

卒業論文

高温超伝導体薄膜の作製と構造評価
超伝導デバイス開発の準備として

高知工科大学
物質・環境システム工学科
物質工学講座
神谷 顕太郎

2001年3月

目次

1	はじめに	1
1.1	酸化物超伝導体	2
1.2	YBCO の構造	5
1.3	レーザーアブレーション法	6
実験		
2.1	ターゲット (YBCO) の作製	7
2.2	レーザーアブレーション法による薄膜の作製	8
3	結果及び考察	
3.1	ターゲット (YBCO) の評価	9
3.2	作製した薄膜の評価	11
4	まとめ	14
	参考文献	15
	謝辞	16

1. はじめに

超伝導現象は、完全電気伝導性、完全反磁性、磁束量子化、ジョセフソン効果の4つの基本現象がある。この現象の最初の発見は、1911年オランダの Kamerlingh Onnes が、水銀を用いて、その電気抵抗が、絶対温度 4.20K で突然ゼロとゼロになる現象を発見した事から始まり、その後多くの学者が興味を持ち、実験、理論の両面からその解明を試みられてきた。その結果高温超伝導体が発見され、より高い温度で超伝導現象が起こるようになり、実用化の試みがより一層強まった。しかし製品化には現在至っていない。その理由の1つに、高温超伝導体は多結晶をとり、材料としては使いにくい事いえる。そのような理由から、高温超伝導体を単結晶の材料として使う事を考える必要があると思う。

だから今回の実験では高温超伝導体を単結晶基板に蒸着させ薄膜を作り、その構造を評価することを目標にする。この高温超伝導薄膜は、絶縁薄膜のトンネル現象を利用して、特に超伝導状態および常伝導状態における電子エネルギー間のエネルギーギャップの定量測定に応用され、BCS理論を裏つける大きな役割をした。その後ジョセフソン効果を実証され、超伝導現象に対する実現がさらに広がり、従来行われていた超伝導薄膜応用の研究に拍車をかけることとなった。そして、強磁場発生コイル線材の開発、電気輸送導線の開発等が活発に行なわれ、高い臨界電流、磁場の超伝導材料の開発が望まれており、通常の溶融法では、実験不可能な材料を薄膜技術によって、実証しようとする試みが盛んに行なわれている。

そのような事から、単結晶の高温超伝導薄膜を作ってその構造を評価することで新しいデバイス材料開発の基礎的な知識を得たい。

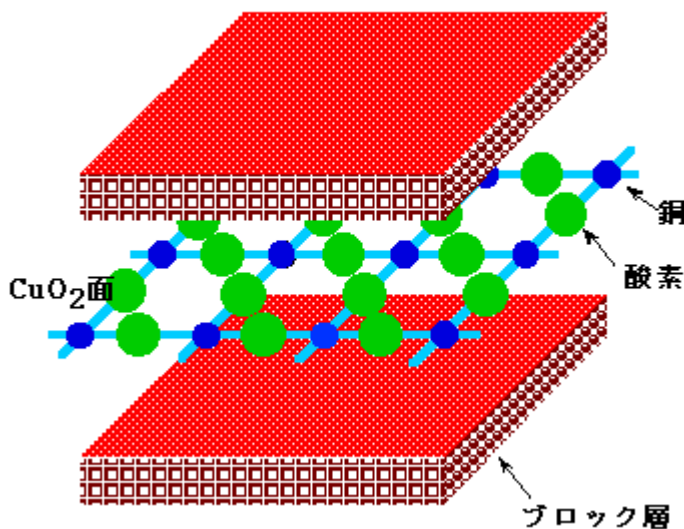
実験として今回は YAG レーザーを使い $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) をターゲットにし、 SrTiO_3 (STO) 基板上に堆積させ、高温超伝導 $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) 薄膜を作製する。レーザーの種類には一般的にエキシマレーザーと YAG レーザーがある。エキシマレーザーの発振源は可視から紫外域まで広く分布するが、希ガスとハロゲンの組み合わせで発振する希ガス：ハライドエキシマレーザーが一番多く使われている。最も光源として有望視されているのは Xe ($\lambda = 308\text{nm}$)、KrF

(248nm) ArF (193nm) である。しかし、YAG レーザーは光源が $Y_3Al_5O_{12}$ の結晶を利用している。また波長も基本波が 1046nm と違うため、当然できてくる薄膜も違うものができてくるとおもわれる。本実験では、YAG レーザーを使いその薄膜の構造を評価したい。

1. 1 酸化物超伝導体

超伝導体は優れた特性を持つが、応用面から考えると極低温では、限られた分野でしか使えず、しかも高額のコストがかかる。しかし 1987 年、銅酸化物超伝導体により、臨界温度が急激に上昇した。この発見のきっかけは、1986 年 IBM チュウリッヒのベドノルツとミューラーが発表した論文で、 La_2BaCuO_4 という酸化物が 30K 付近で急激に電気抵抗が小さくなるという研究を発表したからである。その事から世界中で新物質の探索とその物性を明らかにする研究が行なわれるようになった。その結果、非常に多くの銅を基礎にした正孔をキャリアにもつ酸化物が発見された。特に、臨界温度が高く資源的にも有望なものが、イットリウム系銅酸化物 $Yb_{a_2}Cu_3O_7$ で、転移温度が 93K にも達し、液体窒素の沸点が 77K を超える画期的な酸化物が発見された。このような発見から、やがて常温超伝導が実現し、エネルギー損失のない送電線、磁気浮上列車、超高速コンピュータなどが実現するのではないかと期待がかけられている。

今回、ターゲットとして用いる超伝導体が、この臨界温度が高く資源的にも有望とされるイットリウム系銅酸化物 $Yb_{a_2}Cu_3O_7$ である。この超伝導体が他の物質より高温で超伝導現象が起こる理由は、銅と酸素で構成されている CuO_2 面にあるとされている。これは、銅と酸素が結びつきネットワークを作り電気を通りやすくする面がつくられ、電気が通りにくい層とサンドイッチ状につみ重なるブロック層を形成される。この層状構造という特徴のために、結晶に対する向きによって電気の流れ方が大きく違う。



このCuO₂面での銅と酸素の電子の伝わり方は、銅原子は3d軌道で電子が軌道していて、途中から酸素の2p軌道を経由しながら隣の銅原子へと跳び移り結晶中を飛びまわる。伝導原子の数は銅原子一個あたり、大体一個程度である。この銅から銅へと跳びまわっている電子の場合は特に

お互いのクーロン相互作用の効果が大きい。その理由は、電子は銅の3d軌道の間を酸素の2p軌道を経由しながら飛びまわる。その際に、同じ銅サイトに2つの電子がいるとクーロン反発エネルギーのそんがある。だから電子はなるべく避けあいながら動くようにするため電子間相互作用の効果が大きい。銅原子は遷移金属元素と呼ばれる元素の1つであり、ほかの遷移金属元素の場合と同じように、伝導原子のいる銅原子の3d軌道の大きさは、銅原子間の距離に比べて小さいことが知られている。だから原子の周りの小さな軌道に身を寄せていてあまり外を飛びまわらない。銅原子間の距離が大きいので電子の飛び回り頻繁さを表す運動エネルギーは小さくなり、一方3d軌道の広がり小さいので同じ銅原子サイトに2つの伝導電子がいるときに感じるクーロン斥力エネルギーが相対的に大きい。クーロン斥力エネルギーは距離に反比例するから、同じ狭い軌道に閉じこもっている電子同士に働く斥力は強くなるからである。La₂CuO₄は高温超伝導体のすぐ近くの物質で、銅原子あたり伝導電子の数が丁度一つときには、もっと絶縁体と呼ばれる絶縁体となる。電子同士が同じ軌道にいたがらないので、ひしめきあって動けなくなってしまうからである。しかし、ブロック層にあるランタンLaをバリウムBaやストロンチウムSrを少しドーブ(置き換え)すると、もともとプラスに荷電していたブロック層の電荷が減少し、逆にCuO₂面にプラスの電荷を供給する。このためCuO₂伝導電子の数が減り、電子が少しは動き回れるようになる。このような現象が酸化物超伝導体では、起

こる。

1. 2YBCO 超伝導体の構造

この研究では、薄膜作製のターゲットとして、YBCOを焼結させ、ペレットにした物を用いた。図 1.2 は高温超伝導YBCOの構造である。この物質は、転移温度が 77K 以上の臨界温度を示す最初に発見されたものである。YBCOの構造は、基本的にペロブスカイト構造になっており、Ba-Y-Ba の元素順に層状に重なった構造をしている。ペロブスカイト構造では、Cuを中心にした酸素八面体がすべてのCuに存在するが、この構造では酸素が欠けている。ペロブスカイト構造が 3 個連なっているとすると組成は、 $YBa_2Cu_3O_9 = BaCuO_3 YCuO_3 BaCuO_3$ となることことから解る。しかし、YBCOは酸素の量が 7 である。YBCOが高い臨界温度を示す理由には、CuO₂面があるからといわれており銅と酸素の強い結合がその主な理由だと考えられている。だから、そのCuO₂面に平行な横の面では超伝導電流が流れやすく、この面に垂直な面では、流れにくくなっている。

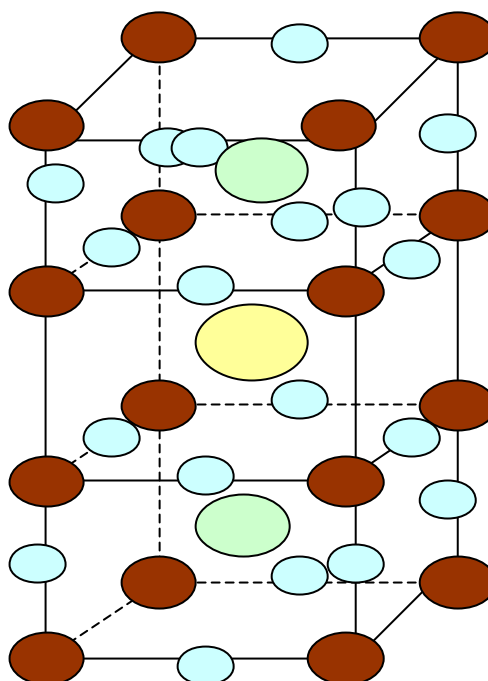


図 1.2

1.3 レーザーアブレーション法

レーザーの原理は、1958年にタウンズなどにより発表され、1953年にヒューズ社の研究所でルビーレーザーが実現した。このレーザーの発見は、トランジスタ等と並んで20世紀の最重要発見のひとつといわれている。その優れたレーザー光線を利用して、金属表面をはがすのがレーザーアブレーション法である。これは高強度のパルスレーザーを固体表面に照射すると、表面構成原子・分子・イオンなどが放出される。その原理を利用して、チェンバー内にターゲットを置き、上にある程度の距離をおいた基盤を備え、チェンバー外からターゲットにパルスレーザーを照射して、飛び出す原子・分子・イオンなどを蒸着し粒子として基板上に堆積させる。

このレーザーアブレーション堆積法は、飛び出した原子・分子・イオンが基板結晶にたいして、よく似た並びをされるといわれている。高温超伝導体は、2次元的なCuO₂面で超伝導が起こっている。しかし多結晶をとるため方向を一定にし難い。だからレーザーアブレーション法を使い単結晶の基板に蒸着させると、材料として使い易い。このようなことから、レーザーアブレーション法による薄膜形成は、高温超伝導薄膜作製への応用を契機として、注目されるようになったといったも過言ではない。同方法により初めて高品質な超伝導薄膜が実現した。その理由として、低真空化で成膜が可能であるため超伝導特性発現に必要な酸素を取り込みやすい。またターゲットと薄膜の組成ずれが少ないため、多元素から構成される酸化物超伝導体薄膜の組成制御が容易である。だから、高温超伝導体薄膜の作製で良好な結果が得られている。

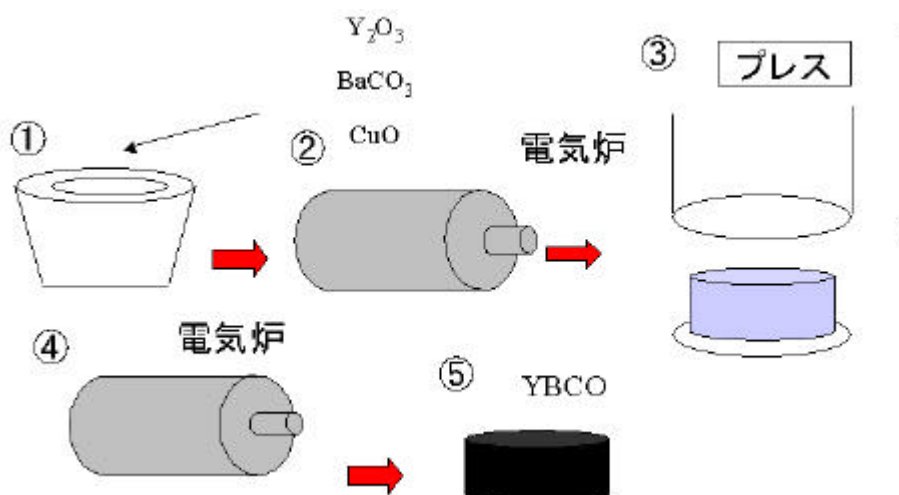
今回使うYAGレーザーは、イットリウムアルミニウムガーネットの透明な結晶である。YAGレーザーの特徴は、固体レーザーのなかでは、発振効率が高く、YAG結晶の熱伝導性がよいため連続的にレーザー光線が発生する。YAGレーザーの波長1046nmの近赤外線であり、数100W～1KWの出力で高繰り返しパルスが可能。この波長域は、集光性が高く、石英光ファイバによる伝送ができるので、電子部品の微細加工、切断、溶接など広範囲に利用されている。高出

力化への技術開発がおこなわれており、今後も有望である。

2 実験

2.1 ターゲットの作製

この研究では、YBCO超伝導体をターゲットとして、薄膜を作製する。そのターゲットの作製法は、イットリウム、バリウム、銅を乳鉢で30分混合する。その際の分量は、図 2.1 で示す。次に、電気炉を用いて24時間、920 で焼結する。出来た粉末状のYBCOを400kgf/cm³でプレスして直径3cmのペレットを作る。再び電気炉を用いて920 で1440分焼結する。次に500 まで温度を落とし酸素をいれアニールしながら720分焼結する。



実験（前）		
	グラム（g）	モル（mol）
YBCO	7	0.010507416
試薬	グラム（g）	モル（mol）
Y ₂ O ₃	1.186339736	0.005253708
BaCO ₃	4.147005668	0.021014831
CuO	2.507460153	0.031522247

図 2.1

2.2 YBCO 薄膜作製

薄膜作製法としてレーザーアブレーション法を用いた。使用したレーザーは YAG レーザー (Mindustries) 社製で、基板とした SrTiO₃(110) を用いた。

堆積条件は、波長 532nm を繰り返し速度 10Hz で、基板温度は 600 650 750 の 3 つの温度で作製した。

作製方法は、チェンバー内を真空にし、次にターゲット (高温超伝導体 YBCO) にレーザーをあて、YBCO の表面をはがして、上方の基板に堆積させる。

高温超伝導体は、2 次元的な CuO₂ 面で超伝導がおこっているため、CuO₂ 面に平行な方向と垂直な方向とで、物性が異なる。そのため基礎的な物性測定のためには、結晶方位のよくそろった単結晶基板が必要になる。今回使う SrTiO₃(110) は、その条件に望ましい事がいえる。また、真空プロセスでは、問題なのが銅の酸化である。しかしレーザーアブレーションは、高い温度で金属を蒸発させるので、薄膜の生成にてきしている。

3 結果及び考察

3.1 ターゲットの評価

図 3.1 は、出来上がった高温超伝導体 (YBCO) を、液体窒素を入れ、冷却し小さくて強力な磁石を上方に持っていった図である。このように、磁石は、1 cm 程度の高さで浮かび続け、磁石をどの角度にしてもそのままの姿勢で浮いた。この現象は、マイスナー効果と呼ばれるもので、超伝導現象の一つである。マイスナー効果の原因は、超伝導体に磁場を加えたとき、超伝導体の表面に超電流が流れ、この電流の作る磁場が超伝導体の内部でちょうど外部の磁場と打ち消すためである。これで磁力線がことごとく超伝導体から締め出される。超伝導体に磁石を近づけると、マイスナー効果が生じるため、磁石は強い反発力を受ける。その結果、超伝導体の上に磁石が浮き上がる磁界を排除する。そのため、磁石を近づけると、磁界を排除しようとして、よせつけないので、反発し、磁石が浮く事になる。だから、この現象から解るように完全な高温超伝導体が出来ている事がいえる。

図 3.1(b) は作られたターゲットを X 線回折した結果である。作られたターゲットは CD-ROM 検索の結果から高温超伝導体 YBCO であった。また多結晶をとる事がいえる。

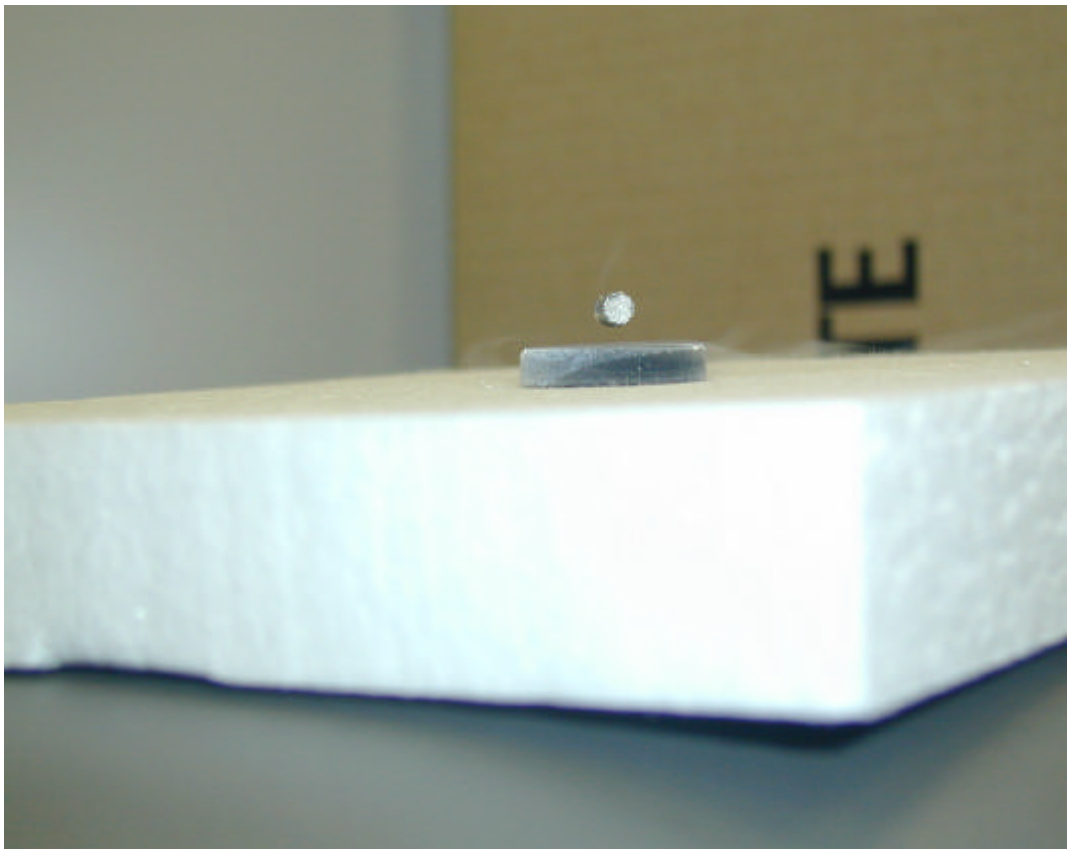


図 3.1(a)

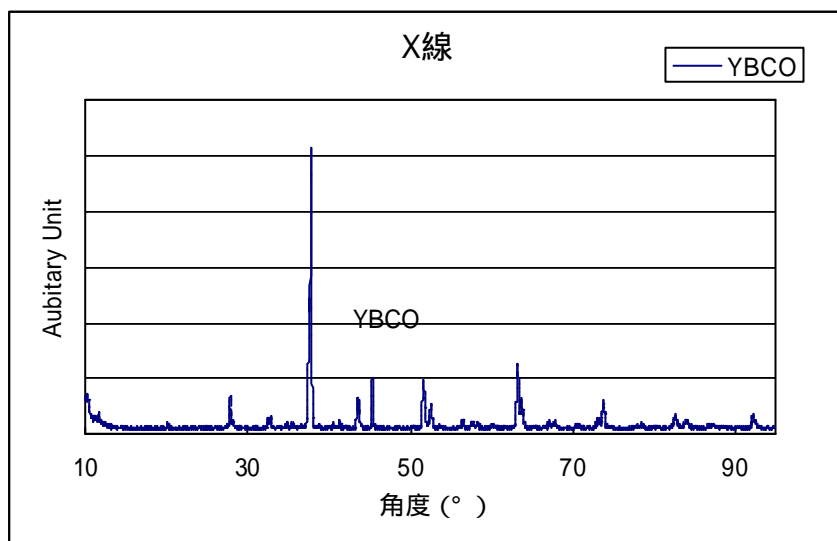
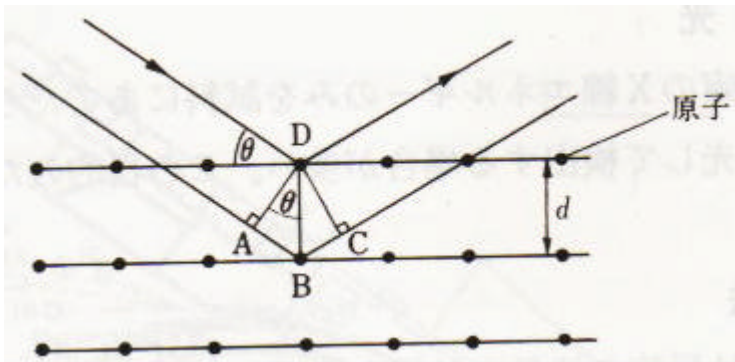


図 3.1(b)

3.2 作製した薄膜の評価

3.2.1 X線解析

作製した薄膜の結晶構造の解析をするのに最も有力な手段はX線解析である。この方法の原理は、X線が結晶に照射すると、結晶格子面で反射し、お互いに干渉（回折）し合う。



左の図では、各面では、次々と散乱（鏡面反射）させている。

この波の強めあう条件をブラッグ条件と呼び、その条件をみたす方向の回折

折線のみ強度が増大する。図3.1(a)は、STO(110)基板のX線解析した物である。ターゲット（高温超伝導体YBCO）とは全く異なる単結晶である事がいえる。ピークを見ると(110)反射と(220)反射が観察される。(220)ピークは(110)ピークの3倍ぐらいの強度がある。横軸を拡大してみると図3.1(b)のようになっている。STOのピーク以外に明りょうなピークは現れていないので、これはアモルファスだと考えられる。図3.2(a)は、基板温度600で作製した薄膜のX線回折パターンである。図3.1(a)のSTO(110)基板のX線回折パターンと同じく(110)反射と(220)反射が観察される。強度もSTO(110)基板とあまり変わっていない。これもアモルファスだと考えられる。図3.3(a)は、基板温度650で作製した薄膜のX線回折パターンである。

(110)と(220)の強度比が、図3.1と図3.2に比べて変わっている。(110)面が大きくなっている。図3.3(b)のピークもSTO基板とは変わっている。図3.4(a)は、基板温度750で作製した薄膜のX線回折パターンである。650で作製した薄膜と同様の結果が出ている。これは、STOの(110)反射と(220)反射にターゲット（高温超伝導体YBCO）の(110)反射と(220)反射がそれぞれ重なったからだといえる。

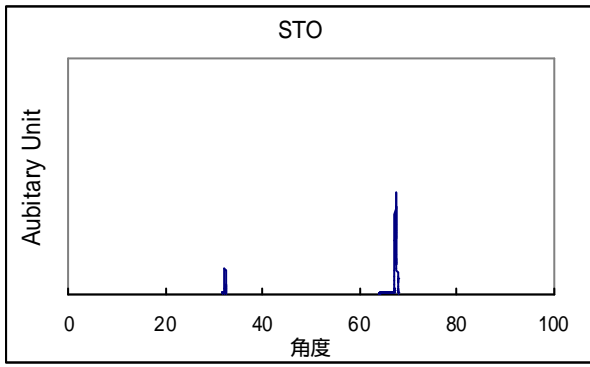


图 3.1(a)

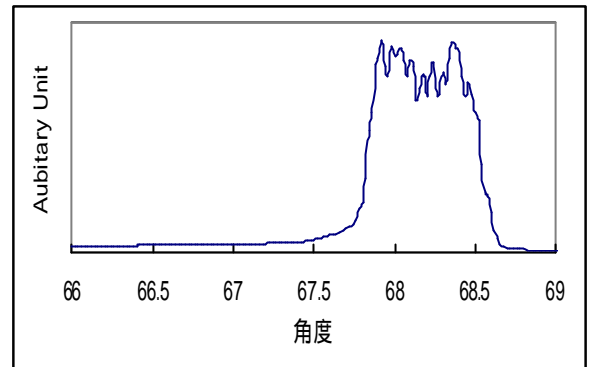


图 3.1(b)

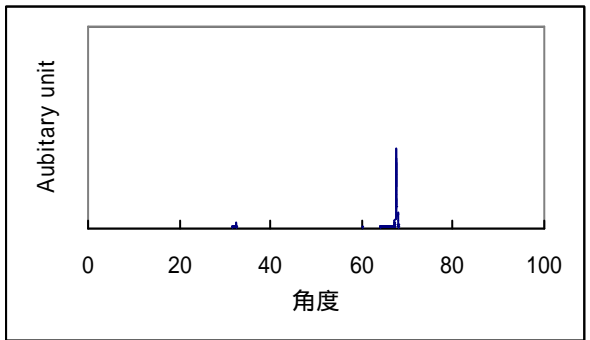


图 3.2(a)

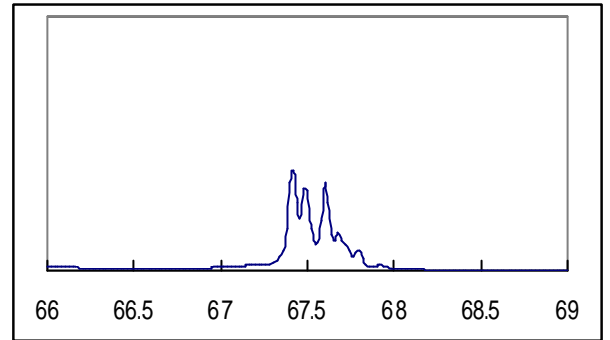


图 3.2(b)

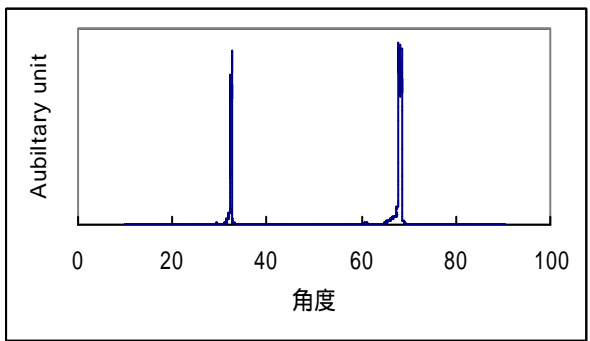


图 3.3(a)

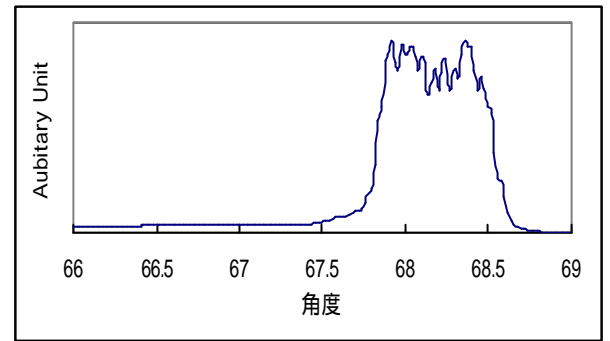


图 3.3(b)

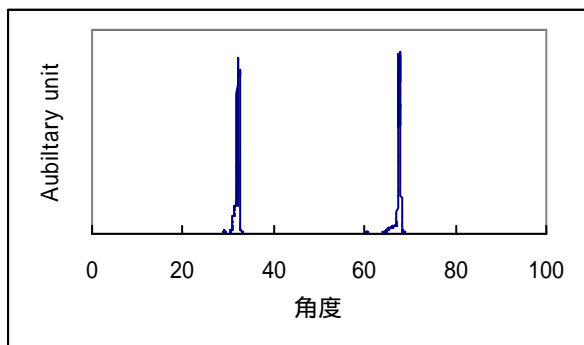


图 3.4(a)

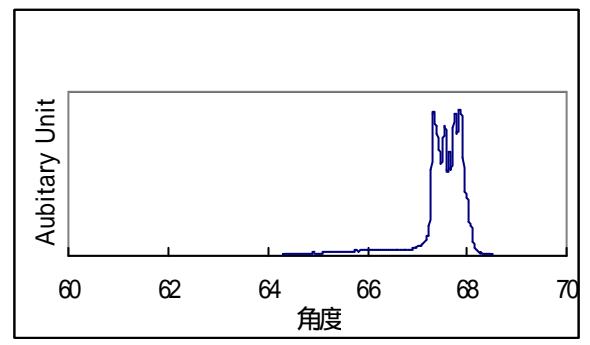
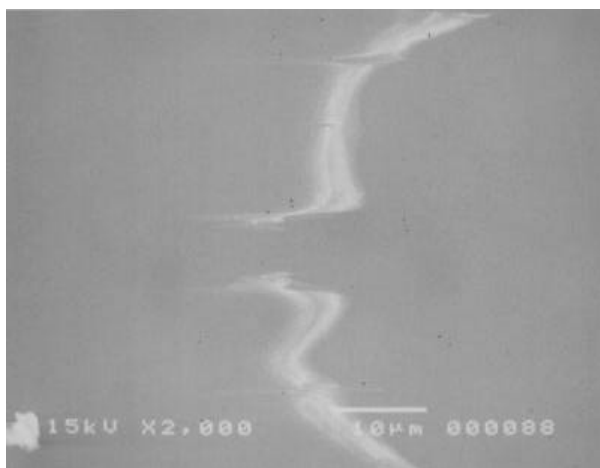


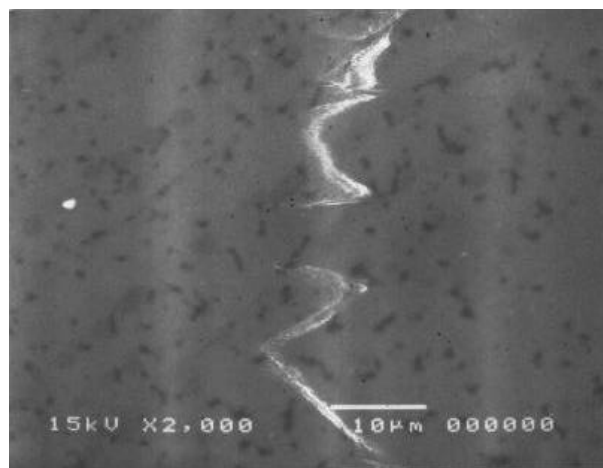
图 3.4(b)

3.2.2 SEM(走査電子顕微鏡) による観察

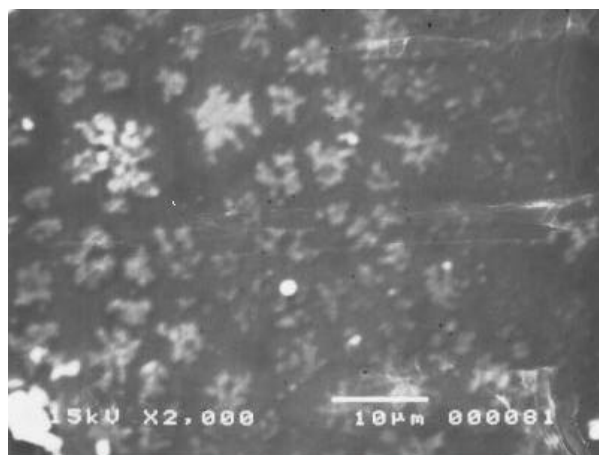
SEM(走査電子顕微鏡) の原理は、電子銃から出た電子ビームを真空中で試料に当てると、試料表面の状態を反映した2次電子が試料から出る。この2次電子を検出器で捉え、2次電子の量をブラウン管の明るさに変換することにより、CRT上に拡大像が現れる。特徴は、高い倍率まで観察が可能で焦点深度が深く、立体的な観察が可能である。下の写真は、作製した薄膜をSEM(走査電子顕微鏡) で撮影したものである。基板温度 600 で作製した薄膜は、なめらかな表面が観察される。アモルファス構造だからだとかんがえられる。基板温度 650 で作製した薄膜の場合は、黒い斑点が一面に見える。これは、結晶成長した薄膜にとり残された隙間だと考えられる。基板温度 750 で作製した薄膜では、ところどころだったが、雪の結晶のようなものが観察できた。この特徴的な組織は、結晶がデンドライ状に成長したものだと考えられる。



600



650



750

4. ま と め

今回の研究ではまず高温超伝導体 YBCO を作製して、レーザーアブレーション法を用いて YBCO 薄膜を作製し構造を評価した。その結果、堆積時の温度で薄膜の精度が全く違う事が解った。これは、基板温度が低いと薄膜はアモルファスになる。また基板温度が高くなると薄膜は基板上で十分に結晶成長できるため、エピキシャル成長していた。これは、YBCO 薄膜の X 線回折の(110)と(220)面のピークの比から解るように、STO(110)(220)に YBCO(110)(220)面が堆積した事がいえる。また、750℃基板ではデンドライト状の結晶の成長が視察できた。これは、レーザーの出力が弱かったため、基板上でゆっくり原子が成長したからだと思われる。そのような実験結果から、多結晶の高温超伝導体 YBCO から単結晶の高温超伝導体薄膜を作製し、その構造を評価する事が出来た事がいえる。しかし、高温超伝導体は、すばらしい特性がありながらまだ一般に実用化されていないのが現実である。この高温超伝導体を薄膜にし、単結晶基板として使い易くなったが、これからは大量生産や薄膜の良質な薄膜の精度などが求められると思う。また最近マグネシウムを使った高温超伝導体が発見され、金属材料として注目されている。だから、この材料は未知であり、これから解明され日常生活にされこれからの社会によりいい影響を及ぼすと予想される。だから少しでも超伝導体を理解するために、この高温超伝導体の研究を続けていきたい。

参 考 文 献

1. 電気学会編 レーザーアブレーションとその応用、コロナ社
2. 高温超伝導体の科学 立木 昌 藤田 敏三編 裳華房
3. セミナー高温超伝導 福山 秀敏 石川 征靖
4. 高温超伝導 YBCO 薄膜のエピタキシャル成長とPrイオン注入による高低抗層形成に関する研究 広瀬 隆之
5. X線解析の手引き 改訂第四版 理学電気株式会社
6. 電子回折と初等結晶学 田中 通儀 寺内 正巳 津田 健治 共立出版株式会社

謝 辞

本研究をまとめるにあたって、たくさんのご指導・ご鞭撻くださいました谷脇雅文教授に深く感謝し、御礼申し上げます。本当に、実験手順や測定方法に至るまで数々のご指導ありがとうございました。

さらに、実験器具や実験の写真を提供して下さった藤原 弘助手、いっしょに最後まで実験を手伝ってくれた根笹君、手取り足取り教えてくれた研究室の皆様、ここに感謝し深く御礼を申し上げます。本当にありがとうございました。