

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

論題(和文)	スーパーファインセラミックス化学の展開
著者(和文)	吉本 護
出典(和文)	化学, Vol. 44, No. 8, pp. 552-553
発行日	1990,

## スーパーファイン

## セラミックス化学の展開

Koinuma Hideomi Yoshimoto Mamoru  
鯉沼 秀臣・吉本 護  
(東京工業大学工業材料研究所)

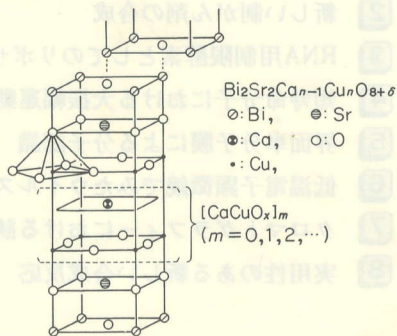
**keyword** セラミックス (ceramics), 原子層制御 (atomic layer control), 人工超格子 (man-made superlattice), 積層薄膜 (layered thin film), 高温超伝導酸化物 (high- $T_c$  oxide superconductor)

近年セラミックス研究がが面白くなってきたといわれる。1986年の Bednorz, Müller らによる高温超伝導セラミックスの大発見以来, セラミックスのもつ構成元素の多さと結晶構造の多様性からくる新機能創製への期待が一段と盛り上がってきた。とくに最近では, より高い  $T_c$  を有する高温超伝導セラミックスの探索という魅力的な目的もあって, 自然界に存在しない結晶格子を人工的に合成しようとする研究が活発化している。従来のセラミックスのように, 原料を混ぜて高温で焼成するといった熱力学まかせの方法ではなく, 非平衡な膜形成プロセスによって熱力学的に準安定な超構造をつくらうとするものである。ミクロンオーダーの粒構造の制御を主体としたファインセラミックスを越え, 多様な原子の結合組み換えを自在に制御し, バルクでは実現できない特異な物性を発現させようとする動きである。

## セラミック超格子の高温超伝導体

超格子という概念は, 1970年に IBM ワトソン研究センターの Esaki, Tsu らによって提案されたもので, 結晶の化合物半導体について広く研究されてきた<sup>1)</sup>。2種類の半導体超薄膜を電子のド・ブローイ波長以下の厚みに制御して交互に積み重ね, 多層構造の一方に電子を閉じ込めると, 量子サイズ効果による電子エネルギーの量子化が起こる。これは結晶格子の周期性を人工的に制御し, 新しい機能を引き出すという点で man-made superlattice (人工超格子) と呼ばれている。酸化物を中心にしたセラミック人工超格子の研究例は多くないが, 坂東らにより反応性蒸着法を用いて CoO/NiO, CoO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> などの先駆的な研究が行われてきた<sup>2)</sup>。酸化物高温超伝導体の発見は, その層状構造の特異性からセラミック人工超格子にスポットライトを当てることになった。

超伝導セラミックスの構造上の共通点として, CuO<sub>2</sub> 層を含む層状ペロブスカイト型構造があげられる。図1に示すように, Bi系や Tl系超伝導体においては CuO<sub>2</sub> 層の枚数  $n$  が1から2, 3と増えるにつれて  $T_c$  が上昇している傾向が見られる。人工超格子作製技術を駆使してより高次の層を有する結晶をつくれれば, より高い  $T_c$ , あるいは室温超伝導体が得られるのではないかという期待を人びとに抱かせた。



CuO <sub>2</sub> 層の数	$T_c$
$m=0: (\text{CuO}_2)_1$	~20K (Bi), ~80K (Tl)
$m=1: (\text{CuO}_2)_2$	~80K (Bi), 110K (Tl)
$m=2: (\text{CuO}_2)_3$	~110K (Bi), 125K (Tl)

図1 超伝導酸化物の層状構造と  $T_c$ 

最近, 十倉らのグループにより, 従来の酸化物超伝導体と違って電子がキャリアとなる  $n$  型超伝導体が  $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}; T_c \sim 20\text{K}$ ) の系において発見された<sup>3)</sup>。  $n$  型超伝導体の特徴は, Cuの周りに酸素が平面4配位となっていることで, 正孔キャリア型の6配位(八面体型)あるいは5配位(ピラミッド型)とは異なっている。このように酸化物超伝導セラミックスでは, CuO<sub>2</sub> 層以外の原子や原子層も重要な役割をもち, それらが複合集積化して初めて超伝導性が出現すると考えられる。まさに自然が生み出した究極のセラミック超格子といえる。この点で超伝導セラミックスを始めとするセラミック超格子は, いまだ無限の可能性を秘めてわれわれ化学者の挑戦意欲をかきたてるのである。

## セラミック積層膜の作製

半導体デバイス用の絶縁体, 誘電体, 透明導電膜などに利用されるセラミック薄膜の形成には, MBEを含む真空蒸着, スパッタリング, CVD法などの気相成長法が適用される。超格子の作製には蒸発源やスパッタ用ターゲットを多元化して, 各層の膜を順次堆積するのが一般的である。各種の方法による超伝導セラミック積層薄膜の原子層成膜技術の現状を表1にまとめる<sup>4-10)</sup>。足立らは Bi, SrCu, CaCu, SrCu の4元金属ターゲットを用い

表1 超伝導セラミック積層薄膜の原子層成膜プロセス

方法	蒸発源	生成物	$T_c^*$	備考	文献
スパッタリング	4元ターゲット Y/Ba/Cu	YBCO	~85 <sup>a)</sup>	<i>in situ</i> XPS	4
	" Bi/SrCu/CaCu/SrCu	BSCCO	$n=2$ : 80 <sup>a)†</sup>	蒸着速度 1.8Å/分	5
		(CuO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	3: 110 <sup>a)†</sup>		
			4: 90 <sup>a)†</sup>		
	2元ターゲット Bi/Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>		$n=2\sim4$ : ~10 <sup>d)</sup>	$T_s=650^\circ\text{C}$	6
同心円状2元ターゲット { Bi/SrCaCuO <sub>x</sub> BiSrO <sub>x</sub> /CaCuO <sub>y</sub>	BSCCO	$n=1\sim3$ : ≤50 <sup>a)</sup>	磁界による プラズマ制御	7	
	BSCCO	$n=3$ : ≤75 <sup>a)</sup>			
反応性蒸着	イオンビーム Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	BSCCO	$n=1\sim4$ : ~110 <sup>d)†</sup>	RHEED	8
	レーザー { Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SrCuO <sub>x</sub> /CaCuO <sub>y</sub> Bi <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> O <sub>x</sub> /SrCuO <sub>y</sub> /CaCuO <sub>z</sub>	BSCCO	$n=1\sim5$ : ≤40 <sup>d)</sup>	$T_s \approx 500^\circ\text{C}$ N <sub>2</sub> O~0.1 Torr	9
			$n=4$ : ~110 <sup>a)</sup>		
MBE Dy/Ba/Cu	DyBCO	~65 <sup>d)†</sup>	RHEED	10	

\* a) アニール, d) as-grown, † onset.

た反応性スパッタリング法により, Bi-Sr-Ca-Cu-O系においてCa-Cu-O層の蒸着量を変え, CuO<sub>2</sub>層が $n=2, 3, 4$ の各超伝導薄膜を原子層制御して成膜した<sup>5)</sup>. 四つのターゲットと基板との間に一つ穴のあいたシャッターを設け, 入力電圧とシャッター回転速度を調整することにより, 1.8 Å/分という非常に遅い蒸着速度(1分間に約1原子層)で各層の厚みを注意深く制御している。 $n=3$ までは固相法により合成されたバルクの超伝導体とX線回折パターンが一致している。ただし,  $T_c$ はas-grownの膜では30~80 Kであり, 855°Cで5時間アニールして $T_{c\text{onset}}$ がバルク体と一致した。 $n=4$ のものはバルクでは単相として得られず,  $T_c$ が明らかにならなかった。積層膜でCuO<sub>2</sub>層を4枚に増加しても $T_c$ は上昇せず, 逆に90Kと低下することがわかった。 $T_c$ が上昇しなかったのは残念であるが, このような試みは, セラミック積層化技術が, 超伝導機構を含めた物性研究の面でも重要な知見をもたらす可能性を示した一例といえる。筆者らは同心円状2元ターゲットを使ったプラズマ制御型マグネトロンスパッタリング法により, 積層方向に数十ÅのオーダーでBi濃度分布をもたせた積層膜を合成した<sup>7)</sup>. ターゲットとしてSrCaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の大円ターゲットの上に, Bi金属の小円ターゲットを同心円になるように重ねたものを用いた。圧着コイルに流す電流を変化させると, ターゲット上のプラズマの周りの磁界が変化し, ターゲットのスパッタされる領域を自由に制御できる<sup>11)</sup>. 藤田らはイオンビームスパッタ装置を用い, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSr<sub>2</sub>-Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>とをターゲットとした2元系シャッターリング法により, [BiO:5.5Å/Sr-Ca-Cu-O:10Å]を1周期とする計16周期のBi系超伝導薄膜を合成した<sup>9)</sup>. また

RHEEDにより膜成長のその場観察を行っている。田畑らはレーザーアブレーション法により, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrCuO<sub>x</sub>/CaCuO<sub>y</sub>の3元ターゲットにArFエキシマレーザーを1~10 J/cm<sup>2</sup>になるように絞って照射し, Bi-O層/Sr-Cu-O層/Ca-Cu-O層を順次積層して, Bi系超伝導薄膜を合成した<sup>9)</sup>. この時ターゲットの一つに特定の化合物(たとえばBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中にPbO)を混入させることにより, 特定のサイトの元素置換ができる。SchlomらはMBE装置を使って, Dy/Ba/Cuの3元ビームを抵抗加熱セルから発生させ, シャッターを使った周期的蒸着を繰り返すことにより, Dy-Ba-Cu-O系超伝導薄膜を合成している<sup>11)</sup>.

### セラミックスの原子層制御の今後の展開

ここでは超伝導セラミックスに焦点をあて, その作製法を主体で紹介した。セラミックスは超伝導以外に, 磁性, 誘電性, 半導性, イオン伝導性などの興味ある機能を有しており, 原子層制御技術の発展によりセラミックスの材料設計に新展開が期待される。単層ごとのエピタキシャル成長が望ましいGaAsなどの化合物半導体超格子の作製で用いられているMBE技術や, 有機金属原料を使ったMOMBE技術を, 単にイオン結合性の強いセラミックスに適用しても, 超格子作製に有利な選択成長は期待しにくいといわれる。基本は, 低温で酸素量を制御しつつ膜を堆積する高度な技術の開発という化学の問題があり, 原子レベルでの結晶成長過程の十分な理解が必要である。原子層制御によるセラミック積層膜の研究はまだ始まったばかりの未開拓な分野なのである。

1) 日本物理学会編, 「半導体超格子の物理と応用」, 培風館(1984). 2) 坂東尚周, 日本金属学会会報, **26**, 783 (1987). 3) Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, *Nature*, **337**, 345 (1989). 4) R. M. Silver, J. Talvacchio, A. L. deLozanne, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2149 (1987). 5) H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuyu, K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1883 (1989). 6) K. Nakamura, J. Sato, M. Kaise, K. Ogawa, *ibid.*, **28**, L437 (1989). 7) H. Koinuma, H. Nagata, A. Takano, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, *ibid.*, **28**, L1887 (1988). 8) J. Fujita, T. Yoshitake, A. Kamijo, T. Satoh, H. Igarashi, *J. Appl. Phys.*, **64**, 1292 (1988). 9) H. Tabata, T. Kawai, M. Kanai, O. Murata, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L430 (1989). 10) D. G. Schlom, J. N. Eckstein, E. S. Hellman, S. K. Streiffer, J. S. Harris, Jr., M. R. Beasley, J. C. Bravman, T. H. Geballe, C. Webb, K. E. Dessonneck, F. Turner, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1660 (1988). 11) T. Hata, Y. Kamide, S. Nakagawa, K. Hattori, *J. Appl. Phys.*, **59**, 3604 (1986).