

## 単結晶ニオブ超伝導薄膜の作製・評価に関する研究

### Fabrication and characterization of superconducting single-crystal Nb films

研究代表者 室蘭工業大学工学部電気電子工学科助教授 松田瑞史  
Associate Professor, Department of Electrical and electronic  
engineering, Muroran Institute of Technology,  
Mizushi MATSUDA

Highly oriented or single-crystal-like Nb films were successfully grown epitaxially on single crystal sapphire substrate ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) at above  $400^\circ\text{C}$  by an ultra-high-vacuum evaporation method. It is found that these films have flat surface and lower normal state resistivities, and higher superconducting transition temperatures than the polycrystalline Nb films.

#### 研究目的

SQUID (超伝導量子干渉素子) に代表される近年の超伝導エレクトロニクスの発展は、多結晶Nb薄膜を基礎とした超伝導トンネル接合デバイスの高信頼性に依るところが大きい。しかしながら現在デバイスの性能は、それらを構成する超伝導薄膜中の不純物や結晶と結晶の間 (粒界) での電子散乱・磁束捕捉など、材料自体に起因する問題によって制限されるレベルにまで達している。このため、今後さらなるデバイスの高性能化をめざしていくためには、接合の微小化といったデバイス設計側からのアプローチと共に、超伝導薄膜の高品質化を図ってそれら材料側の問題を低減していくことが不可欠である。

以上のような観点から、本研究では超伝導デバイスの母体材料として従来広く用いられてきたNb薄膜について、そのエピタキシャル化を試み、薄膜の高品質化を図ることを目的とした。

#### 研究経過

本研究においては、Nb薄膜を格子定数の近い単結晶基板 (ここではR-sapphire) 上にヘテロエピタキシャル成長させ、得られた薄膜についてその結晶学的・電気的・磁気的性質を精密評価しようとして試みた。Nbは微量の不純物 (特に酸素) 混入によって特性が容易に劣化してしまうことが知られているので、これを極力抑える目的で、高真空中のプロセスが可能なロードロック型のMBE (分子線エピタキシー) 装置中において電子ビーム蒸着法によって成膜することとした。また、エピタキシャル成長には高い基板温度 ( $\sim 700^\circ\text{C}$ ) が不可欠と考えられたため、これを可能にするように成膜装置内の基板加熱機構部を改造する必要がある。図1に、用いた成膜装置の概略図を示す。

研究の第一段階として、まず装置改造と並行して予備実験を行った。すなわち基板加熱を必要としない多結晶Nb薄膜の作製

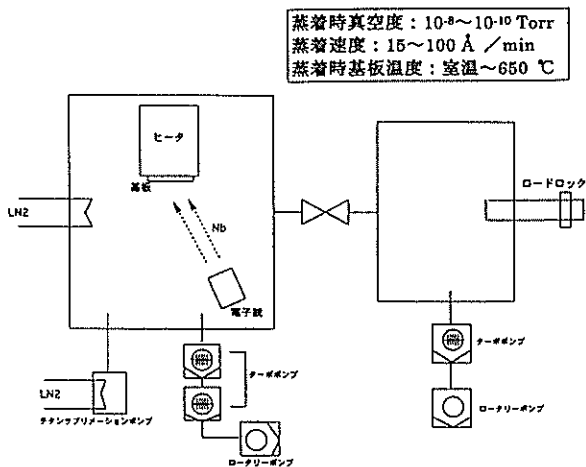


図1 高真空電子ビーム蒸着装置の概略

を行い、それらを用いてまず薄膜特性の評価法の確立をはかった。その後、改造後の装置を用いて基板加熱を行って作製したエピタキシャルNb薄膜について再び特性を評価し、比較検討を行った。薄膜評価の内容としては、(1) X線回折装置・AFM (原子間力顕微鏡)・RHEED (反射高速電子線回折) 等による薄膜の結晶構造・表面形状等の評価、(2) 超伝導転移温度( $T_c$ )・抵抗の温度依存性等の電気的特性の評価、(3) 磁化の温度依存性や磁場依存性・捕捉磁束量等の磁気的特性の評価、を行った。また、それらの結果を作製法にフィードバックすることで、高性能デバイスを構成しうる高品質な超伝導薄膜を得ることをめざした。

研究成果

特に基板加熱を行わずに作製したNb膜において得られた、抵抗-温度特性(抵抗値は室温300Kでの値で規格化してある)とX線回折パターンの一例を図2と図3(a)にそれぞれ示す。低温での電子散乱の少なさを表す残留抵抗比RRR( $=R_{300K}/R_{10K}$ )は1.79、超伝導転移温度 $T_c$ は7.6Kとなっている。

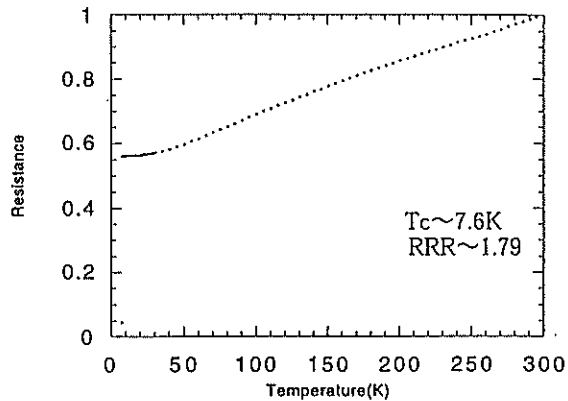


図2 室温作製Nb膜の抵抗-温度特性

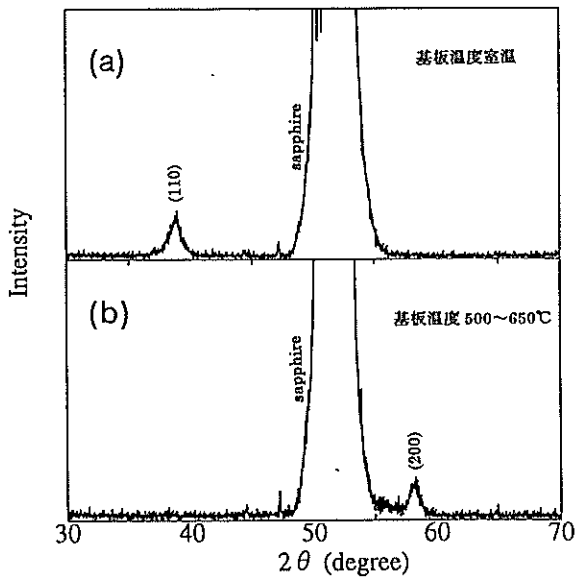


図3 Nb薄膜のX線回折パターン

また、薄膜は多結晶ではあるものの、結晶の(110)面が基板に対して垂直な方向に配向していることがわかる。AFMによる表面観察結果によると、この薄膜は直径が20nm程度の結晶粒から構成されており表面の凹凸も10nm程度存在する。さらに詳細に種々の条件下で成膜実験を行った結果、膜質は明らかに成膜中の真空度に依存し、 $10^{-9}$ Torr以下の高真空中で蒸着を行うことで膜中に取り込まれる不純物を減少した場合には、膜厚150nm以上の薄膜において、

$T_c \geq 9\text{K}$ 、 $RRR \geq 2.4$ の特性が得ることが可能となった。

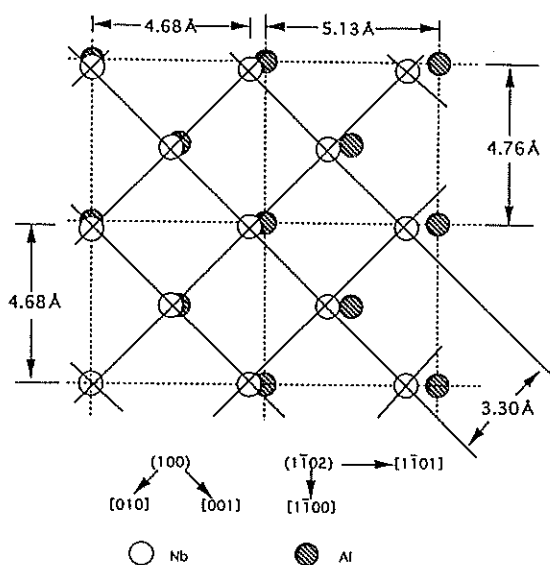


図4 サファイヤR面上でのNb結晶格子

次に、基板加熱を行って堆積させたNb薄膜の特性について述べる。図4に、基板として用いたsapphire: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(1\bar{1}02)$ 面上に、Nb(100)面が結晶成長した場合の格子のマッチングを示す。 $(1\bar{1}01)$ 方向へのミスマッチの大きさは9.6%とやや大きいですが、 $(1\bar{1}00)$ 方向は1.7%と小さく十分にエピタキシャル成長が期待できることがわかる。実際に、基板温度約 $500^\circ\text{C}$ で作製したNb膜のX線回折パターンと膜表面のAFM像、抵抗-温度特性の一例を、図3(b)と図5、図6にそれぞれ示す。X線回折パターンにおいては、Nb結晶の対称性から(100)ピークは出現していないが(200)ピークが明瞭に確認でき、図4に示すエピタキシャル関係から予想されるように基板に(100)配向が実現されていることがわかる。また、AFM像からは、結晶粒の大きさが $70\text{nm}$ 程度まで成長しているのに対して、表面の凹凸は $1\text{nm}$ 程度まで減少し、平坦化している様子が見てと

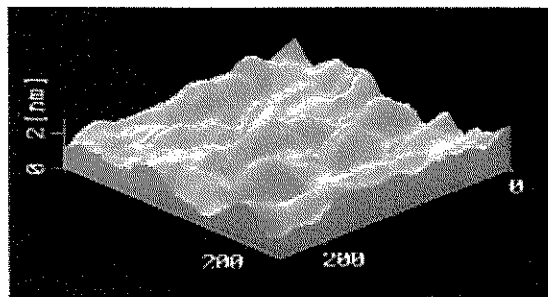


図5  $500^\circ\text{C}$ 作製Nb膜表面のAFM ( $250 \times 250\text{nm}$ )

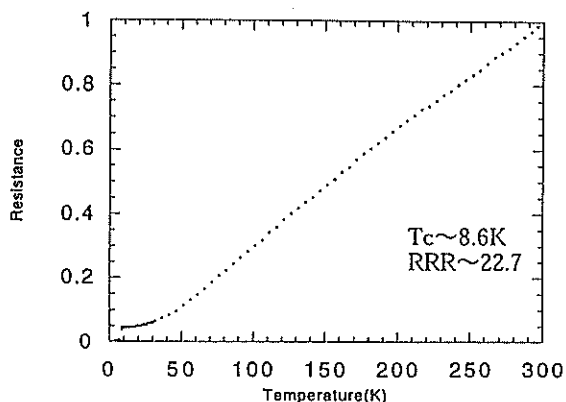


図6  $500^\circ\text{C}$ 作製Nb膜の抵抗-温度特性

れる。基板加熱を行うことで、得られる膜の残留抵抗比 $RRR(=R_{300\text{K}}/R_{10\text{K}})$ は22.7まで増加している。このことは、成膜時に加熱することによりNb薄膜の、(1)結晶性自体が向上した、(2)不純物の混入が減少した、(3)結晶粒が大きく成長したため結晶粒界の数が減少した、などの効果が生じ、低温での電子散乱が減少したためと考えられる。

図7には、室温 $\sim 650^\circ\text{C}$ の範囲の種々の基板温度において得られた薄膜の、超伝導転移温度 $T_c$ と残留抵抗比 $RRR$ をまとめて示す。 $550^\circ\text{C}$ 以下の領域においては、 $T_c$ 、 $RRR$ 共に基板温度の上昇に伴って増加しているが、 $550^\circ\text{C}$ 以上の領域においては両者ともに急激に減少していることがわかる。これは、基板温度を $500^\circ\text{C}$ を越えて上昇させた場合には成膜時の真空度が急激に劣化

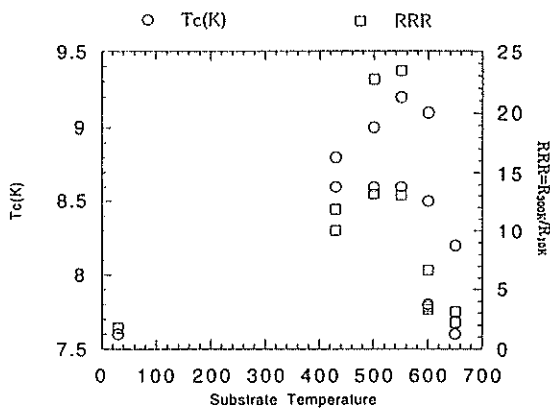


図7 Tc, RRRの基板温度依存性

することとあわせて考えると、この温度以上で基板ヒータ自身から発生する不純物ガスが、Nb薄膜に取り込まれて薄膜特性が劣化したものと推察できる。

図8(a)には、基板温度約650°Cで作製したNb膜表面のAFM像を示す。結晶粒界は明瞭でなく、エピタキシャル化が進んでいることがわかる。また図8(b)に示すように、この膜のRHEEDパターンにおいてはストリーク状の回折像が観察されており、単結晶-likeな薄膜が得られていることがわかった。上述したようにこの温度領域においては、基板ヒータからのガス放出が無視できないために電気的特性は必ずしも良好ではないが、結晶学的には、本研究で目標としていた単結晶-likeなNb薄膜を得ることができたと考えられる。

#### 今後の課題と発展

室温成膜の多結晶薄膜と、基板加熱によるエピタキシャル薄膜の電気的特性には大きな差がみられたが、もう一つの焦点である磁気的特性の差については今後さらに検討を行う必要がある。磁化率計を用いて薄膜磁化の温度依存性・磁場依存性を調べた結果では、今のところ両者の磁化に明確な差異は認められていない。しかし、デバイス応用時に問題となるのは、薄膜全体とし

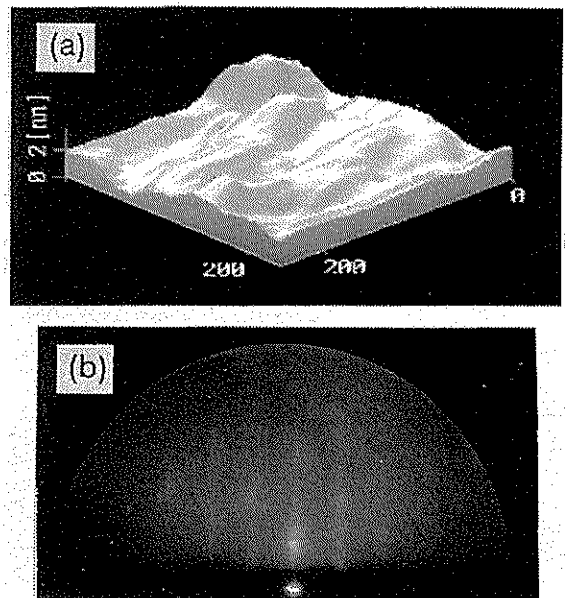


図8 (a)650°C作製Nb膜表面のAFM (250×250nm) と(b)RHEEDパターン

てのマクロな磁化特性ではなく、磁束捕捉量などのマイクロな磁気特性の違いであると思われるので、今後、SQUID磁束計による磁束雑音の評価などを通して両者の違いについて調べる必要がある。また、単結晶化する基板温度領域付近で問題となったヒータからのガス放出を抑えるため、ヒータユニットの改良も必要である。今後は、得られた薄膜をSQUIDデバイスの主コイル部やトンネル接合デバイスの超伝導電極に用いて、Nb単結晶薄膜の有用性を実証する研究へと発展させていく予定である。

#### 発表リスト

- (1) 松本学, 松田瑞史: "超高真空蒸着法によるNb薄膜の作製", 平成7年度電気関係学会北海道支部連合大会論文集, 158, p179 (1995).
- (2) 松本学, 北村拓, 松田瑞史: "超高真空電子ビーム蒸着法によるNb薄膜の作製", 第43回応用物理学関係連合講演会予稿集, 28p-R-5, No.2, p477 (1996).