure, which resulted in a flat, thin insulator, was observed.

The layered cuprates containing both conducting CuO<sub>2</sub> planes and block layers with special properties will be useful not only for Josephson junctions but also for other future electronics applications, since they have ideal interfaces on an atomic scale.

## 1 まえがき

酸化物高温超伝導体が発見されてから10年が経った。この間に世界中で精力的に研究が行われた結果、技術的にも学問的にも進歩がみられる。例えば、多元酸化物薄膜を作製する技術には進歩がみられ、超伝導だけでなくペロブスカイト酸化物の多様な物性や強相関電子系の特徴を生かした材料研究が盛んになってきた。一方で、高温超伝導体のエレクトロニクス応用に必要な、積層型で良好な特性をもったジョセフソン接合を作製する技術はまだ不足している。これは、これまでエレクトロニクス材料としての経験がない多元酸化物を、原子レベルで制御する技術がまだ不足しているためである。

われわれは、高性能な積層型ジョセフソン接合のための新しい薄膜材料の創成を目指してきた。以下ではその物質設計と薄膜作製について述べる。最後に層状酸化物の将来を展望する。

## 2 層状酸化物の物質設計

積層型ジョセフソン接合は、2枚の超伝導層の間に非超伝導層(バリヤ層)を挟んだ構造をもつ。これまで種々のバリヤ層物質が研究されてきたが、まだ二つの問題点がある。第一の問題点は、超伝導・バリヤ層界面の超伝導層側で超

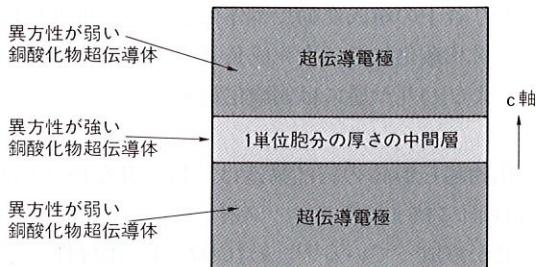


図1. 新物質を用いた積層型ジョセフソン接合 2枚の超伝導体の間に、中間層としてc軸方向の超伝導の結合が弱い銅酸化物超伝導体を1分子層(1単位胞分の厚さ)だけ挟むことにより、原子レベルで制御された積層型接合ができる。

Sandwich-type Josephson junction using new layered compound

伝導特性が劣化してしまうことである。その結果、出力電圧と動作上限周波数の低下を招く。この問題は銅酸化物超伝導体に固有な性質に関係していることから、超伝導体・絶縁体界面の原子配列をきちんと考へた物質設計が必要となる。われわれが物質設計した結果を図1に示す。

高温超伝導体のひとつである Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (図2(a)) そのものが電子状態の異方性のために、結晶構造のc軸方向にジョセフソン接合が積み重なった状態であることが最近わかつた<sup>(1)</sup>。これは固有ジョセフソン効果と呼ばれている。したがって、図1に示す模式図のように、異方性の強い(c軸方向の超伝導の結合が弱い)超伝導体を1分子層だけ、異

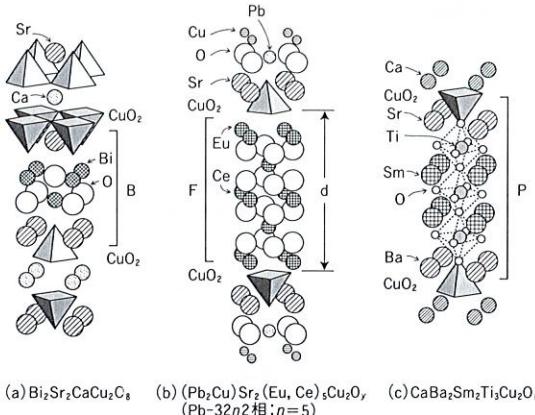


図2 層状銅酸化物の結晶構造  $\text{CuO}_2$ 面を含むピラミッドに挟まれたブロック層の部分(B, F, P)がバリヤ層として働く。  
Crystal structures of layered cuprates

方性の弱い( $c$ 軸方向の超伝導の結合が強い)超伝導体の間に挟めば、単一の積層型ジョセフソン接合が得られると考えられる。

第二の問題点はバリヤ層にショートが発生しやすいことである。その一つの原因是、高温超伝導体の上に薄い絶縁層をピンホールなしに形成することが難しいことがある。また、バリヤ層に銅酸化物を含む場合には、それが伝導に寄与したり若干の組成変動で導体化しやすい問題もある。そこで、層状酸化物の二次元成長しやすい性質を利用すること、およびバリヤ層には銅酸化物を含まないことが望ましい。

銅酸化物超伝導体の結晶構造は、超伝導を担う $\text{CuO}_2$ 面と、 $\text{CuO}_2$ 面に挟まれたブロック層と呼ばれる部分との積層の組合せから成っている<sup>(2)</sup>。われわれは、絶縁性のブロック層だけを多重積層した部分を含む層状銅酸化物を設計すれば、そのブロック層の部分が理想的なバリヤ層として働くと考えた。

現在までに発見されているブロック層約20種のうち、 $\text{CuO}_2$ 面を挟まずにブロック層だけを多重に積み重ねることができるのは螢石型ブロックだけである。そこで、多重螢石型ブロックを含む層状銅酸化物 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Ln, Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Lnは3価の希土類元素、 $n \geq 3$ 、Pb-32n2相と呼ぶ)に着目した。この物質群のうち $n=3 \sim 4$ の物質はバルク多結晶体での合成が報告されていたが<sup>(3)</sup>、 $n \geq 5$ の単一相を合成した例はなかった。

この物質の結晶構造を図2(b)に示す。 $\text{CuO}_2$ 面は、正孔を注入すれば超伝導性を示すであろう。多重螢石型ブロックを挟んだ $\text{CuO}_2$ 面どうしの間隔は、 $d = 0.6 + 0.27(n-2)\text{ nm}$ と表される。 $n=4 \sim 7$ のときに $d = 1.14 \sim 1.95\text{ nm}$ となり、バリヤ層に適した厚さになる。この物質の $c$ 軸配向膜1分子層(厚さ1単位胞分)を、超伝導体 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$

$\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Pb-3212相)で挟むと、図1の構造が実現できる。

ほかに、Tiのペロブスカイトブロックを三重に含む層状銅酸化物(図2(c))が最近合成された<sup>(4)</sup>。Tiペロブスカイトブロックのさらなる多重積層が可能と推測されるので、図1の接合に役立つ可能性を秘めている。

### 3 多元酸化物薄膜の作製

高温超伝導薄膜の研究以来多元酸化物の作製技術が徐々に進歩し、薄膜ならではの物質合成も可能になっている。例えば $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ :  $n=4 \sim 8$ など自由エネルギー差が小さいためにバルク合成では単一相として得にくい長周期層状酸化物が、逐次蒸着の手法で制御して合成できる。この手法によれば多重螢石型ブロックを含む長周期の層状酸化物が単一相として合成できると考えられる。われわれは、まずPb-32n2相の単一相薄膜作製の試みから始めた。

図3に示す分子線エピタキシー装置を用い、逐次蒸着法によって薄膜試料を作製した。5本のクヌーセンセルからPb, Sr, Eu, Ce, Cu金属を蒸発させる。同時に、高周波放電で活性化した酸素を基板に供給して酸化膜を作製する。

Ceの蒸発には $1,500^\circ\text{C}$ の高温が必要である。酸素ガスの存在下で $1,500^\circ\text{C}$ でクヌーセンセルを使用すると故障が多い。そこで、他のCeの供給法として有機金属ガスソースを最近開発した<sup>(5)</sup>。これは有機金属錯体を約 $190^\circ\text{C}$ に加熱して昇華させ、その気体をパイプで基板近くまで導入する方法である。他のクヌーセンセルと共存でき、多元酸化物の逐次蒸着に適した方法を開発できた。ただし、以下で述べるのはクヌーセンセルでの結果である。

クヌーセンセルそれぞれについているシャッタをパソコンで制御して自動開閉し、Pb-32n2相の結晶構造に応じて各元素を逐次蒸着した。図3の装置は差動排気した電子鋸

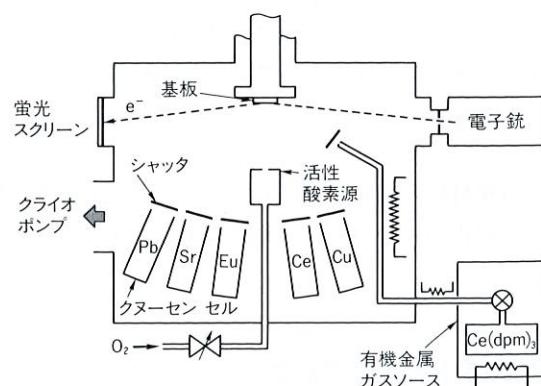


図3. 分子線エピタキシー装置 5本のクヌーセンセルから金属を蒸発させ、活性酸素源を併用して加熱した $\text{SrTiO}_3$ 基板上に多元酸化物薄膜を作製する。蒸気圧の低い金属のために、有機金属ガスソースを備えている。

Schematic diagram of molecular beam epitaxy apparatus

と蛍光スクリーンをもち、膜成長をしながら表面の結晶構造を反射型高速電子線回折で観察している。成長後の膜はX線回折で結晶構造と格子定数を調べた。一部の試料は、断面を透過電子顕微鏡(TEM)で観察した。

#### 4 薄膜の結晶構造評価

種々の条件で成膜した試料をX線回折で調べ、Pb-32 n 2相単一相が得られる条件を探した。その結果得られた単一相試料のX線回折パターンの一例を図4(a)に示す。Pb-3282相の回折ピークだけが観測され不純物ピークはない。ただし、図中の▽印は基板に起因するピークである。所望の結晶構造ができていることをさらに確認するために、結晶構造モデルからX線回折パターンを計算し、実験で得たパターンと比較した。図4(a)の実験値と(b)の計算値は定性的に合っている。

以上のX線回折から、Pb-32 n 2相:  $n=3, 4, 5, 6, 8$ の単一相が得られたことが確認された<sup>(6)</sup>。これらの物質の、螢石型ブロックを挟んだCuO<sub>2</sub>面間距離は0.9~2.2 nmであり、バリヤ層に適した範囲をカバーして制御できた。この物質群で $n$ が5以上の物質は、バルク試料の中に不純物として混入していることが報告されていた<sup>(3)</sup>。しかし、X線回折で単一相に見えるほど長距離秩序をもって合成されたのは初めてである。実際、 $n$ が異なっても自由エネルギー差が小さいため、通常のバルク合成法では $n$ が異なる物質の混合物になってしまう。この実験は、バルク試料中では不純物としてしか存在していないかった物質を、制御された薄膜形成技術によって純粋な物質として取り出したと言える。

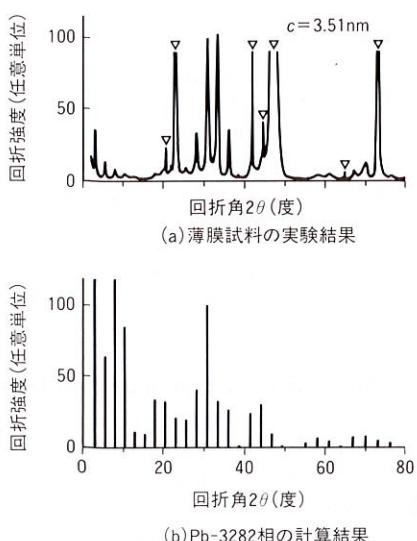


図4. X線回折図形 ▽は基板に起因するピーク。実験と計算でよい一致が見られる。

(a) X-ray diffraction pattern of film sample, and (b) calculated pattern of Pb-3282 phase

図1の積層型ジョセフソン接合を得るには、Pb-32 n 2相:  $n=4\sim 7$ の1単位胞分(厚さ2.4~3.2 nm)をPb-3212相超伝導電極の間に挟んだ構造を作製しなければならない。このような構造が作製可能であるのか否かを確認するため、Pb-3272相1単位胞分とPb-3212相2単位胞分とを繰り返し積層した人工格子の作製を試みた。作製した人工格子のX線回折パターンを、計算した回折パターンと比較した結果、相対強度はよく合っていた<sup>(6)</sup>。

この試料の断面のTEM像が図5である。螢石型ブロックには比較的重いCe原子があるために電子線の透過率が低く、黒く見える。図5を見ると、意図した人工格子の周期(6.4 nm)で黒い帯が規則的に並んでいる。多重螢石型ブロックが、層状銅酸化物の中に層状に形成されているようすがよくわかる。以上のX線回折とTEM観察から、Pb-3272相1単位胞分とPb-3212相2単位胞分とを積層した人工格子が作製可能であり、膜厚方向の原子拡散は重大な問題にはならないことがわかった。

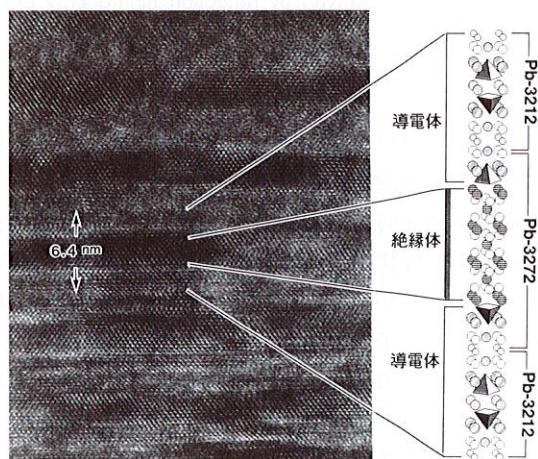


図5. 薄膜断面の透過電子顕微鏡像 右に結晶構造を示した[Pb-3272/(Pb-3212)<sub>2</sub>]<sub>15</sub>人工格子を観察した。黒く見える螢石型ブロックが平たく並んでいるようすがわかる。

Cross-sectional transmission electron microscope image of [Pb-3272/(Pb-3212)<sub>2</sub>]<sub>15</sub> superlattice

#### 5 層状酸化物の成長機構

上述の人工格子の成長過程を反射型高速電子線回折で観察した結果を図6にまとめる。まず、螢石型ブロック堆(たい)積前は原子レベルで平たんな成長表面であることを示す線状の電子回折図形になっている。この上に螢石型ブロックの堆積を始めると、(a)に示したように電子回折図形が点状になり、島状成長が起きている。その後鉛酸化物の堆積により点状の回折強度が低下する(図6(b))。その後にCuO<sub>2</sub>面を堆積すると(c)に示したように線状の回折図形になって

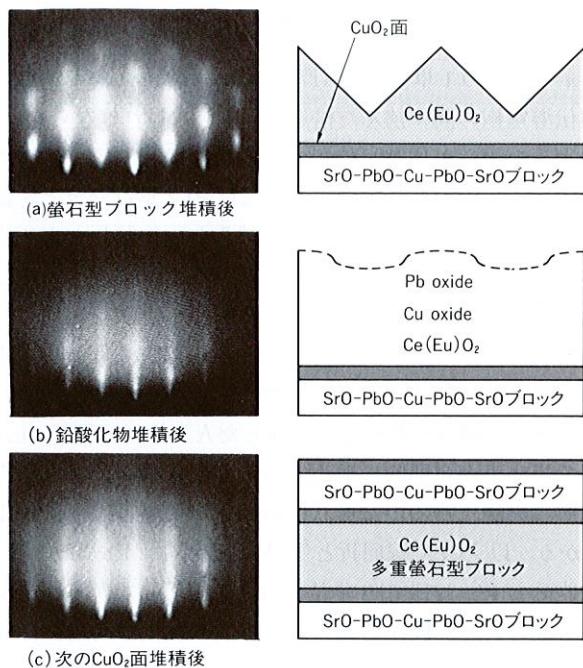


図6. 薄膜成長過程 成長中の反射高速電子回折図形とそれぞれの時点での断面の想像図。

Growth mechanisms observed by reflection high-energy electron diffraction

おり、螢石型ブロックを堆積する前と同様の平たんな成長表面に戻ったことがわかる。

以上から、絶縁層である螢石型ブロックが島状に成長しても、Pb-3272層状化合物の単位胞の完成とともに層状成長に戻ることがわかった。これは、層状化合物の結晶構造を形成するよう原子が再配列したほうが、自由エネルギーが低くなるためと考えられる。層状成長に戻るとともに螢石型ブロックが平たんな層状になることが期待されるが、実際に図5の断面TEM写真からそれが確認された。

ところで、原子の再配列は図6(b)の鉛酸化物堆積中に起きているように見える。われわれが以前にPb-3212相薄膜の成長で報告したように<sup>(7)</sup>、鉛酸化物の表面液層または非晶質層が表面での原子輸送を促進している可能性がある。

図6で観察した現象は、自己組織的な層状化と呼べる現象である。自己組織的な形成プロセスは現在半導体の分野で話題となっており、量子ドットや自発的な組成変調人工格子の形成<sup>(8)</sup>などが報告されている。高温超伝導の分野でも、自己組織化の考えかたは今後ますます重要になると考えられる。原子レベルでの物質制御が必要になってきたからである。

## 6 あとがき

この研究では、高性能な積層型ジョセフソン接合を得ることを目的に、新しい層状銅酸化物を設計してその結晶構

造を作製した。物質は、 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Eu, Ce})_n\text{Cu}_2\text{O}_y : n = 3 \sim 8$  (Pb-32 n 2相)であり、結晶構造中に含まれる螢石型ブロックの厚さを、バリヤ層として最適な範囲で制御できた。螢石型ブロック堆積中は島状成長するが、その後の元素の堆積によって原子が再配列して層状化合物が完成し、平たんな成長表面に戻るとともに螢石型ブロックが平たんな層状になることがわかった。

この物質の多重螢石型ブロックは理想的な超伝導体／絶縁体界面をもつバリヤ層となり、積層型接合の高性能化に役立つと期待される。しかし、そのためにはこの物質の $\text{CuO}_2$ 面に導電性が必要である。今後、組成と希土類イオンのイオン半径と成長条件を注意深く選ぶことによって導電性を向上する研究を進めていく。

また、この物質は $\text{CuO}_2$ 面間距離が変化したときの電子状態や伝導の異方性の変化を研究できる新たなかつユニークな研究対象であり、高温超伝導現象の理解に貢献できると考えられる。さらに、固有ジョセフソン効果の強さを分子レベルで制御できる可能性をもっており、ジョセフソン人工格子による新しいデバイスの可能性を秘めている。

ここで示したように、層状酸化物の利用は原子レベルで理想的な界面を自己組織的に形成する利点がある。一方、層状酸化物の基本単位の一つであるペロブスカイト酸化物には、同じ結晶構造のまま超伝導性だけでなく強・高誘電性、磁性、巨大磁気抵抗効果や非線形光学効果など多彩な物性が発現する特長がある。今後は、この二つの特長を生かして、導電性の $\text{CuO}_2$ 面と特殊な性質をもったブロック層とを単位胞中に含む層状銅酸化物を設計・製作して、積層型ジョセフソン接合に限らず多彩な機能をもった次世代エレクトロニクス材料の創成を目指す。

## 文 献

- (1) R. Kleiner, et al : Phys. Rev. Lett., **68**, pp.2394-2397 (1992)
- (2) Y. Tokura and T. Arima : Jpn. J. Appl. Phys., **29**, pp.2388-2402 (1990)
- (3) A. Tokiwa, et al : Physica C, **181**, pp.311-319 (1991)
- (4) W. J. Zhu, et al : Mater. Res. Bull., **30**, pp.243-246 (1995)
- (5) S. Ikegawa and Y. Motoi : Thin Solid Films, in press (1996)
- (6) S. Ikegawa and Y. Motoi : Appl. Phys. Lett., **68**, pp.2430-2432 (1996)
- (7) S. Ikegawa, Y. Motoi and T. Miura : Physica C, **229**, pp.280-288 (1994)
- (8) S. P. Ahrenkiel, et al : Phys. Rev. Lett., **75**, pp.1586-1589 (1995)



池川 純夫 Sumio Ikegawa, D.Eng.

研究開発センター 基礎研究所研究主務。工博。  
超伝導体などの酸化物人工格子の研究に従事。応用物理学  
会、日本物理学会、米国物理学会会員。  
Advanced Research Lab.



元井 雄一 Yuichi Motoi, D.Eng.

研究開発センター 基礎研究所。工博。  
高温超伝導体薄膜成長プロセスの研究に従事。応用物理学  
会、日本物理学会会員。  
Advanced Research Lab.