(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2016-222467
(P2016-222467A)
(43)公開日　平成28年12月28日(2016.12.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C30B 29/22	(2006.01)	C30B	29/22	501J	4G077

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 12 頁）

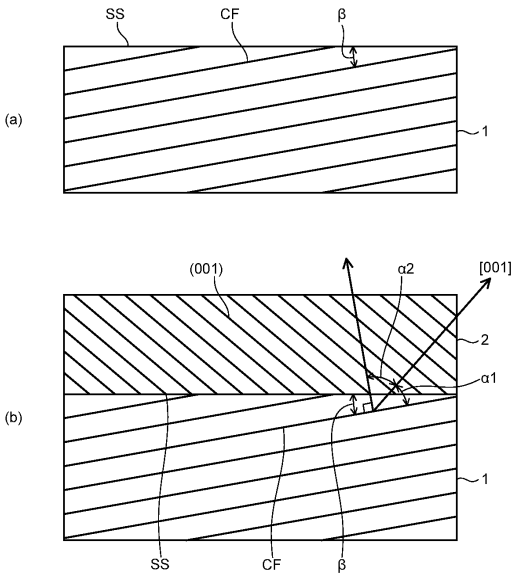
(21)出願番号　特願2015-107188 (P2015-107188)
(22)出願日　平成27年5月27日 (2015.5.27)

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(71)出願人　593165487
学校法人金沢工業大学
石川県野々市市扇が丘７番１号
(74)代理人　110001092
特許業務法人サクラ国際特許事務所
(72)発明者　遠藤　和弘
石川県野々市市扇が丘７番１号　学校法人金沢工業大学内
(72)発明者　有沢　俊一
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法とＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体

(57)【要約】
【課題】ｃ軸を斜め配向させたＢｉ系酸化物超伝導薄膜を再現性よく得ることを可能にしたＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法を提供する。
【解決手段】Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法においては、ペロブスカイト型結晶、疑似ペロブスカイト型結晶、または岩塩型結晶の２回対称の結晶面ＣＦから３°以上２５°以下の角度βで傾斜した表面ＳＳを有する酸化物の単結晶基板１を用意する。単結晶基板１の表面ＳＳにＢｉ系酸化物超伝導体結晶を成長させて、Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜２を成膜する。Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を、単結晶基板１の結晶面ＣＦから所定の角度α１で斜め方向に、かつ表面ＳＳの結晶面ＣＦからの傾斜角βに基づいて１方向のみに成長させる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ペロブスカイト型結晶、疑似ペロブスカイト型結晶、または岩塩型結晶の２回対称の結晶面から３°以上２５°以下の角度で傾斜した表面を有するペロブスカイト型、疑似ペロブスカイト型、または岩塩型の酸化物単結晶基板を用意する工程と、
前記酸化物単結晶基板の前記表面にＢｉ系酸化物超伝導体結晶を成長させて、Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜を成膜する工程を具備し、
前記Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を、前記結晶面から所定の角度で斜め方向に、かつ前記表面の前記結晶面からの傾斜角に基づいて１方向のみに成長させて、前記Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜を成膜することを特徴とするＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法。
【請求項２】
前記酸化物単結晶基板は、$SrTiO_3$、$LaAlO_3$、$NdGaO_3$、$NdAlO_3$、$(LaAlO_3)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)_{0.7}$、$LaSrAlO_4$、$LaSrGaO_4$、またはＭｇＯからなり、前記結晶面は（１１０）面である、請求項１に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法。
【請求項３】
前記Ｂｉ系酸化物超伝導体は、$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Cu_1O_{6+\delta}$（ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）、$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$（ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）、または$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$（ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）で表される組成を有する、請求項１または請求項２に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法。
【請求項４】
前記Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を、前記結晶面に対して３８°以上４８°以下の角度で成長させる、請求項３に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法。
【請求項５】
φ－ψ２軸スキャン法により前記Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜のＸ線回折測定を実施し、得られたＸ線回折結果から前記Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が１方向のみに成長していることを確認する、請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法。
【請求項６】
ペロブスカイト型結晶、疑似ペロブスカイト型結晶、または岩塩型結晶の２回対称の結晶面から３°以上２５°以下の角度で傾斜した表面を有するペロブスカイト型、疑似ペロブスカイト型、または岩塩型の酸化物単結晶基板と、
前記酸化物単結晶基板の前記表面に成膜されたＢｉ系酸化物超伝導薄膜であって、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が、前記結晶面から所定の角度で斜め方向に、かつ１方向のみに成長したＢｉ系酸化物超伝導薄膜と
を具備することを特徴とするＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体。
【請求項７】
前記酸化物単結晶基板は、$SrTiO_3$、$LaAlO_3$、$NdGaO_3$、$NdAlO_3$、$(LaAlO_3)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)_{0.7}$、$LaSrAlO_4$、$LaSrGaO_4$、またはＭｇＯからなり、前記結晶面は（１１０）面である、請求項６に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体。
【請求項８】
前記Ｂｉ系酸化物超伝導体は、$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Cu_1O_{6+\delta}$（ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）で表される組成を有し、かつ前記Ｂｉ

系酸化物超伝導体結晶のｃ軸は、前記結晶面に対して３８．５°の角度で成長している、請求項６または請求項７に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体。
【請求項９】
前記Ｂｉ系酸化物超伝導体は、$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$（ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）で表される組成を有し、かつ前記Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸は、前記結晶面から４１．６°の角度で成長している、請求項６または請求項７に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体。
【請求項１０】
前記Ｂｉ系酸化物超伝導体は、$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$（ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）で表される組成を有し、かつ前記Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸は、前記結晶面に対して４７．３°の角度で成長している、請求項６または請求項７に記載のＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、非ｃ軸配向のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法とＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体に関する。
【背景技術】
【０００２】
酸化物超伝導体は、その単位結晶内に超伝導層と絶縁層とが交互に積層した構造を有しており、この積層構造により固有ジョセフソン効果が発現することが知られている。中でも、Ｂｉ系酸化物超伝導体はこの効果が強く表れる物質群である。Ｂｉ系酸化物超伝導体の固有ジョセフソン効果を利用してジョセフソン素子を作製する場合、従来はＢｉ系酸化物超伝導体のｃ軸配向体（バルク単結晶や単結晶薄膜）が一般的に用いられてきた。Ｂｉ系酸化物超伝導体のｃ軸配向体をジョセフソン素子に応用するためには、メサ構造の作製が必要である。しかしながら、メサ構造ではｃ軸方向の長さがｃ軸配向体の厚さにより制限されるため、超伝導層／絶縁層の積層数を十分に増やすことができず、またメサ構造自体の作製に複雑な加工を必要とする等の難点がある。
【０００３】
このような点から、Ｂｉ系酸化物超伝導体の非ｃ軸配向膜の研究が進められている。例えば、特許文献１～３には$LaSrAlO_4$や$LaSrGaO_4$等の単結晶基板上に、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が基板面に対して平行で、ａ軸またはｂ軸が基板面に対して垂直に配向したＢｉ系酸化物超伝導薄膜を形成することが記載されている。ａ軸またはｂ軸を基板面に対して垂直に配向させたＢｉ系酸化物超伝導薄膜によれば、作製が容易なプラナー構造を適用できることに加えて、ｃ軸方向の長さが薄膜の面方向となるため、超伝導層／絶縁層の積層数を十分に増やすことができる。ただし、ｃ軸が基板面に対して平行であるため、ジョセフソン素子を構成する電極の設置が困難になる。
【０００４】
Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を基板面に対して斜め方向に成長させたＢｉ系酸化物超伝導薄膜によれば、ｃ軸を基板面に対して平行に成長させたＢｉ系酸化物超伝導薄膜と同様にプラナー構造が適用でき、さらに超伝導層／絶縁層の積層数の増大と電極の設置性とを両立させることができる。しかしながら、従来のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法では、実用性に優れた斜め配向のＢｉ系酸化物超伝導薄膜が得られていない。例えば、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶を成長させる単結晶基板の結晶面を選択すること等によって、ｃ軸を単結晶基板の基板面に対して斜めに配向させることができるものの、ｃ軸の成長方向を１方向に限定することができない。これではジョセフソン効果が発現せず、ジョセフソン素子を実現することができない。
【先行技術文献】

【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特許第４４４８９３４号公報
【特許文献２】特許第４４５２８０５号公報
【特許文献３】特許第４５７２３８６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明が解決しようとする課題は、実用性に優れる、ｃ軸を斜め配向させたＢｉ系酸化物超伝導薄膜を再現性よく得ることを可能にしたＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法とＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法は、ペロブスカイト型結晶、疑似ペロブスカイト型結晶、または岩塩型結晶の２回対称の結晶面から３°以上２５°以下の角度で傾斜した表面を有するペロブスカイト型、疑似ペロブスカイト型、または岩塩型の酸化物単結晶基板を用意する工程と、前記酸化物単結晶基板の前記表面にＢｉ系酸化物超伝導体結晶を成長させて、Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜を成膜する工程を具備し、前記Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を、前記結晶面から所定の角度で斜め方向に、かつ前記表面の前記結晶面からの傾斜角に基づいて１方向のみに成長させて、前記Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜を成膜することを特徴としている。
【０００８】
本発明のＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体は、ペロブスカイト型結晶、疑似ペロブスカイト型結晶、または岩塩型結晶の２回対称の結晶面から３°以上２５°以下の角度で傾斜した表面を有するペロブスカイト型、疑似ペロブスカイト型、または岩塩型の酸化物単結晶基板と、前記酸化物単結晶基板の前記表面に成膜されたＢｉ系酸化物超伝導薄膜であって、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が、前記結晶面から所定の角度で斜め方向に、かつ１方向のみに成長したＢｉ系酸化物超伝導薄膜とを具備することを特徴としている。
【発明の効果】
【０００９】
本願発明の製造方法によれば、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を基板面に対して斜め方向に、かつ１方向のみに成長させたＢｉ系酸化物超伝導薄膜を再現性よく得ることができる。従って、実用性に優れたＢｉ系酸化物超伝導薄膜およびそれを用いた構造体を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】実施形態のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造工程を示す図である。
【図２】$SrTiO_3$単結晶基板の（１１０）面上における$Bi_2Sr_2Cu_1O_{6+\delta}$（Ｂｉ－２２０１）の（１１５）配向膜の成長状態を模式的に示す図である。
【図３】表面が$SrTiO_3$の（１１０）面に対して平行な単結晶基板上におけるＢｉ系酸化物超伝導体結晶の成長初期状態を模式的に示す図である。
【図４】図３に示すＢｉ系酸化物超伝導体結晶に基づくＢｉ系酸化物超伝導薄膜を模式的に示す図である。
【図５】表面が$SrTiO_3$の（１１０）面に対して傾斜した単結晶基板上におけるＢｉ系酸化物超伝導体結晶の成長初期状態を模式的に示す図である。
【図６】図５に示すＢｉ系酸化物超伝導体結晶に基づくＢｉ系酸化物超伝導薄膜を模式的に示す図である。
【図７】比較例１のＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折結果を示す図である。
【図８】実施例１のＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折結

果を示す図である。
【図９】実施例２のＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折結果を示す図である。
【図１０】実施例３のＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折結果を示す図である。
【図１１】表面が$SrTiO_3$（１１０）面に対して平行な単結晶基板上に成膜したＢｉ系酸化物超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折の測定状態を模式的に示す図である。
【図１２】表面が$SrTiO_3$（１１０）面に対して傾斜した単結晶基板上に成膜したＢｉ系酸化物超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折の測定状態を模式的に示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、実施形態のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造方法、およびＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体について、図面を参照して説明する。
【００１２】
図１は実施形態のＢｉ系酸化物超伝導薄膜の製造工程を示す図である。まず、図１（ａ）に示すように、ペロブスカイト型酸化物、疑似ペロブスカイト型酸化物、または岩塩型酸化物からなる単結晶基板１を用意する。Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜を成長させる単結晶基板１には、$SrTiO_3$（ＳＴＯ）、$LaAlO_3$（ＬＡＯ）、$NdGaO_3$（ＮＧＯ）、$NdAlO_3$、$(LaAlO_3)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3)_{0.7}$（ＬＳＡＴ）等の一般式$ABO_3$（ＡはＣａ、Ｓｒ、Ｌａ等の半径の大きい陽イオン、ＢはＴｉ、Ａｌ等のＡより小さい陽イオン）で表される組成を有し、ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物単結晶、$LaSrAlO_4$、$LaSrGaO_4$等の疑似ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物単結晶、またはＭｇＯ等の岩塩型結晶構造を有する酸化物単結晶を用いることが好ましい。
【００１３】
単結晶基板１は、ペロブスカイト型酸化物結晶の場合、２回対称の結晶面ＣＦに対して３°以上２５°以下の角度（β）で傾斜した物理的な表面（基板面）ＳＳを有する。２回対称の結晶面とは、１８０°回転させたときに元の形に重なる形状を有する結晶面である。例えば図２に示すように、$SrTiO_3$の（１１０）面においては、［１１（バー）０］方向の単位格子の軸長が５．５２３Åで、［００１］方向の軸長が３．０９５Åであり、２回対称の結晶面であることが分かる。ここでは$SrTiO_3$の（１１０）面について述べたが、$LaAlO_3$の（１１０）面も同様である。このようなペロブスカイト型酸化物結晶の特定の結晶面ＣＦから表面（以下、傾斜表面とも記す）ＳＳが３～２５°の角度βで傾斜するように、単結晶体の表面を加工して単結晶基板１を作製する。$SrTiO_3$や$LaAlO_3$以外のペロブスカイト型酸化物、あるいは疑似ペロブスカイト型酸化物や岩塩型酸化物からなる単結晶基板１を用いる場合も同様である。
【００１４】
次に、図１（ｂ）に示すように、特定の傾斜表面ＳＳを有する単結晶基板１上にＢｉ系酸化物超伝導体結晶を成長させてＢｉ系酸化物超伝導薄膜２を成膜する。Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜２としては、以下に示す（１）式、（２）式、または（３）式で表される組成を有するＢｉ系酸化物超伝導体が用いられる。

$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Cu_1O_{6+\delta}$ …（１）

（式中、ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）

$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$ …（２）

（式中、ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）

$(Bi_{1-a}A_a)_2(Sr_{1-b}B_b)_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ …（３）

（式中、ＡおよびＢは陽イオンであり、ａは０≦ａ＜１を満足する数、ｂは０≦ｂ＜１を満足する数、δは０≦δ＜１を満足する数である。）

上記した（１）～（３）式において、Ａ元素としてはＰｂに代表されるが、これ以外にもＨｇ、Ａｌ等が例示され、Ｂ元素としてはＢａ、ランタノイド等が例示される。

【００１５】

例えば、（１）式で表される組成を有するＢｉ系酸化物超伝導体（Ｂｉ－２２０１）の薄膜を、$SrTiO_3$単結晶基板の（１１０）面上に成膜した場合、Ｂｉ－２２０１超伝導体結晶と$SrTiO_3$の（１１０）面との格子マッチング等に基づいて、図２に示すように$SrTiO_3$の（１１０）面上にＢｉ－２２０１超伝導体結晶の（１１５）面が成長する。その結果、Ｂｉ－２２０１超伝導体結晶は、ｃ軸（［００１］ｆ）が$SrTiO_3$の（１１０）面に対して３８．５°の角度（α１）となるように成長する。角度α１は、Ｂｉ－２２０１超伝導体結晶のｃ軸の$SrTiO_3$の（１１０）面からの角度である。角度α２は、$SrTiO_3$の（１１０）面の法線方向に対するＢｉ－２２０１超伝導体結晶のｃ軸の傾き角であり、この場合は５１．５°である。

【００１６】

（２）式で表される組成を有するＢｉ系酸化物超伝導体（Ｂｉ－２２１２）の薄膜、あるいは（３）式で表される組成を有するＢｉ系酸化物超伝導体（Ｂｉ－２２２３）の薄膜を、$SrTiO_3$単結晶基板の（１１０）面上に成膜した場合においても、具体的な角度（α１、α２）等は異なるものの、Ｂｉ－２２０１超伝導体結晶と同様に、Ｂｉ－２２１２超伝導体結晶やＢｉ－２２２３超伝導体結晶はそれらのｃ軸が$SrTiO_3$の（１１０）面から斜め方向に配向するように成長する。$SrTiO_3$の（１１０）面に代えて、$LaAlO_3$の（１１０）面を用いた場合、さらに他のペロブスカイト型酸化物結晶、疑似ペロブスカイト型酸化物結晶、岩塩型酸化物結晶の（１１０）面を用いた場合も同様に、ｃ軸が斜め方向に配向するようにＢｉ系酸化物超伝導体結晶の薄膜が成長する。

【００１７】

Ｂｉ－２２１２超伝導体結晶は、$SrTiO_3$の（１１０）面上に（１１７）面が成長する。その結果、Ｂｉ－２２１２超伝導体結晶は、$SrTiO_3$の（１１０）面に対するｃ軸の角度（α１）が４１．６°となるように成長する。この場合、角度α２は４８．４°である。Ｂｉ－２２２３超伝導体結晶は、$SrTiO_3$の（１１０）面上に（１１９）面が成長する。その結果、Ｂｉ－２２２３超伝導体結晶は、$SrTiO_3$の（１１０）面に対するｃ軸の角度（α１）が４７．３°となるように成長する。この場合、角度α２は４２．７°である。

【００１８】

上述したように、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶と$SrTiO_3$や$LaAlO_3$等の酸化物結晶の特定の結晶面ＣＦとの格子マッチング等を利用することで、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸を酸化物結晶の特定の結晶面ＣＦに対して所定の角度α１で斜め方向に成長させることができる。ペロブスカイト型酸化物として$SrTiO_3$や$LaAlO_3$を用いた場合、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸とペロブスカイト型酸化物結晶の結晶面ＣＦとの角度α１は、上述したように約３８～４８°となる。ここでは、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶と$SrTiO_3$や$LaAlO_3$の特定の結晶面ＣＦとの関係について述べたが、これに限定されない。$SrTiO_3$や$LaAlO_3$以外のペロブスカイト型酸化物結晶、疑似ペロブスカイト型酸化物結晶、岩塩型酸化物結晶を用いた場合のＢｉ系酸化物超伝導体結晶薄膜のｃ軸の斜め配向、さらにはＢｉ系以外の酸化物超伝導体結晶薄膜のｃ軸の斜め配向についても、当該酸化物超伝導体結晶と酸化物結晶との格子マッチングを利用することができる。具体的な角度は、酸化物超伝導体の種類と配向面により変化する。

【００１９】

Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶をペロブスカイト型酸化物等の単結晶基板上に成長させる場合に、図３に示すように物理的な表面ＳＳを結晶面ＣＦに略一致させた単結晶基板１Ｘを用いると、結晶面ＣＦが２回対称面であることに由来して、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶２Ａは２方向に成長することになる。図４は、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が酸化物結

晶の特定の結晶面ＣＦに対して所定の角度α１で斜め配向しているものの、ｃ軸の配向方向が２方向であるＢｉ系酸化物超伝導薄膜２Ｘを示している。このようなＢｉ系酸化物超伝導薄膜２Ｘの表面に電極を付けて、プラナー型の固有ジョセフソン素子を作製したとき、電極間が薄膜結晶のｃ面で繋がるため、超伝導層／絶縁層の積層方向に電圧を印加できず、固有ジョセフソン効果は発現しない。

【００２０】

そこで、実施形態の製造方法においては、特定の結晶面ＣＦから３～２５°の角度βで傾斜した表面ＳＳを有するペロブスカイト型酸化物等の単結晶基板１を用いている。傾斜表面ＳＳを有する単結晶基板１において、原子層レベルでは図５に示すように、表面ＳＳにステップ１Ｓが形成される。このようなステップ１Ｓを有する表面ＳＳにＢｉ系酸化物超伝導薄膜を成膜した場合、成膜初期の超伝導体結晶２Ｂはステップ１Ｓの段差面１Ｒの下部から成長する。超伝導体結晶２Ｂは、段差面１Ｒが向いている１方向のみに成長し、もう一方の方向への成長は段差面１Ｒで遮られる。従って、図６に示すように、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が結晶面ＣＦから所定の角度α１で斜め方向に、かつ１方向のみに成長したＢｉ系酸化物超伝導薄膜２を得ることができる。

【００２１】

例えば、$SrTiO_3$の（１１０）面からの傾斜角βが１０°の表面ＳＳを有する$SrTiO_3$単結晶基板１を用いて、Ｂｉ－２２０１超伝導体結晶を成長させた場合、Ｂｉ－２２０１超伝導体結晶のｃ軸を$SrTiO_3$の（１１０）面に対して３８．５°の角度α１で、かつ単結晶基板１の表面ＳＳに対して４８．５°の角度（α１＋β）で斜め方向に配向させ、さらにＢｉ－２２０１超伝導体結晶のｃ軸の配向方向を１方向のみに限定したＢｉ系酸化物超伝導薄膜２が得られる。$LaAlO_3$単結晶基板１を用いた場合にも、同様なＢｉ系酸化物超伝導薄膜２を得ることができる。Ｂｉ－２２１２超伝導体結晶やＢｉ－２２２３超伝導体結晶を用いた場合においても、ｃ軸の配向角度が若干異なるものの、同様なＢｉ系酸化物超伝導薄膜２を得ることができる。

【００２２】

Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜２の成膜方法は、特に限定されるものではなく、原料として有機金属やそのガスを用いた有機金属化学気相成長法（ＭＯＣＶＤ法）、スパッタ法、パルスレーザ蒸着法（ＰＬＤ法）、反応性蒸着法等の一般的な成膜法を適用することができる。これらの中でも、熱力学的平衡条件に近く、成膜速度が遅いため、高品質のＢｉ系酸化物超伝導薄膜２が得られるＭＯＣＶＤ法を適用することが好ましい。ＭＯＣＶＤ法を適用してＢｉ系酸化物超伝導薄膜２を成膜する場合、成膜条件は特に限定されるものではないが、典型的な作製条件としては基板温度６００℃程度、全圧６ｋＰａ程度、酸素分圧３ｋＰａ程度、成膜速度は毎時１０Å程度とすることが好ましい。

【００２３】

上述したように、実施形態の製造方法によれば、Ｂｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸が特定の結晶面ＣＦから所定の角度α１で斜め方向に、かつ１方向のみに成長したＢｉ系酸化物超伝導薄膜２を再現性よく得ることができる。実施形態のＢｉ系酸化物超伝導薄膜２によれば、例えばジョセフソン素子を作製する際に、一般的なリフトオフ法等の２次元リソグラフィー技術で形成することが可能なプラナー構造を適用できる。ｃ軸方向の長さが薄膜の面方向となるため、超伝導層／絶縁層の積層数を十分に増やすことができる。さらに、ｃ軸方向が基板面に対して斜め方向であるため、電極の設置が容易になる。従って、実用性に優れるＢｉ系酸化物超伝導薄膜構造体を提供することが可能になる。

【実施例】

【００２４】

次に、実施例およびその評価結果について述べる。

【００２５】

（比較例１）

$LaAlO_3$単結晶基板を用意した。$LaAlO_3$単結晶基板は（１１０）面に平行な表面（β＝０°）を有している。このような$LaAlO_3$単結晶基板の表面（（１１０）

面）に、ＭＯＣＶＤ法によりＢｉ－２２１２超伝導体結晶を成長させた。成膜条件は、基板温度６００℃、全圧６ｋＰａ、酸素分圧３ｋＰａ、成膜速度は毎時１０Åとした。

【００２６】

このようにして得たＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折測定を行った。その測定結果を図７に示す。図７は、超伝導薄膜の表面をφ軸方向とψ軸方向の２方向にスキャンしてＸ線回折ピークを測定した結果を、φ軸の角度とψ軸の角度に基づいて平面化して示したものである。図７では４つのピーク（丸を付した部分）が表れている。これは、対称性に基づいて１つの面（ｃ面）から２つのピークが現われるためである。図７において、右上と左下のピークと右下と左上のピークは、それぞれ同じｃ軸を反対側から見たものである。４つのピークが存在するということは、２つの方向にｃ軸が存在していることを意味し、ｃ軸が２方向に成長していることが分かる。なお、φ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折測定については、後に詳述する。

【００２７】

（実施例１）

$LaAlO_3$単結晶基板を用意した。$LaAlO_3$単結晶基板は、（１１０）面に対して１０度傾いた表面（β＝１０°）を有している。この$LaAlO_3$単結晶基板の表面に、ＭＯＣＶＤ法によりＢｉ－２２１２超伝導体結晶を成長させた。成膜条件は比較例１と同一とした。このようにして得たＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折測定を行った。その測定結果を図８に示す。

【００２８】

図８は図７と同様なＸ線回折ピークの測定結果である。図８では２つのピーク（丸を付した部分）、すなわち右下と左上のピークのみが現われており、右上と左下のピークは消滅している。２つのピークしか存在しないということは、１つの方向のみにｃ軸が存在していることを意味し、ｃ軸が１方向に成長していることが分かる。

【００２９】

（実施例２）

$LaAlO_3$単結晶基板を用意した。$LaAlO_3$単結晶基板は、（１１０）面に対して２０度傾いた表面（β＝２０°）を有している。この$LaAlO_3$単結晶基板の表面に、ＭＯＣＶＤ法によりＢｉ－２２１２超伝導体結晶を成長させた。成膜条件は比較例１と同一とした。このようにして得たＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折測定を行った。その測定結果を図９に示す。

【００３０】

図９は図７と同様なＸ線回折ピークの測定結果である。図９では２つのピーク（丸を付した部分）、すなわち右下と左上のピークのみが現われており、右上と左下のピークは消滅している。２つのピークしか存在しないということは、１つの方向のみにｃ軸が存在していることを意味し、ｃ軸が１方向に成長していることが分かる。

【００３１】

（実施例３）

$SrTiO_3$単結晶基板を用意した。$SrTiO_3$単結晶基板は、（１１０）面に対して１０度傾いた表面（β＝１０°）を有している。この$SrTiO_3$単結晶基板の表面に、ＭＯＣＶＤ法によりＢｉ－２２１２超伝導体結晶を成長させた。成膜条件は比較例１と同一とした。このようにして得たＢｉ－２２１２超伝導薄膜のφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折測定を行った。その測定結果を図１０に示す。

【００３２】

図１０は図７と同様なＸ線回折ピークの測定結果である。図１０では２つのピーク（丸を付した部分）、すなわち右下と左上のピークのみが現われており、右上と左下のピークは消滅している。２つのピークしか存在しないということは、１つの方向のみにｃ軸が存在していることを意味し、ｃ軸が１方向に成長していることが分かる。

【００３３】

なお、実施例１～３と同様に、（１１０）面に対して１０度傾いた表面を有するＬａＡ

ｌＯ$_3$単結晶基板、（１１０）面に対して２０度傾いた表面を有するＬａＡｌＯ$_3$単結晶基板、（１１０）面に対して１０度傾いた表面を有するＳｒＴｉＯ$_3$単結晶基板上に、ＭＯＣＶＤ法によりＢｉ－２２０１超伝導体結晶またはＢｉ－２２２３超伝導体結晶を成長させたところ、実施例１～３と同様な結果が得られることが確認された。

【００３４】

上述したφ－ψ２軸スキャン法によるＸ線回折測定について、以下に詳述する。通常のθ－２θ型の粉末用Ｘ線回折装置（２軸ディフラクトメーター）を用いた薄膜の評価は、一般的に行われている。通常の２軸ディフラクトメーターで薄膜の配向を評価する場合、基板に垂直方向の回折を観察することになる。一般的なＢｉ系酸化物超伝導薄膜はｃ軸配向（基板面に対してｃ軸が垂直）しており、２軸ディフラクトメーターで基板に垂直方向の（００２ｎ）の回折を観測することが可能である。ペロブスカイト型酸化物の単結晶基板の（１１０）面上に形成されるＢｉ系酸化物超伝導薄膜は、非ｃ軸配向（例えば１１７配向）であり、通常の２軸ディフラクトメーターによる観察では（１１７）面による回折が観測される。しかし、（１１７）面が基板の（１１０）面に平行であるため、（１１７）ピークの観察では１方向成長と２方向成長の区別をつけることができない。

【００３５】

このような観点から、成長方向の直接的な評価を行うためには、ｃ軸の方向を測定することが望ましい。さらに、基板の機械的表面に対して結晶面が大きく傾いた基板を用いた場合において、ｃ軸を観測するためには、ｃ軸の結晶面の法線に対する傾斜角（α２）と結晶面に対する基板面の傾斜角（β）とを考え合わせ、機械的な基板表面に対して（α２＋β）と（α２－β）とを評価する必要がある。このようなｃ軸が基板面に対して傾いた試料で配向を知るためには、ω軸の角度にオフセット（軸オフセット）を与える必要がある。傾きの小さい試料では、この手法はとても有効である。しかし、基板の傾き（基板オフセット）が大きく、さらに軸オフセットを与える方法では、回折Ｘ線が試料自体の陰になってしまい、測定が不可能になる。このため、非ｃ軸配向膜のｃ軸がどの方向を向いているのかを直接的に観測することはできない。

【００３６】

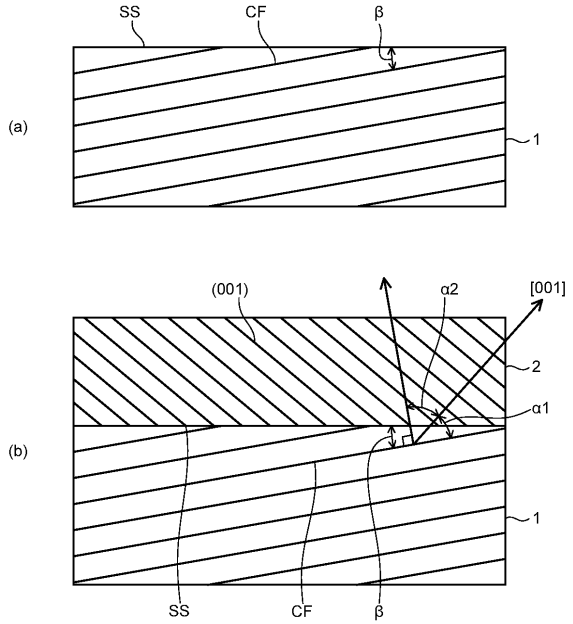
多軸のＸ線回折装置を使用する場合には、極点図法（ｐｏｌｅ　ｆｉｇｕｒｅ法）が良く用いられている。上述した実施例で示したφ－ψ２軸スキャン法は、極点図法とスキャン軸が同じであるが、スキャン範囲をψ軸のプラスマイナス側に広くとり、直交座標に表示している。これらによって、大きな傾斜角を持つ基板上での２軸配向成長様式を直接的に可視化することができる。これは、２軸ディフラクトメーターの使用時のω軸のオフセットに代えて、ψ軸が結晶面の傾きを利用していることになる。また、基板と膜の結晶のそれぞれについて測定することによって、方位関係も直接的に評価することできる。図１０は２方向成長の測定状態を模式的に示しており、図１１は１方向成長の測定状態を模式的に示している。２方向成長でも１方向成長でも、測定結果は対称性により右下と左上の１組のピークと右上と左下の１組のピークに基づいて判定される。これらのうち、１組のピークしか現れていなければ、ｃ軸が１方向に成長していることが確認される。

【符号の説明】

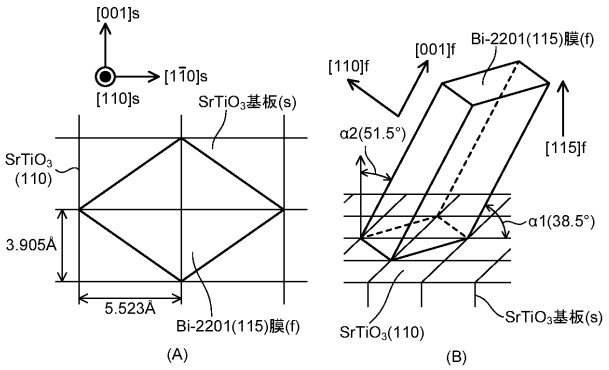
【００３７】

１…単結晶基板、１Ｓ…基板表面のステップ、１Ｒ…ステップの段差面、２…Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜、２Ａ，２Ｂ…成長初期のＢｉ系酸化物超伝導体結晶、ＣＦ…ペロブスカイト型酸化物の結晶面、ＳＳ…単結晶基板の表面、ＳＦ…Ｂｉ系酸化物超伝導薄膜の表面、α１…単結晶基板の結晶面に対するＢｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸の角度、α２…単結晶基板の結晶面の法線方向に対するＢｉ系酸化物超伝導体結晶のｃ軸の角度、β…ペロブスカイト型酸化物基板の結晶面に対する基板表面の角度。

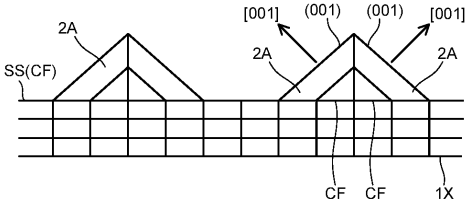
【図１】



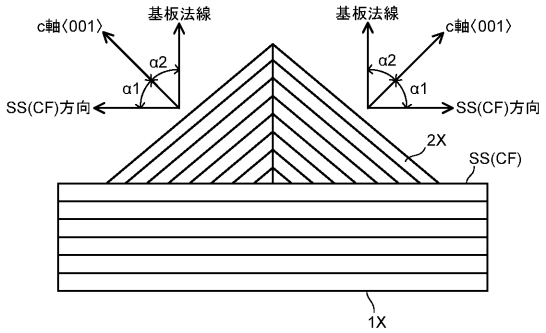
【図２】



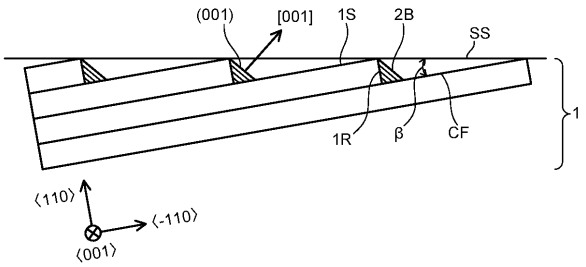
【図３】



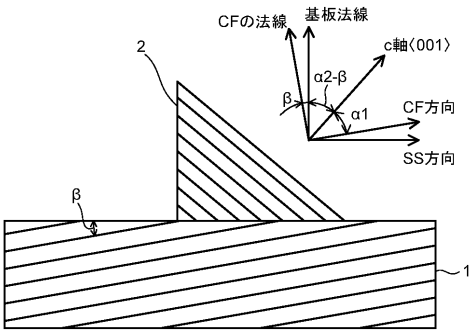
【図４】



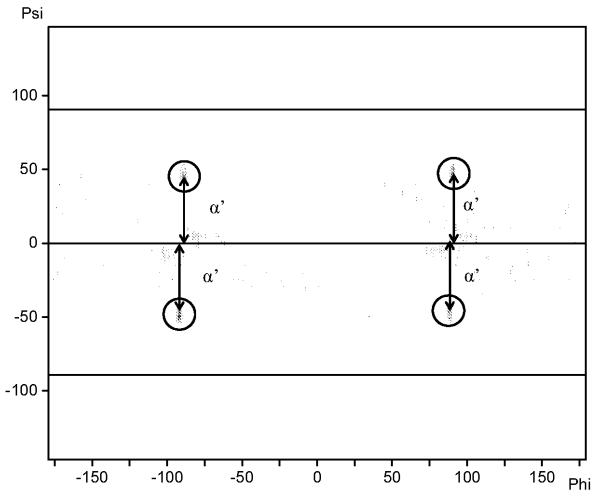
【図５】



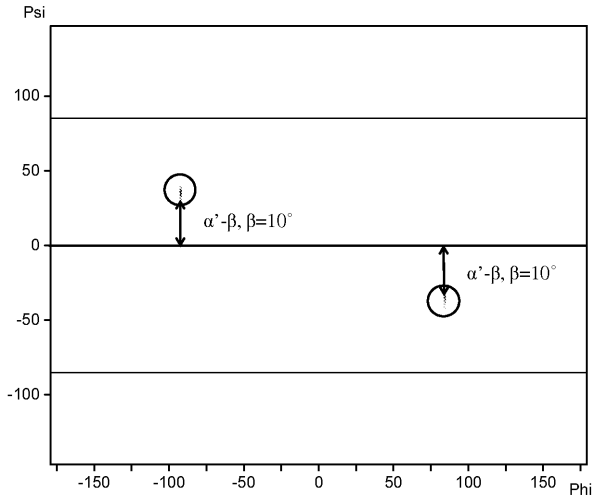
【図６】



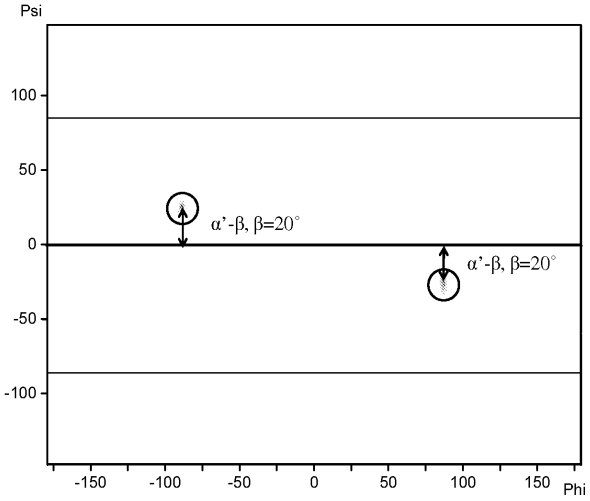
【図７】



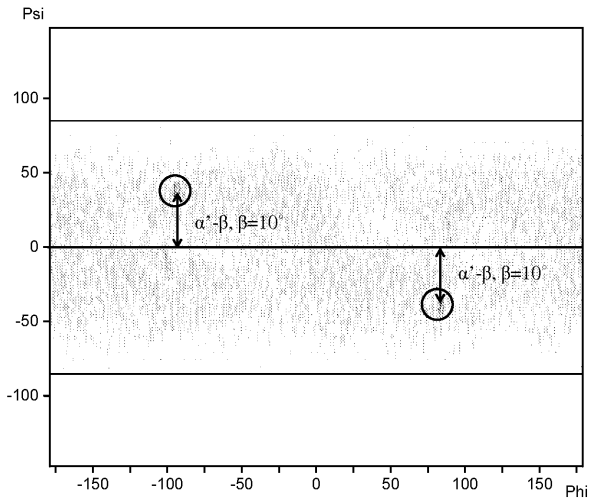
【図８】



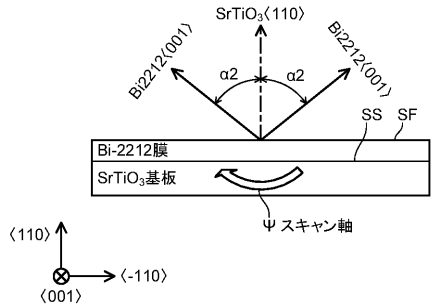
【図９】



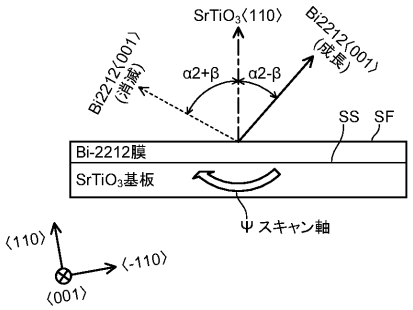
【図１０】



【図１１】



【図１２】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4G077 AA03 AB02 BC58 DB08 ED05 ED06 HA08 TA04 TB05 TK01
TK06