

鉄系超伝導体 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$
薄膜の MBE 成長

川口 昂彦

目次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第 1 章 序論..... | 6 |
| 1.1 超伝導の発見と BCS 理論の確立..... | 6 |
| 1.2 高温超伝導体の発見..... | 7 |
| 1.3 超伝導の一般的性質..... | 9 |
| 1.3.1 完全導電性..... | 9 |
| 1.3.2 マイスナー効果と臨界磁場..... | 10 |
| 1.3.3 ジョセフソン効果..... | 12 |
| 1.4 鉄系超伝導体..... | 19 |
| 1.4.1 結晶構造..... | 19 |
| 1.4.2 圧力効果..... | 21 |
| 1.4.3 鉄系超伝導体の局所構造と超伝導転移温度の相関..... | 22 |
| 1.5 $LnFePnO$ の物性..... | 24 |
| 1.5.1 母物質..... | 24 |
| 1.5.2 元素置換効果..... | 25 |
| 1.6 本研究の目的および本論文の構成..... | 28 |
| 1.6.1 超伝導接合の重要性..... | 28 |
| 1.6.2 鉄系超伝導体における薄膜作製の状況..... | 29 |
| 1.6.3 本研究の目的と本論文の構成..... | 32 |
| 第 1 章 参考文献..... | 33 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 第 2 章 実験手法..... | 36 |
| 2.1 分子線エピタキシー法の概略..... | 36 |
| 2.2 本研究で用いた分子線エピタキシー装置..... | 37 |
| 2.3 分子線源..... | 39 |
| 2.3.1 原料選択..... | 39 |
| 2.3.2 各分子線の制御..... | 43 |
| 2.4 反射高速電子回折..... | 44 |
| 2.5 基板温度較正..... | 47 |
| 2.6 薄膜成長の手順..... | 48 |
| 2.6.1 基板の導入..... | 48 |
| 2.6.2 基板の予備加熱..... | 49 |
| 2.6.3 成長室の冷却..... | 49 |
| 2.6.4 分子線源の予備加熱..... | 50 |
| 2.6.5 薄膜成長..... | 50 |
| 2.6.6 基板取り出し..... | 52 |
| 2.7 薄膜評価..... | 53 |
| 2.7.1 EPMA 組成分析..... | 53 |
| 2.7.2 オージェ電子分光..... | 54 |
| 2.7.3 結晶構造評価..... | 56 |
| 2.7.4 走査電子顕微鏡..... | 58 |
| 2.7.5 AFM 表面観察..... | 58 |
| 2.7.6 膜厚測定..... | 60 |
| 2.7.7 抵抗率測定..... | 61 |

| | | |
|-------|------------------------------------|----|
| 2.8 | 薄膜の加工..... | 61 |
| 2.8.1 | フォトリソグラフィー..... | 62 |
| 2.8.2 | Ar イオンミリング..... | 64 |
| 第2章 | 参考文献..... | 64 |
| 第3章 | NdFeAs(O,F)/GaAs の成長時間依存性の原因..... | 65 |
| 3.1 | はじめに..... | 65 |
| 3.2 | 修士論文までの成果..... | 65 |
| 3.3 | NdFeAs(O,F)薄膜の組成分析および深さプロファイル..... | 67 |
| 3.4 | フッ素と GaAs 基板の反応..... | 71 |
| 3.5 | 成長時間依存性の原因と NdOF の役割..... | 72 |
| 3.6 | まとめ..... | 74 |
| 第3章 | 参考文献..... | 75 |
| 第4章 | F ゲッターと NdFeAsO 薄膜の成長..... | 76 |
| 4.1 | はじめに..... | 76 |
| 4.2 | F エッチングの抑制..... | 77 |
| 4.3 | F ゲッター法を用いた NdFeAsO 薄膜成長..... | 79 |
| 4.4 | 基板依存性..... | 82 |
| 4.5 | 成長相図..... | 86 |
| 4.6 | まとめ..... | 88 |
| 第4章 | 参考文献..... | 89 |

| | | |
|-------|----------------------------------|-----|
| 第5章 | フッ素ドーピング手法..... | 90 |
| 5.1 | はじめに..... | 90 |
| 5.2 | NdOF キャップ層によるフッ素ドーピング..... | 90 |
| 5.3 | <i>in-situ</i> フッ素アニール..... | 96 |
| 5.4 | まとめ..... | 102 |
| 第5章 | 参考文献..... | 103 |
| 第6章 | 粒界接合の作製と評価..... | 104 |
| 6.1 | はじめに..... | 104 |
| 6.2 | NdFeAs(O,F)薄膜を用いた粒界接合の作製と評価..... | 105 |
| 6.3 | まとめ..... | 112 |
| 第6章 | 参考文献..... | 112 |
| 第7章 | 総括..... | 113 |
| 謝辞 | | 116 |
| 業績リスト | | 118 |

第 1 章 序論

1.1 超伝導の発見と BCS 理論の確立

19 世紀末から 20 世紀初頭にかけて、低温技術の進歩とともに種々の気体の液化が可能となった。しかし、沸点が 4.2 K である He の液化はなかなか容易に成功せず、多くの研究者が先陣争いを繰り広げた。そのような中、1908 年に Kamerlingh Onnes が初めて He の液化に成功した。Onnes は、これを用いて種々の金属の極低温における電気抵抗を調べた。その過程で、1911 年に Hg の電気抵抗が図 1.1 に示すように 4.2 K で突如ゼロとなることを発見し、この現象を超伝導(superconductivity)と名付けた。その後、様々な単体物質について超伝導が起こることが確認され、超伝導は低温における一般的現象であることが明らかになった。現在では、金属に限らず B、O も含めて 51 種類の単体元素が超伝導を示すことが確認されている。

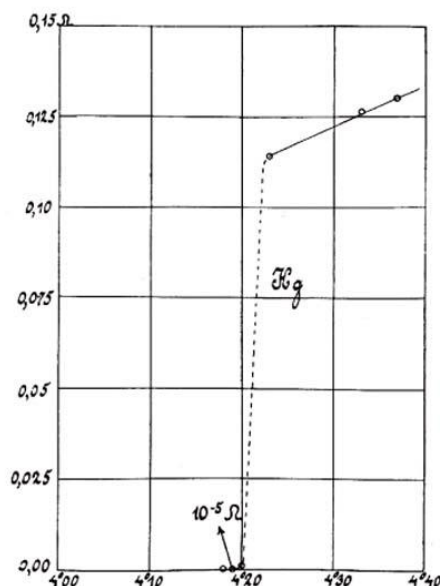


図 1.1 超伝導状態への転移を初めて確認した 1911 年 10 月 26 日の Onnes の実験データ^[1]。縦軸が抵抗(Ω)、横軸が温度(K)である。

超伝導の発現機構を解明することは物性物理の長年の懸案であったが、マイスナー効果(1.3.2 節参照)や同位体効果など、いくつかの重要な手掛かりの発見を経て、理論的研究が進んだ。そして、1957年に Bardeen、Cooper、Schrieffer らによって微視的理論(BCS 理論)が発表され^[2]、その完成をもって超伝導発現機構は、基本的なところは解決をみた。BCS 理論によれば、超伝導状態では電子がフォノンを引力媒体として対を組んでいる。対を組むのは、同一運動量かつ互いに反平行なスピンを持つ2つの電子であり、これをクーパー対と呼ぶ。電子はフェルミ粒子であるが、2つの電子が対を形成するために、この対はボーズ粒子のように振舞う。そして、このクーパー対がボーズ・アインシュタイン凝縮したものが超伝導状態である。BCS 理論はそれまで知られていた一連の超伝導物質の性質を非常によく説明することに成功し、1960年代の様々な実験によってその正しさが検証され、揺るぎない地位を確立した。このように BCS 理論が確立すると、それに基づいて超伝導転移温度の上限予想も行われるようになった。その結果、フォノンを引力媒体とする機構では、超伝導転移温度(T_c)は 30 ~ 40 K 程度が限界であろうと予想されている。これは、いわゆる「BCS の壁」として認識されてきた。

1.2 高温超伝導体の発見

1911年に Onnes が超伝導を発見して以来 T_c の最高記録は年を追う毎に少しずつ上昇したものの、1974年に A15 型構造を持つ Nb_3Ge (非平衡相のため薄膜試料でのみ実現) が $T_c=23.2$ K を記録した後、しばらく記録は更新されなかった。しかし、1986年、IBM の Bednorz と Müller によって La-Ba-Cu-O の系で $T_c \sim 30$ K を発現することが報告された^[3]。当初はあまり注目されていなかったが、これを東京大学の田中らが再現したことで世界中が注目することとなった。さらに、翌年の 1987年には $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で液体窒素温度(77 K)を超す $T_c \sim 90$ K を記録し^[4]、その劇的な T_c の更新は、世界中を巻き込んだいわゆる「超伝導フィーバー」と呼ばれる一種の社会現象にまで発展した。高い T_c を発現

する超伝導体はいずれも CuO_2 面を有しており、これらの物質系は「銅酸化物高温超伝導体」と呼ばれている。「BCS の壁」は引力起源としてフォノンを前提にしているが、より強い引力相互作用を持つ引力媒体が発現機構に関わっていれば、より高い T_c が期待できる。銅酸化物高温超伝導体では、明らかに従来型の超伝導体と異なる振舞いが様々な物性に現れており、反強磁性揺らぎを引力媒体にした機構など様々な発現機構が候補に挙がっている。しかし、いまだその決定打となる結果は得られておらず、精力的な研究が続けられている。

銅酸化物高温超伝導体の発見以後の物質探索により、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ ($T_c=30$ K) のような Cu 以外の酸化物や $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c=23$ K)、 MgB_2 ($T_c=39$ K) などの 2 次元的な層状構造を持つ化合物で比較的高い T_c を持つ超伝導体が発見された。しかし、BCS の壁を超えるほど高い T_c を持つ超伝導体は銅酸化物以外に得られていなかった。

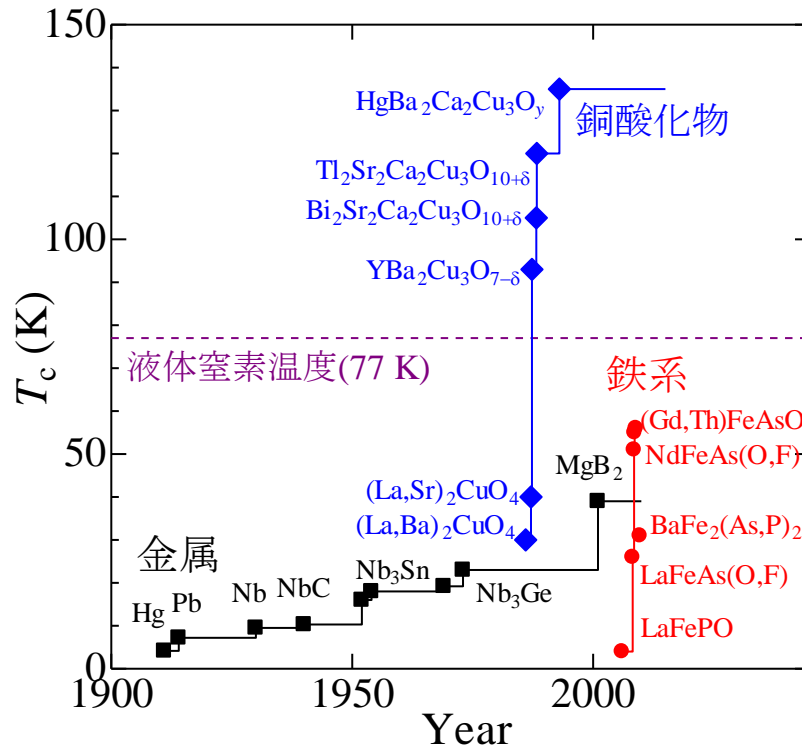


図 1.2 代表的な超伝導体とその発見年。

そのような中、2008 年の 1 月 9 日に東京工業大学の細野らのグループによって、 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ で $T_c=26\text{ K}$ の超伝導の発現が確認された^[5]。一般的に、超伝導は磁性と競合関係にあり、磁性元素の代表ともいえる Fe の化合物では高 T_c の超伝導体は望めないと考えられてきたため、大きな注目を集めた。しかしそれだけでなく、翌月の 2 月中には、同グループはこの系の T_c が高圧下で 43 K まで上昇することを見出した^[6]。これらの結果に中国のグループなどが素早く反応し、同年の 3 月末には常圧下でも、La を Ce で全置換することで $T_c=41\text{ K}$ となることを G. F. Chen らが^[7]、Sm で全置換することで $T_c=43\text{ K}$ となることを X. H. Chen らが^[8]、ほぼ同日にプレプリントサーバー^[9]にアップロードすることによって報告した。さらに 4 月中には 50 K を超える T_c を持つ超伝導体が報告されるといった、この系における劇的な T_c の上昇は、銅酸化物高温超伝導体の発見以来の超伝導フィーバーを巻き起こし、当時の 10 倍の速度とも言われる速さで研究が進められた。相次いで発見された超伝導体のほとんどは、Fe ニクタイト(または Fe カルコゲナイド)の 2 次元的な層状構造を有し、これらの化合物を総称して「鉄系超伝導体」と呼ばれている。現在、鉄系超伝導体は最高で $T_c=56\text{ K}$ ^[10]を記録しており、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い T_c を有している。

1.3 超伝導の一般的性質

1.3.1 完全導電性

T_c 以下の温度領域における超伝導体は、電気抵抗がゼロである。すなわち、この超伝導体に電流を流しても電圧降下はなく、ジュール熱も発生しない。この完全導電性は超伝導リングに流れる永久電流の実験によって確認されている。超伝導リングに流れる電流が作り出す誘導磁場の経時変化を、核磁気共鳴(NMR)によって測定された結果、この電流の減衰時間は少なくとも 10^5 年はあることが分かっている。

しかし、電気抵抗がゼロでも流すことのできる電流は無限大ではない。超伝導状態を

保持できる最大の電流密度を臨界電流密度(J_c)と呼び、 J_c よりも大きな電流を流そうとすると、超伝導状態は消失し常伝導状態に転移する。

1.3.2 マイスナー効果と臨界磁場

超伝導体を常伝導状態から磁場を印加しながら温度を下げて超伝導状態にしても、磁場ゼロで温度を下げて超伝導になった状態で磁場を印加しても、超伝導体の内部には磁束が存在しない(排除される)。これは、1933年に Meissner と Ochsenfeld が行った実験によって発見された。これをマイスナー効果(またはマイスナー・オクセンフェルト効果)と呼ぶ。その概念図を図 1.3 に示す。この、超伝導状態における超伝導体内部の磁束密度 $B=0$ が温度変化に対して可逆的に成り立つマイスナー効果は、超伝導を単なる抵抗ゼロの完全導体と考えるだけでは説明できない。完全導体性からは、マックスウェルの方程式から磁場が時間変化しないこと($dB/dt=0$)が導かれる。このことから、超伝導状態で磁場を印加しても、超伝導体内部に磁場が入り込まないことは説明される。しかし一方で、磁場を印加しながら超伝導状態にした場合に超伝導体内部から磁場が排除されることは導くことができない。すなわち、マイスナー効果は電気抵抗ゼロとは独立な現象である。このため、超伝導状態は常伝導状態に対し熱力学的に異なる相であることが明らかになった。

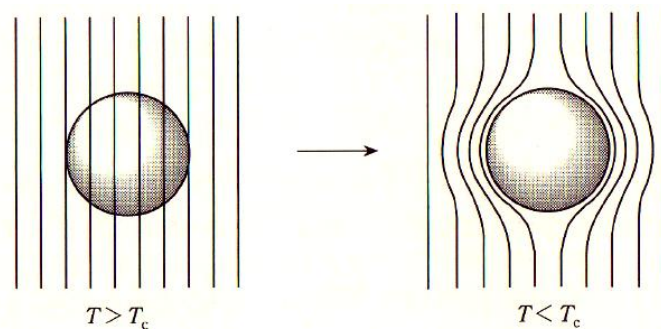


図 1.3 マイスナー効果の概念図。

マイスナー状態は、磁場を大きくしていくと破られてしまう。その磁場に対する振舞いの違いによって、超伝導体は第 I 種超伝導体、第 II 種超伝導体に分類される。これらの超伝導体の外部磁場の増加に対する状態図と磁化 M を図 1.4 に示す。第 I 種超伝導体は、臨界磁場 (H_c) よりも大きい磁場が印加されるとマイスナー状態ではなくなり、超伝導状態が消失する(図 1.4(a))。 T_c の低い金属超伝導体は第 I 種超伝導体のものが多い。これに対し、第 II 種超伝導体には下部臨界磁場 (H_{c1}) と上部臨界磁場 (H_{c2}) が存在する。 H_{c1} までは第 I 種超伝導体と同様、マイスナー状態を保つが、 H_{c1} よりも大きな磁場が印加されると、磁束線の侵入を部分的に許し混合状態となる。このとき、侵入した磁束線は量子化され、 $\Phi_0 = hc/2e$ (h : プランク定数, c : 光速, e : 電気素量) の整数倍の離散的な値しか取りえない。そして、 H_{c2} よりも大きな磁場が印加されて初めて超伝導状態が消失する(図 1.4(b))。 T_c の比較的高い超伝導体のほとんどが第 II 種であり、鉄系超伝導体もほとんどが第 II 種超伝導体に属する。

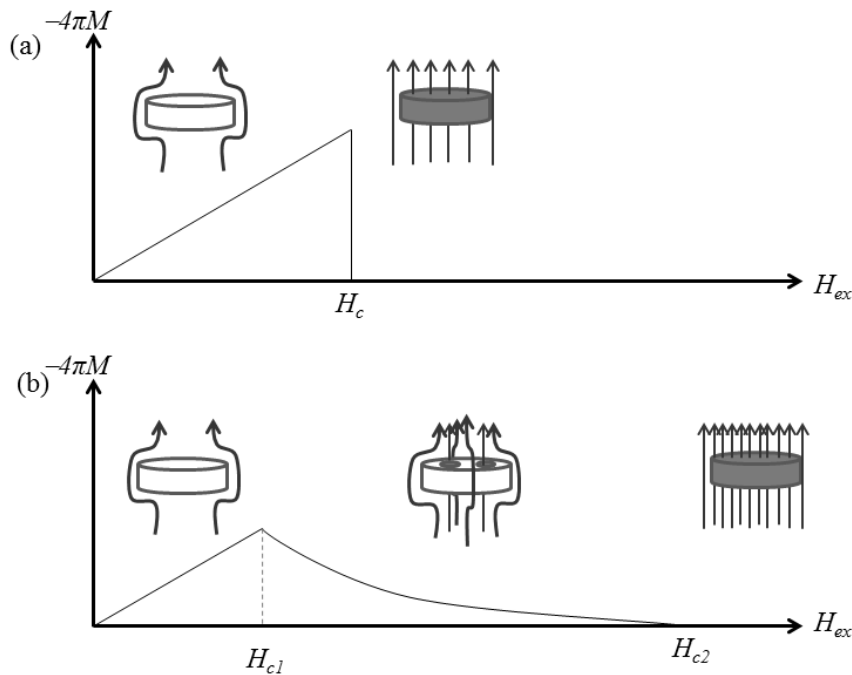


図 1.4 超伝導体の外部磁場 (H_{ex}) の増加に対する状態図と磁化 M 。(a) 第 I 種超伝導体、(b) 第 II 種超伝導体。

第 I 種超伝導体か第 II 種超伝導体となるかは、コヒーレンス長 ξ と磁場侵入長 λ で決められる。ここで、コヒーレンス長とはクーパ対の大きさに対応する長さである。この 2 つの比 $\kappa = \lambda/\xi$ が $\kappa < 1/\sqrt{2}$ のとき第 I 種超伝導体となり、 $\kappa > 1/\sqrt{2}$ のとき第 II 種超伝導体となる。第 II 種超伝導体の混合状態のとき、侵入している量子化磁束 Φ_0 の芯を中心に半径 ξ の領域だけ超伝導が壊れている。これは量子化磁束の半径が ξ であると言ってもよい。量子化磁束線は、互いに反発し合うため等間隔に配列する(このとき正三角格子を組みながら整列することが知られている)。超伝導が失われる $H = H_{c2}$ のとき、量子化磁束によって超伝導体表面が埋め尽くされており、 2ξ 程度ごとに量子化磁束線が並ぶことになる。このとき、量子化磁束線 1 本あたりで超伝導体の表面積 $2\pi\xi^2$ が占められている。超伝導体の表面積を A とすると、超伝導体を貫いている量子化磁束線の総数は $A/(2\pi\xi^2)$ 本であると言える。一方、 $H_{c2}A/\Phi_0$ 本の量子化磁束線が貫いているとも言うことができる。このことから、

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$$

と表すことができる。この関係から、 H_{c2} を測定することによってその系のコヒーレンス長 ξ を見積もることができる。

1.3.3 ジョセフソン効果

2 つの導電体の間に絶縁層を挟んだ場合、絶縁層が十分に薄ければ、電圧を印加することによって、ある確率で電子がトンネルする。ここで、図 1.5 のような絶縁膜を 2 つの超伝導体で挟んだ S-I-S 接合の場合を考える。この場合の電子状態を図 1.16 に示す。(a)は T_c 以上、(b)は T_c 以下の温度で、いずれも電圧を印加していない場合を示している。図(b)では超伝導状態であるため、フェルミ面近傍に超伝導ギャップが開いている(Δ は超伝導ギャップを示している)。(c)は $T < T_c$ で電圧 V を印加した状態を示している。図からわかるように、印加した電圧が $2\Delta/e$ を超えると、クーパ対が壊れてできた準粒子

のトンネル電流が流れだす。

以上のように、通常のトンネル過程では、クーパー対は一旦壊れてからトンネルする。しかし、超伝導体どうしがコヒーレンス長以下の非常に薄い絶縁層で隔てられたとき、クーパー対はコヒーレンス長程度浸みだしていく。その結果、準粒子だけでなく、クーパー対そのものがゼロ電圧でトンネルして電流が流れると考えられる。これは、1962年に Josephson が予言したため、ジョセフソン効果と呼ばれる。これは多くの実験で検証され、現在ではこの効果を用いて様々な応用が期待されている。一般にジョセフソン効果は次の二つの場合を指す。

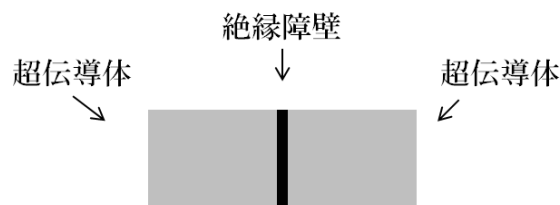


図 1.5 ジョセフソン接合

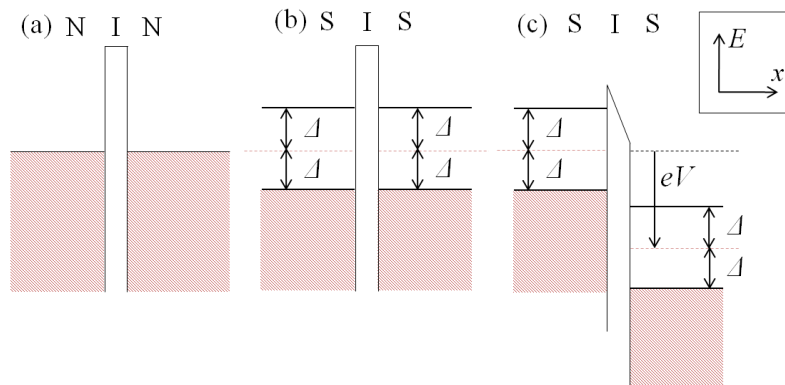


図 1.6 準粒子状態図の模式図

■直流ジョセフソン効果

超伝導は、電子がクーパー対を組むことでボーズ粒子化し、それがボーズ凝縮を起こして巨視的にクーパー対の位相がそろって実現する。ゆえに、超伝導体一つに対し

て、一つの巨視的波動関数が定義でき、その秩序状態を位相 θ で決定することができる。ここで、位相 θ_1 の秩序状態をもった超伝導体 1 と、位相 θ_2 の秩序状態をもった超伝導体 2 を、薄い絶縁膜をはさんで接着させた場合を考える。この時、電圧を印加していなくても、超伝導電子対のトンネル電流が流れる。これを直流ジョセフソン効果という。つまり、秩序状態の異なる二つの超伝導体が薄い絶縁膜を通して弱く結合した状態にあることで、秩序をそろえようとする力が生じ、これが駆動力となって電流が流れているのである。その大きさは、超伝導体の位相差 $\phi = \theta_2 - \theta_1$ に依存し、近似的に $I = I_c \sin\phi$ で表すことができる。また、この時の I_c をジョセフソン臨界電流という。

■交流ジョセフソン効果

接合両端に電位差 V を印加した時、接合内に V に比例する周波数の交流電流が流れる。これを、交流ジョセフソン効果という。この時、電流は $I = I_c \sin\left(\frac{2e}{\hbar}Vt + \phi_0\right)$ 、周波数は $f = \frac{2e}{\hbar}V$ で与えられる。また、この時、この交流電流の周波数に対応した電磁波の放射が起こり、ジョセフソン自己放射と呼ばれる。

次にジョセフソン素子の電流電圧特性を説明していく。その特性は、本節で説明した超伝導電子対のトンネル電流と、前節で説明した準粒子のトンネル電流の足し合わせになる。まず、図 1.7 に示すような、理想的なジョセフソン接合を考える。

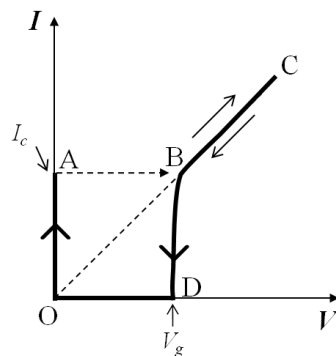


図 1.7 理想的な場合のジョセフソン接合の直流電流電圧特性

$I=0$ から徐々に電流を流していくと、 $I = I_c$ になるまで、 $V=0$ でジョセフソン電流が流れる(O → A)。しかし、そこからさらに電流が増加すると電圧が生じる(A → B)。この時、 V_g は $2\Delta/e$ に対応している。その後は、図 1.6(c)で説明したように準粒子トンネル電流が流れる(B → C)。C から電流を再び減らしていくと、B まで戻ったところで A には戻らず、エネルギーギャップがあるために電流が急激に減少し、D を経て、O まで戻る。従って、O から A までの部分がジョセフソン電流による電流電圧特性であり、B → C → B → D の部分は準粒子の電流電圧特性となる。ただし、これは理想的な接合の場合であり、現実の接合の場合にどのような電流電圧特性を示すかは、次に示す RSJ(Resistively Shunted Junction)モデルを考える必要がある。

1.3.3.1 RSJ モデル

理想的なジョセフソン接合とは異なり、現実の接合では二つの超伝導間を結ぶ抵抗成分や、キャパシタンスが存在する。したがって、現実の接合の等価回路は図 1.8 のように描く事ができ、このようなモデルを RSJ モデルという。

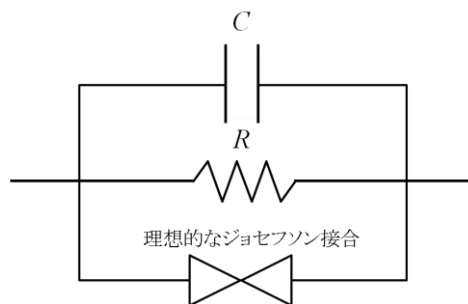


図 1.8 RSJ モデルによる現実のジョセフソン接合の等価回路

RSJ モデルでは、回路を流れる電流は、

$$I = I_c \sin\phi + \frac{V}{R} + C \frac{dV}{dt} \quad (1.1)$$

で与えられる。これを变形すると、

$$\frac{I}{I_c} = \sin\phi + \frac{d\phi}{d\tau_j} + \beta_C \frac{d^2\phi}{d\tau_j^2} \quad (1.2)$$

と書きかえることができる。ここで、

$$\tau_j = \frac{1}{2\pi f_j} \quad (1.3)$$

$$\beta_C = \frac{2|e|\hbar}{I_c R^2 C} = 2\pi f_j RC \quad (1.4)$$

であり、 β_C はマッカumber(McCumber)パラメータと呼ばれる。このマッカumberパラメータによって電流電圧特性は次のように異なる。

- I) $\beta_C \gg 1$ の場合、電流電圧特性には図 1.9(a)のようにヒステリシスが存在する。このような状況をアンダーダンプトジョセフソン接合と呼ぶ。
- II) $\beta_C \ll 1$ の場合、電流電圧特性には図 1.9(b)のようにヒステリシスが存在しない。このような状況をオーバードンプトジョセフソン接合と呼ぶ。

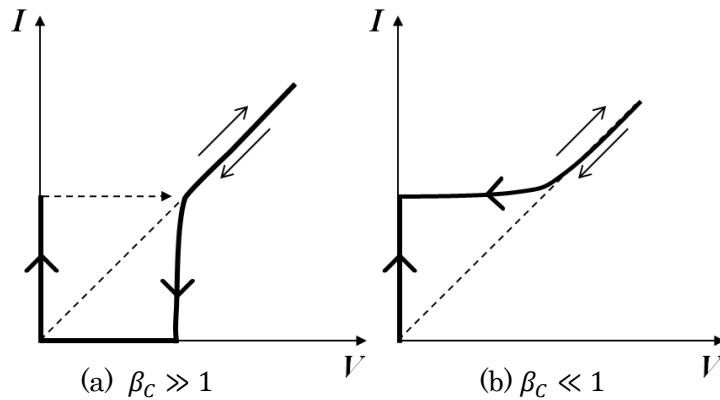


図 1.9 ジョセフソン接合の電流電圧特性

1.3.3.2 ジョセフソン接合の磁場応答

ジョセフソン臨界電流の値は磁場に対して非常に敏感に変化する。図 1.10 のように、接合界面に対して平行に磁場を加えた場合、ジョセフソン臨界電流は次の形で書かれる。

$$I_c = I_{c0} \left| \frac{\sin(\pi\phi/\phi_0)}{\pi\phi/\phi_0} \right| \quad (1.4)$$

ここで、 I_{c0} は磁場を印加していない時のジョセフソン臨界電流、 ϕ はバリア層を貫く磁束、 ϕ_0 は磁束量子(2.07×10^{-15} Wb)を表している。図 1.11 に、磁束の変化に対するジョセフソン臨界電流の依存性の計算結果を示す。これは、光の回折効果で観測されるフラウンホーファーパターンと同じ形をしている。このように、ジョセフソン電流は、磁束量子オーダーの磁束に敏感に反応することから、超伝導量子干渉計(SQUID)のような磁束計としての応用が可能である。

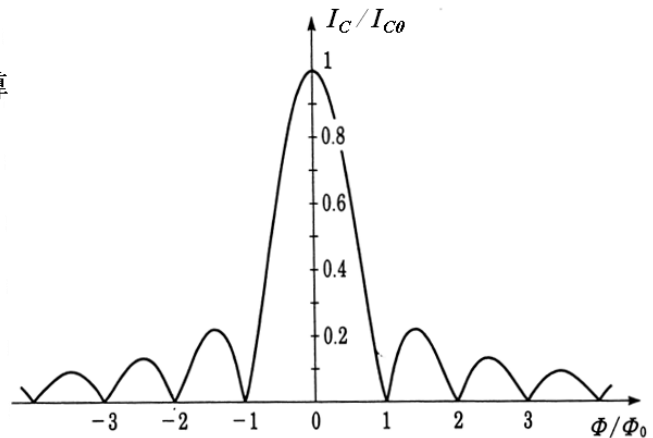
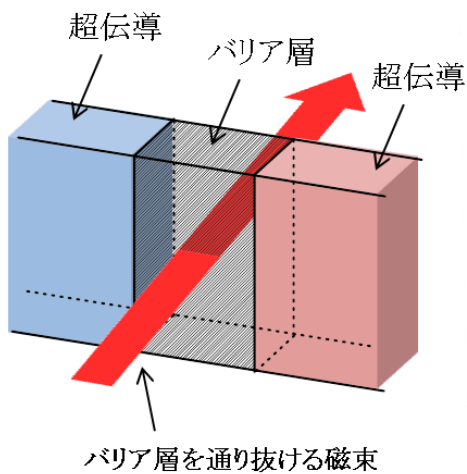


図 1.10 ジョセフソン接合の界面に平行に磁場を印加している図。

図 1.11 磁束の変化に対するジョセフソン臨界電流の依存性の計算結果。

1.3.3.3 超伝導接合の形態

これまでに様々な形態のジョセフソン接合が作製されてきた。代表的な例を図 1.22(a)~(d)に示す。

- (a) 超伝導体の一部を、超伝導電子のコヒーレンス長程度の大きさに微細加工することで、くびれた部分がジョセフソン効果を示す。このような接合をブリッジ型接合と呼ぶ。薄膜を用いることによって集積化が可能である。超伝導体のコヒーレンス長は材料に固有の物理定数であるが、通常、数 nm~数十 nm 程度の値にあ

る。このような微小寸法のくびれ構造を数千、数万個と多数作製して、それぞれのジョセフソン素子の特性をそろえることは難しい。そのため、デジタル応用や集積回路応用の素子にはあまり向いていないとされる。

- (b) 銅酸化物高温超伝導体ではバイクリスタル基板(結晶方位の異なる2つの単結晶を張り合わせた基板)などを用いて超伝導膜に結晶粒界を作ることによって、粒界で超伝導特性が弱まる。そのためジョセフソン効果を示す。このような接合を粒界接合と呼ぶ。集積化が困難であるという欠点もあるが、作製が比較的簡単であり、銅酸化物では $I_c R_N$ 積(ジョセフソン臨界電流と接合抵抗の積)も高く特性の良いものが得られる。そのため、比較的接合数が少ない SQUID 応用などに用いられる^[11]。
- (c) 超伝導薄膜のエッジ部に 10~30° 程度の傾斜ができるように加工し、その傾斜面をバリア層で覆い、さらにその上に超伝導薄膜を堆積した構造をもつ接合。ランプエッジ型接合と呼ぶ。トンネル電流が、基板に平行方向に流れるという特徴を持っている。銅酸化物高温超伝導体では、コヒーレンス長に大きな異方性があるため、よりコヒーレンス長が長い *ab* 面方向の接合を作製するために、この形態の接合が作製されている。
- (d) 2つの超伝導層の間に薄いバリア層を挟んだ接合であり、積層型接合と呼ぶ。基板上の任意の位置に素子が配置できることや、バリア層の厚さや接合寸法を精密に制御できる。その点ではランプエッジ型でも同じことが言えるが、ランプエッジ型よりも作製工程が短く、集積密度が高い。デジタル応用や集積回路応用の素子に向けた接合であるといえる。

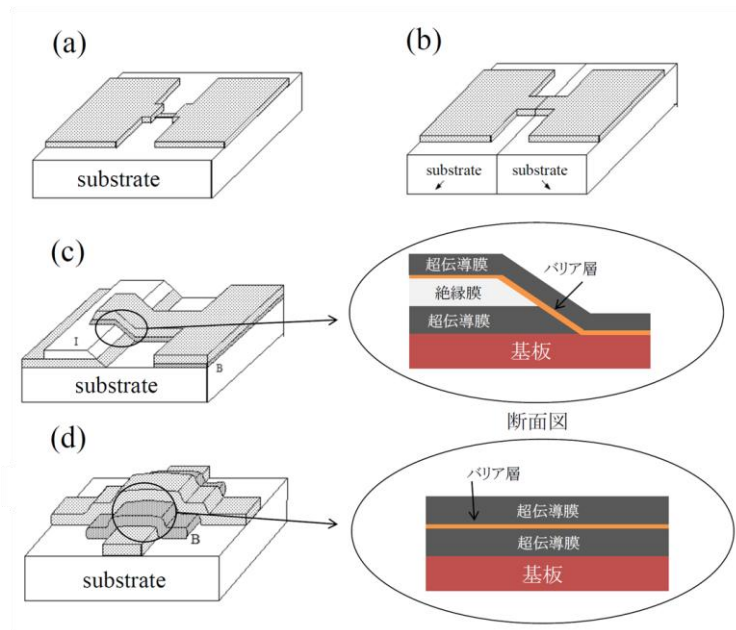


図 1.12 様々なジョセフソン接合

(a) ブリッジ型接合 (b) 粒界接合 (c) ランプエッジ型接合 (d) 積層型接合

1.4 鉄系超伝導体

1.4.1 結晶構造

これまでに発見されている鉄系超伝導体は、共通して FePn_4 四面体 ($\text{Pn}=\text{As}, \text{P}$) もしくは FeCh_4 四面体 ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) が稜共有して 2 次元的に連なった FePn 層 (FeCh 層) を持っている。この層の形式価数は $\text{Fe}^{2+}\text{Pn}^{3-}$ ($\text{Fe}^{2+}\text{Ch}^{2-}$) であり、 Fe の電子状態は $3d^6$ 配置が基本となっている。バンド計算によれば^[12]、 Fe の 5 つの d 軌道すべてがフェルミ面を横切っており、 FePn 層 (FeCh 層) が鉄系超伝導体における超伝導の舞台であると考えられる。これまでの精力的な材料探索の結果、図 1.13 に示すように、 FePn 層 (FeCh 層) 間に挟み込む層を変えることによって、様々なバリエーションの超伝導体が報告されている。いずれの鉄系超伝導体も一部の例外を除き、母物質では超伝導を示さず、特定の元素置換を施すことによって初めて超伝導を示すようになる。

LnO 層を挟み込んだ LnFePnO 系 (図 1.13(a)) は、鉄系超伝導体で初めて発見された系

であり、最高で 56 K という鉄系で最も高い T_c を持つ。次に発見された AFe_2As_2 系は、図 1.13(b) に示すように $FeAs$ 層間にアルカリ土類金属(AE)層を挟み込んだ構造をしているが、 $FeAs$ 層が半周期ずれて積層しているため、単位胞は $FeAs$ 層間の 2 倍となっている。一方、図 1.13(c) に示す $FeCh$ 系では層間に何も挟み込んでいない。これは、 $FeAs$ 層の形式電荷が $Fe^{2+}Pn^{3-}$ であり他の元素を挟みこむことで電気的中性をとっていたが、この系では Pn^{3-} を Ch^{2-} に変えることで、 $FeCh$ 層のみで電気的中性が保たれている。 $FeCh$ 層間には別の元素が居ないため、その層間距離は鉄系超伝導体の中で最も短い。

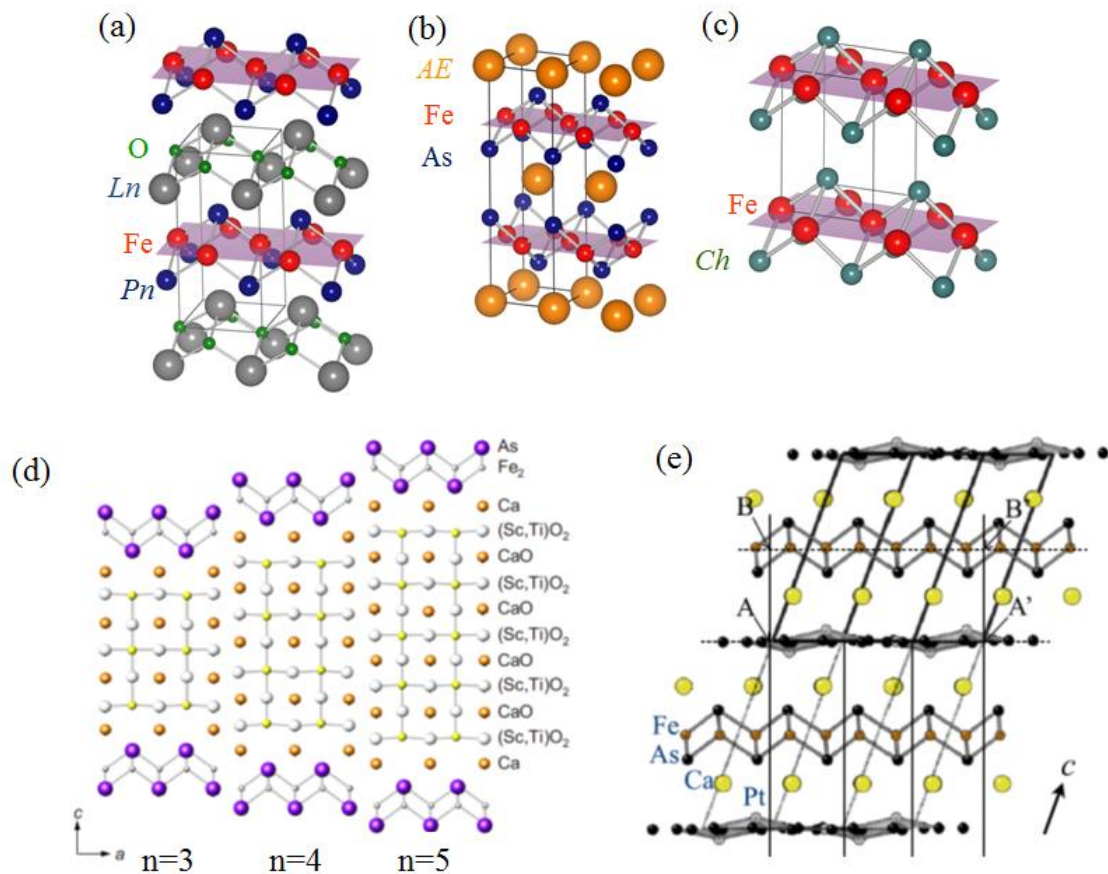


図 1.13 鉄系超伝導体の結晶構造。(a) $LnFeAsO$ 系、(b) AFe_2As_2 系、(c) $FeCh$ 系、
(d) $(Fe_2As_2)(AE_{n+1}M_nO_y)$ 系^[13]、(f) $Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$ ^[14]。

これまで示した系の $FePn$ ($FeCh$) 層間距離は、 $LnFePnO$ 系、 $BaFe_2As_2$ 系、 $FeCh$ 系の順に狭くなっていくが、それぞれの系の T_c の最高値も、56 K、38 K、14 K というように

減少していく。このことを単純に考えれば $FePn$ 層間距離を増加させれば、高い T_c の超伝導体が得られるように思われる。そこで、 $AE_4M_2Fe_2Pn_2O_6$ ($M=Sc, Cr, V, Ti$) や $(Fe_2As_2)(AE_{n+1}M_nO_y)$ (図 1.13(d)) といった、ペロブスカイト類似ブロック層を挟み込んだ系が設計された。この系では、 $(Fe_2As_2)(AE_4(Mg_{0.25}Ti_{0.75})_3O_{7.5})$ において最高で $T_c=42$ K と比較的高い T_c を示す^[13]。他にも、 $FeCh$ 層間に A 元素($A=Ti, Cs, Ba$) を挿入した構造を持つ $A_{1-x}Fe_2Se_2$ が合成されており、 $T_c^{max}=46$ K を示す^[15]。また、 $LnFePnO$ 系と同じ結晶構造で、 LnO 層ではなく AEF 層 ($AE=Sr, Ca$) を $FeAs$ 層間に挟みこんだ、 $AEFeAsF$ が合成されている^[16]。さらに、図 1.13(e) に示すような $Ca_{10}(Pt_4As_8)(Fe_{2-x}Pt_xAs_2)_5$ という新しい系も報告されている^[14]。これはもともと $AEFe_2As_2$ 系への Pt ドープとして合成されていたが、 Fe サイトを過剰に欠損させることで新しい結晶構造を取ることが発見され、最高で $T_c=38$ K の超伝導を示す。

1.4.2 圧力効果

鉄系超伝導体では圧力印加によってその T_c が大きく変化する。図 1.14 に様々な鉄系超伝導体の高圧下における $\rho(T)$ から見積もられた T_c の圧力依存性を示す^[17]。この図に示すように、いずれの物質でも圧力にしたがって T_c が大きく変化していることが分かる。たとえば図中(c) に示す $LaFeAs(O,F)$ 系の最適ドープ試料では、常圧下の $T_c=26$ K から、圧力の増加とともに T_c が増加し、 $T_c=43$ K で最高値に達しているが、さらに圧力を増やす T_c は減少している。また、常圧下では超伝導を示さない $LaFeAsO$ や $AEFe_2As_2$ 母物質でも、図中(b)、(f)、(g) に示すように高圧下では超伝導を発現し、その T_c は圧力にしたがって変化している。一方、常圧下では最も高い T_c を持つ $SmFeAsO_{1-y}$ や $NdFeAsO_{1-y}$ の最適ドープ試料では、図中(d)、(e) で示されるように圧力の増加に伴いむしろ T_c が減少している。この結果から、圧力印加によって必ずしも T_c が上昇するというわけではないことがわかる。

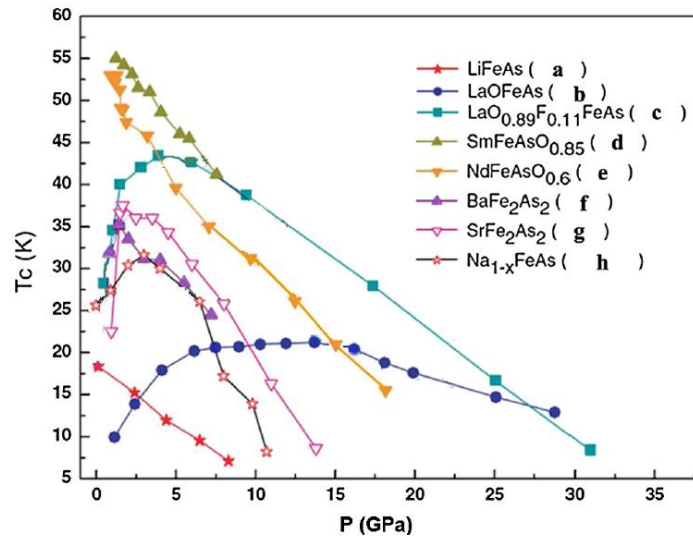


図 1.18 様々な鉄系超伝導体の T_c の圧力依存性^[17]。

1.4.3 鉄系超伝導体の局所構造と超伝導転移温度の相関

鉄系超伝導体の構造と超伝導特性との間に相関があることは、比較的早い段階から報告されており、これまでにいくつかの構造パラメータと T_c の関係が議論されてきた。例えば、Lee らにより提案された、FeAs 層の As-Fe-As 結合角によって整理する方法がある。図 1.19 に、様々な鉄系超伝導体における T_c の最大値とその As-Fe-As 結合角 α をプロットしたものを示す^[18]。このプロットにより、FeAs₄ 四面体が正四面体となる $\alpha=109.47^\circ$ で T_c が最も高くなる傾向にあることがわかる。また、様々な鉄系超伝導体の系の最高の T_c を Fe 面からの Pn(または Ch)原子の高さ h_{pn} でプロットしたものを図 1.19(b) に示す^[19]。このプロットから、 $h_{pn}=1.38 \text{ \AA}$ 付近で T_c が最適値を取ることが分かる。また、前節で述べたように NdFeAsO_{1-y} の最適ドーパ試料は圧力印加に従って T_c が減少するが、このときの構造は図 1.19(b)中の曲線に従って変化する。さらに、常圧下の FeSe 系はこのプロットから外れているが、高压印加によって、このプロットの曲線上に乗るということ報告している。

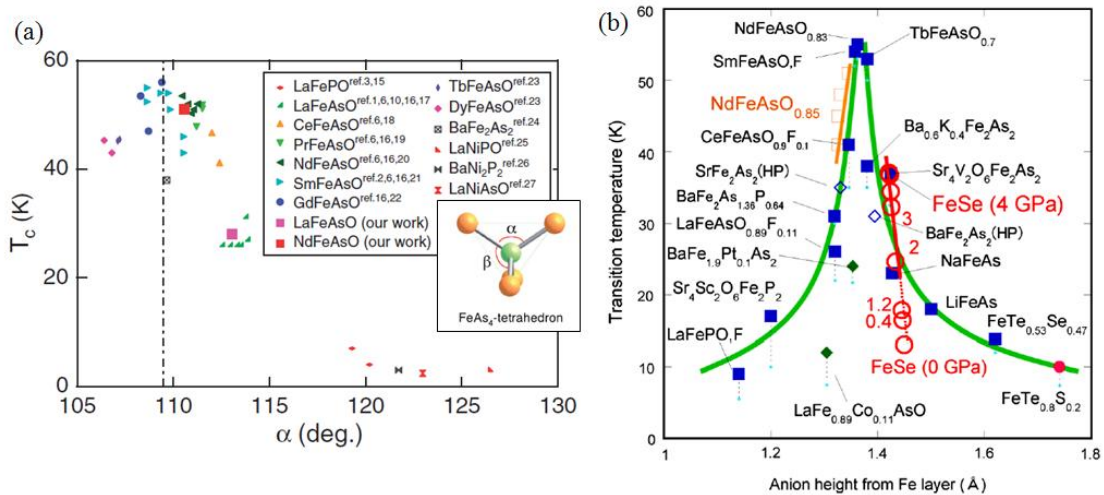


図 1.19 (a)鉄系超伝導体の各系の最高の T_c と As-Fe-As 結合角 α の関係^[18]。図中の点線は正四面体の結合角に対応する $\alpha=109.47^\circ$ を示している。(b)様々な鉄系超伝導体の最高の T_c との関係^[19]。中塗りの点は常圧下、白抜きの点は高压下の T_c に対応する。

Kuroki らは理論的な面から構造と T_c の関係の説明を試みた^[20]。彼らは、反強磁性揺らぎによる引力相互作用を仮定し、Fe の 5 つの 3d 軌道全てを考慮して、 $LnFePnO$ 系について計算を行った。格子定数、 h_{pn} 、 α をパラメータに計算条件を変化させた結果、図 1.20(a)、(b)に示す相図が得られている。この相図によれば、構造パラメータによって超伝導の対称性は変化し、格子定数が大きく、 h_{pn} が大きいほど T_c が高くなる。一方、 α に関しては最適値が存在している。また、Saito らは反強磁性ゆらぎだけでなく、軌道揺らぎを導入して計算を行っている^[21]。この計算により得られた、Eliashberg 方程式の解 λ_E (超伝導凝集エネルギーの強さに対応する)と α の関係を図 1.20(c)に示す。この報告によれば、構造パラメータの変化によって、反強磁性揺らぎと軌道揺らぎが超伝導に寄与する配分が変化し、超伝導の対称性が変化する。その結果、 $\alpha=109.47^\circ$ 付近では λ_E が大きく、この角度から離れるにしたがって λ_E は小さくなり、超伝導対称性が変化する。

以上の議論からわかるように、FeAs 層の構造に関する二つのパラメータ α と h_{pn} は超伝導特性と高い相関があると認識されている。

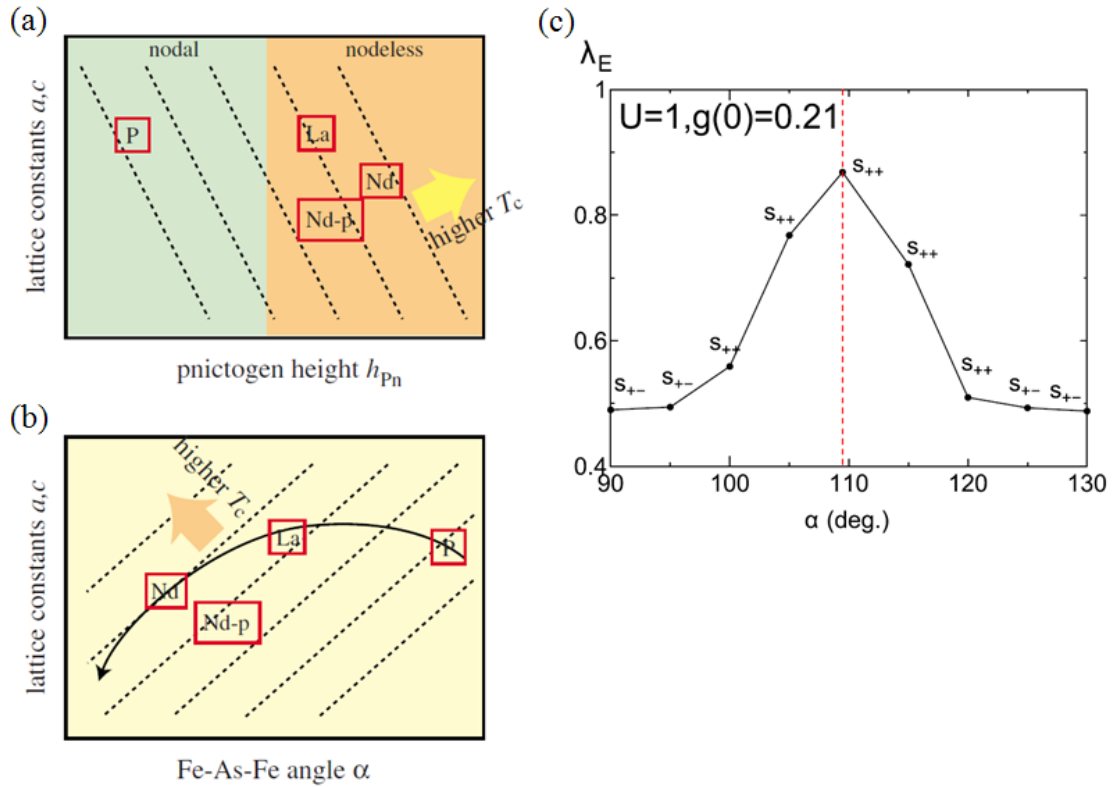


図 1.20 (a)、(b)Kuroki らによって計算された、 $LnFePnO$ 系における構造パラメータと、 T_c および超伝導対称性の関係^[20]。(b)Saito らによって計算された、Eliashberg 方程式の解 λ_E と α の関係^[21]。

1.5 $LnFePnO$ の物性

本研究では $LnFePnO$ 系を扱う。この系は、前節で述べたように鉄系超伝導体の中で最も高い T_c を示し、基礎研究および応用研究上、非常に重要なためである。以下に、その物性について、これまでに明らかになっていることを述べる。

1.5.1 母物質

$LnFePnO$ (Ln :ランタノイド)は、 $ZrCuSiAs$ 型(正方晶、空間群 $P4/nmm$)の結晶構造をとる(図 1.4(a))。 $Pn=P$ については、 $T_c=2\sim 6$ K と低いものの、元素置換等を施さなくても超伝導転移を示す^[22, 23]。一方、 $Pn=As$ での母物質では超伝導を示さず、150 K 付近で高温

の正方晶から低温の斜方晶への構造相転移点を持つ。また、構造相転移点よりもやや低温にて、高温の常磁性相から低温の反強磁性(またはスピン密度波(SDW))相への磁気相転移を起こす。このときの反強磁性相では、Fe 原子上に局在したスピンの、 a 軸(長軸)方向には反平行、 b 軸(短軸)方向には順平行という、ストライプ状の反強磁性秩序を組む。構造および磁気相転移点は、 Ln 元素によって多少異なり、例えば $Ln=La$ では、構造相転移点が 160 K、磁気転移点は 140 K である^[24, 25]。抵抗率の温度依存性($\rho(T)$)は、図 1.5 に示すように金属的な振舞いを示し、これらの相転移に対応する温度である 150 K 付近で異常な振舞いを示す^[26]。

1.5.2 元素置換効果

$LnFePO$ では、O サイトに F をドーピングすることや Ln サイトに Ca をドーピングすることで、 T_c がやや上昇するが、それでも $T_c=7$ K 程度にしかならない^[27]。一方、 $LnFeAsO$ は O サイトへの F ドーピングによって、初めて超伝導を発現し、高い T_c を持つ。図 1.6(a)に $PrFeAsO_{1-x}F_x$ の $\rho(T)$ を示す^[28]。また、相転移等の温度をプロットしたものを図 1.6(b)に示す。 x を増やしていくと構造・磁気転移に対応した $\rho(T)$ の変化が観測される温度は下がっていき、やがて超伝導が発現する。その T_c は x とともに上昇していき、 $x=0.1\sim 0.2$ 程度で最も高い T_c をもつ。このような T_c が最も高くなる置換量を、最適ドーピングと呼ぶ。この最適ドーピングでの T_c の値は図 1.7 に示すように Ln サイトの元素によって異なり、たとえば $Ln=La$ で 26 K^[5]、 $Ln=Sm$ で最高の 55 K である^[29]。また、酸素量を欠損させることでも、F ドーピングとほぼ同様な効果が得られる。ただし、酸素欠損の試料の作製は高圧合成法を用いる必要がある^[30]。酸素欠損も F ドーピングも、電子をドーピングすることに対応する。同じ電子ドーピング系として、 Ln^{3+} サイトへアクチノイド元素(+4 価)をドーピングことが考えられる。実際に、 $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ が合成されており、これは鉄系超伝導体の中でも最も高い $T_c=56$ K を記録している^[10]。一方、Fe サイトへ Co をドーピングすることでも電

子ドーピングが可能であるが、超伝導転移を示すものの、最適ドーピングでも $16.5\text{ K}^{[31]}$ と比較的
低く、超伝導の舞台となる FeAs 面を元素置換で直接乱すことは好ましくないようであ
る。

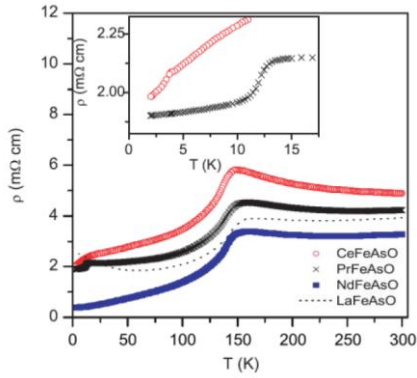


図 1.14 $LnFeAsO$ ($Ln=La, Ce, Pr, Nd$)の抵抗率の温度依存性。挿図は、低温部の拡大図であり、 Ln 元素の磁気秩序を反映した抵抗率の変化を示している^[26]。

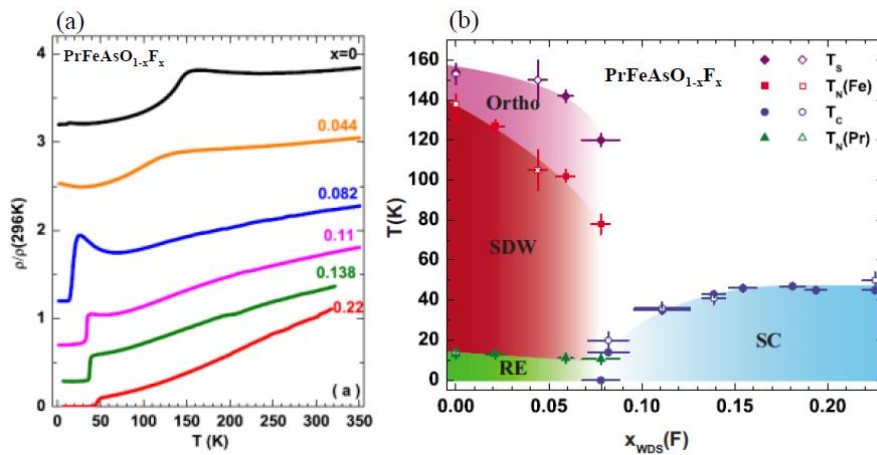


図 1.15 (a) $PrFeAs_{1-x}F_x$ の抵抗率の温度依存性、(b)特徴的な温度と F 置換量 x との関係^[28]。

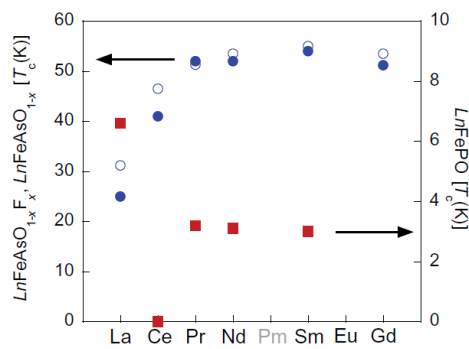


図 1.16 様々な Ln 元素における $LnFePnO$ 系の最適ドーピングの T_c ^[23]。図中のシンボル(●, ○, ■)はそれぞれ、 $LnFeAsO_{1-x}F_x$, $LnFeAsO_{1-x}$, $LnFePO$ に対応する。

ホールドーブ系としては、 Ln サイトへの Sr ドープが報告されており、 $Ln=La, Pr, Nd$ の最適ドーブでそれぞれ $T_c=25, 16, 13.5$ K という結果が報告されている^[32, 33]。また、 As サイトを P で置換した、等電価置換も報告されているが、この T_c も比較的 low、最高値でも 10.8 K である^[34]。以上のことから、 $LnFeAsO$ で高い T_c を得るには、 $FeAs$ 面外への電子ドーブが有効であるようである。

図 1.6(b)に示すように、 F ドープ系では相図が途中で終わっているが、実際に F ドープ量が 0.3 以上のサンプルを合成するのは困難である。 $LnFeAsO$ 系の物性を明らかにするにはより広い組成領域をカバーしている相図が得られることが望ましい。そのような中、東工大の細野グループでは、 O^{2-} サイトを H で置換すれば相図をできることを見出した^[26]。 $SmFeAsO_{1-x}H_x$ の相図を図 1.8 に示す^[35]。この H ドープ系の T_c のドーブ量依存性は、 F ドープ系のものとほぼ等しい関係にあることが分かる。 T_c については、 $x=0.15\sim 0.4$ の広い領域で 50 K 以上の値を示しており、 $x=0.45$ 付近で急激に T_c と体積率が低下する。

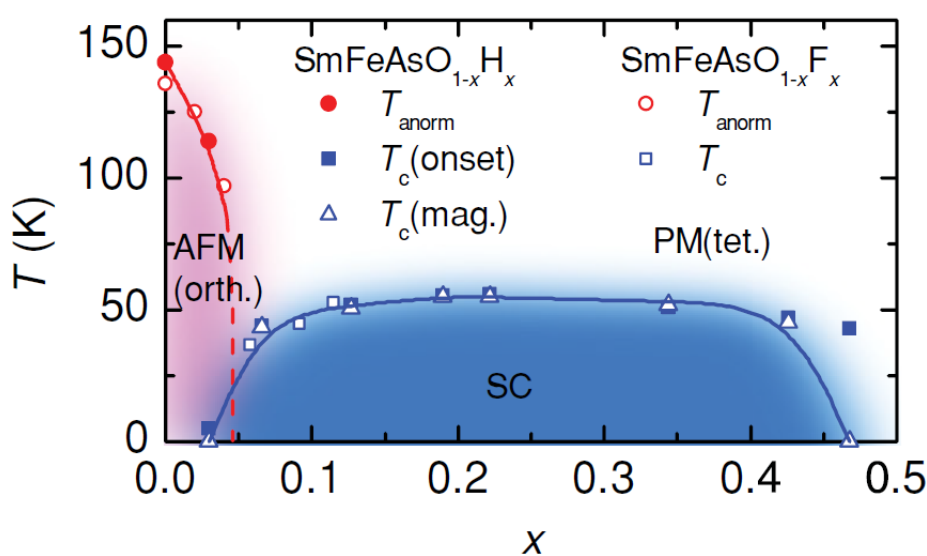


図 1.17 $SmFeAsO$ への F ドープおよび H ドープ量をパラメータにした相図^[35]。

1.6 本研究の目的および本論文の構成

本節では、超伝導接合の重要性を述べた後に、鉄系超伝導体における薄膜成長の状況について述べる。これらを受けて、本研究の位置づけと目的を述べ、最後に本論文の構成について述べる。

1.6.1 超伝導接合の重要性

超伝導接合は、超伝導現象をエレクトロニクス応用する上で非常に重要である。実際の応用例としては、ジョセフソン素子が出現した翌年に発明された、超高感度の磁気センサーである SQUID 磁束計が最も代表的な例といえる。現在は、人体から発生する微弱な磁気を検出する心磁計測システムなど、医療分野への応用も試みられている。さらに、演算素子も重要な応用である。例えば、ジョセフソン素子の両端に電圧の発生している状態と、電圧ゼロの状態を二進数の 1 と 0 に対応させて論理回路を構成する。これにより、ps(ピコ秒)のスイッチングを数 μW の消費電力で行う事が可能となる。さらに 1990 年代からは、磁束量子 1 個の有無を二進数 1 と 0 に対応させる単一磁束量子(Single Flux Quantum : SFQ)モード動作という方式も使われるようになってきた。消費電力が非常に小さく、1 ゲートあたり 0.1~1 μW 程度である。

また、超伝導接合はその超伝導体の発現機構を解明する上でも非常に重要である。例えば、SNS、SIS、SIN 接合の I - V 特性から超伝導ギャップの大きさや異方性について評価する事が出来る。あるいは、図 1.12(b)の粒界接合からは、臨界電流密度の粒界特性も調べることができる。バイクリスタル基板の接合角をさまざまに変えて粒界接合を作製し、その I - V 特性から各傾角粒界における臨界電流密度を評価することが可能である。

このように、超伝導接合は基礎研究や応用研究の両面において重要であるといえる。しかし、超伝導体の中で最も超伝導転移温度が高い、つまり素子の動作温度が高い銅酸

化物高温超伝導体は、超伝導接合の応用の面でいくつかの不利を抱えていた。例えば、高温超伝導体はコヒーレンス長が極めて短く(数Å程度)、さらに J_c に大きな異方性がある。超伝導接合の特性は、接合界面からコヒーレンス長程度の領域に依存する。そのため、コヒーレンス長が短い銅酸化物高温超伝導体は、接合界面の超伝導相の乱れに対して非常に影響を受けやすいという問題を抱えている。また、実際の電子デバイスでは、薄膜の臨界電流特性にマイクロなレベルでの均一性が求められる。これを満たすには、薄膜全体にわたって十分に高い J_c を実現する必要がある。銅酸化物高温超伝導体の場合は、 J_c の異方性から、 ab 面での接合が望まれる。つまり、接合を作製する際は、理想的な単結晶でなければならず、さらに一つの面しか使用できないため集積能力が小さくなってしまいうという不利を抱えている。

1.6.2 鉄系超伝導体における薄膜作製の状況

鉄系超伝導体を用いた超伝導接合を作製する上で、高品質な鉄系超伝導体薄膜の作製技術を確立することは非常に重要である。そのため、鉄系超伝導体の発見直後から薄膜成長の研究が精力的に進められている。その中でも、 BaFe_2As_2 系^[36-39]や FeCh 系^[40,41]ではすでに多数のグループから薄膜成長の報告がなされている。これらは主にパルスレーザー体積(PLD)法を用いており、結晶性や T_c もバルクと遜色のない高品質な薄膜が得られている。特に $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ では、Katase らによるバイクリスタル基板を用いた粒界接合および dc-SQUID の作製^[42]や、Schmidt らによる、 $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2 / \text{Au} / \text{PbIn}$ 構造の積層型 SNS 接合^[43]が報告されている。

一方、 $\text{LnFeAs}(\text{O},\text{F})$ 系は鉄系超伝導体の中で最も高い超伝導転移温度を有しているため、最も早くから薄膜作製の研究が開始されたが、それにもかかわらず、他の系と比較して非常に成長が困難であったため報告が限られており、本研究を開始した当初、2つのグループによる報告しかなかった。それらについて以下に概要を述べる。

一つ目は、Hiramatsu らによる報告^[44,45]である。彼らはパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いて、LaFeAs(O,F)薄膜の作製に取り組んだ。当初、励起源に ArF エキシマレーザーを用いて製膜を行っていたが、いくら製膜条件を変えても LaFeAs(O,F)相を得ることはできなかった。一方、Nd:YAG レーザーに励起源を変えて製膜が進められた結果、750°C 付近で LaFeAs(O,F)薄膜のその場(*in-situ*)成長に成功している。また、この報告では MgO、MgAl₂O₄、(La,Al)(Sr,Ta)O₃ 基板上への成長が示されており、膜質の差はあれど、いずれの基板上でもエピタキシャルに成長している。しかし、いずれの薄膜でも、その抵抗率の温度依存性では超伝導転移は見られていない。むしろ、150 K 付近に変化が見られ、母相 LaFeAsO に対応する振舞いを示している。すなわち、これらの薄膜ではフッ素ドーピングが出来ていないと考えられる。なお、この薄膜ではキャリア(電子)ドーピングを狙って製膜後の水素アニールを行っているが、LaAs などの不純物が減少するという効果はあるものの、超伝導の発現は見られなかった。

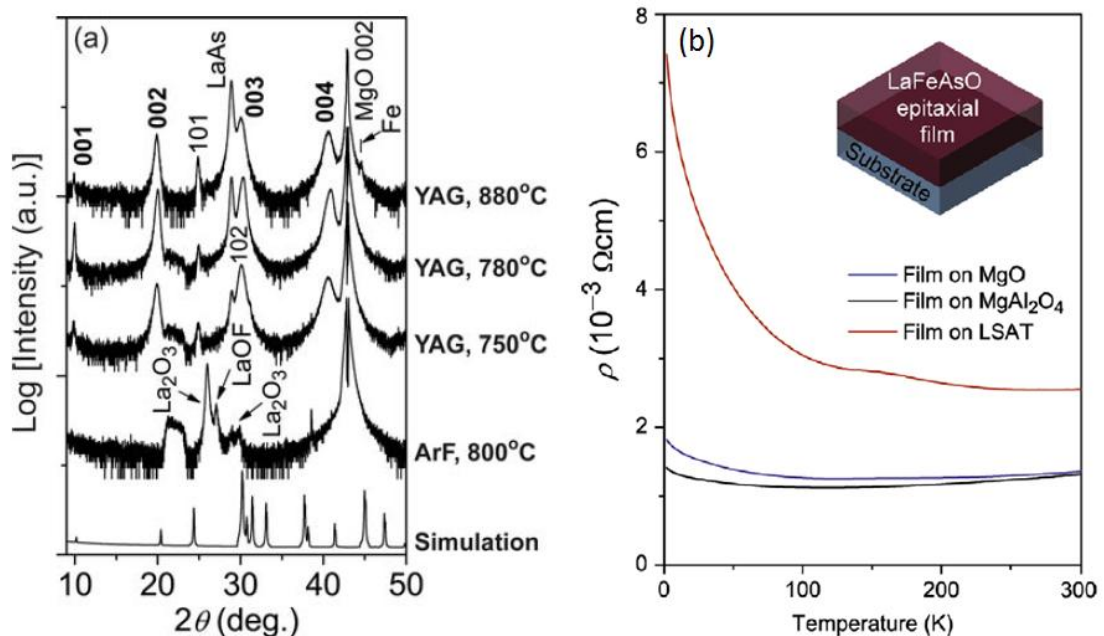


図 1.21 Hiramatsu らによる PLD 法による LaFeAs(O,F)薄膜の成膜結果^[44,45]。(a)励起源、基板温度を変えて MgO 上に成長した薄膜の X 線回折の結果。(b)様々な基板上に成長した LaFeAs(O,F)薄膜の抵抗率測定の温度依存性。

二つ目は、Backen らの報告であるが、この報告では超伝導転移を示す LaFeAs(O,F) 薄膜を得ることに成功している^[46]。当初、彼らも ArF エキシマレーザーを利用した PLD 法によって *in-situ* での製膜に取り組んでいたが、Hiramatsu らと同様、LaFeAsO 相を得ることは出来なかった。また、得られた薄膜からは酸化物のピークが主に見られており、ヒ素やフッ素の化合物はほとんど見られなかった。そこで彼らは、これらの元素が製膜中に昇華してしまわないよう次のような手法を取った。PLD 法を用いてまず室温で製膜を行う。この段階ではまだ薄膜はアモルファスの状態であるが、組成はターゲットとほぼ同じに保たれている。この薄膜を取り出した後、LaFeAs(O,F)ペレットと一緒に真空封管して 1000°C 付近でアニールを行う。超伝導転移した薄膜はこのようなプロセスを用いて得られた。同グループによる 2010 年の報告では、封管中の真空度の向上やアニール温度の最適化により、 $T_c=26$ K (バルクでの T_c と同等) のエピタキシャル薄膜を得ている^[47]。しかし、この手法では単相薄膜の作製は難しく、再現性もあまり高くないようである。また、この手法では界面の劣化を招きやすく、デバイスプロセス上ふさわしい手法とは言い難い。

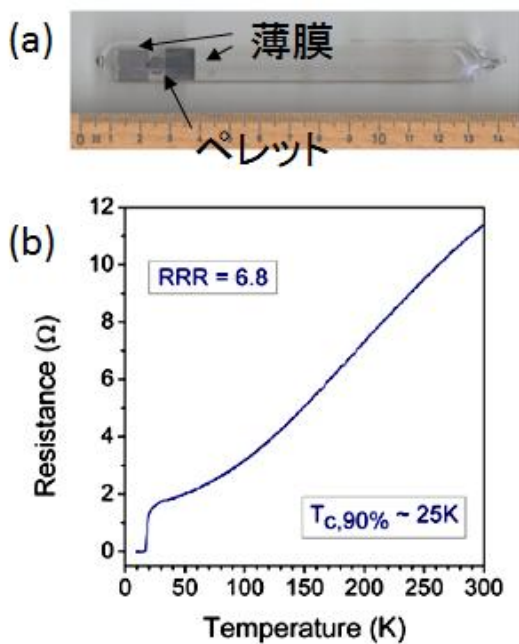


図 1.22 IFW のグループによる報告。

(a)PLD によって室温蒸着した薄膜を高温アニールするための配置^[48]。

(b)アニール条件の最適化により得られた LaFeAs(O,F)薄膜の抵抗率の温度依存性^[47]。

1.6.3 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、超伝導接合を実現のために、高品質な $LnFeAs(O,F)$ 超伝導薄膜を成長する技術を確立することを目的とする。本研究での薄膜成長法には、分子線エピタキシー (MBE)法を選択した。先行研究では PLD 法が用いられていたが、MBE 法では精密かつ独立な蒸気圧制御が可能である。そのため、高品質な薄膜の成長が期待できる (詳細は第 2 章参照)。また、1.5.2 節で述べたように Ln 元素によって T_c が変化するが、本研究では T_c が最も高くなる $Ln=Nd$ を選択した。以上のことから本論文では、鉄系超伝導体 $NdFeAs(O,F)$ 薄膜の MBE 成長について述べる。以下に本論文の構成を示す。

第 1 章では、超伝導の基礎的な事項を述べた後に、 $LnFePnO$ 系を中心に鉄系超伝導体の諸特性や、鉄系超伝導体の薄膜成長の状況について説明し、本論文の目的について述べた。

第 2 章では、MBE 法の特徴と概要を述べ、 $NdFeAs(O,F)$ 薄膜の成長方法および評価方法について説明する。

第 3 章では、まず修士論文までの成果として得られていた $NdFeAs(O,F)/GaAs$ の成長についてまとめ、その成長時間依存性について考察する。

第 4 章では、フッ素の供給量の制御するために開発したフッ素ゲッター法について示し、これを用いて制御された成長による $NdFeAsO$ 薄膜の作製について述べる。

第 5 章では、 $LnFeAs(O,F)$ 系の超伝導発現に重要となるフッ素ドーピングの手法に関して、本研究で開発した、 $NdOF$ キャップ層の形成によるフッ素ドーピング手法および in-situ フッ素アニール手法について述べる。

第 6 章では、本研究で得られた $NdFeAs(O,F)$ 超伝導薄膜の粒界接合の作製と評価について示す。

第 7 章では、本論文において得られた結果を総括するとともに、今後の展望について述べる。

第 1 章 参考文献

- [1] H. Rogalla and P. H. Kes: *100 Years of Superconductivity* (Taylor & Francis, New York, 2011) p.11.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] J. G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- [4] M. K. Wu, J. R. Ashburn, and C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [5] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 3296.
- [6] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, Nature **453** (2008) 376.
- [7] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 247002.
- [8] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, and D. F. Fang: Nature **453** (2008) 761.
- [9] <http://arxiv.org/archive/cond-mat>
- [10] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, X. Xu, G. Cao, and Z. Xu: Europhys. Lett. **83** (2008) 67006.
- [11] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 485.
- [12] V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges, Phys. Rev. B **78** (2008) 064518.
- [13] H. Ogino, S. Sato, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Tohei, and Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett. **97**, (2010) 072506.
- [14] S. Kakiya, K. Kudo, Y. Nishikubo, K. Oku, E. Nishibori, H. Sawa, T. Yamamoto, T. Nozaki, and M. Nohara, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 093704.
- [15] T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, and W. Y. Wang, Scientific Reports **2** (2012) 426.
- [16] S. Matsushi, Y. Inoue, T. Nomura, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, New J. Phys. **11** (2009) 025012.
- [17] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. **83** (2011) 1589.
- [18] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 083704.
- [19] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou and Y. Takano, Supercond. Sci. Technol. **23** (2010) 054013.
- [20] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Phys. Rev. B **79** (2009) 224511.
- [21] T. Saito, S. Onar, and H. Kontani, Phys. Rev. B **82** (2010) 144510.
- [22] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **128** (2006) 10012.

- [23] R. E. Baumbach, J. J. Hamlin, L. Shu, D. A. Zocco, N. M. Crisosto and M. B. Maple, *New J. Phys.* **11** (2009) 025018.
- [24] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. Brill, R. Hermann, M. Sougrati, F. Grandjean, and G. Long *Phys. Rev. B* **78** (2008) 094517.
- [25] A. Kondrat, J. E. Hamann-Borrero, N. Leps, M. Kosmala, O. Schumann, A. Köhler, J. Werner, G. Behr, M. Braden, R. Klingeler, B. Büchner, and C. Hess, *Europhys. J. B* **70** (2009) 461.
- [26] M. A. McGuire, R. P. Hermann, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, F. Grandjean, and G. J. Long, *New J. Phys.* **11** (2009) 025011.
- [27] Y. Kamihara, M. Hirano, H. Yanagi, T. Kamiya, Y. Saitoh, E. Ikenaga, K. Kobayashi, and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 214515.
- [28] C. R. Rotundu, D. T. Keane, B. Freelon, S. D. Wilson, A. Kim, P. N. Valdivia, E. Bourret-Courchesne, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 144517.
- [29] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25** (2008) 2215.
- [30] K. Miyazawa, H. Eisaki, H. Kito, P. M. Shirage, K. Kihou, M. Ishikado, and A. Iyo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. C, 127.
- [31] A. Marcinkova, D. A. M. Grist, I. Margiolaki, T. C. Hansen, S. Margadonna and J. -W. G. Bos, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 064511.
- [32] H. -H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang and X. Zhu, *Europhys. Lett.* **82** (2008) 17009.
- [33] G. Mu, B. Zeng, X. Zhu, F. Han, P. Cheng, B. Shen, and H.-H. Wen, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 104501.
- [34] C. Wang, S. Jiang, Q. Tao, Z. Ren, Y. Li, L. Li, C. Feng, J. Dai, G. Cao and Z. -A. Xu, *EuroPhys. Lett.* **86** (2009) 47002.
- [35] T. Hanna, Y. Muraba, S. Matsuishi, N. Igawa, K. Kodama, S. Shamoto,² and H. Hosono, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 024521.
- [36] T. Katase, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 063101.
- [37] S. Lee, J. Jiang, Y. Zhang, C.W. Bark, J. D. Weiss, C. Tarantini, C. T. Nelson, H.W. Jang, C. M. Folkman, S. H. Baek, A. Polyanskii, D. Abraimov, A. Yamamoto, J.W. Park, X. Q. Pan, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier and C. B. Eom, *Nature Materials* **9** (2010) 397.
- [38] T. Thersleff, K. Iida, S. Haindl, M. Kitzun, D. Pohl, A. Hartmann, F. Kurth, J. Hänisch, R. Hühne, B. Rellinghaus, L. Schultz, and B. Holzapfel, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 022506.
- [39] S. Takeda, S. Ueda, T. Yamagishi, S. Agatsuma, S. Takano, A. Mitsuda, and M. Naito, *Appl. Phys. Express* **3** (2010) 093101.
- [40] E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marrè, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, and C. Ferdeghini, *Appl. Phys. Lett.* **96** (2010) 102512.

- [41] I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, S. Komiya, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, and A. Maeda, *Appl. Phys. Express* **4** (2011) 053101.
- [42] T. Katase, Y. Ishimaru, A. Tsukamoto, H. Hiramatsu, T. Kamiya, K. Tanabe, and H. Hosono, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 082001.
- [43] S. Schmidt, S. Döring, F. Schmidl, V. Grosse, P. Seidel, K. Iida, F. Kurth, S. Haindl, I. Mönch, and B. Holzapfel, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 172504.
- [44] H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 162504.
- [45] H. Hiramatsu, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Physica C* **469** (2009) 657.
- [46] E. Backen, S. Haindl, T. Niemeier, R. Hühne, T. Freudenberg, J. Werner, G. Behr, L. Schultz, and B. Holzapfel, *Supercond. Sci. Technol.* **21** (2008) 122001.
- [47] M. Kidszun, S. Haindl, E. Reich, J. Hänisch, K. Iida, L. Schultz, and B. Holzapfel, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 022002.
- [48] M. Kidszun, S. Haindl, T. Thersleff, J. Werner, M. Langer, J. Hänisch, K. Iida, E. Reich, L. Schultz and B. Holzapfel, *Europhys. Lett.* **90** (2010) 57005.

第 2 章 実験手法

2.1 分子線エピタキシー法の概略

分子線エピタキシー(MBE)法とは、 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa 程度の超高真空中に目的物質の成長に必要な原料を別々のるつぼ状の容器(Knudsen cell: K セル)に入れて加熱し、蒸発もしくは昇華により原料を分子線の形で供給し、結晶成長を行う方法である。MBE 法では真空度が極めて高いため、気相の分子をランダムな速度を持つ粒子として仮定した場合、その平均自由行程は 1000 km にも達する。そのため、セルを出た分子は他の分子に衝突することなく、分子線となって基板に到達する。

MBE 法は真空蒸着法を発展させたものである。1960 年代から、真空蒸着法はトランジスタなどのデバイス製造に適用することが試みられていたが、当時はまだ十分な品質を持つ結晶を得る事は出来なかった。しかし、1960 年代後半には高性能な真空ポンプの開発や、真空槽の材質と内面処理の進歩により、 10^{-7} Pa 以下の真空度に達する超高真空技術が確立された。これを受けて、1970 年頃にベル研究所の Arthur や Cho により III-V 族化合物半導体の GaAs を主とした MBE 成長が始められた^[1]。現在では超高真空技術の更なる進歩や原料の高純度化、モニタ系の高精度化により、極めて高品質の薄膜結晶が成長可能となっている。

MBE 法の成長は単に原子が基板上に付着するのではなく、ガス状の原子、分子から化合物が生成され、この生成の自由エネルギーが駆動力となって結晶が成長する。MBE 成長では原子分子状態の原料をいきなり固相状態に凝集するため、成長の駆動力が大きい。このことから、MBE 成長では、熱平衡に近い状態では結晶成長が困難な物質でも、非平衡状態から成長を行うことが可能な場合もある。

MBE 法の研究は III-V 族化合物半導体の結晶成長を中心に進められてきたが、今日で

はⅢ-V族半導体だけでなく、非常に多くの材料の結晶成長に用いられている。以下に、他の結晶成長法には見られない、MBE法の特長を述べる。

- (1) MBE法は 10^{-8} Pa程度の超高真空を用いて結晶成長を行う。このため、基板表面への残留不純物(炭素、酸素、水およびその化合物)の付着が非常に少なく、一度基板を清浄化すればきわめて長時間(数時間~数十時間)清浄表面を維持できる。また、結晶成長においては成長速度を遅くしても不純物の取り込みがきわめて少なく、高純度の結晶が得られる。
- (2) 成長速度を遅くすることができ、それにより成長モードが2次元的になり得るため、原子層レベルの膜厚制御が可能である。また、このような2次元成長モードを実現できる温度が他の成長法に比較して低温であるため、急峻なヘテロ界面を実現することができる。
- (3) 各Kセルの温度やシャッタの開閉を制御することによって、成長に伴って結晶の組成を変化させたり、不純物密度分布を任意に高精度で制御することができる。
- (4) 結晶成長中に種々の分析手法を用いて成長表面をその場観察することができる。これにより、成長機構に関する様々な情報が得られ、成長制御にフィードバックすることができる。特に、反射電子回折(RHEED)はきわめて有用な成長中におけるその場観察手段として広く用いられている。

このようにMBE法は、原理の単純さ、得られる結晶の高品質性、原子レベルでの膜厚制御性、その場観察の能力など優れた特長を持っている。よって半導体材料ばかりでなく、金属、絶縁体、超伝導体、磁性体、あるいはそれらを組み合わせた人工格子や複合ヘテロ構造など、MBE法は様々な人工材料の探索研究にも利用されている。

2.2 本研究で用いた分子線エピタキシー装置

本研究で用いたMBE装置の構成を図2.1に示す。排気系として、基板導入室にはロ

ロータリーポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)を備えており、成長室にはイオンポンプ(IP)とチタンサブリメーションポンプ(TSP)および TMP を備えている。また、成長時には、成長室内にある液体窒素シュラウドに液体窒素を流し、真空槽内壁を冷却し残留気体を吸着させることで、より高い真空度を得ることが可能となっている。基板導入室と成長室はゲートバルブで仕切られており、基板ホルダの導入時および導出時に、基板導入室内を大気圧にしても、成長室は高真空に保たれる。このロードロック機構により、成長室の真空度を破らず、基板の導入・導出が可能である。通常、成長室の真空度は $10^{-7}\sim 10^{-8}$ Pa 前後、基板導入室の真空度は 10^{-6} Pa 前後に保たれている。本研究では、あらかじめ基板および基板ホルダに吸着した気体分子などを除去することで成長室の汚染を抑えるため、成長室に基板を導入する前に基板導入室で予備加熱を行っている。基板導入室から成長室への搬送にはトランスファーロードを用いる。

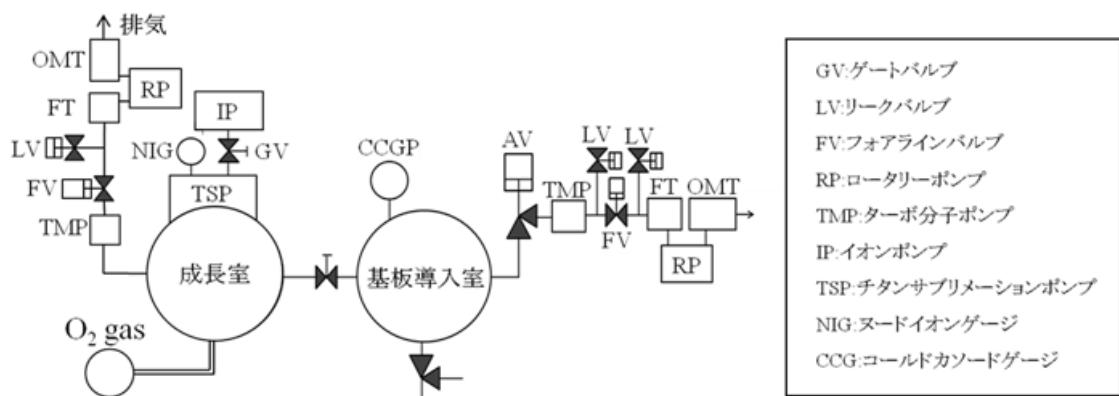


図 2.1 本研究で用いた MBE 装置の構成図

本研究で NdFeAs(O,F) 薄膜の成長に用いた、MBE 装置の成長室の模式図を図 2.2 に示す。成長室には、基板加熱装置、分子線モニタ、および RHEED 観察装置のための電子銃と蛍光スクリーンが備え付けられている。分子線源として、6 個の原料用 K セルが備え付けられている。

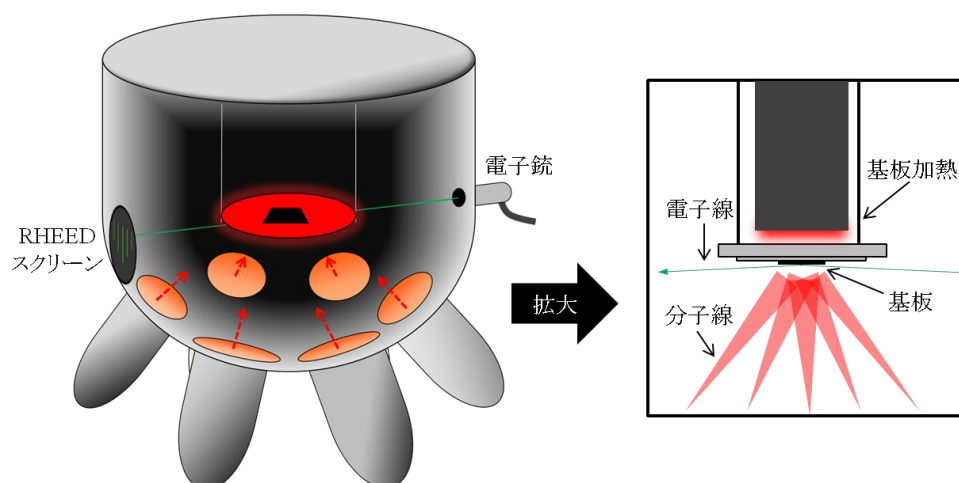


図 2.2 MBE 装置の成長室の模式図

2.3 分子線源

2.3.1 原料選択

本研究では、NdFeAs(O,F)を成長させるため、Ga、As、Nd、Fe、O、Fを供給できる原料が必要である。ここで、Gaが必要な理由は第3章で述べる。Ga、Fe、Asの供給源についてはそれぞれの単体原料を分子線源として用いた。Ndの供給源については、NdF₃を原料として用いた。Fの供給源としては、NdF₃に加えて、第5章で述べるようにFeF₃も用いた。酸素を供給する方法として、ガスで供給する方法と、酸化物の固体原料から供給する方法の両方を用いた。Ndと酸素の原料選択についての詳細を、以下に記す。

Ndの供給源として、もっとも単純なのはNd単体である。しかし、Nd単体を用いてNdFeAsO薄膜を成長する実験では、同じセル温度で成膜を繰り返すと、膜中に含まれるNd量が成膜回数とともに減少していった。電子線マイクロアナライザー(EPMA)で測定した膜中のNd量と成膜回数の関係をプロットしたものを、図2.3に示す。この原因は、NdFeAsO膜の成長が酸素雰囲気下での成長であることから、Nd原料が酸化されたためである。このように、Nd源としてNd単体を用いると、成長が安定しないという問題がある。一方、Nd供給源として、NdF₃を用いた場合、酸素雰囲気下でも安定で

あり、これまでの実験から Nd 単体の供給量が成膜回数とともに減少していくことはなく、安定した Nd 供給が可能であることを確認している。

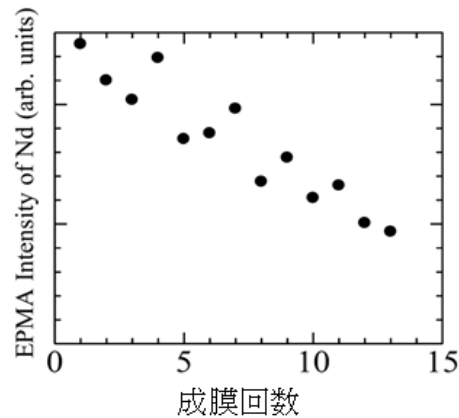


図 2.3 同じセル温度で成膜を繰り返した時の得られた、膜中の Nd の EPMA 強度と成膜回数との関係。

本研究では酸素の供給源の一つとして Fe_2O_3 を用いている。不純物の混入を避けるために、目的相の構成元素以外は含まない酸化物を原料に選ぶとすれば、Nd 酸化物および Fe 酸化物が考えられる。しかし、Nd 酸化物は図 2.4 に示すように、かなり高温にしないと蒸気圧が低く、例えば 800°C における NdO の蒸気圧は 10^{-15} Pa 以下である^[2]。一方、図 2.5 に示すエリンガム図^[3]から、例えば 800°C における Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO の酸素蒸気圧はそれぞれ、 10^{-9} Pa、 10^{-18} Pa、 10^{-20} Pa 台と見積もられる。したがって、上記の酸化物の中では Fe_2O_3 が最も酸素蒸気圧が高いことが分かる。また、この図から、 Fe_2O_3 は加熱していくと



の順に、酸素を放出して還元していくと考えられる。すなわち、Fe 単体の蒸気圧が十

分に低い温度域では、 Fe_2O_3 は酸素のみの供給源として使用できると考えられる。実際に、 Fe_2O_3 を 800°C に設定して基板に照射しても、 Fe_2O_3 からの Fe 元素の供給は見られず、また四重極型質量分析(QMS)によって十分な酸素蒸気圧が得られていることが分かった。本研究では、いずれの成膜においても必要とする酸素量を得るための Fe_2O_3 のセル温度が 800°C を超えることはなかった。したがって、 Fe_2O_3 を原料に、酸素のみを供給していると考えられる。

また、本研究では酸素の供給源として Fe_2O_3 だけでなく、 O_2 ガスソースも用いている。 NdFeAsO を成長するためには、 10^{-5} Pa 台で酸素分子線圧を調整する必要がある。しかし、この値は本研究で用いているマスフローコントローラの性能限界に近かったため、 O_2 ガスを Ar や He で希釈することによって解決を図った。希釈濃度は 2~10% のものを使用した。

以上から、本研究では、 NdFeAs(O,F) 成長用 MBE 装置に備え付けられた 6 本の原料用 K セルのそれぞれに、Ga、As、Fe、Nd、 NdF_3 、 Fe_2O_3 の 6 種類の原料、そして酸素ガスソースを導入して成長を行った。

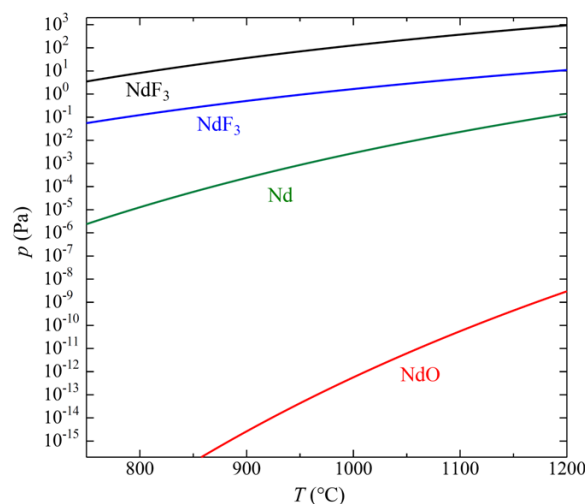


図 2.4 Nd 化合物の蒸気圧曲線^[2]

Ellingham Diagrams

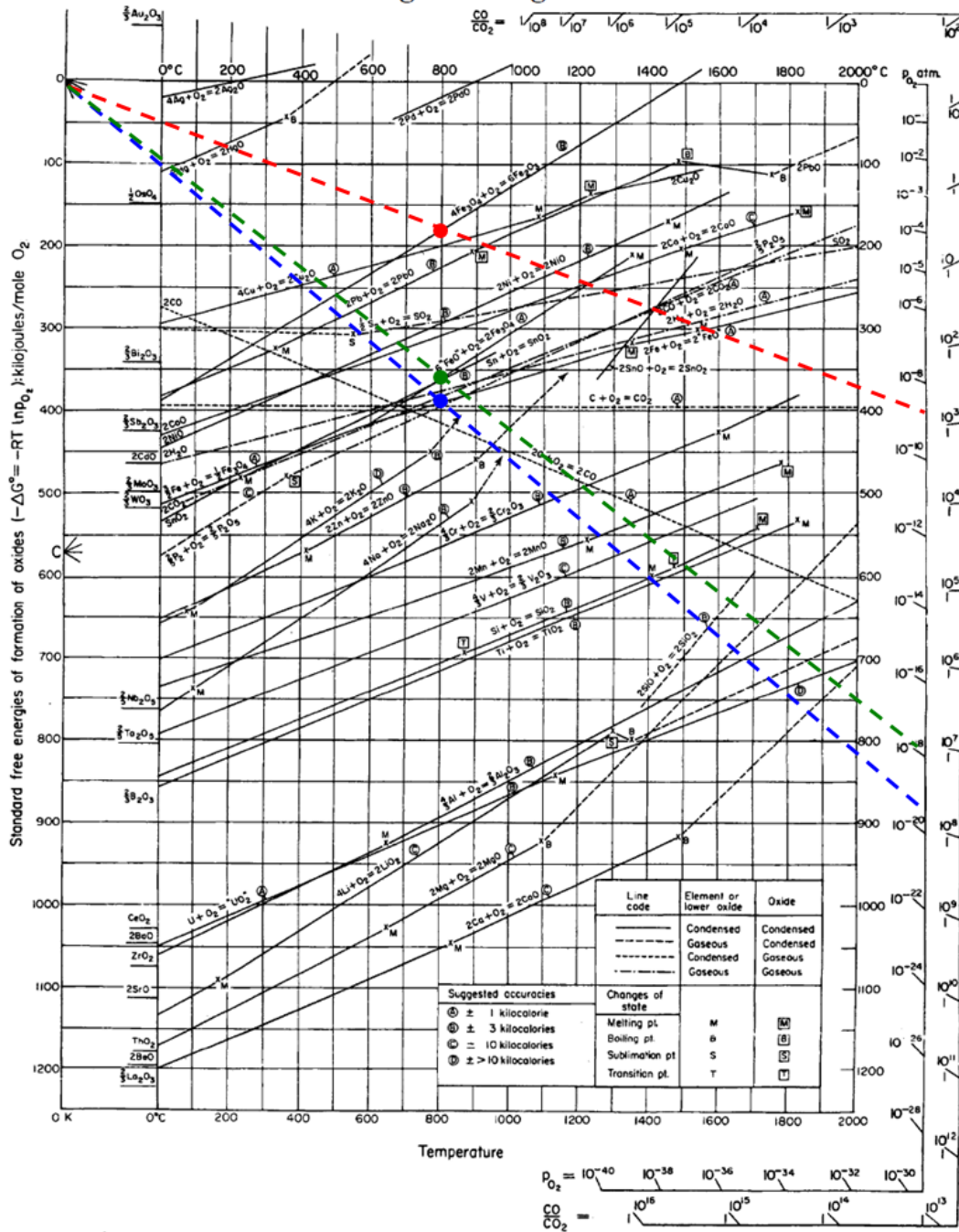


図 2.5 様々な酸化物のエリンガム図^[3]。図中の赤、緑、青の点線はそれぞれ Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO

の 800°C における酸素蒸気圧を読み取るために引かれた線である。

2.3.2 各分子線の制御

一般に、MBE 成長において分子線圧を知ることは、成長速度の制御や、成長相の組成制御を行う上で非常に重要である。本研究では、分子線圧の測定には分子線モニタを用い、分子線源のシャッタを開けたときと閉じたときの圧力の差と定義した。分子線モニタの位置は成長中の基板が置かれている位置とほぼ同じであるため、測定により得られた分子線圧は成長中の基板表面における分子線圧を反映している。ただし、本研究で使用している MBE 装置では、配置上、成長と分子線圧測定を同時に行うことはできない。

図 2.6(a)に NdFeAs(O,F)薄膜成長用 MBE 装置における Ga、Fe、Nd、NdF₃の分子線源温度と分子線圧の関係を示す。アレニウスプロットを行うと、すべての原料について直線の関係が得られた。そこで、これらの関係をもとに、成長時の分子線源温度を決定した。これに対して、As 分子線は、他の原料に比べて低い温度で高い分子線圧が得られることや、わずかな温度変化に対して圧力変動が非常に大きい。このため、As 分子線圧は、試料を成長する毎に分子線モニタで測定し、目的の分子線圧力となるようにそのつど分子線源温度を設定した。一方、酸素供給量は、原料を酸素ガスとした時はマスフローメータを用いて調節した。それに対して、Fe₂O₃を酸素源としたときは、Fe₂O₃の熱による還元反応を利用しているため、O₂分子線圧は Fe₂O₃原料の状態によって変化していく。このため、O₂分子線圧も、試料を成長する毎に目的の圧力となるように Fe₂O₃セル温度を設定しなければならない。本研究では、Fe₂O₃セル温度の設定を、より正確な値にできるように成長直前に行っている。しかし、GaAs 基板の場合、基板温度が高温の間は As 分子線を基板に照射し続けなければならない、また他の基板の場合は、基板位置を移動する際の振動によって基板が落下する可能性があるため、基板位置を動かすことができない。このため、O₂分子線圧の測定には分子線モニタを使用できない。そこで、図 2.6(b)に示すように QMS で測定される O₂分圧と分子線モニタで測定される

O₂ 分子線圧の対応表をもとに、QMS で測定される値が目的のものになるように Fe₂O₃ セル温度を設定した。

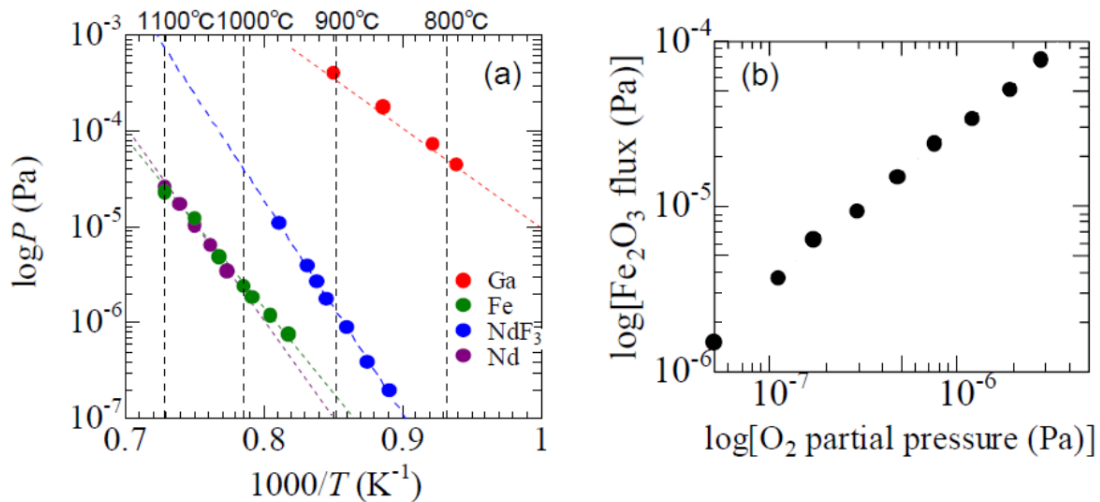


図 2.6 (a)Ga、Fe、NdF₃、Nd の分子線圧と温度の関係。(b)Fe₂O₃ の分子線モニタでの分子線圧と QMS で測定した O₂ 分圧の関係。

2.4 反射高速電子回折

MBE 法は超高真空を用いた成長であるため、電子線、イオンビームなど様々なプローブを用いて、成長プロセスのその場観察が可能である。成長中のその場観察には成長表面の情報を安定に検出できること、成長プロセスを変化させないことが要求される。反射高速電子回折(RHEED)では、電子ビームを試料表面とほぼ平行な方向に入射、反射・回折させるため、試料表面とほぼ垂直な方向から供給される分子線とほとんど相互作用しないという利点がある。また、GaAs の結晶成長に伴う RHEED 振動が発見されたことにより^[4]、RHEED によって成長の動的過程の観察が可能であることが分かり、エピタキシャル成長の機構に関する理解が急速に進んだ。このため RHEED は、ほとんどすべての MBE 装置に装備され、最も一般的に用いられている非常に有用なその場観察の手段である。

RHEED 法では 10~50 kV で加速された電子ビームを基板表面に低角(1~2° 以下)で入射し、結晶表面で反射・回折された電子ビームを蛍光スクリーンに投影して結晶の表面状態を調べる。この方法では、高い分解能が得られるよう、電子は高速に加速されるが、その入射角は非常に浅いため試料の深さ方向へは数原子層程度しか侵入しない。このため、RHEED は、試料表面の状態を非常に敏感に捉えることができる。

RHEED によって観察される電子回折像と表面状態の関係を理解するために、図 2.7 に示すように逆格子とエヴァルト球の概念を用いる。電子線の低角入射による表面での回折の場合、試料表面に垂直な方向の周期性が失われ回折条件が緩む。このとき、逆格子は図 2.12 に示すような、試料表面に垂直方向に伸びたロッド状となる。このようなロッド群とエヴァルト球の交点 S_0 、 S_1 では回折条件を満たすことになり、回折スポットを生じる。ここで、図中の L_0 、 L_1 はそれぞれ 0 次、1 次のラウエゾーンと呼ばれる。

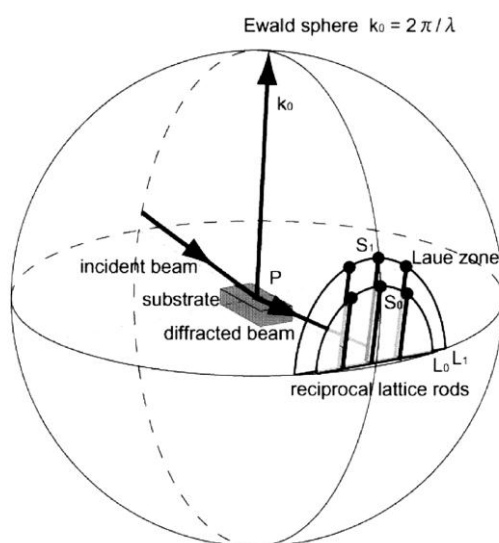


図 2.7 逆格子とエヴァルト球

結晶の平坦性に応じて RHEED 像は変化する。図 2.8 に種々の表面状態に対応する RHEED 像の例を模式的に示す。

- a) 完全に平坦な表面の場合、RHEED 像は蛍光スクリーン上で円弧状に並んだ小さ

な輝点として現れる。

- b) しかし多くの場合、結晶表面上には原子層単位のステップが存在している。この場合、逆格子ロッドはある程度の太さを持ち、エヴァルト球と交差する部分が広がる。このときの RHEED 像は細長いストリーク状となる。
- c) 結晶表面が荒れ、凹凸の激しい場合には、電子ビームの回折による逆格子点が現れる。このときの RHEED 像はスポット状となる。

これらの他にも RHEED では、表面状態を反映した様々な像が観察される。したがって、RHEED 観察を行うことで成長中の薄膜の表面状態についての知見を得ることができる。

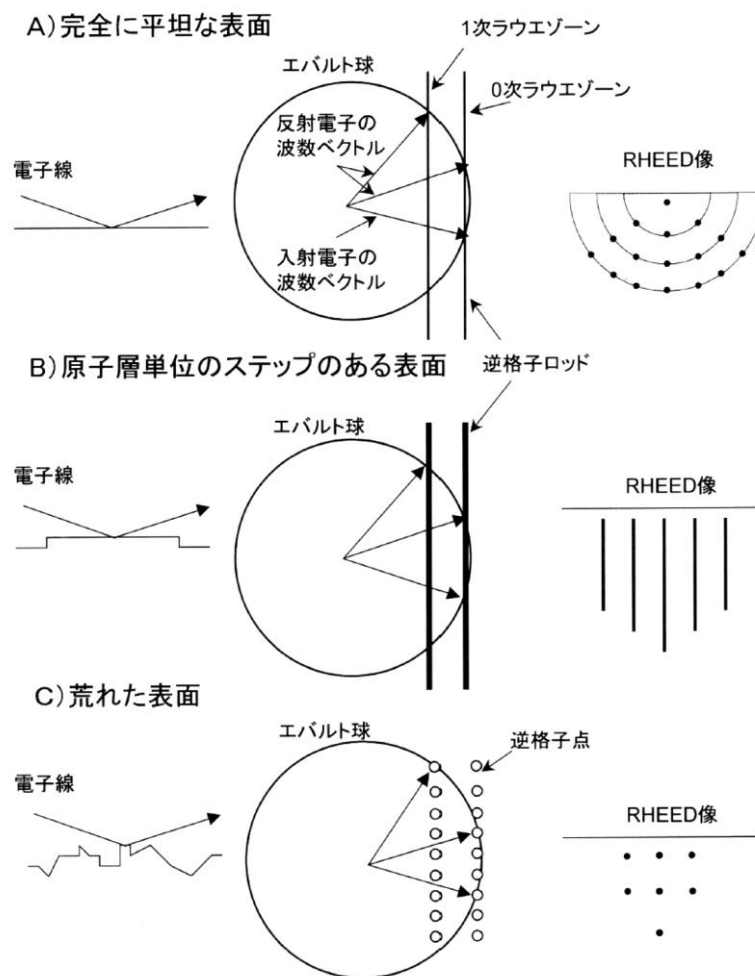


図 2.8 結晶表面状態の変化による RHEED 像の違い

2.5 基板温度較正

MBE 成長において基板温度を正確に決定することは、成長条件の確立や再現性の向上などのために重要である。基板温度の測定と制御には熱電対が一般的に用いられており、本研究で用いた MBE 装置にも装備されている。しかし、この熱電対の位置は基板ホルダの裏側であり、基板ホルダの表側の正確な温度を測定できない。また、基板ホルダ表側と基板表面の間にも温度差がある。このため、基板の実温度と熱電対表示温度には差が生じる。そこで、基板の実温度と熱電対表示温度を対応させるために温度較正を行った。温度較正には Al-Si の共晶温度を基準温度として用いた。以下に、本研究で行った温度較正の手順を述べる。

- (1) Si を基板として、この汚染を取り除く目的で、有機洗浄を施した後、 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$ の混合溶液中で攪拌しながら、 60°C で 1 分間洗浄する。
- (2) Si 基板上的酸化膜を除去するために、Si 基板を HF で 1 分間洗浄する。
- (3) 真空蒸着装置を用いて、洗浄した Si 基板の上に Al を蒸着する。
- (4) 基板を MBE 装置の基板導入室に導入し、予備加熱を行う。
- (5) 予備加熱終了後、基板を成長室に搬送する。
- (6) 熱電対とパイロメータで Al 膜表面の温度を測りながら基板を加熱し、熱電対表示温度と Al 膜表面のパイロメータ表示温度の関係をプロットしていく。
- (7) 基板温度が Al-Si 共晶点を超えると、放射率が変化するので、熱電対表示温度とパイロメータ表示温度の関係を示すグラフの傾きが変化する。このときの温度が Al-Si 共晶点の 577°C である。
- (8) 一度完全に Al-Si の共晶が形成される温度まで基板温度を上げた後、熱電対表示温度が(7)の共晶点の温度になるように基板温度を下げ、そこでパイロメータの読みが 577°C になるように放射率を設定する。これ以降、パイロメータ表示温度が実温度と一致することになる。

(9) 温度を変化させ、熱電対表示温度とパイロメータ表示温度すなわち実温度の関係をプロットしていく。

この温度較正に使用したパイロメータは、MINOLTA 製 IR-308 であった。手順(9)で得られたグラフを図 2.9 に示す。パイロメータで測定した実温度 T_{real} と熱電対表示温度 T_{tc} は線形関係になっている事が分かる。

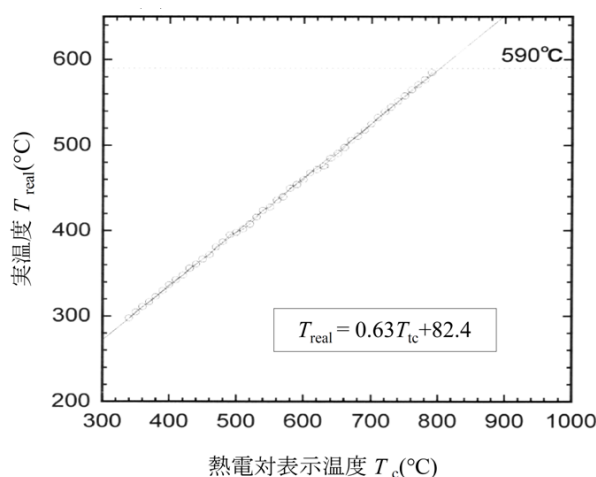


図 2.9 パイロメータによって測定された、基板の実温度と表示温度の関係の例

2.6 薄膜成長の手順

2.6.1 基板の導入

本研究では、GaAs(半絶縁性)の(001)面、CaF₂(001)面、MgO(001)面及び、(La, Sr)(Al, Ta)O₃(LSAT)(001)面基板を用いて結晶成長を行った。基板の厚みは、GaAsのみ 0.7 mm、他の基板は 0.5 mm のものを用いた。まず、大きさ 5×10 mm²に劈開した基板をモリブデン製基板ホルダの中央に取り付け、基板導入室に導入する。

基板の取り付けにはインジウム貼り付けを用いた。ホットプレートで 200°C 程度に加熱した基板ホルダの中央に約 1 mm 角のインジウム片を置き、融解させる。融解したインジウムを基板ホルダ全体に延ばし薄くする。その上に基板を置き、固定する。このとき、基板全体の温度を均一化と基板落下の防止のために、基板の裏側全面がインジウム

で濡れるようによくなじませる。特に酸化物基板ではインジウムとの濡れ性が悪いため念入りになじませる必要がある。また、逆に基板の下にあるインジウムが厚すぎると、成長中にインジウムが融解した際に基板が浮いてしまう可能性があるので注意する。基板貼り付け作業後、窒素ガンにより基板上の劈開くずを吹き飛ばす。その後、基板を貼り付けた基板ホルダを、MBE 装置の基板導入室内のホルダ台にのせ、基板導入室の真空度が 10^{-6} Pa 台になるまで排気を行う。真空排気後、次節で述べる予備過熱を行う。

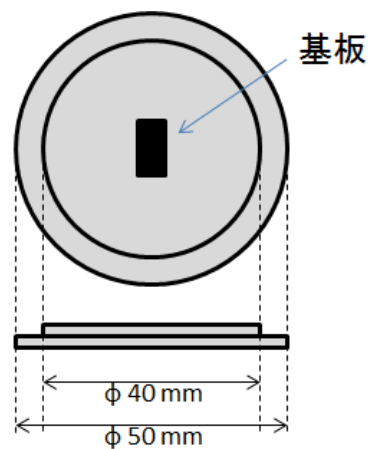


図 2.10 基板ホルダ

2.6.2 基板の予備加熱

基板および基板ホルダに吸着している種々の物質を除去し、成長室の汚染を防ぐために、基板導入室にて基板の予備加熱を行う。本研究では、基板導入室における予備加熱温度は 310°C 、時間は 1 時間以上とした。基板導入室の真空度は、基板の予備加熱を行うと吸着物質の放出によりいったん悪化するが、その後、吸着物質の放出量の減少とともに回復する。真空度の回復を確認した後、成長室への搬入直前まで基板温度を 200°C に保った。

2.6.3 成長室の冷却

成長時には、成長室の液体窒素シュラウドに液体窒素を流し、成長室を冷却した。こ

れは、薄膜成長時に成長室内の各機構が加熱されることによって放出される気体分子を液体窒素シュラウドの壁面に吸着することで、真空ポンプによる排気を助け、高い真空度を維持するためである。また、本研究では 10^{-3} Pa オーダーの高い As 圧下で成長しており、そのままでは観察用の窓が As で汚れてしまうが、液体窒素冷却によりこれを防ぐことができる。

本研究では、液体窒素を流し始めてから約 1 時間待つことで成長室を十分に冷却した後、次の手順に移った。ここで、成長室が十分に冷却されたときの真空度は $10^{-7}\sim 10^{-8}$ Pa となる。

2.6.4 分子線源の予備加熱

結晶成長前に原料表面に吸着している微量の不純物を取り除く目的で、各分子線源の予備加熱を行った。予備加熱は、セル温度を結晶成長時に使用する温度より 30°C 高く設定し、30 分間～1 時間程度行った。ただし、他の原料に比べて As は蒸気圧が高いため、As セルだけは使用する温度で予備加熱を行った。予備加熱を終了した後、各分子線源の温度を使用する温度まで下げ、温度を安定させた。

2.6.5 薄膜成長

基板導入室における基板予備加熱および成長室における各分子線源の予備加熱終了後、基板ホルダを成長室に搬送する。その後、基板表面の清浄化処理を行った。具体的には、以下の通りである。

まず CaF_2 、 MgO 、 LSAT の各基板では、成長室に搬送後、基板及び基板ホルダの吸着物質をさらに取り除くため、成長時の基板温度にて、30 分間サーマルクリーニングを行った。

一方、 GaAs 基板の時は、成長室に搬送後、まず GaAs 基板表面に形成されている自

然酸化膜を昇華させるために基板温度を上げた。このとき、基板温度が 350°C を超えると GaAs 基板から As の離脱が起こり、GaAs の結晶性が悪化する。そのため、基板温度が 350°C を超えた時点で As 分子線源のシャッタを開け、基板に As を照射した。また、基板表面の酸化膜が昇華していることを確認するため RHEED 観察を行った。このとき、加速電圧を 20 kV とし、電流値は RHEED 像が最も明るくなる値に設定した。RHEED 像を観察しながら基板温度を昇温し、酸化膜の昇華を確認する。図 2.11 に酸化膜昇華前後における RHEED 像の変化を示す。図 2.11(a)に示すように、表面が酸化膜(アモルファス)の場合には、原子配列の周期性がなく回折が起こらないため、RHEED 像は一様な強度の帯状(ハロー)となる。基板温度を上げていき、590°C で酸化膜の昇華が始まると、図 2.11(b)に示すように、RHEED 像にブロードニングしたスポットパターンが現れ始める。

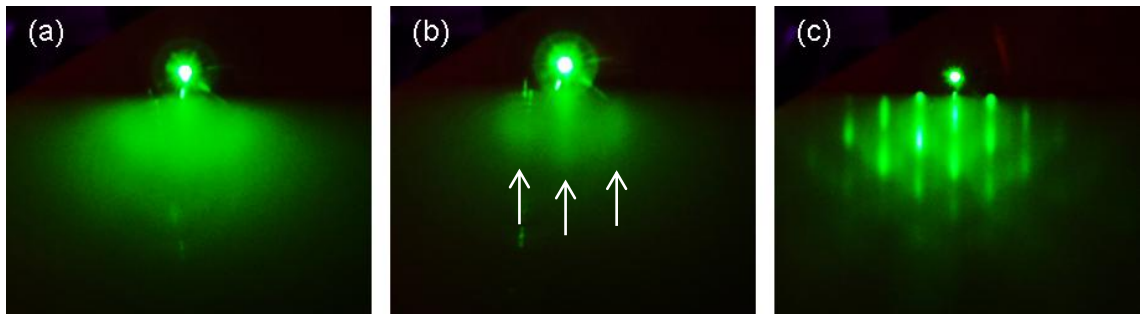


図 2.11 GaAs 基板表面の自然酸化膜の昇華前後における RHEED 像
(a)酸化膜昇華前 (b)酸化膜昇華開始時 (c)酸化膜が完全に昇華した後

酸化膜が完全に昇華した後の RHEED 像は図 2.11(c)に示すように荒れた表面特有のスポット状となる。これは、表面酸化膜の昇華時に、同時に Ga や As の脱離も生じてしまうためである。そこで、基板の平坦性を良くするため酸化膜を昇華させた後、GaAs をバッファ層として成長した。このとき、酸化膜を比較的素早く完全に昇華させるために、基板温度を昇華開始の 590°C より高めに設定しているが、この際の基板温度 T_s が高すぎると、GaAs バッファ層を成長させても平坦性の悪い表面しか得られない。図 2.12

に、 $T_s = 640^\circ\text{C}$ および 620°C で 10 分間保持し酸化膜を完全に昇華させた後に、GaAs バッファ層を成長した表面の AFM 像を示す。ここで GaAs バッファ層は、基板温度 610°C 、As 分子線圧は 1.5×10^{-3} Pa、GaAs 成長速度が 1.5 ML/sec の条件で 300 nm 成長した。図 2.12(a)に示すように、昇華温度 640°C では表面の起伏が大きく、RMS も 1.50 nm とやや大きい。これは、 T_s が高すぎたために、GaAs 表面が過度に荒れてしまったためだと考えられる。一方、図 2.12(b)に示すように、 $T_s = 620^\circ\text{C}$ でアニールした後に GaAs バッファ層を成長した場合は、ステップ構造が見られ、RMS=0.34 nm と小さい。GaAs の格子定数から 1 ML が 0.283 nm であることを考えると、十分に平坦な表面が得られたと言える。よって、本研究では酸化膜を昇華させる際、基板温度 620°C で 10 分間保持した。その後、As 分子線圧が 1.5×10^{-3} Pa、GaAs 成長速度が 1.5ML/sec、基板温度が 610°C の条件で GaAs バッファ層を 300 nm 成長させた。

以上の工程によって各基板上の清浄化および平坦化を行った。そして最後に、2.3 節で述べた原料を用いて目的相の成長を行った。詳細な成長条件は、第 3 章で述べる。

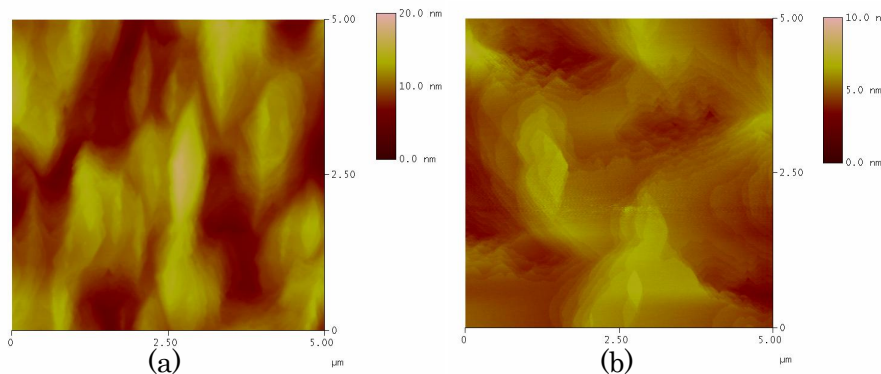


図 2.12 GaAs バッファ成長表面の AFM 像

(a) $T_s = 640^\circ\text{C}$ 、(b) $T_s = 620^\circ\text{C}$ で自然酸化膜を昇華した後に成長した。

2.6.6 基板取り出し

薄膜成長が終了した後、分子線源のシャッタを閉じて、基板温度を下げる(GaAs 基板の場合は、As のみシャッタは開けたままにして、基板温度が 350°C 以下となった時点で閉じる)。その後、基板温度が 300°C 以下に下がるのを待ち、基板ホルダを成長室か

ら基板導入室へ搬送する。基板導入室の排気系ポンプを停止した後、純窒素ガスを導入し大気圧に戻し、基板導入室より基板ホルダを取り出す。基板ホルダをホットプレートを用いて 200 °C に加熱し、インジウムを融解させて基板を取り外した。

2.7 薄膜評価

2.7.1 EPMA 組成分析

本研究では、各原料の分子線圧は、2.3 節で述べた K セル温度と分子線圧の関係に基づいて制御した。しかし、それぞれの元素の基板への付着率が 1 であるとは限らない。このため、得られた薄膜の組成を調べる必要がある。本研究では、電子線マイクロアナライザー(EPMA)(島津製作所製：EPMA-1400)を用いて、組成分析を行った。その原理は、次のようである。

原子に電子線を照射すると、原子の内殻電子が励起される。励起された電子が基底状態に戻る際に、励起状態と基底状態のエネルギー差に対応した X 線が放出される。この X 線のエネルギーは元素によって決まっており特性 X 線と呼ばれる。この特性 X 線の強度を測定することで、物質中に含まれる元素の組成比を定量的に決定することができる。特性 X 線の測定には、エネルギー分散型分光(EDS)が用いられることが多いが、EPMA では分光結晶によって各特性 X 線を波長で分解することで、波長分散型分光(WDS)を採用している。WDS は EDS に比べて高分解能であることが知られている。なお、EPMA の電子線の侵入深さは数 μm 程度であるが、本研究で成長した薄膜の膜厚はその侵入深さ以下であるため、基板からの信号も同時に測定することになる。GaAs 基板の場合は、成長相と基板どちらにも As が存在するため、As については定量的な測定は困難であった。また、O は薄膜の厚みが薄いために、本 EPMA 装置の分解能では定量は得ることが困難であった。

本研究では、特性 X 線強度から膜中の元素比を決定するために、目的の物質の多結

晶体試料の測定結果を検量線として用いた。また、入射する電子線の加速電圧を 15 keV、ビーム径を 50 μm 、電流を 16~18 nA として測定を行った。

2.7.2 オージェ電子分光

本研究では、得られた薄膜の深さ方向の組成分析に、オージェ電子分光(AES)を用いている。AES 測定では、通常、励起源として 3~10 keV 程度に加速された電子線が用いられる。この電子線は物質の表面から数 μm 程度の深さまで侵入する。この時、オージェ遷移過程によってオージェ電子が飛び出す。しかし、オージェ電子は励起電子に比べてエネルギーが小さいために試料内でマイクロオーダーに及ぶような長距離の移動はできず、数 nm で減衰してしまう。そのため、実際に測定される組成も表面から数 nm 程度の部分のみである。つまり、AES 法は表面敏感な手法であり、試料表面に不純物が付着すると正確な組成分析が行なえない。そのため、測定装置は超高真空中に保たれている。また、装置に備え付けられている Ar イオンスパッタ銃によって、測定試料の表面清浄化を行なえる仕組みになっているものが一般的である。さらに、このスパッタ銃を使用することで表面の清浄化のみならず、試料表面を削りつつ組成の深さ方向依存性を観測できる。オージェ電子の放出過程を以下に記す。

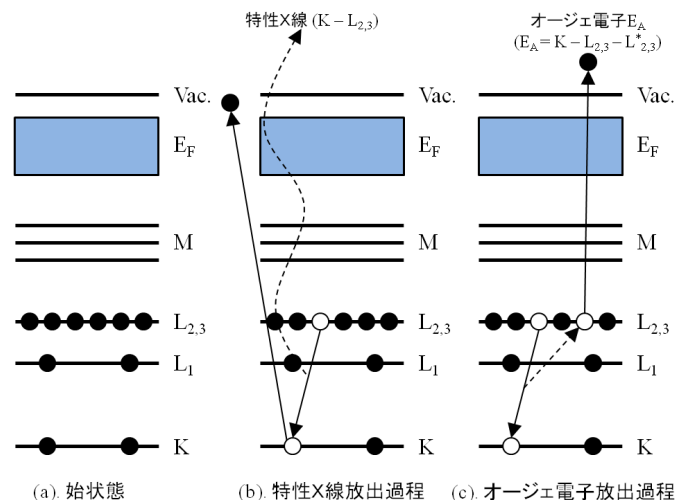


図 2.13 内殻電子放出過程

固体表面に電子線を照射した場合について考える。内殻準位の電子（ここでは K 殻電子とする）の結合エネルギーよりも大きなエネルギーを持つ電子が照射された場合、K 殻電子は光電効果によって真空状態に放出され、K 殻に空孔が生じる。この状態では原子は不安定な励起状態にあるため、L 殻や M 殻など上の準位から電子が K 殻に遷移することでエネルギー的に安定な状態を作り出す。このとき、外殻準位から内殻準位への遷移によって余剰エネルギーが生じる。この余剰エネルギーの放出過程には 2 通りが存在する。そのうち一つは余剰エネルギーが電磁波として放出されるもので、この電磁波は特性 X 線と呼ばれる(図 2.18(b))。もう一つの余剰エネルギー放出過程は、特性 X 線を出さずに余剰エネルギーを他の内殻電子に与え、その電子が外に飛び出すものである。このような現象をオージェ効果と呼び、飛び出した電子をオージェ電子と呼ぶ。図 2.13(c)にオージェ励起過程の模式図を示す。始状態（図 2.13(a)）では K 殻と L 殻の電子軌道は電子で満たされている。外部からの電子線照射によって K 殻電子が弾き出されて空孔が形成されると、そこに K 殻よりも外の $L_{2,3}$ 殻の電子が落ちてくる。このときの K 殻と $L_{2,3}$ 殻の電子軌道のエネルギー差によって $L_{2,3}$ 殻に残った他の電子が励起され、外部に放出される。これがオージェ電子である。最初に空孔ができる準位が K 殻、遷移して空孔を埋める電子がいた準位が L 殻、放出されるオージェ電子がいた準位が L 殻であることからこの遷移過程を KLL 遷移と呼ぶ。オージェ過程にはこの他にも LMM や MNN などの遷移がある。特性 X 線と同様に軌道電子のエネルギーは元素固有であるため、オージェ電子のエネルギーも元素ごとに固有の値を持つ。そのため、試料から放出されるオージェ電子のエネルギーを測定することで元素分析ができる。本研究では、日本電子社製の JAMP-7800 を用いて、入射エネルギーを 10 keV に設定し測定を行った。ひとつの元素から複数のピークが観測されるため、基本的にその中で最も強いピークの強度比をとって組成分析を行った。しかし、本研究で使用する元素の中で、F のメインピークは Fe の 2 次ピークに非常に近いエネルギーに位置する。このため、F

については、他の元素のピークと重ならないものを選択して元素量を算出した。

2.7.3 結晶構造評価

得られた薄膜の結晶相の同定や結晶構造および結晶性の評価は主に X 線回折を用いて行った。X 線のように波長の短い光を結晶に入射させると、図 2.14(a)に示すように結晶中の互いに平行な格子面から反射した光が干渉する。隣り合う面間隔を d 、格子面と入射光とのなす角を θ とすると、その行路差は、 $2d \sin\theta$ となる。これらの面から反射された光は、光路差が波長 λ の整数倍になるとき、干渉して強め合う。つまり

$$2d \sin\theta = m\lambda \quad (m: \text{整数}) \quad (2.1)$$

の関係が成り立つ時に、非常に強い反射ピークが観測される。これが Bragg の法則である。この法則を用いて、面間隔の値から格子定数を求める事ことができる。

試料が多結晶の場合には、あらゆる方向を向いた結晶格子が混在しているため、様々な面に対応した回折が観測される。これらの回折ピークと対応する面指数から試料の各格子定数を決定することができる。しかし、本研究では基板表面上に[001]方向に配向した薄膜を成長した。この場合、基板表面に対して対称な反射による測定では、(00 l)の指数面に対応した回折しか観測できない。このため、この方法で決定できるのは c 軸長のみである。

そこで、本研究では a 軸長の決定のために、試料面に対して入射角と反射角が異なる非対称反射測定も行った。例えば(10 l)ピークを観測するために、図 2.14(b)に示すような配置を考える。この時、(001)面と(10 l)面のなす角 α は、格子定数 a 、 c を用いて、

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{c}{la} \quad (2.2)$$

と表せる。一方、(10 l)面間隔を d とおくと、

$$d = la \sin\alpha \quad (2.3)$$

となる。(10 l)面と Bragg 反射した X 線のなす角 θ は、式(2.1)を変形し、

$$\theta = \sin^{-1} \frac{l\lambda}{2d} \quad (2.4)$$

となる。よって、(001)面と入射光のなす角 ω は、図中の α の錯角を考慮することにより、

$$\omega = \theta - \alpha \quad (2.5)$$

となる。格子定数がおおよそ予測できれば、以上に示した ω と θ を見積もることができるので、入射方向と検出方向を適切に設定することで、(10 l)のピークを捉えることができる。

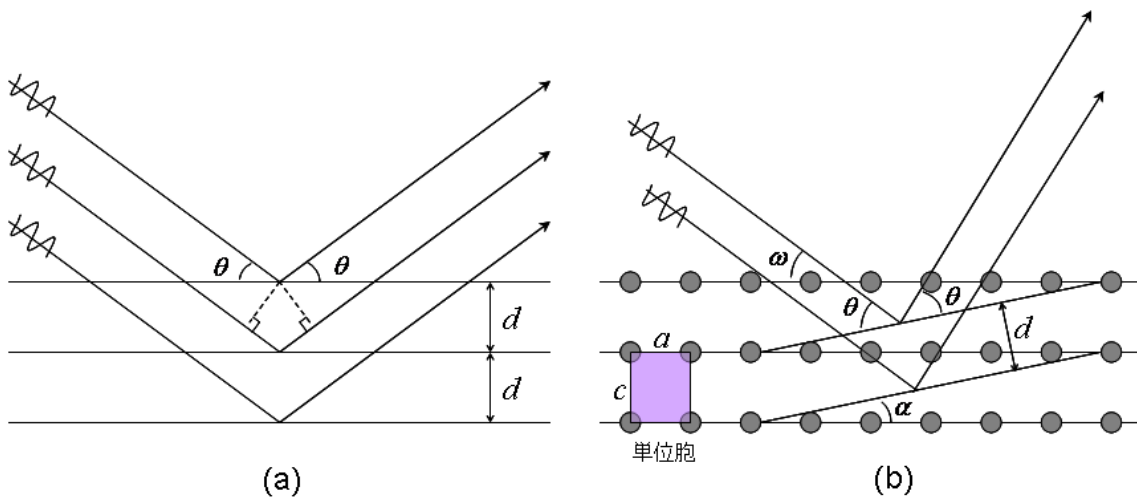


図 2.14 Bragg 反射の概念図。(a)対称反射の場合。(b)非対称反射の場合。

非対称反射測定に利用する反射面は、なるべく X 線強度の強いものを選ぶのが有利である。しかし、指数面によっては ω が負の値となってしまうことがある。この場合、試料の裏側から X 線を入射させる必要があり、基板上的膜まで X 線を到達させることができない。そのような場合には、等価な配置を逆格子とエヴァルト球から考えたシミュレーションで割り出して、図 2.15(a)に示す 4 つの軸 ω 、 φ 、 2θ 、 $2\theta\chi$ を調整して測定した。入射光と反射光のなす角度を $2\theta_B$ とすると、図 2.15(a)中の 2θ 、 $2\theta\chi$ との関係が図 2.14(b)に示す通りであることから、

$$\theta_B = \frac{\cos^{-1}(\cos 2\theta\chi \cos 2\theta)}{2} \quad (2.6)$$

であることがわかる。 $\theta_\chi \neq 0$ の時には、この θ_B が式(2.1)の θ に相当する。このことから、求める指数面の面間隔を決めることができる。なお、本研究では、対称反射測定にはリガク社製 RINT2000 を用い、非対称反射測定には、リガク社製 ATX-G を用いた。X 線源として Cu K_α 線を用い、 a 軸長の決定には(102)ピークを用いた。

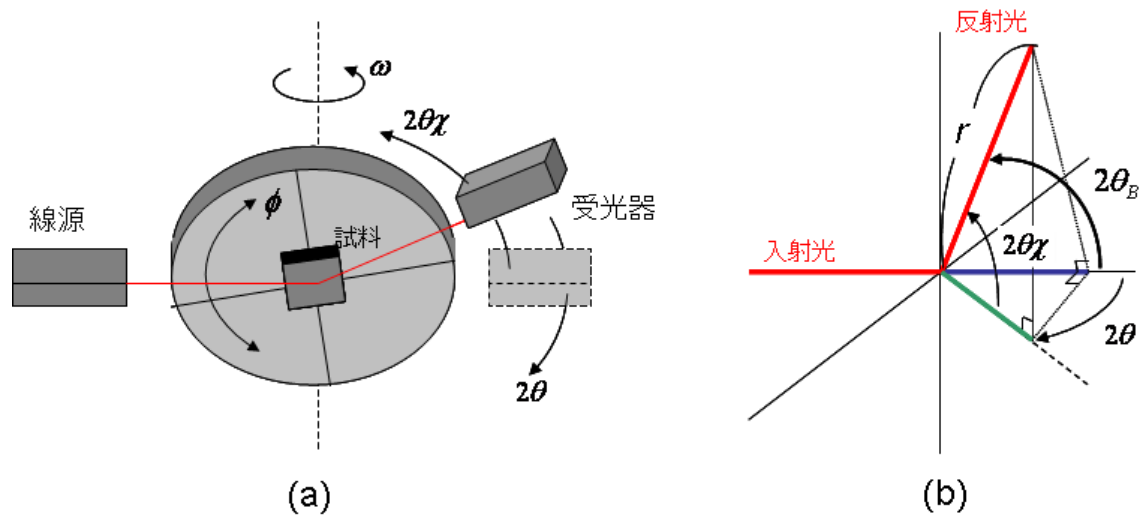


図 2.15 (a)非対称測定のための配置図。 ω 、 ϕ は試料の回転角、 2θ 、 $2\theta_\chi$ は受光器の回転角である。(b) 2θ 、 $2\theta_\chi$ および $2\theta_B$ の関係。

2.7.4 走査電子顕微鏡

電子銃で作られた電子線束(焦点直径1～100 nm程度)を、電子レンズを用いて集束し、さらに偏向コイルで2次的に試料表面を走査し、試料表面から発生する2次電子を検出器で集め、光電子増倍管で電気信号に変えて増幅し、その信号を電子プローブと同期して走査する陰極線管に送ることで2次元的な走査像を得ることができる。このような手法を用いる電子顕微鏡を走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)と呼ぶ。本研究では日本電子製のSEM-4300を用いて10 kVの加速電圧で薄膜の観察を行った。

2.7.5 AFM 表面観察

原子間力顕微鏡(AFM)は、局所プローブとして探針と試料表面間に働く原子間力を利

用するため、導電物はもちろんセラミックス、高分子、生体物質など絶縁物の観察も可能である。

AFM の主要部は、図 2.16 に示すように、探針が受ける斥力または引力を変位に変換するカンチレバー、そのたわみを検出する変位センサ、試料を 3 次元方向に高精度に移動させるための走査素子(ピエゾ素子) から構成されている。原子同士に働く力は図 2.17 に示すように、2 種類の成分で構成される。遠距離では原子が互いに誘起する双極子モーメントによって引き合う力(分散力) が、近距離では原子の電子軌道が重なり始めるときに生ずる、Pauli の排他原理に基づく交換斥力が働く。このときのポテンシャル $U(r)$ は、Lenard-Jones 型のポテンシャルとして以下の式で表される。

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

ここで、 ϵ と σ は分子の種類によって決まる係数であり、 r は分子間の距離である。通常の AFM 観察では、探針を試料表面に接触させ、試料からの斥力を検出する方法が採用されている。本研究でもこの方法を用いて測定している。この斥力により生じるカンチレバーのたわみ変位を検出し、この変位が一定になるように z 軸に対して高速にフィードバックをかけ、試料表面を上下運動させながら同時に試料を xy 面内で走査する。この時、それぞれの xy 座標に対する z 軸制御電圧を取り込み、画像処理することによって試料表面の 3 次元形状に対応したイメージを得ている。以下に AFM の特徴をまとめる。

- (1) 原子スケールの空間分解能を持ち、立体形状を定量的に捉えることができる。
- (2) 特殊な動作環境を必要とせず大気中、液体中、真空中で測定できる。
- (3) 導電体、半導体、絶縁体など広範な種類の材料が測定対象である。
- (4) 様々な力(Van der Waals 力、斥力、付着力など) の測定が可能である。

本研究で用いた AFM 装置は Nanopics2100(セイコーインスツルメンツ社製)である。

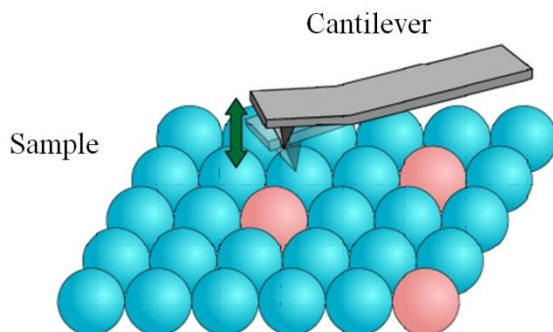


図 2.16 AFM の模式図

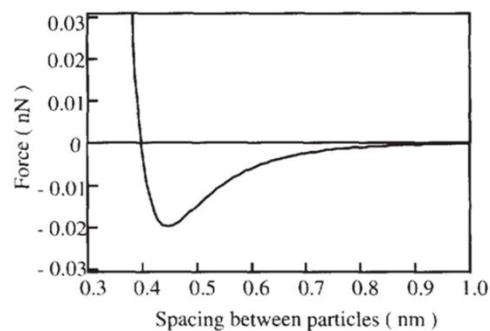


図 2.17 二つの原子間に働く力の距離依存性

2.7.6 膜厚測定

本研究で成長した薄膜の膜厚は、 $1 \times 2 \text{ mm}^2$ 角程度に切り出した試料の一部をエッチングし、その段差を AFM で観察することで決定した。本研究ではエッチング溶液として濃塩酸を使用している。膜厚測定の具体的な手順を以下に示す。

1. ホットプレートに試料を乗せて 80°C 程度 (100°C 以下) に加熱して、試料表面の一部をマスクするために、少量のワックスを乗せて溶かす。
2. さらにワックスを密着させるために、 120°C に保ったオーブンで 2 分間、試料全体を均一に加熱する。
3. 10 ml の濃塩酸で 30 秒間エッチングした後、超純水で洗浄する。
4. エッチングした試料をエタノールに漬け、超音波洗浄を 1 分間行うことで試料表面上のワックスを除去する。
5. EPMA 分析により、エッチングした面で Nd や Fe が検出されず、マスクした面の元素のピーク強度がエッチングする前と変化が見られないことを確認する。
6. エッチングした面とマスクした面との段差を、AFM を用いて測定する。

2.7.7 抵抗率測定

得られた薄膜の抵抗率は、試料を $2 \times 4 \text{ mm}^2$ 程度の大きさに切り出し、四端子法によって測定した。直径 $30 \text{ }\mu\text{m}$ の金線を用いて図 2.18 に示すような電極配置で測定を行った。試料表面と金線の接続には、常温固化用の銀ペーストを使用した。測定には物理特性測定装置(カンタムデザイン社製：PPMS-9)を用いた。また、測定電流は $1 \text{ }\mu\text{A}$ とした。図中に示すように、端子間距離を x 、試料の幅を y 、膜厚を d とすると、抵抗率 ρ は測定された抵抗 R を用いて、

$$\rho = \frac{Ryd}{x} \quad (2.9)$$

と表される。この式を用いて、試料サイズと得られた抵抗値から抵抗率を算出した。

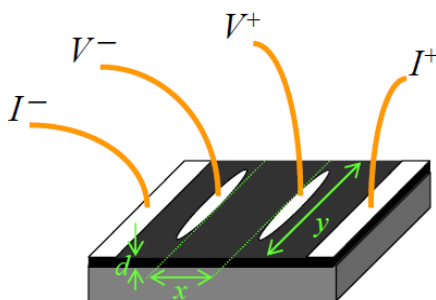


図 2.18 抵抗率測定の電極配置

2.8 薄膜の加工

本研究では超伝導薄膜のマイクロブリッジパターンの作製に、フォトリソグラフィとドライエッチング(Ar イオンミリング)を用いた。ドライエッチングを選択したのは、ウェットエッチング法に比べて、微細な加工の自由度が高いためである。以下に、パターン加工の手順を述べる。

1. フォトリソグラフィを用いて、薄膜表面にマスクを形成する。

2. Ar イオンミリングを用いて基板部分に達するまで十分にエッチングする。
3. アセトンで1分間超音波洗浄することでフォトマスクを除去する。

以下ではフォトリソグラフィと Ar イオンミリングの詳細について述べる。

2.8.1 フォトリソグラフィ

リソグラフィという言葉は、もともとは、石版刷等の版画のことを意味しているが、半導体製造技術においては、光や電子線等を利用して平面基板にパターンを転写する写真製版のことを意味する。その中で光（主に紫外線）を利用してパターンを転写する技術をフォトリソグラフィという。フォトリソグラフィにはパターンの転写方式の違いによりネガ型とポジ型がある。図 2.19 に示すようにネガ型は露光により感光した部分がパターンになり、ポジ型は露光により感光していない部分がパターンとなる。本研究ではポジ型を採用している。フォトリソグラフィは微細パターンの作製に優れており、主に半導体素子の作製に使われている。

以下に具体的な手順を記す。

1. 基板上に付着した異物を除去するため、アセトンとメタノールで1分間×3回超音波洗浄する。
2. 脱水のために、130°C で5分間、窒素雰囲気下(12 l/min)でベーキングする。このとき、脱水が不十分であるとレジストが不均一になるので十分にベーキングする必要がある。
3. 試料上にフォトレジスト液を一定量滴下し、スピncer (スピナー) を使用して、基板を高速回転し、遠心力によって液滴を基板表面全体に広げる。このとき回転速度は 5000 rpm で 30 s 行った。以上の工程により、フォトレジストを薄膜上に均一に厚さ 1 μm 程度塗布する。

4. レジスト中の溶剤を蒸発させ、基板との密着性を高めるため、130°Cで5分間、窒素雰囲気下(12 l/min)でベーキングする。
5. 試料の上にフォトマスクを設置し、紫外線で8 s露光する。フォトマスクには、ガラス基板の上にクロムで描いたパターンを用いており、クロムの部分が紫外線を遮る働きをしている。
6. 現像液に試料を浸し軽く攪拌しながら現像する。このときの現像時間は滴下量に比例して変化し、3滴の場合で約25 sであった。これによって、図2.19(c)のように紫外線に曝された箇所のレジストが除去される。
7. 最後に、純水で試料を数十秒ゆすぎ、現像液を洗い落とす。

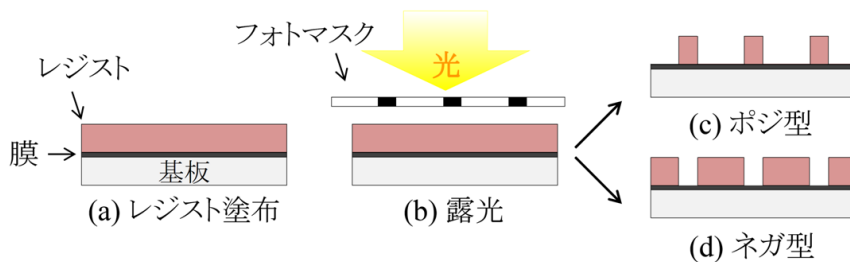


図 2.19 フォトリソグラフィの概略図

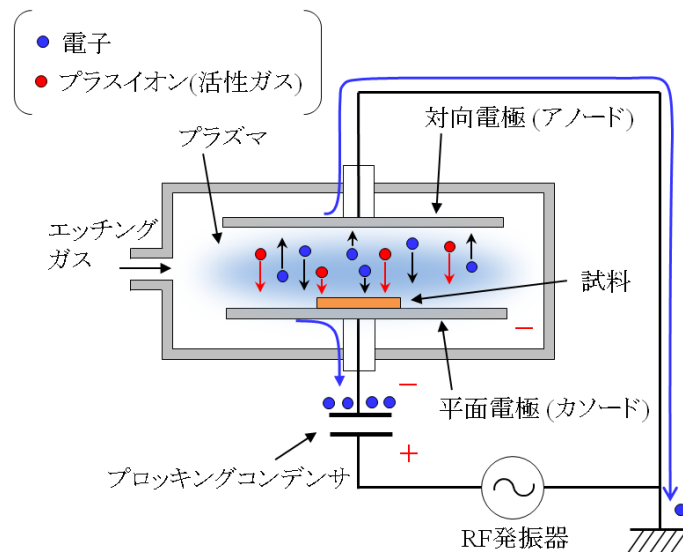


図 2.20 イオンエッチング装置の構造

2.8.2 Ar イオンミリング

図 2.20 にイオンミリング装置の構造を示す。この装置では、試料は平面電極のカソードに配置される。エッチング用の Ar ガスが導入された状態で、高周波発振器によって対向電極(アノード)と平面電極(カソード)間に高周波電圧を印加すると、電極間にプラズマが発生する。このプラズマ中の電子は、Ar⁺イオンに比べて軽く動きが速いため、対向電極と平面電極にすぐに集まる。対向電極はアースに接続されているために電位は変わらないが、平面電極はブロッキングコンデンサにより直流の電流が遮断されている。平面電極に電子が溜まりマイナス電位になる。この平面電極がマイナス電位になることを陰極降下という。この陰極降下のマイナス電位(電界)により、プラズマ中の活性ガスであるプラスイオンが引かれて、基板表面に垂直に入射する。これにより、試料の表面の原子がはじき出され、エッチングされる。このとき、試料がチャージアップすると、ほとんどエッチングされないため、これが生じないようにする必要がある。本研究で用いる試料は、絶縁基板上の薄膜であるため、試料表面に導電性テープを貼り付けて導通をとった。

第 2 章参考文献

- [1] A. Y. Cho and J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem.* **10** (1975) 157.
- [2] E. Fluch, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [3] David R. Gaskell: *Introduction to the Thermodynamics of Materials* (Taylor & Francis, New York, 2003) 4th ed., p. 359.
- [4] J. H. Naeve, B. A. Joyce, P. J. Dobson, and N. Norton, *Appl. Phys. A* **31** (1983) 1.

第3章 NdFeAs(O,F)/GaAs の成長時間依存性の原因

3.1 はじめに

本研究は、修士課程から行っており、修士論文までに GaAs 基板上にて超伝導転移を示す NdFeAs(O,F)薄膜を得ている。しかし、後述するように成長条件を変化していないにも関わらず、ある成長時間以下の薄膜では超伝導転移が見られず、それ以上で超伝導転移が観測された。これは単純に理解できるものではなく、時間とともに成長プロセスに何らかの変化を伴っているものと考えられる。本章ではその成長時間依存性の原因について追究する。まず 3.2 節で修士論文まで結果の概要を示す。3.3 節では各成長時間の薄膜の EPMA 組成分析やオージェ電子分光による深さプロファイルの結果から、超伝導薄膜では表面に NdOF が形成していることを示す。3.4 節では、SEM や AFM を用いて薄膜表面および断面を観察した結果から、GaAs 基板がフッ素と反応していることを示す。以上の結果から考えられる成長メカニズムを 3.5 節で考察する。最後に 3.6 節で本章のまとめを述べる。

3.2 修士論文までの成果

本研究では薄膜成長法に分子線エピタキシー法を用いているので各元素ごとの制御が可能であるが、NdFeAs(O,F)が 5 元系の化合物であるために、組成を合わせるだけでも多くのパラメータを最適化する必要があった。しかし、様々に条件を合わせていった結果、たとえば As と O₂ のフラックス以外を固定した場合に、図 3.1(a)に示す成長相図が得られた。ここで NdF₃、Fe の分子線圧はそれぞれ、薄膜中の Nd と Fe の比が 1:1 となる、 2.6×10^{-6} Pa, Fe= 1.9×10^{-6} Pa に固定しており、基板温度(T_s)は 670°C、成長時間(t_g)は 1 h に統一している。この相図から O₂ と As をパラメータとして、非常に狭い条件でのみ NdFeAs(O,F)単相が得られることが分かる。また、O₂ 供給量が多い場合や As 供給

量が少なきときは NdFeAs(O,F)相自体が得られなかつた。一方、NdFeAs(O,F)相が得られても、最適な条件から少しでもずれると NdAs や FeAs、Nd₂O₃ といった不純物が共存した。その一方で、最適な条件に合わせて成長すれば、再現性良く NdFeAs(O,F)単相薄膜を得ることができた。しかし、図 3.2(c)に示すように、 $t_g=1$ h の薄膜では超伝導転移を示さなかつた。むしろ、150 K 付近で温度依存性に変化が見られ、母物質(non-doped NdFeAsO)に対応する振舞いが見られた。

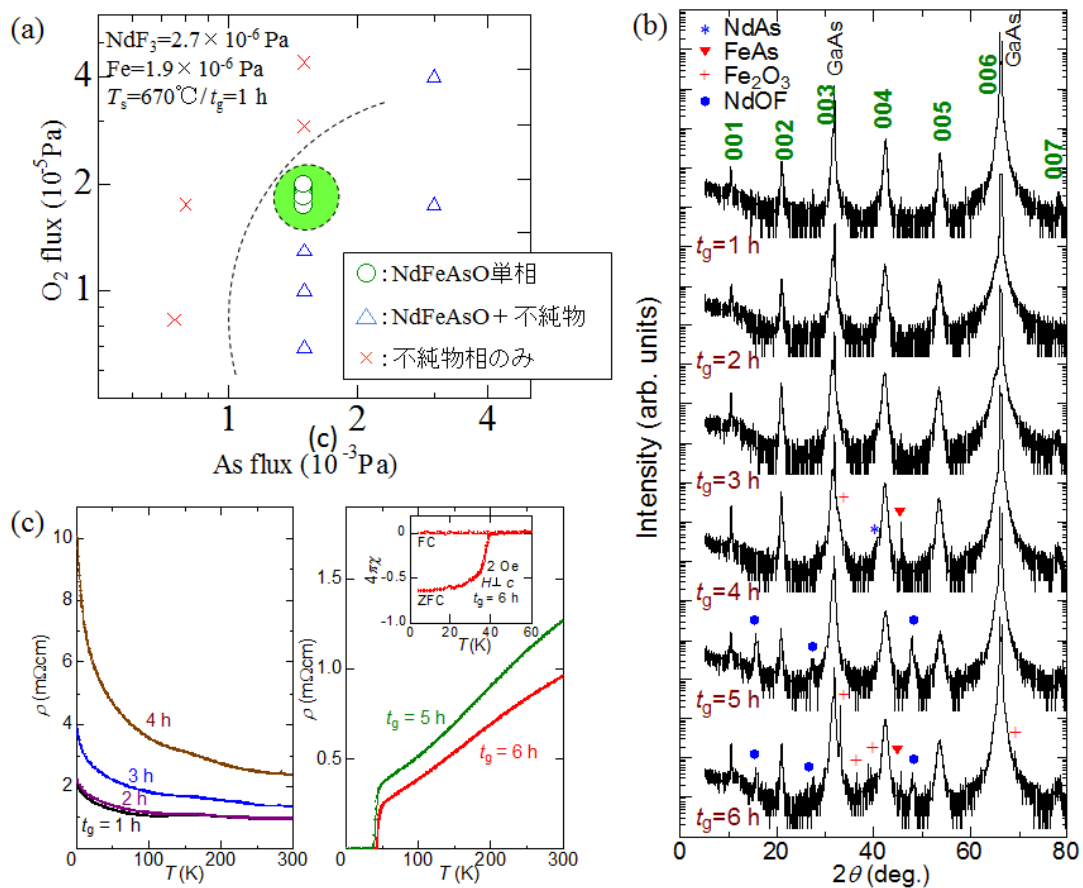


図 3.1 GaAs 基板上への NdFeAs(O,F)薄膜の結果。(a) $t_g=1$ h における O₂ 供給量と As 供給量をパラメータにした成長相図。○、△、×はそれぞれ、NdFeAsO 単相、NdFeAsO 相+不純物相、不純物相のみを表す。(b) (a)で示される単相が得られる条件で成長時間のみを変化させて GaAs 基板上に成長した薄膜の XRD の結果。(c) (b)で示した薄膜の抵抗率の温度依存性。

次に、図 3.1(a)で示した $t_g = 1 \text{ h}$ で単相が得られる条件に固定して、 t_g のみ変化させて成長した薄膜の XRD の結果を図 3.1(b)に示す。 $t_g \leq 3 \text{ h}$ の薄膜では NdFeAs(O,F)単相の薄膜となっているが、 $t_g \geq 4 \text{ h}$ の薄膜では、NdFeAs(O,F)相に加えて不純物相が形成しており、 $t_g = 5 \text{ h}$ 以上の薄膜では不純物の中でも NdOF 相が比較的強いピークとして観測された。一方、図 3.1(c)にこれらの薄膜の抵抗率測定の結果を示す。 $t_g \leq 4 \text{ h}$ の薄膜ではいずれも超伝導転移は見られず、150 K 付近でこの母物質で見られるような抵抗の温度依存性の変化と同様の振舞いが見られた。これに対し、 $t_g \geq 5 \text{ h}$ の薄膜では金属的な振舞いを示し、明瞭な超伝導転移が見られた。また、 T_c は $t_g = 6 \text{ h}$ の薄膜で $T_c^{\text{onset}} = 48 \text{ K}$ 、 $T_c^{\text{zero}} = 42 \text{ K}$ と高い値を示した。

このように、修士論文までの結果で LnFeAs(O,F)系で初めて、*in-situ* 成長で超伝導薄膜を得ることに成功した。しかし、この段階では、以下に示す事項が理解されていなかった。

- ◆ F を供給しているにも関わらず、 t_g の短い薄膜では超伝導転移を示さず母物質の振舞いを示すこと
- ◆ 成長パラメータを変化していないにも関わらず、長時間成長した薄膜では不純物が形成される理由
- ◆ t_g の長い薄膜でのみ超伝導転移を示すこと

本章ではこれらのことを理解することによって、超伝導薄膜がなぜ得られたのか、その理由を追究していく。

3.3 NdFeAs(O,F)薄膜の組成分析および深さプロファイル

図 3.1 の各薄膜を EPMA で組成分析したときの、各構成元素のピーク強度の成長時間依存性を図 3.2(a)に示す。ここで、薄膜の膜厚測定の結果、成長レートは約 15 nm/h で

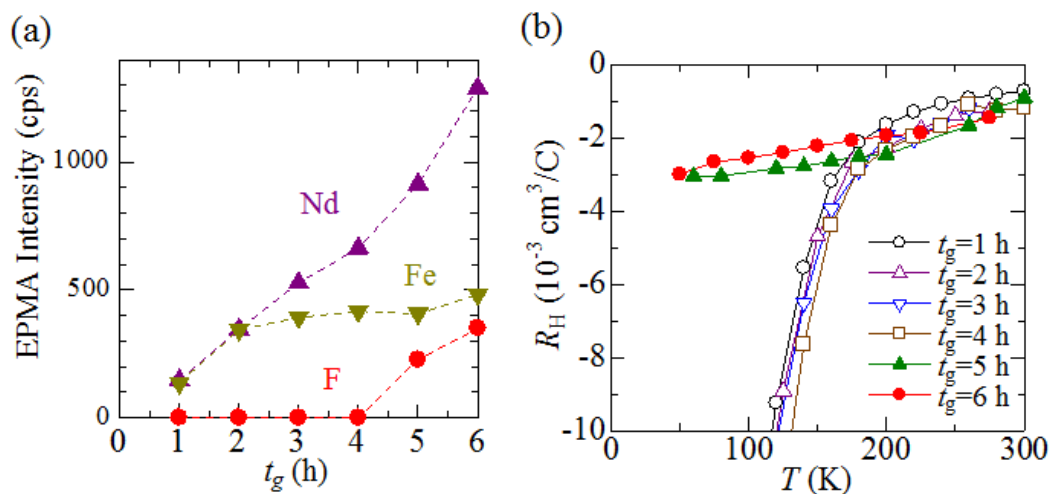


図 3.2 図 3.1(b)で示した、GaAs 基板上に成長した NdFeAs(O,F)薄膜の測定結果。(a)EPMA 組成分析の結果。Nd, Fe, F はそれぞれ、紫、黄、赤の点に対応している。(b)ホール係数の温度依存性。

あった。そのため、 $t_g=6$ h の薄膜でも膜厚は 90 nm 程度であり、EPMA の測定結果は薄膜全体を反映しているものと考えられる。図から分かるように、Nd は t_g にほぼ比例して増加しているが、Fe は $t_g=3$ h から傾きが変化し、ほとんど増加しなくなっている。一方、F は $t_g \leq 4$ h では、成長中に F を供給しているにも関わらず、検出限界以下であり薄膜中に含まれていないと考えられる。これに対し、 $t_g \geq 5$ h では F のシグナルがはっきりと検出されており、また、 t_g とともに増加している。この F の有無は、ちょうど超伝導転移の有無と対応している。これは、NdFeAsO では F ドーピングによって超伝導が発現することと一致している。また、図 3.2(b)にこれらの薄膜のホール係数の温度依存性を示す。 $t_g \leq 4$ h の薄膜では 150 K 以下でホール係数の絶対値が急激に増大しており母物質に対応する振舞いを示しているが、 $t_g \geq 5$ h の薄膜では、温度依存性が小さく、F がドーピングされた試料の振舞いに対応している(第 1 章参照)。これらのことから、長時間成長によって得られた超伝導薄膜は F ドーピングによって超伝導化したと考えられる。ただし、検量線(NdFeAs(O,F)粉末での強度比)と比較すると、Nd の EPMA 強度が 1300 cps

のときに、F ドープ量が 20% 程度でも F の EPMA 強度は 50 cps 程度であるはずである。しかし $t_g = 6$ h の薄膜では F の EPMA 強度が 350 cps 程度もある。このため、 $t_g \geq 5$ h の薄膜では、明らかに過剰に F が含まれている。ここで図 3.1(b)の結果から、 $t_g \geq 5$ h の薄膜では NdOF 不純物が含まれていることが分かる。これが過剰量の F の EPMA 強度が観測された原因であると考えられる。

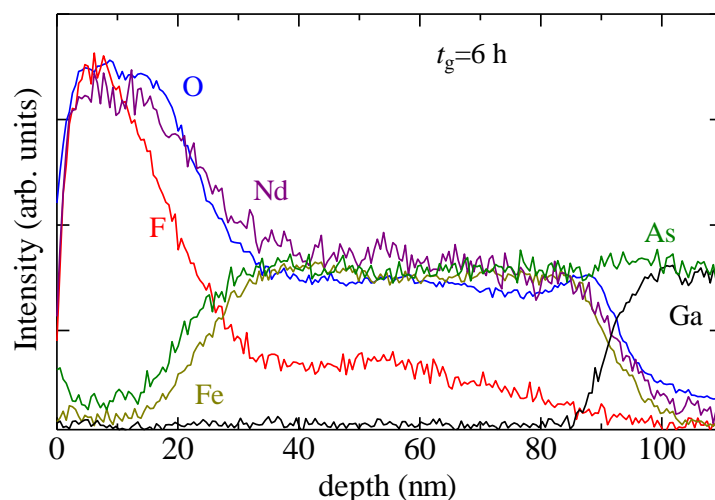


図 3.2 $t_g = 6$ h の NdFeAs(O,F)薄膜の AES による深さプロファイル。Nd, Fe, As, O, F, Ga はそれぞれ、紫, 黄, 緑, 青, 赤, 黒の線に対応している。強度は、F を除いて、組成比に合うように調整してある。また、深さは、成長レート(15 nm/h)から算出された膜厚に合わせて変換した。

次に、図 3.3 に $t_g = 6$ h の薄膜の AES による深さプロファイルを示す。強度は、F を除いて、組成比に合うように調整してある。また、深さは、成長レート(15 nm/h)から算出された膜厚に合わせて変換した。深さが 30~90 nm のところでは、Nd, Fe, As, O は均一であることがわかる。また、この領域から F も検出されており、NdFeAsO 相に F がドープされていると考えられる。一方、0~30 nm の深さでは先ほどの領域と大きく異なり、Fe, As の強度が低下しほぼゼロとなっている。また、Nd, O, F の強度は大きく増大している。このことから、XRD で見られた $t_g = 6$ h の薄膜の NdOF 相は、主に表面付近に形

成していることが分かる。30 nm という領域はちょうど $t_g \geq 5$ h の領域に対応していることから、 $t_g=4\sim 5$ h の間に、NdFeAs(O,F)相から NdOF 相へと成長する主相が移り変わっていると考えられる。実際、RHEED パターンも成長中に変化していることを観察している。図 3.3 に $t_g=6$ h の薄膜の各時間における RHEED パターンを示す。(a)に示す成長初期では、逆格子的に NdFeAs(O,F)相が形成しているが、4 h 程度経過した時点で撮影された(b)では、明らかに異相の混在が認められる。最終的に、(c)に示すように途中から混在した異相が主相となって成長した。図 3.2 の結果と照らし合わせると、この異相が NdOF 相であると考えられる。

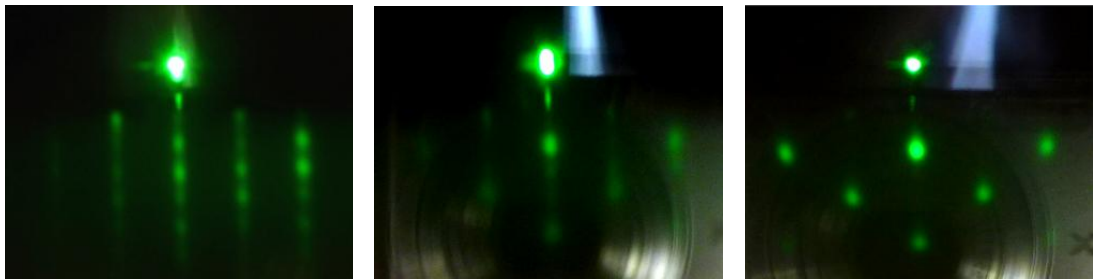


図 3.4 $t_g=6$ h の薄膜の成長中の RHEED パターン。(a)成長開始 1 h 後、(b)4 h 後、(c)5 h 後。

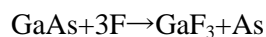
NdOF 相が形成すること自体は、原料に NdF_3 を選択していることが原因であると考えられる。第 2 章で述べたように、 NdF_3 は、成長中の雰囲気酸素によって酸化されることなく安定であり、高い再現性をもって Nd 供給量を調整できる。そのため Nd 単体で NdF_3 を原料に使用しているが、一方で、Nd と F を独立に制御できないという問題が生じる。単純に考えれば Nd の 3 倍の F が供給されることになり、最適ドーピング量 (Nd:F=1:0.2) の 15 倍程度の F が供給されることになるため、明らかに過剰供給されているはずである。このことから、NdFeAs(O,F)相よりもむしろ NdOF 相が形成するほうが自然であるように思われる。しかし実際には $t_g \leq 4$ h では、薄膜から F は検出されず

NdFeAsO 相が形成している。このことは、大量に供給されているはずの F が全て失われるような、何らかの作用が働いていることを意味している。

3.4 フッ素と GaAs 基板の反応

図 3.5(a)に $t_g=3$ h の薄膜表面の SEM 観察の結果を示す。この図に示すように、薄膜全体に斑模様が見られた。このような斑模様は成長時間に関係なく観測された。これは二次電子像であるため、コントラストの差の原因は、立体的な構造や組成の違いなどいくつか考えられる。そこで、 $t_g=1, 4, 6$ h の薄膜を断面の斜め方向から SEM 観察した結果をそれぞれ図 3.4(b)~(d)に示す。これらの図の、薄膜と基板の界面に注目すると、いずれのサンプルでも薄膜の下に空洞ができているように見える。これをさらに詳細に調べるために、濃塩酸でこれらのサンプルの薄膜を取り除き、その表面を AFM で測定した。その結果が図 3.4(e), (f)である。GaAs は濃塩酸と反応しないため、その上に形成した薄膜のみが除去される。薄膜成長前の GaAs 基板の表面は平坦であるが、この AFM 観察の結果、NdFeAs(O,F)薄膜を成長したサンプルでは、明らかに薄膜の下にある基板自体に大きな孔ができていることが分かった。また、 t_g が増加するにしたがって、その孔の大きさが大きくなっていることが分かる。

これは、GaAs が F によってエッチングされていると考えられる。Simpson の報告^[1]によれば、GaAs と F は反応して



という反応により GaF_3 を形成する。しかし、 GaF_3 は 550 K ($\sim 280^\circ\text{C}$) で昇華することが報告されている。すなわち、この GaF_3 は、NdFeAs(O,F)の成長温度である 670°C ではたちまち昇華することになる。そのため、 NdF_3 より供給された F は、成長初期には GaAs との反応によって消費されてしまう。これが、 $t_g \leq 4$ h の薄膜中に F が取り込まれない主な原因であると考えられる。図 3.5(a)の SEM 像をよく見ると、薄膜の表面の斑模様の

それぞれの中に小さな黒い点が複数見られる。これは、成長中に生成され続ける GaF_3 が、気化して噴き出すための穴ではないかと考えている。

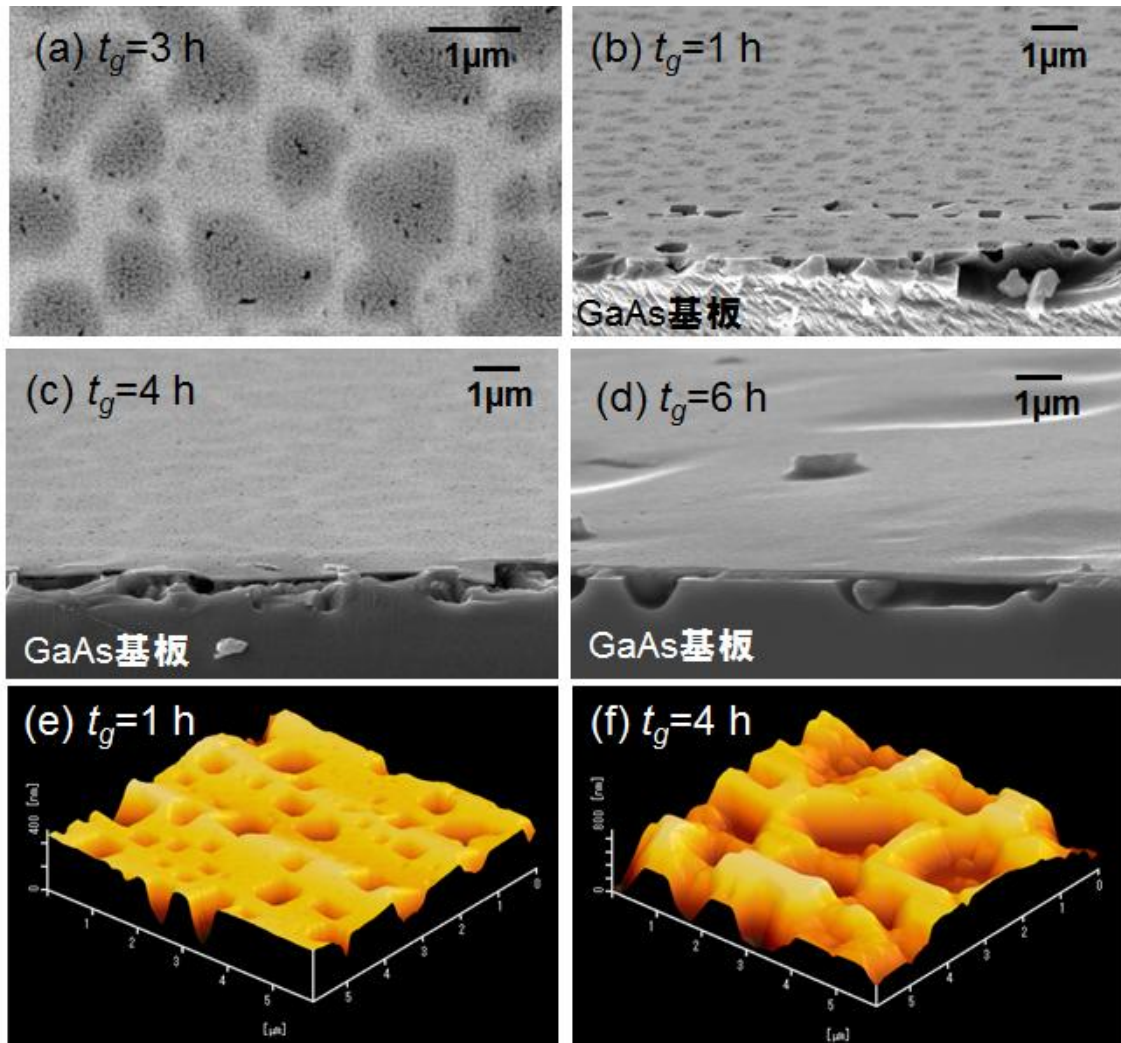


図 3.5 (a) $t_g=3$ h の GaAs 上に形成した NdFeAs(O,F) 薄膜表面の SEM 像。(b-d)は、断面斜め上方より観察した SEM 像であり、(b) $t_g=1$ h, (c) $t_g=4$ h, (d) $t_g=6$ h。ここで、図の下側 1/3 程度は GaAs 基板であり、上側 2/3 程度が薄膜である。(e), (f)はそれぞれ、(c), (d)の薄膜を濃塩酸で除去したあとの基板表面を AFM で観察した結果。

3.5 成長時間依存性の原因と NdOF の役割

以上のことから、各成長時間での成長メカニズムは以下のものであると考えられる。

- ① $t_g \leq 4$ h : 成長初期から過剰量の F が供給されるが、それらは全て GaAs 基板と反応し除去される。その結果 NdFeAsO 相が形成される。しかし F が除去されているため超伝導化はしない。
- ② $t_g \geq 5$ h : 成長が進んでくると、膜厚が厚くなるために GaAs と F が反応できなくなり、F が除去されなくなる。そうすると、過剰量の F によって NdOF 相が形成される。この過程で、NdFeAsO 相へ F がドーピングされ、超伝導化する。

すなわち、F が過剰に供給されていることと、GaAs と F が反応することが成長時間依存性の主な原因であると言える。ここで、①と②のちょうど間で成長を止めれば F がドーピングされた NdFeAs(O,F)の単相薄膜が得られるように思われる。すなわち、RHEED で成長をその場観察していれば、①から②への移行の際に RHEED パターンが変化するので、ちょうどそのタイミングを狙って成長を終了するのである。図 3.6 に示す $t_g=3$ h 45 min の薄膜はそのようにして得られたものである。図 3.6(a)に示すように NdFeAs(O,F)単相薄膜が得られていることが分かる。しかし、AES による深さプロファイル(図 3.6(b))からは、薄膜中のいずれの位置からも F のシグナルは検出されなかった。また、EPMA 組成分析でも F は検出されなかったため、この薄膜中では F は含まれていないものと考えられる。この薄膜の抵抗率の温度依存性を図 3.6(c)に示すが、超伝導転移は観測されなかった。

このことは、表面に形成した NdOF 相のおかげで F ドーピングした超伝導薄膜が得られたことを示唆している。この NdOF 相の役割については第 5 章で詳細を述べるが、NdFeAsO 相へ F を供給する F のリザーバーとして働いていると考えられる。

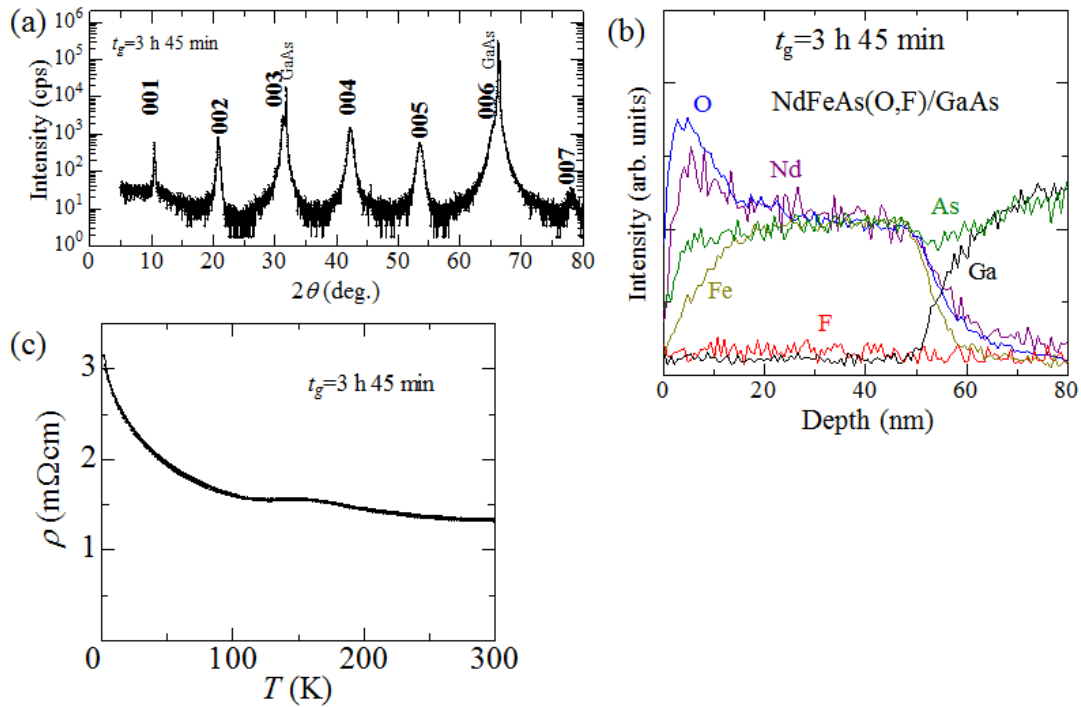


図3.6 RHEED 観察によって成長が変化し直後に成膜を終了した NdFeAs(O,F) 薄膜の結果 ($t_g=3$ h 45 min)。 (a) XRD、 (b) AES、 (c) 抵抗率測定の結果。

3.6 まとめ

本章では、GaAs 基板上への NdFeAs(O,F) 成長メカニズムについて述べた。まず、修士論文までの結果で得られた超伝導転移を示したサンプルは、EPMA 組成分析の結果から、F ドーピングによって超伝導が発現していることを示した。組成の深さプロファイルと表面観察の結果から、成長時間依存性は、F が過剰に供給されていることと、GaAs と F が反応することが主な原因であることを示した。また、長時間成長の成長後期では膜厚の増加により GaAs と F の反応が抑制されることによって、意図せず成長が変化し、NdOF が形成していた。この NdOF が形成していない薄膜では F ドーピングがなされなかったため、NdOF が NdFeAsO 相へ F を供給する役割を果たしていると考えられることを述べた。

第 3 章 参考文献

- [1] W. C. Simpson, T. D. Durbin, P. R. Varekamp, and J. A. Yarmoff, *J. Appl. Phys.* **77** (1995) 2751.

第4章 F ゲッターと NdFeAsO 薄膜の成長

4.1 はじめに

第3章の結果、これまでの GaAs 基板上への NdFeAs(O,F)薄膜の成長では、F 供給量が過剰であること、GaAs と F が初期に反応してしまうことが原因となって、成長が途中で意図せず変化していることが分かった。このことから、超伝導を示した薄膜はいずれも表面に大きく組成分布のある層を形成していた。また、GaAs 以外の F と反応しない基板では、F 供給量が過剰なままでしか成長ができない。そのため、GaAs 基板上では単相の NdFeAsO 薄膜が得られる条件で、例えば MgO 基板上に成長を行っても、例えば図 4.3(a)に示すようにフッ化物を中心とした不純物相ばかりが形成してしまい、NdFeAsO 相の形成は見られなかった。以上のことは F 供給量が過剰であることが原因であるため、単純には NdF_3 原料をやめ Nd 単体を原料に用いることが考えられる。しかし2章で述べたように、Nd 単体は成長中の雰囲気酸素によって原料が酸化してしまい、Nd 供給量が時々刻々と変化するため、安定した成長には向かない。Nd 供給源としては現在のところ NdF_3 が最適であるため、 NdF_3 を使用しながら F 供給量を調整する手法を考案する必要がある。本章では、F 供給量を調整する手法を示し、これを用いた NdFeAsO 成長について述べる。まず 4.2 節において、GaAs 基板上の成長において Ga を同時供給することで GaAs のエッチングを抑制できることを示し、Ga が F のゲッターとして働くことを述べる。この F ゲッター法を用いて、4.3 節では MgO 基板上への成長を例にとって、F が完全に抑制されると NdFeAsO 単相が得られることを示す。4.4 節では F ゲッター法を用いて様々な基板上に non-doped の NdFeAsO 薄膜を成長することでその基板依存性について議論する。4.5 節では F ゲッター量と酸素供給量をパラメータにした成長相図を示す。最後に 4.6 節で本章をまとめる。

4.2 F エッチングの抑制

3.4 節で示したように、F は GaAs と反応し、生成した GaF₃ は本研究の成長温度(650°C 前後)ではたちまち昇華していた。本研究では、この、Ga と F の反応を逆手に取り、Ga を成長中に同時供給すれば、F を除去できるのではないかと考えた。すなわち、



という反応が生じることが期待される。この検証実験として、GaAs 基板上の NdFeAs(O,F)成長中に Ga も同時供給する成長を行った。もし(4.1)式の反応が起こって F が完全に除去されれば、GaAs 基板と F の反応により生じているエッチング孔は消失するはずである。

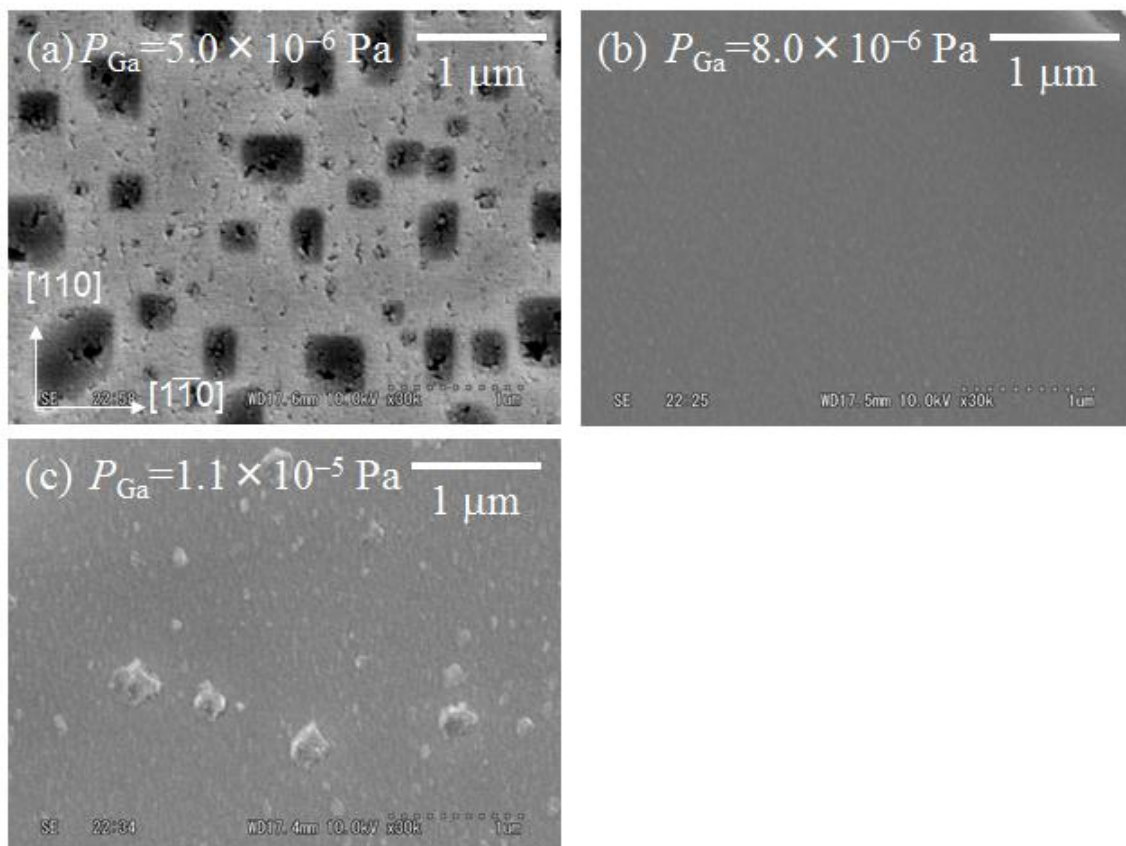


図 4.1 Ga を同時供給しながら成長した NdFeAsO 薄膜の表面 SEM 像。(a) $P_{\text{Ga}}=5.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、(b) $P_{\text{Ga}}=8.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、(c) $P_{\text{Ga}}=1.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。

図 4.1 に NdFeAs(O,F)成長中に Ga を同時供給した薄膜の表面 SEM 像を示す。このとき NdF_3 、Fe、As、 O_2 の各供給量は 3.2 節で示した、単相の NdFeAsO 薄膜が得られる条件に設定し、 $t_g=1$ h、 $T_s=650^\circ\text{C}$ の条件で成長した。まず、同時供給する Ga の分子線圧 P_{Ga} を 5.0×10^{-6} Pa に設定して成長した薄膜の表面が図 4.1(a)であるが、依然と多数のエッチング孔が見られた。これは Ga の供給量が不十分であるため F が完全に除去されず、GaAs のエッチングを抑制するまでには至らなかったと考えられる。

そこで、供給量を増やした $P_{\text{Ga}}=8.0 \times 10^{-6}$ Pa の条件で成長を行った薄膜の表面を図 4.1(b)に示す。その結果、目立った斑模様は観測されず、エッチングの形跡の見られない、きれいな表面が得られた。これは、GaAs と F のエッチングが完全に抑制されたことを意味する。すなわち、Ga の同時供給により(4.1)式で期待された反応が起こり、十分な量の Ga を供給すれば、同時供給されている F をすべて除去できることが分かった。さらに、この薄膜の XRD の結果を図 4.2 に示す。GaAs 以外には NdFeAsO の(00*l*)のピークのみが観測され、NdFeAsO 単相薄膜のままであった。なお、 $2\theta=45^\circ$ 付近に小さなピークが見られるが、このサンプルでは GaAs バッファ層の成長自体が乱れてしまったため、その結果に生じた GaAs の(220)ピークであると考えられる。以上のことから、同時供給した Ga が NdFeAsO の成長を阻害しないことが分かる。

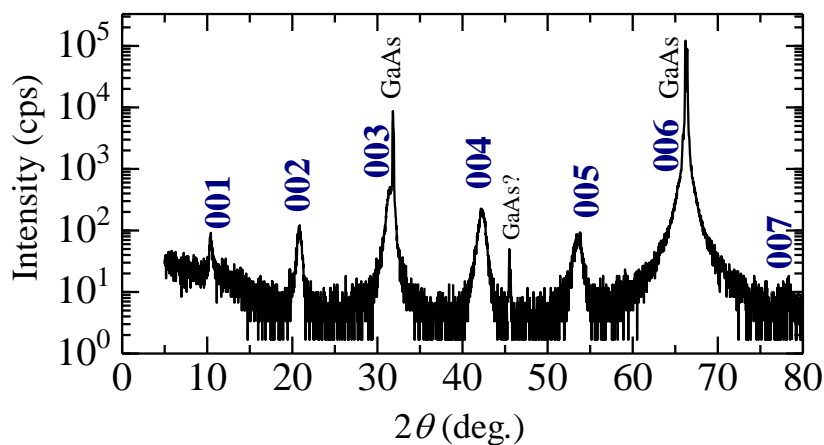


図 4.2 図 4.1(b)で示した薄膜の XRD の結果。

一方で、図 4.1(c)には、Ga 供給量をさらに増加させた $P_{\text{Ga}}=1.1 \times 10^{-5}$ Pa の条件で成長した薄膜の表面を示す。この薄膜でもエッチング孔は見られなかったが、図 4.1(a)、(b)では見られなかった析出物が観測された。これは、Ga が F を除去するのに必要な量以上に過剰に供給されたために形成されたものだと考えられる。そのため、この析出物は Ga 単体もしくは GaAs のような Ga 化合物であると推測される。

以上のことから、同時供給した Ga は NdFeAsO の成長を阻害せず、F のゲッターとして働くことが分かった。また、GaAs 基板上の成長においては、適切な量の Ga を供給すれば、エッチング孔も析出物もないきれいな表面を得ることができる。なお、本論文では以後、同時供給した Ga によって F を除去する方法を“F ゲッター法”と呼ぶ。

4.3 F ゲッター法を用いた NdFeAsO 薄膜成長

本節では、前節で確立した F ゲッター法を用いた、GaAs 以外の基板上への NdFeAsO 成長について述べる。図 4.3 に、F ゲッター法を用いて MgO 基板に成長した薄膜の XRD の結果を示す。これらの薄膜は、 $P_{\text{NdF}_3}=2.7 \times 10^{-6}$ Pa、 $P_{\text{Fe}}=1.9 \times 10^{-6}$ Pa、 $t_g=1$ h、 $T_s=650\sim 670^\circ\text{C}$ に統一して成長を行った。まず、F ゲッターを用いずに成長を行った結果を図 4.3(a)に示す。この薄膜では、NdFeAsO 相の形成は見られず、NdOF や Nd_2O_3 、FeAs といった様々な不純物が形成した。この成長条件は GaAs 基板上の成長では NdFeAsO 単相薄膜が得られた条件と同じであるが、MgO を基板に用いた場合には GaAs 基板のときと異なり、基板との反応で F が除去されることはない。そのため、NdF₃ から供給される過剰量の F は、除去されることなくそのまま成長に寄与することになる。3.3 節で F と基板の反応が抑えられる成長後期にて、成長する相が NdFeAsO から NdOF に変化していったことから、NdFeAsO 相は F が過剰な領域では形成されにくいと考えられる。そこで、F ゲッター法を用いて、この過剰な F を実効的に抑制した成長を行った。

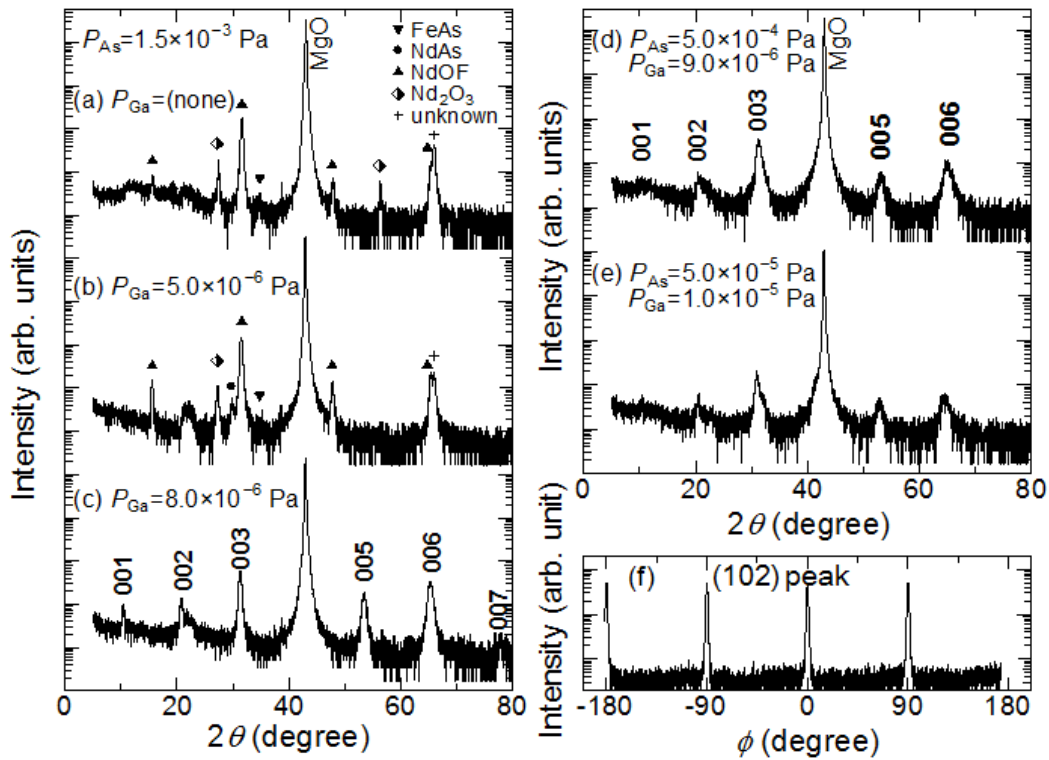


図 4.3 F ゲッター法を用いて MgO 基板上に成長した薄膜の XRD の結果。 $P_{NdF_3} = 2.7 \times 10^{-6}$ Pa、 $P_{Fe} = 1.9 \times 10^{-6}$ Pa、 $t_g = 1$ h、 $T_s = 650 \sim 670^\circ\text{C}$ に統一してある。(a-c) $P_{As} = 1.5 \times 10^{-3}$ Pa として、それぞれ $P_{Ga} = 0, 5.0, 8.0 \times 10^{-6}$ Pa。(d)では $P_{As} = 5.0 \times 10^{-4}$ Pa、 $P_{Ga} = 9.0 \times 10^{-6}$ Pa、(e)では $P_{As} = 5.0 \times 10^{-5}$ Pa、 $P_{Ga} = 1.0 \times 10^{-5}$ Pa。(f) (c)で示した薄膜の NdFeAsO (102)ピークの ϕ スキャン。

図 4.3(b)は、(a)の条件に加えて 5.0×10^{-6} Pa の Ga を成長中に供給して成長した薄膜の結果である。この薄膜でも依然と NdFeAsO 相は得られていない。この条件は図 4.1(a)で示した薄膜と同じ条件であるが、この Ga 供給量では、GaAs 基板では多数のエッチングピットを作ったことから、まだかなり多くの F が供給されていると考えられる。GaAs 基板ではこの F は GaAs との反応に消費され失われたが、MgO 基板では F が薄膜中に取り込まれていることが考えられる。そこで、Ga の供給量をパラメータにして、薄膜中の元素の EPMA 強度をプロットした結果を図 4.4 に示す。ここで、 $P_{Ga} < 2 \times 10^{-6}$ Pa の薄膜では、絶縁性が非常に高く、EPMA の測定において電子線を照射しても薄膜がチ

ヤージアップを起こし、シグナルを得ることができなかつた。この結果から Ga 供給量の増加とともに F の強度が減少しているのが分かる。ここで、Ga 供給量を増やしても、F が検出されている領域では Ga のシグナルはゼロのままであり、F が検出されていない 1.0×10^{-6} Pa 以上で Ga が検出されている。これらのことから、確かに Ga が F のゲッターとして働いていることが確認できる。

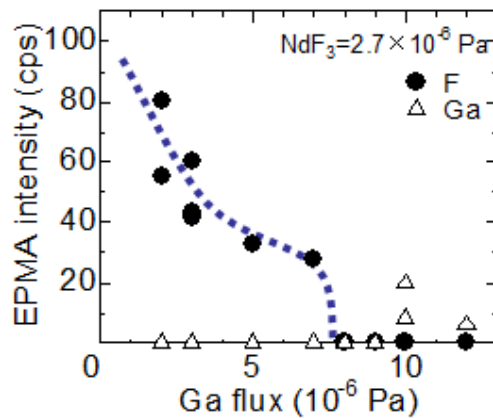


図 4.4 Fゲッター法を用いて MgO 基板上に成長した薄膜の EPMA 組成分析の結果。

F が検出される $P_{\text{Ga}} \leq 7 \times 10^{-6}$ Pa の領域では図 4.3(b) と同様な XRD パターンが得られ、NdFeAsO 相の形成は見られなかつた。一方、F が検出されなくなる $P_{\text{Ga}} \geq 8 \times 10^{-6}$ Pa の領域でのみ NdFeAsO 相の形成が見られた。 $P_{\text{Ga}} = 8.0 \times 10^{-6}$ Pa のときに得られた薄膜の XRD の結果を図 4.3(c) に示す。基板以外には NdFeAsO 相の(00l)ピークのみが見られ、c 軸配向した NdFeAsO 単相が得られたことが分かる。また、この薄膜の NdFeAsO (102) ピークについて ϕ (=面内回転軸) スキャンしたところ、図 4.3(f) に示すように、4 回対称のピークが見られた。NdFeAsO は正方晶であるので、これらの結果から、NdFeAsO 薄膜は MgO 基板上にエピタキシャルに成長していると言える。なお、この図では MgO[100] 方向を $\phi = 0^\circ$ としているため、エピタキシャル関係は NdFeAsO(001)[110] \parallel MgO(001)[110] である。以上のように、Fゲッター法を用いて F を抑制すれば、MgO 基板上にも NdFeAsO 単相薄膜を成長できることが分かつた。

さらに、MgO 基板上的成長では As に関しては GaAs 基板の場合に比べて、NdFeAsO の成長窓が広がることが分かった。図 3.1(a)に示したように、GaAs 基板上的成長において、As のフラックスを減らすと、約 15 nm/h の成長レートでは $P_{As}=7.5 \times 10^{-4}$ Pa で NdFeAsO 相は形成しなかった。しかし、MgO 基板上的成長では、図 4.3(d)に示すように、それ以下の供給量である $P_{As}=5.0 \times 10^{-4}$ Pa でも NdFeAsO 薄膜が得られている。さらに、もう一桁低い $P_{As}=5.0 \times 10^{-5}$ Pa の条件でも同様に NdFeAsO 薄膜が得られた(図 4.3(e))。この As 供給量に対する NdFeAsO 相の成長窓の違いは、GaAs では As が脱離しやすいことが原因であると考えられる。GaAs では、350°C 以上から As が脱離し始めることが知られている。これを防ぐためには、基板温度が 350°C 以上の場合には薄膜成長以外の時間も As を照射する必要がある。図 3.1(a)で示した NdFeAsO 薄膜の成長温度は 670°C であり、この温度では GaAs から脱離する As の蒸気圧はかなり大きくなると考えられる。そのため、薄膜成長中に供給している As の大部分は GaAs 基板から脱離する As の補填にあたり、その余剰分が NdFeAsO の成長に寄与していると推測される。ここで、他の原料の分子線圧は $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa のオーダーであるが、図 4.3(e)でもほぼ単相の NdFeAsO 薄膜が得られたことから、As も他の原料と同じオーダーの蒸気圧でも十分に NdFeAsO を成長できると考えられる。このことはむしろ、図 4.3(a)~(d)の薄膜では必要量よりかなり過剰な As 供給下で成長が行われていることになる。しかし、As 供給量の増加に従って、NdFeAsO 相の成長に目立った傾向は見られていない。このことから、必要量より過剰な As 供給を行っても、NdFeAsO 相の成長は阻害されないと考えられる。

4.4 基板依存性

図 4.3(c)と同じ成長条件で、様々な基板の上に成長した NdFeAsO 薄膜の XRD の結果を図 4.5(a)~(d)に示す。GaAs や MgO 基板上だけでなく、CaF₂ や LaAlO₃(LAO)基板上にも単相の NdFeAsO 薄膜が得られていることが分かる。すなわち、F ゲッター法を用いれ

ば基板によらず NdFeAsO 単相薄膜を成長できると言える。一方、これらの薄膜の抵抗率の温度依存性を図 4.5(e)~(h)に示すが、いずれの基板上的薄膜でも超伝導転移は見られていない。これは、F が完全に抑制されるように F ゲッター量を設定して成長を行ったためである。この中で、MgO、GaAs、LAO 基板上的薄膜では低温に向かって抵抗率が上昇し続けるのに対し、CaF₂ 基板上的薄膜では、150 K で温度依存性に变化を示した後、低温に向かって抵抗率が低下している。

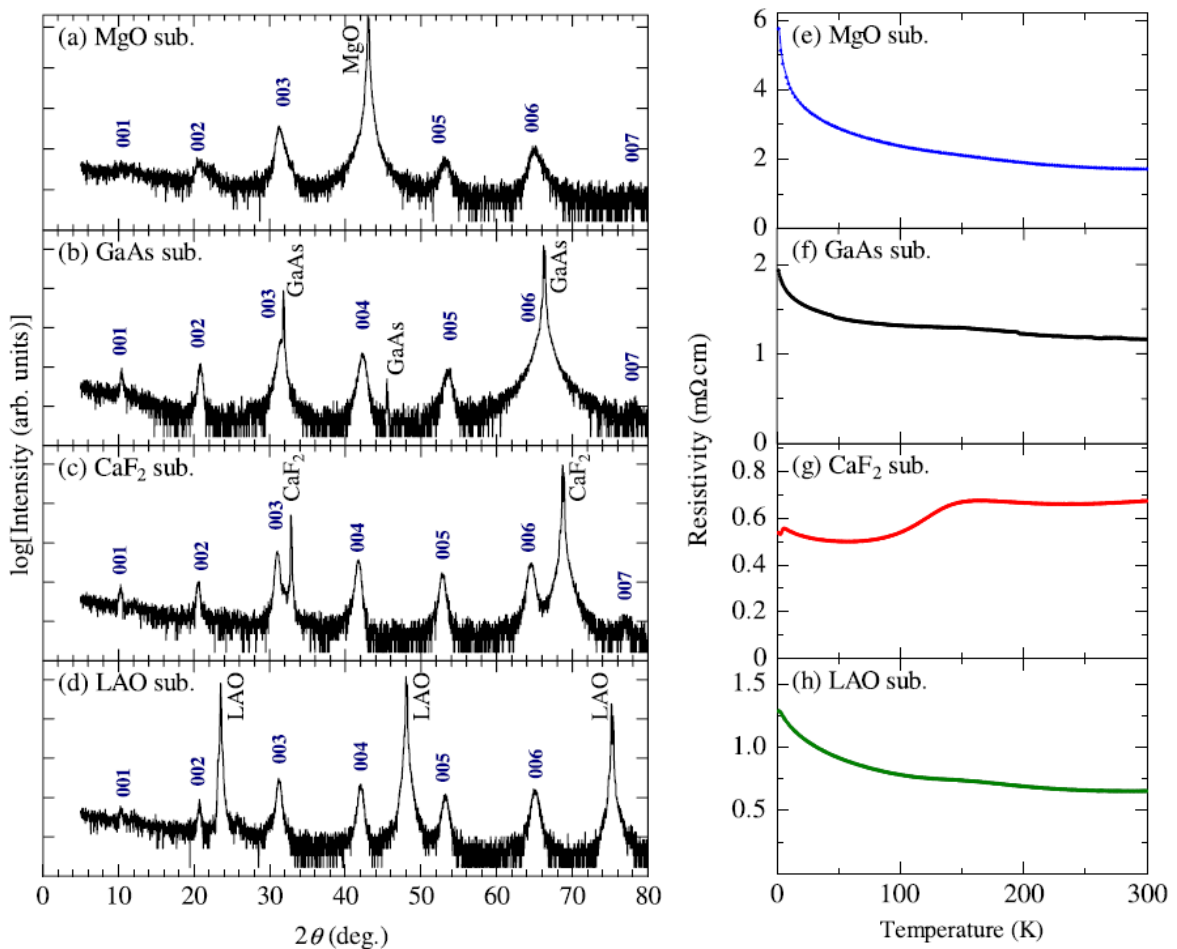


図 4.5 (a)~(d)F ゲッター法を用いて、MgO、GaAs、CaF₂、LAO 基板の上に成長した NdFeAsO 薄膜の XRD の結果。(e)~(h)これらの薄膜の抵抗率の温度依存性。

この違いについて理解するためにまずこれらの薄膜の格子定数を調べた。その結果を図 4.6(a)に示す。バルク試料の格子定数^[1]と比較すると、MgO、GaAs 基板上的薄膜では、

c 軸長がやや減少し、 a 軸長が増加している。一方、 CaF_2 基板上的の薄膜では a 軸方向に縮み、 c 軸方向に大きく伸びている。これらの薄膜の膜厚は約 15 nm と比較的薄いため、基板から格子歪みの影響を受けていると考えられる。これを考察するために、基板の格子定数を a_{sub} 、 NdFeAsO の格子定数を a_0 として以下のように定義される、 NdFeAsO と各基板との格子不整合度を求める。

$$\text{格子不整合度}(\%) = \frac{a_{\text{sub}} - a_0}{a_{\text{sub}}} \times 100 \quad (4.2)$$

それぞれの基板の格子定数は、 $a_{\text{MgO}}=4.212 \text{ \AA}$ 、 $a_{\text{GaAs}}/\sqrt{2}=3.997 \text{ \AA}$ 、 $a_{\text{CaF}_2}/\sqrt{2}=3.863 \text{ \AA}$ 、 $a_{\text{LAO}}=3.821 \text{ \AA}$ であるので、 NdFeAsO の格子定数 $a_0=3.968 \text{ \AA}$ ^[1] との格子不整合度はそれぞれ、+5.79%、+0.73%、-2.73%、-3.85% である。正の値は伸張歪みを意味するため、 MgO 、 GaAs 基板上的の薄膜は伸張歪みを受け、 CaF_2 、 LAO 基板上的の薄膜は負の格子不整合度をもつため圧縮歪みを受けることになる。このことから、 MgO 、 GaAs および CaF_2 基板上的の薄膜の格子定数の振舞いを定性的に理解することができる。しかし、 MgO 基板上的の薄膜では GaAs の場合よりも大きな格子不整合度を持っているにもかかわらず、 GaAs の場合に比べて a 軸が伸びていない。これは、むしろ格子不整合性が大きすぎるために格子がある程度緩和した結果だと考えられる。一方、 LAO 基板上的の薄膜については、圧縮歪みが加わるにも関わらず a 軸長が縮んでいない。したがって、やはり格子が緩和していると考えられる。しかし、この薄膜では c 軸もバルクより大きく、明らかにバルクより単位胞の体積が大きい。体積について他の基板上的の薄膜についても比較するために、図 4.6(a)中にバルクと同じ体積を表す破線を示した。 LAO だけでなく、 GaAs 、 MgO の場合もこの破線よりも右側の領域に位置しており、バルク試料よりも大きな体積を持っていると言える。ここで、Hiramatsu らも、 MgO や $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3(a=3.86 \text{ \AA})$ 基板の上に成長した LaFeAsO 薄膜では、いずれもその a 軸長および c 軸長がバルクよりも大きい、すなわち単位胞の体積が大きいことが報告している^[2]。また、これらの薄膜の抵抗率は低温に向かって増大しており、図 4.5(b)で示した MgO 、 GaAs 、 LAO 基板上的の薄膜の結

果と同様である。体積がバルクよりも大きくなる原因について詳細は分からないが、MgO、GaAs、LAO 基板上的の薄膜における抵抗率の温度依存性は、体積がバルクよりも大きいことに原因があるのではないかと考えられる。

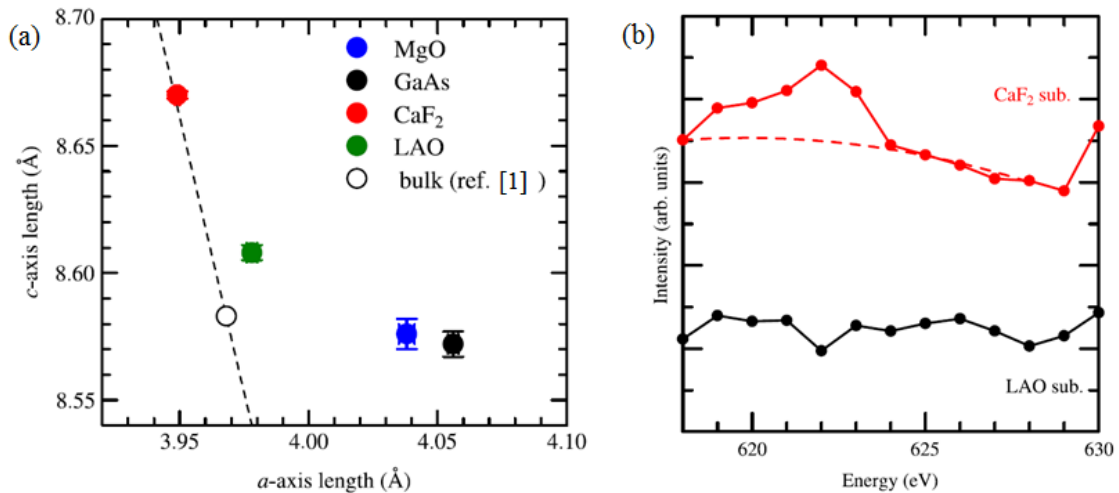


図 4.6 (a)図 4.5 に示した薄膜の格子定数。図中の破線はバルク試料^[1]が体積一定のまま変形した場合の格子定数を表す曲線。(b)CaF₂および LAO 基板上的の薄膜の AES スペクトル。

これに対し、CaF₂ 基板上的の薄膜では単位胞がバルクに近い体積であることが分かる。すなわち、その他の基板上的の薄膜より小さな体積を持っている。図 4.6(b)に CaF₂ および LAO 基板上的の薄膜の AES スペクトルを示す。ここで、薄膜の膜厚は約 15 nm であるため薄膜表面を 5~8 nm スパッタした後に測定を行った。AES は脱出深さ 1 nm 前後の表面敏感な手法であるため、このスパッタ処理により、表面や基板界面ではなく、薄膜中の情報を得ることができる。CaF₂ 基板上的の薄膜では 622 eV に弱いピークが見られたが、LAO 基板上的の薄膜ではそのようなピークは見られなかった。F の KLL ピークは 620 eV 付近に位置するため、CaF₂ 基板上的の薄膜中には、少量ながら F が含まれている、すなわち NdFeAsO 相にわずかに F がドーピングされていると考えられる。NdFeAsO 相の体積は F ドーピングに伴って減少するため、CaF₂ 基板上的の薄膜が他の基板上的の薄膜よりも小さい体積を持っているのは F がドーピングされたためであると考えられる。抵抗率の温度依存

性が CaF_2 基板上的薄膜のみ異なるのは、この F ドーピングによって、わずかにキャリアがドーピングされたことが原因でないかと考えられる。この F については CaF_2 基板より拡散した可能性が考えられる。同様に、Takeda らは CaF_2 基板の上に non-doped の SmFeAsO 薄膜を成長しても、超伝導のオンセットが見られる薄膜が得られることを報告しているが^[3]、これも CaF_2 基板から F が拡散したために F ドーピングが起こったためであると推測される。

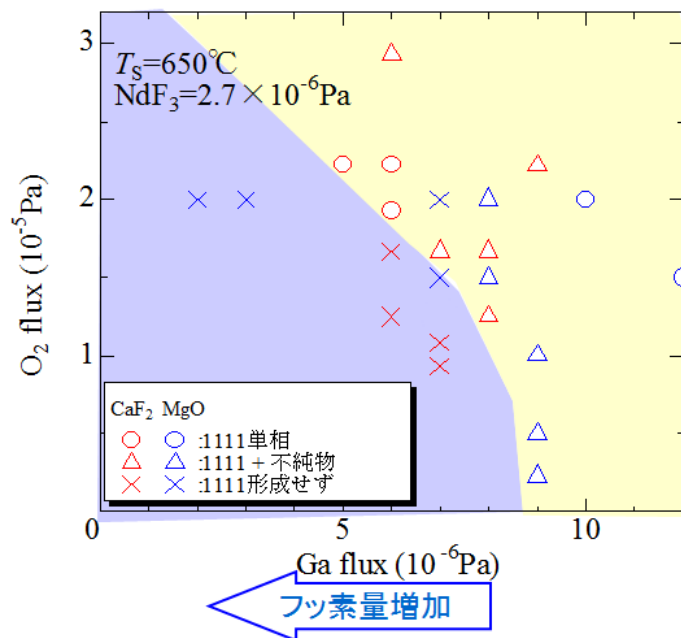


図 4.7 F ゲッターと酸素供給量をパラメータにした成長相図。赤字、青字はそれぞれ CaF_2 、 MgO 基板上へ成長した薄膜の結果。○、△、×はそれぞれ、 NdFeAsO 単相、 NdFeAsO 相 + 不純物相、不純物相のみが観測されることを表す。

4.5 成長相図

4.3 節では、実効的な F 量のみをパラメータに成長条件を変化させたが、F ドープされた薄膜を得ることができなかった。しかし、F は O のサイトに置換して入るので、F ドーピングするには酸素供給量も調整する必要がある可能性が考えられる。そこで、Ga 供給量すなわち F ゲッター量と酸素供給量を様々に変えて薄膜成長を行った。その

結果から得られた成長相図を図 4.7 に示す。ここで、基板には MgO および CaF_2 を用い、他の成長条件を $P_{\text{NdF}_3}=2.7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{Fe}}=1.9 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{As}}=1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、 $t_g=1 \text{ h}$ 、 $T_s=650^\circ\text{C}$ に統一してある。この図の結果、酸素供給量が多くなると、F ゲッター量がより少ない領域まで NdFeAsO 相が形成することが分かった。このことは成長に寄与する F の量は酸素との分圧で決められることを示唆している。一方、 NdFeAsO 相が見られた薄膜では F は検出されなかった。これに対し、F が取り込まれた場合、いずれの酸素供給量の時でも NdFeAsO 相は形成しなかった。このことは、 NdFeAsO 相が形成する条件と、薄膜中に F が取り込まれる条件の境界は非常に急峻であることを示している。これは、酸素供給量と F ゲッター量の調整では、直接の F ドーピングが困難であることを示唆している。

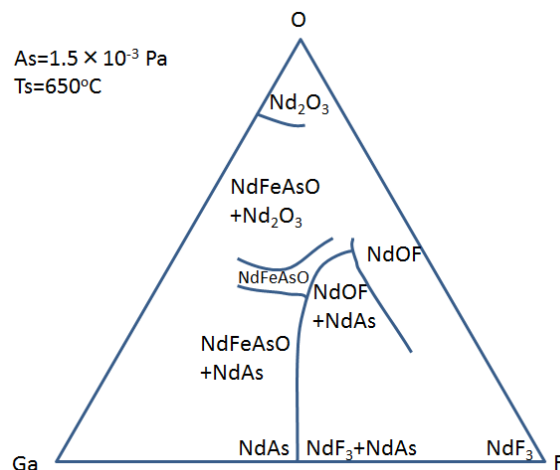


図 4.8 Ga-O-F による三元状態図。ここでは Nd 化合物のみに注目している。

本研究で成長した薄膜の結果を、Nd 化合物のみに注目して図 4.8 の三元状態図にまとめると、一般的に、単相が得られる条件の間の領域はその 2 相共存領域となるが、その幅は物質による。図 4.8 に示すように、 NdFeAsO と NdAs または Nd_2O_3 の共存領域は比較的広い領域存在する。一方、F が取り込まれる条件では主に NdOF 相が形成するが、この NdOF 相と NdFeAsO 相が共存しながら成長した薄膜は、本研究で用いた成長条件

では得られていない。NdOF 相と NdFeAsO 相との共存領域が存在すれば、F がドーピングされた NdFeAs(O,F)相はその近傍で得られると考えられる。実際、バルク試料の合成では NdFeAs(O,F)作製時の不純物として NdOF が形成することが多い。しかし、本研究で用いた条件の範囲では NdOF との共存領域は見つからなかった。このことは NdOF 相が NdFeAsO 相に比べて非常に成長しやすいと考えられる。以上のことが、直接の F ドーピングを困難にしている主な原因であると考えられる。

4.6 まとめ

本章では、まず GaAs 基板上への NdFeAs(O,F)薄膜成長中に Ga を同時供給することによって、F と GaAs の反応によって発生するエッチング孔が抑制されることを示した。このことから、Ga が F のゲッターとして働くことが分かった。次に、この F ゲッター法を用いて、MgO 上への成長を行った。F ゲッター量が不十分な場合には過剰な F 供給によりフッ化物相が優先的に形成したが、F 供給量を完全に抑制できる量の F ゲッターの供給により non-doped の NdFeAsO 単相薄膜が成長した。また、同じ条件で成膜を行うことにより、GaAs、MgO 基板上に限らず、LAO、CaF₂ 基板といった様々な基板上に NdFeAsO 単相薄膜を成長できた。その抵抗率の温度依存性は CaF₂ 基板上の薄膜とそれ以外の基板上の薄膜で異なっていた。これはキャリア量がわずかに変化していることが原因であると考えられる。最後に、酸素供給量と F ゲッター量をパラメータにした成長相図を作成した。この結果から F が薄膜に取り込まれる条件と NdFeAsO 相が形成する条件の境界はかなり急峻であり、直接の F ドーピングが困難であることが分かった。

第 4 章 参考文献

- [1] M.A. McGuire, R.P. Hermann, A.S. Sefat, B.C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, F. Grandjean, G.J. Long, *New J. Phys.* **11** (2009) 025011.
- [2] H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 162504.
- [3] S. Takeda, S. Ueda, S. Takano, A. Yamamoto and M. Naito, *Supercond. Sci. Technol.* **25** (2012) 035007.

第5章 フッ素ドーピング手法

5.1 はじめに

4章で述べた、Gaを用いたフッ素ゲッター法の確立により、様々な基板上にNdFeAsO薄膜を成長させることができるようになった。しかし、NdFeAsO相の成長には実効的なフッ素供給量を完全に抑制しなければならなかった。言い換えれば、NdFeAsO相が形成する条件とFが薄膜中に取り込まれる条件の境界は非常に急峻であり、直接のFドーピングは困難であった。しかし、超伝導化のためにはフッ素をドーピングする必要がある。本章ではフッ素ドーピングの手法について述べる。5.2節では、3章で示したようにGaAs基板上的成長で得られていた超伝導転移を示す薄膜にはNdOFが表面に形成していたことに着目して、non-dopedのNdFeAsO薄膜を成長した後に、NdOFキャップ層を成長することでFをNdFeAsO相へ拡散させる手法を示す。さらに、5.3節ではFeF₃からフッ素を独立に供給できることを見出し、これを用いた*in-situ*フッ素アニールによって表面にNdOFのような異相を形成することなくフッ素ドーピングできることを示す。最後に5.4節で以上のことをまとめる。

5.2 NdOFキャップ層によるフッ素ドーピング

3章で示したNdFeAs(O,F)/GaAsの中で超伝導転移を示した薄膜ではNdOF相が存在しており、そのNdOF相は薄膜表面に形成していた。また、そのNdOFが形成する直前で成長を止めてもフッ素がドーピングされなかったことから、このNdOFがNdFeAsO相へFを受け渡す役割を担っている可能性があることを示した。3章で得られていた薄膜では、過剰なF雰囲気下で、GaAsとFの反応が成長膜厚の増加によって抑制されていくことによって意図せず成長が変化し、その過程でFドーピングが起きていた。一方、4章の結果、フッ素ゲッター法の開発により安定してNdFeAsO単相薄膜を成長できるよ

うになったが、この NdFeAsO 単相薄膜の上に NdOF を成長することによって F を NdFeAsO 相にドーピングできるのではないかと考えた。これを検証するため、図 5.1(a)に示すように、

- ① フッ素ゲッターを用いて non-doped の NdFeAsO 薄膜を成長する。
- ② *In-situ* でその上に NdOF 層を成長する。

というプロセスで NdOF/NdFeAsO 薄膜を作製した。まず GaAs を基板とし、NdFeAsO 層の成長には $P_{NdF_3}=2.7 \times 10^{-6}$ Pa、 $P_{Fe}=1.9 \times 10^{-6}$ Pa、 $P_{As}=1.5 \times 10^{-3}$ Pa、 $P_{O_2}=2 \times 10^{-5}$ Pa、 $P_{Ga}=8.0 \times 10^{-6}$ Pa、 $T_s=650^\circ\text{C}$ 、 $t_g=1$ h の条件を用いた。また、NdOF の成長の際には $T_s=610^\circ\text{C}$ に設定し、NdF₃ と O₂ の供給量は NdFeAsO の成長と同じ値のままにして $t_g=1$ h の成長を行った。そのようにして得られた薄膜の XRD の結果が図 5.1(b)である。この結果から NdFeAsO 相に加えて NdOF 相(正方晶)の形成が確認された。また、 16° 、 48° のピークはそれぞれ NdOF の(001)、(003)に対応しており、この NdOF 相は NdFeAsO 薄膜上に *c* 軸配向して成長していることが分かった。

この薄膜の AES による深さプロファイルの結果を図 5.1(c)に示す。この結果からも NdFeAsO 相の上に NdOF 相が形成していることが分かる。ここで、F に注目すると、NdOF 層内で深さ方向に大きく分布を持ち、NdFeAsO 界面に向かって減少している。さらに NdFeAsO 層中からも F が検出されている。NdFeAsO 層の成長中には F が完全に抑制されるように F ゲッターを供給しているため、この F は NdOF がその上に成長したことによってドーピングされたと考えられる。そこで、この薄膜の抵抗率測定を行った結果を図 5.1(d)に示す。金属的な挙動を示し、明瞭な超伝導転移を示した。このことから、non-doped の NdFeAsO 薄膜の上に NdOF 層を成長することで、NdFeAsO 相への F ドーピングができることが分かった。これは正方晶の NdOF が実際には O と F の化学量論比に大きく不定比を持ち、 $NdO_{1.5x}F_{3(1-x)}$ と書かれる物質であるためであると考えられる^[1]。NdOF 層と NdFeAsO 層が界面で反応し、O と F を交換し合った結果、NdFeAsO 相に F

がドーピングされたと考えられる。

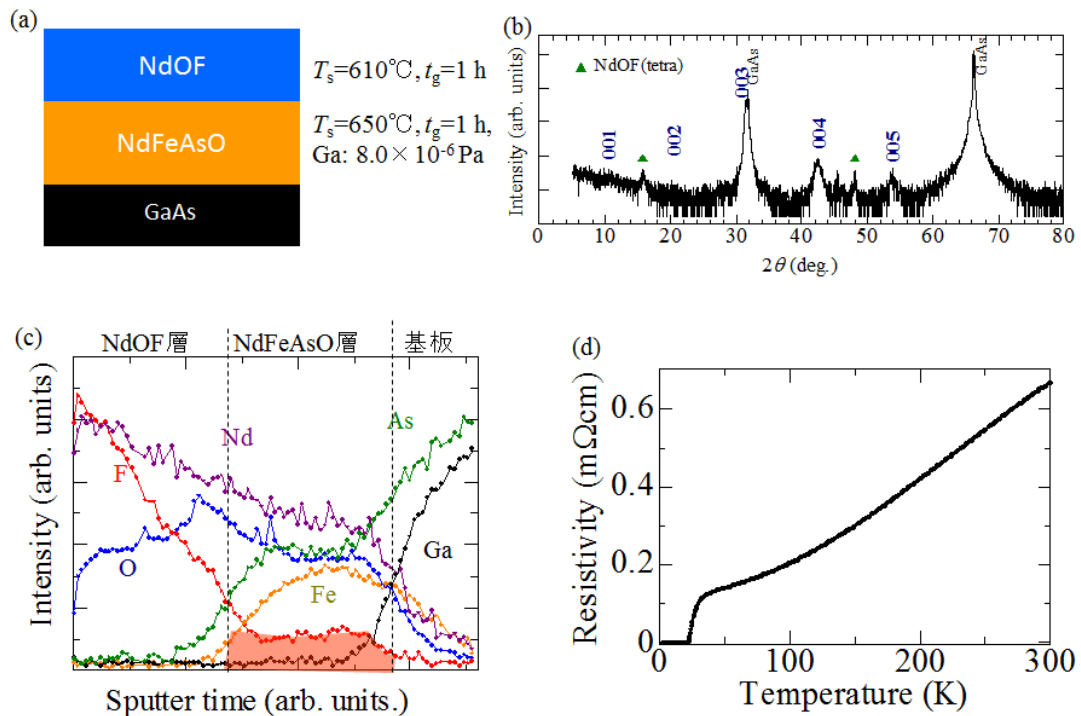


図 5.1 (a)NdOF/NdFeAsO/GaAs の成長模式図。(b) (a)で示した条件で成長した薄膜の XRD の結果。(00 l)のピークは NdFeAsO 相のものであり、▲は NdOF 相のピークを表す。(c) (b)の薄膜の AES による深さプロファイルの結果。(d) (b)の薄膜の抵抗率の温度依存性。

次に、図 5.1 と同じ成長条件によって、様々な基板上に NdOF/NdFeAsO 薄膜を成長した。その結果を図 5.2 に示す。いずれの基板上でも超伝導転移した薄膜を得ることができた。これらの T_c に注目すると、GaAs 基板上の薄膜で $T_c \sim 30\text{ K}$ とこの中では最も低く、MgO、LAO 基板上の薄膜はほぼ同じで $T_c=40\sim 45\text{ K}$ であった。特に CaF₂ 基板上の薄膜では $T_c^{\text{osnet}}=56\text{ K}$ 、 $T_c^0=52\text{ K}$ という高い T_c が得られた。これは、鉄系超伝導体のバルク試料で最も高い $T_c=56\text{ K}$ と同等の値である。

これらの基板ごとの T_c の違いに原因について考察するために、図 5.3 に図 5.2 の薄膜の NdFeAs(O,F)相の格子定数を示す。また、比較のために Fang らが報告した

$\text{NdFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ の単結晶の値もプロットしており^[2]、図中の破線はバルク試料と単位胞が同一体積を意味する。それぞれの基板上的薄膜をバルク試料の体積と比較すると、 MgO 、 CaF_2 、 LAO 基板上的薄膜ではバルク試料に近い体積となっていることが分かる。 NdOF 相から NdFeAsO 相へ F が拡散していく際に、 NdFeAsO 相が許容できる限界の量まで十分に F ドープされてしまうと考えられる。序論で示したように $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ には F に固溶限界があるため、図 5.2 で示した薄膜は固溶限界に近い組成になっていると考えられる。 F ドープ量によって体積が変化することから、 MgO 、 CaF_2 、 LAO 基板上的薄膜では同程度の F ドープ量であると考えられる。一方、 GaAs 基板上的薄膜では、他の薄膜と比較して明らかに大きな体積を持っている。これは、 F ドーピング量の違いだと考えられる。 GaAs 基板上的薄膜中に拡散した F がさらに GaAs 基板とも反応し消費されてしまった可能性がある。そのために、 F ドープ量が他の基板上的薄膜より少なくなり、体積が相対的に大きくなったと考えられる。その結果、 GaAs 基板上的薄膜の T_c が他の基板に比べて低くなったと考えられる。

一方、 CaF_2 基板上的薄膜では、バルク試料に近い単位胞体積を持ちながら、格子定数が大きく異なっている。これは、基板からの格子歪みの影響であると考えられる。 CaF_2 基板は薄膜に圧縮歪みを与えることから、 a 軸方向に縮み、 c 軸方向に伸びていることが説明できる。序論で示したように鉄系超伝導体では、局所構造と T_c の相関が指摘されている。また、Kuroki らの計算によれば、 Fe 面からの As 高さが高い方がより高い T_c が得られる^[3]。 CaF_2 基板上的薄膜では結晶が c 軸方向に伸びており、これに伴って As 高さが高くなっていると考えられる。このことから、 CaF_2 基板上的薄膜の T_c が他の基板上的薄膜と異なり 50 K を超す高い T_c を示す主な原因は、基板からの格子歪みの影響であると考えられる。

これに対し、 MgO 、 LAO は $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ に対して CaF_2 よりも大きな格子不整合性を持っているが、実際に得られた MgO 、 LAO 基板上的薄膜はバルク試料に近い格子定数

になっている。これは格子不整合性が大きすぎるために緩和してしまった結果であると
考えられる。

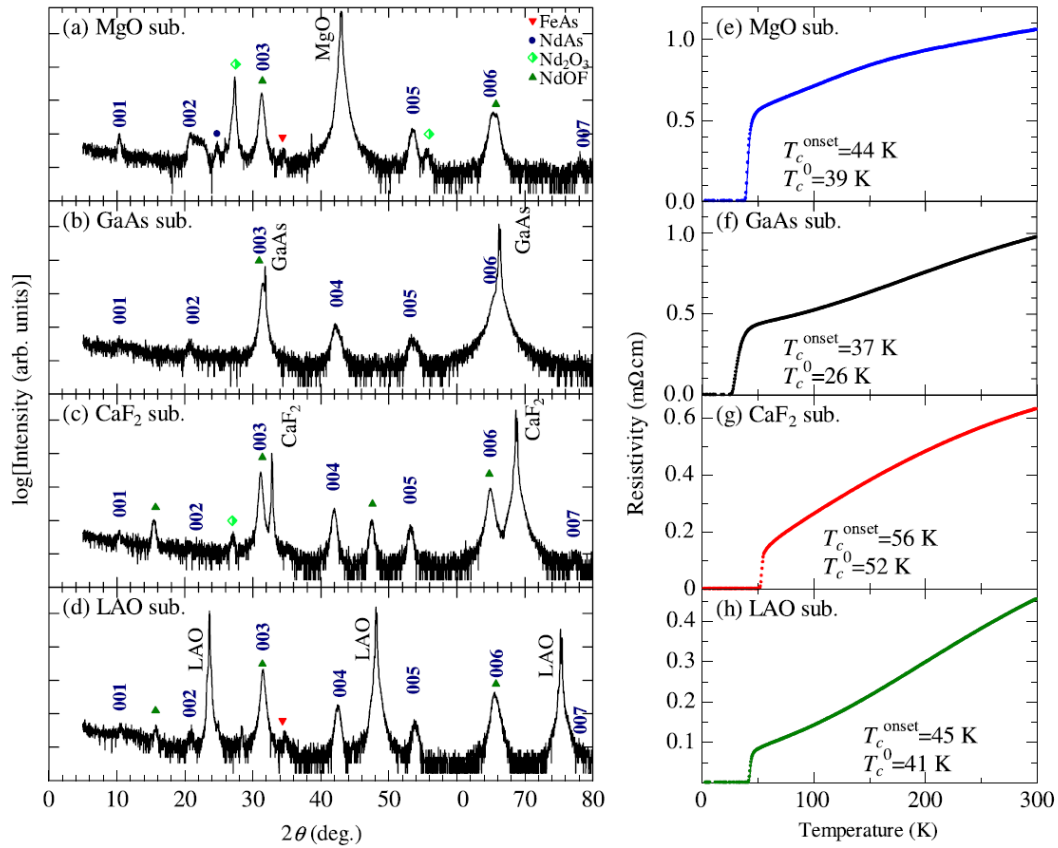


図 5.2 (a)~(d) MgO、GaAs、CaF₂、LAO 基板上に成長した NdOF/NdFeAsO 薄膜の XRD の結果。
(e)~(h)これらの薄膜の抵抗率の温度依存性。

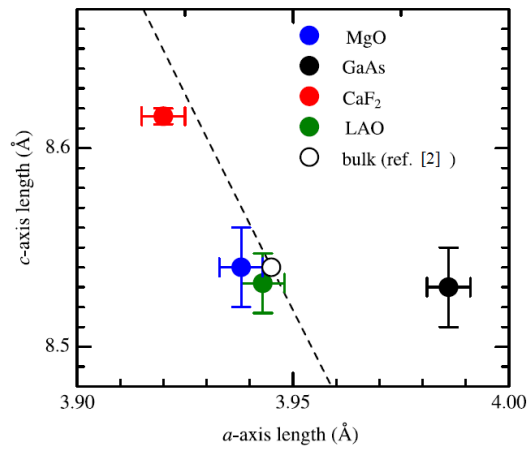


図 5.3 図 5.2 の薄膜の NdFeAs(O,F)相の格子定数。図中の破線はバルク試料^[2]と単位胞が同じ体積であるときの振る舞いを表す。

以上のように、NdFeAsO 薄膜の上に NdOF キャップ層を形成することで、安定して NdFeAsO 相へ F をドーピングできることが分かった。ただし、この手法では F ドーピング量を調整することは困難であった。図 5.4 に NdOF の成長時間をパラメータに条件を変化させた MgO 基板上的 NdFeAs(O,F) 薄膜の c 軸長を示す。F ドーピング量に従って格子定数が増加するために、 c 軸長の大小で相対的な F ドーピング量を判断することができる。NdOF 層の膜厚を変化させれば F の供給元の絶対量が増えるため、F ドーピング量を増やせることができるのではないかと考えた。しかし、実際に得られた薄膜では、成長時間に関して c 軸長に特に傾向は見られなかった。一方、 T_c^{onset} はいずれの薄膜でも 40 K 付近であった。やや変化はあるが、格子定数の変化と対応していない。このことから NdOF 層の成長時間では F ドーピング量は制御できていないと言える。すなわち、NdOF キャップ層の形成による F ドーピングでは F ドーピング量の制御は難しいことが分かった。

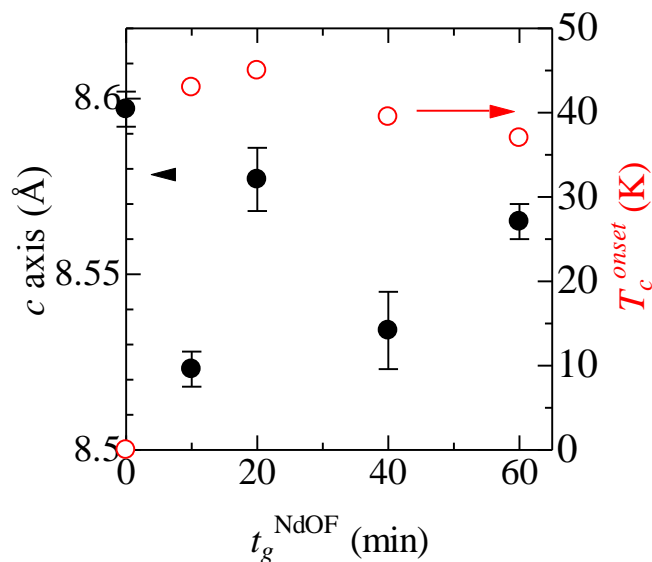


図 5.4 NdOF/NdFeAsO/MgO の NdOF 層の成長時間と NdFeAsO 相の c 軸長および T_c^{onset} の関係。黒のシンボルは c 軸長で左軸に対応し、赤のシンボルは T_c^{onset} で右軸に対応する。

5.3 *in-situ* フッ素アニール

前節で、NdOF 層の形成により NdFeAsO 相への F ドーピングができることが分かったが、積層型の接合を作製する場合には問題となる。積層型の場合、超伝導薄膜の直上に厚さ 1 nm 前後の絶縁層を積層する必要があるが、良好な接合を実現するには超伝導層と絶縁層が良好な界面を形成していなければならない。しかし、5.2 節で示した F ドーピングの手法では、得られた超伝導薄膜の表面に NdOF 層を形成しなければならない。そのため、積層型接合作製のためにはこの NdOF 層を除去しなければならない。薄膜作製後に *ex-situ* にて表面の NdOF 層をイオンミリングなどで取り除いた後で、積層構造を作製することも考えられるが、このプロセス中に界面が劣化してしまう可能性がある。そのため、*in-situ* のまま接合作製ができるように、NdOF を形成することなく F をドーピングできる手法を開発することが望ましい。そこで、F を気相から拡散させて F ドーピングすることを考えた。

ここで問題となるのは、気相の F の供給方法である。一般的には F のガスソースを用いることが考えられるが、F ガスは反応性が非常に高く、ガス供給管だけでなく、成長チャンバや真空ポンプすらも腐食させる可能性がある。また、必要となる F の蒸気圧が低いため、ガスソースでは流量計の微調整が必要であり、ごく少量の供給には不向きである。そこで F の供給源として、固体ソースを用いることを考え、本研究では FeF_3 に注目した。図 5.5 に FeF_3 温度とフラックスモニターの値の関係を示す。この結果から 200°C 程度という比較的低温にて $10^{-6}\sim 10^{-5}$ Pa オーダーの蒸気圧が得られたことが分かる。一方、 FeF_3 の加熱中、成長チャンバに取り付けた四重極子質量分析器(QMS)の測定では、質量 19 のピークが検出された。これは F の質量に対応するので、成長チャンバ中に F が供給されていると考えられる。また、薄膜を成長していない基板上にこの FeF_3 からの分子線だけを照射したところ、その基板上から Fe は検出されなかった。以上のことから、 FeF_3 から F のみを供給できると考えられる。

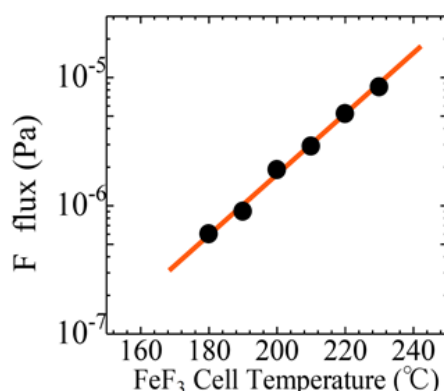


図 5.5 FeF₃の温度とフラックスモニターで読み取られた圧力。

この F 供給の仕組みについて調べるために、原料の用いた FeF₃ 粉末を使用前後で比較した。使用前の粉末は薄緑色(図 5.6(a))であったが、使用後の粉末では赤茶色に変色していた(図 5.6(b))。このことから何らかの変化が起こったことが分かる。さらに、使用前後の FeF₃ の XRD を比較した結果を図 5.6(c)、(d)に示す。ここで、図中の赤破線は FeF₃ 相のピーク位置を示している。この結果から、使用後の粉末でも FeF₃ 相を保っていることが分かる。しかし、図 5.6(c)と(d)の 2θ=50° 付近での比較を図 5.6(e)に示すが、使用前に比べて使用後のピークでは FeF₃ のピークが低角側にシフトしていることがわかった。これは、使用後のものでは FeF₃ の格子定数が大きくなっていることを意味する。FeF₃ から F が供給されたため、F のサイトが部分欠損していると考えられるが、格子定数の増大は F の部分欠損に対応するものと考えられる。なお、使用前の粉末では FeF₃ 相のピーク以外に複数の弱いピークが見られたが、これらのピークはすべて FeF₃ · 3(H₂O)で同定できた。原料用に購入した FeF₃ は無水のものであるが、おそらく使用するまでに大気中の水分を吸ってしまったためであると考えられる。以上のことをまとめると、



という反応によって、FeF₃ から F のみを供給することができることが分かった。

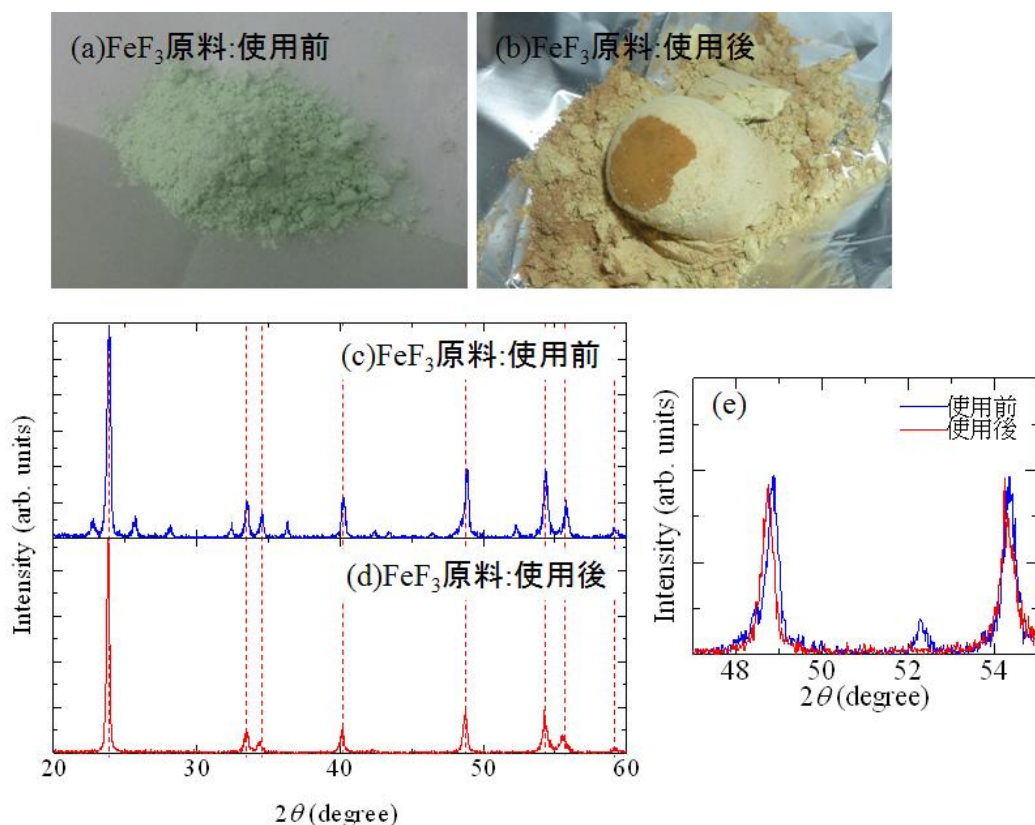


図 5.6 FeF₃ 原料の(a)使用前と(b)使用後の様子。(c)、(d)はそれぞれ(a)、(b)の粉末の XRD の結果。(e)は(c)、(d)の $2\theta=50^\circ$ 付近の比較。

そこで FeF₃ を F 供給源として *in-situ* フッ素アニールを行った。具体的には、

- ① まずフッ素ゲッター法を用いて、non-doped の NdFeAsO 薄膜を成長する。
- ② その後に、*in-situ* のまま基板温度をアニール温度 T_a に設定する。
- ③ F の分子線圧 P_F を調整した FeF₃ のシャッターを開けて、F を照射する。
- ④ F を照射し始めてから、決められたアニール時間 t_a が経過した後、FeF₃ のシャッターを開けたまま 500°C 程度まで基板温度を下げた後、FeF₃ のシャッターを閉じる。

このプロセスを用いて成長した薄膜の一例を図 5.7 に示す。この薄膜での NdFeAsO 相の成長には、 $P_{NdF_3}=2.7 \times 10^{-6}$ Pa、 $P_{Fe}=1.9 \times 10^{-6}$ Pa、 $P_{As}=1.5 \times 10^{-3}$ Pa、 $P_{O_2}=2 \times 10^{-5}$ Pa、

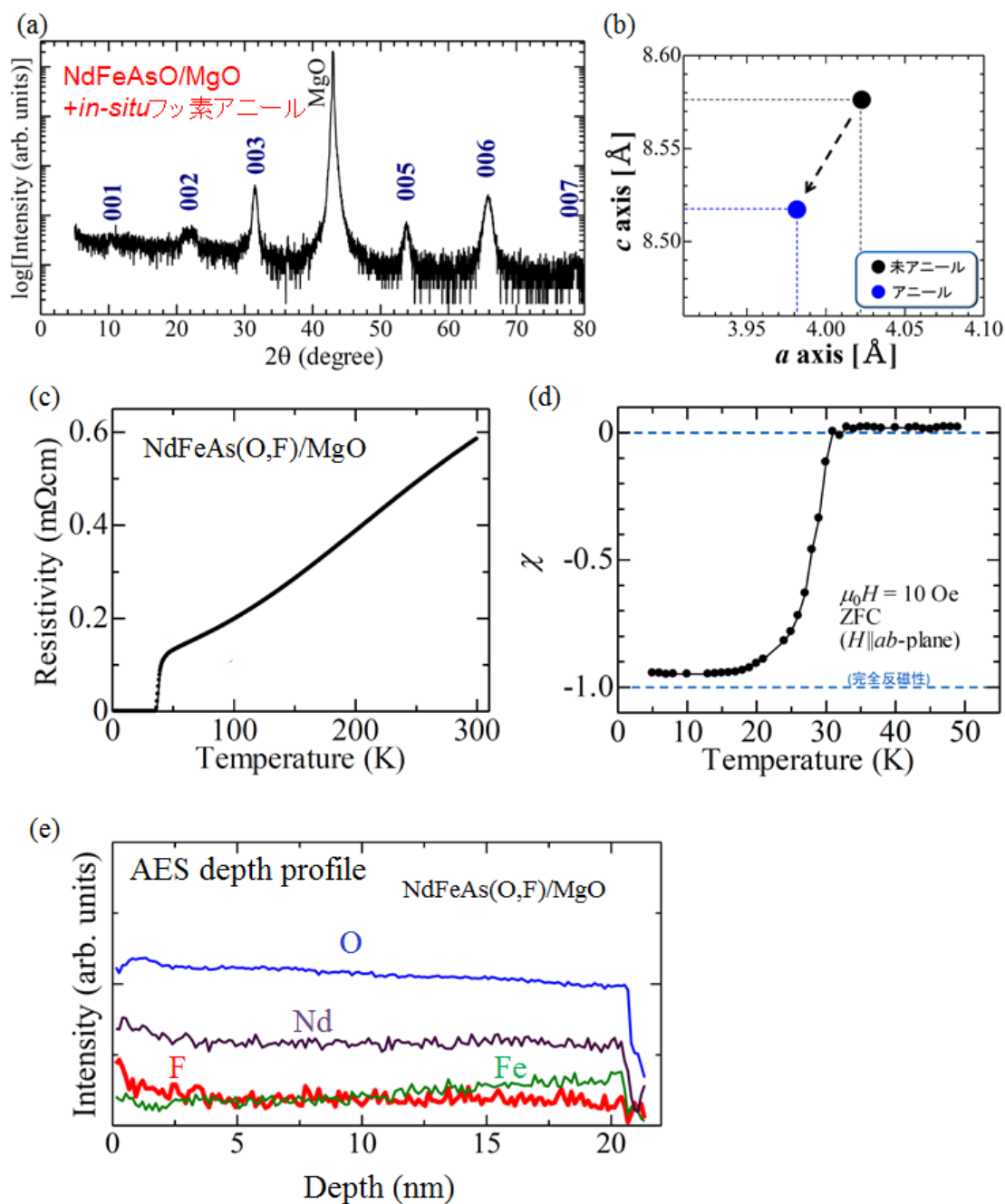


図 5.7 (a)MgO 基板の上に成長した non-doped の NdFeAsO 薄膜に $P_F=1.0 \times 10^{-5}$ Pa, $T_a=700^\circ\text{C}$, $t_a=30$ min の条件でフッ素アニールを施した試料の XRD の結果。(b) (a)で示した薄膜の格子定数と同じ条件でフッ素アニールを施していない non-doped の薄膜の格子定数。(c) (a)で示した薄膜の抵抗率の温度依存性。(d) (a)で示した薄膜の磁化率の温度依存性。磁場は、最低温まで冷却した後に、薄膜の面内に平行に 10 Oe 印加した。(e) (a)で示した薄膜の AES による深さプロファイルの結果。

$P_{Ga}=8.0 \times 10^{-6}$ Pa、 $T_s=650^\circ\text{C}$ 、 $t_g=1$ h の条件を用いた。また、フッ素アニールは、 $P_F=1.0 \times 10^{-5}$ Pa、 $T_a=700^\circ\text{C}$ 、 $t_a=30$ min の条件で行った。図 5.7(a)は得られた薄膜の XRD の結果であるが、不純物相ピークは見られず、MgO 基板のピーク以外は NdFeAsO 相の(00*l*)ピークのみが見られた。すなわち、フッ素アニールを行った後でも、薄膜は NdFeAsO 単相のままであることが分かった。一方、この薄膜の格子定数について XRD から算出した結果を図 5.7(b)に示す。また、比較のために同じ条件で成長したフッ素アニールを施していない non-doped の NdFeAsO 薄膜の結果についても示した。この比較から、フッ素アニールを施した薄膜の方では、*a* 軸、*c* 軸共に小さくなっていることが分かった。*a* 軸、*c* 軸が同時に減少することは、F ドーピングに対応すると考えられる。実際、この薄膜から EPMA によって F が検出された。そこで、この薄膜の抵抗率を測定した結果を図 5.7(c)に示す。その温度依存性は、金属的な振舞いを示し、超伝導転移を示した。このことから、フッ素アニール法を用いることで NdFeAsO 相へ F をドーピングできることが分かった。また、図 5.7(d)に磁化率測定の結果を示すが、体積分率がほぼ 100%となっていることが分かる。すなわち、薄膜全体が超伝導となっていると考えられる。実際、図 5.7(e)に示すように、AES を用いた深さプロファイルの結果から、F は深さ方向に対してほぼ均一に分布していることが分かった。以上のことから、*in-situ* フッ素アニール法により NdOF 層を積層させずに、NdFeAsO 薄膜全体に F をドーピングさせることが分かった。

さらに、この *in-situ* フッ素アニール法ではアニール条件により、NdOF キャップ層による F ドーピングでは困難であった F ドーピング量の調整が可能である。図 5.8(a)、(b)に、様々なアニール条件でフッ素アニールを施した NdFeAsO 薄膜の *c* 軸長および抵抗率の温度依存性を示す。LnFeAsO 系では F ドーピングが進むと格子定数は一様に減少していくため、格子定数の減少幅は F ドーピング量の大きさに対応する。図 5.8(a)の結果から、主に F 分子線圧の増加とともに *c* 軸長が大きく減少していることが分かる。図 5.8(b)

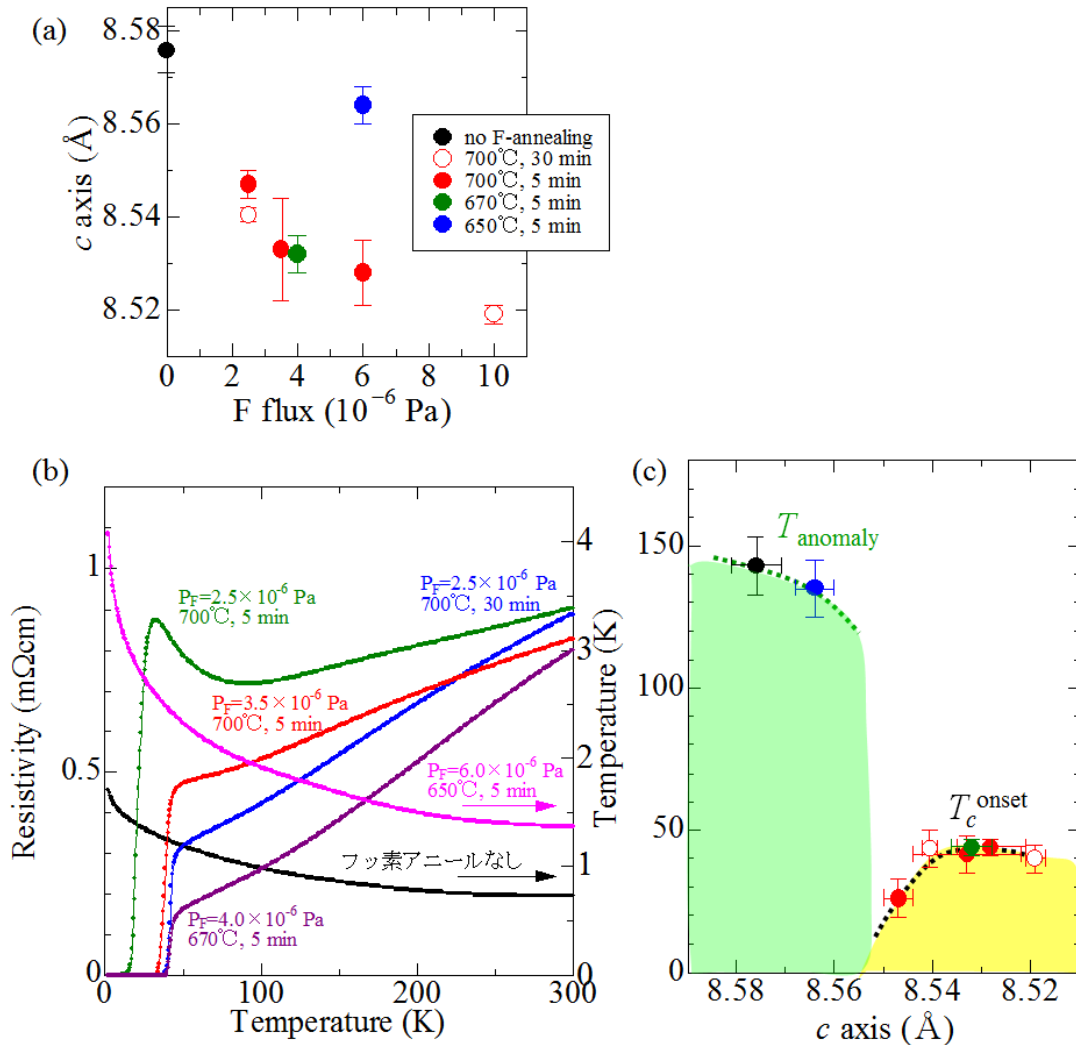


図 5.8 様々なアニール条件で *in-situ* フッ素アニールを施した薄膜の結果。(a)F 供給量と *c* 軸の関係。(b)抵抗率の温度依存性。(c) T_c^{onset} および $T_{anomaly}$ と *c* 軸長の関係。

の結果からも、F 分子線圧の低いものでは T_c も低く、超伝導転移の直前の高温側で抵抗率が温度低下とともに上昇しており、不足ドーピングのバルク試料に対応する振舞いを示している。F 分子線圧を増加していくと、抵抗率は全体的により金属的な値を示し、 T_c も上昇する。ただし、この F 分子線圧依存性は、アニール温度によっても変化する。 $T_a=650$ °C の薄膜では、 $T_a=700$ °C では超伝導転移が見られる $P_F=6.0 \times 10^{-6}$ Pa、 $t_a=5$ min の条件でも、図 5.8(b)に示すように抵抗率の温度依存性が半導体的であり、ほとんど F ドープ

されていないと考えられる。 c 軸長を比較しても、図 5.8(a)に示すように $T_a=650^\circ\text{C}$ の薄膜では $T_a \geq 670^\circ\text{C}$ の薄膜よりも c 軸長の F 分子線圧依存性が小さいことが分かる。これは、アニール時の温度によって NdFeAsO 相中の F の拡散速度が変化するためであると考えられる。

これらの結果から、 T_c^{onset} と c 軸長の関係を図 5.8(c)にプロットした。ここで、超伝導転移していない薄膜では、抵抗率の温度依存性の変曲点から $T_{anomaly}$ を決定した。この図は、LnFeAs(O,F)系で典型的に得られる相図である、第 1 章で示した図 1.15(b)と非常によく似ている。以上のことから、*in-situ* フッ素アニール法のアニール条件を変化させることで、F ドープ量を調整できることが分かった。これは、NdOF キャップ層形成による F ドーピングでは困難であったことであり、この点においても、*in-situ* フッ素アニール法の方が優れた手法であると言える。

5.4 まとめ

本章では NdFeAsO 薄膜への F ドーピングが 2 つの手法で可能であることを明らかにした。

一つ目の手法は、non-doped の NdFeAsO 薄膜の上に NdOF キャップ層を形成する手法である。この手法は、NdOF 相が O と F に広い非化学量論組成を持つために NdOF 相と NdFeAsO 相の間で O と F が相互拡散し、NdFeAsO 相に F がドーピングされるというものであった。この手法によって、様々な基板上に超伝導転移を示す薄膜を作製できた。しかし、その T_c は基板によって異なり、特に CaF_2 基板上の薄膜では、 $T_c^{onset}=56\text{ K}$ 、 $T_c^0=52\text{ K}$ という、鉄系超伝導体のバルク試料で報告されている最高の値と同等な T_c を示した。格子定数の比較から、この基板依存性の原因は、主に格子歪みの影響であると考えられる。この NdOF キャップ層を形成する手法では、安定して高い T_c を持つ薄膜を得られた。しかし、その F ドープ量を意図的に調整することは困難であるという問題も明らか

になった。

2つ目の手法は、*in-situ* フッ素アニール法である。この手法では、固体原料である FeF_3 が F のみを供給できることを利用して、*non-doped* の NdFeAsO 薄膜を成長後に *in-situ* のまま気相の F を供給することで F ドーピングを行った。これにより、 NdOF を形成することなく、単相のまま薄膜全体を F ドーピングできることが分かった。また、この手法では、 NdOF キャップ層の形成では困難であった、F ドープ量の調整も可能であることを示した。

第5章 参考文献

- [1] J. P. Laval, A. Taoudi, and A. Abaouz: J. Solid State Chem. **157** (2001) 134.
- [2] L. Fang, P. Cheng, Y. Jia, X. Zhu, H. Luo, G. Mu, C. Gu, H.-H. Wen, J. Cryst. Growth **311** (2009) 358.
- [3] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Phys. Rev. B **79** (2009) 224511.

第 6 章 粒界接合の作製と評価

6.1 はじめに

5 章までの結果で、再現よく、安定して高い T_c をもつ NdFeAs(O,F) 超伝導薄膜を作製する手法を確立した。本章では NdFeAs(O,F) 超伝導薄膜を用いた粒界接合を作製し、その特性を評価する。粒界接合は、バイクリスタル基板上に超伝導薄膜を成長することで得られるため、超伝導接合の中でも比較的簡便に実現が可能である。そのため、本研究ではこれを実際に作製することで、 LnFeAs(O,F) 系の粒界接合型の超伝導接合の性能を調べた。また、粒界接合の臨界電流密度 J_c を測定することで ab 面内の粒界接合角 θ_{GB} 依存性も調べた。銅酸化物高温超伝導体の一つである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の J_c の θ_{GB} 依存性を図 6.1(a) に示す^[1]。この図から分かるように、 θ_{GB} が大きくなるにつれて、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の J_c が log スケールで劇的に低下している。このため、銅酸化物系では線材として応用する際に、全結晶方位について高い結晶配向性を持たせる必要がある。近年では、テープ線材上に銅酸化物のエピタキシャル薄膜を成長する技術が確立されることにより^[2]、高い結晶配向性を持った超伝導線材を実現しているが、コストや手間が非常にかかる。そのため、 J_c の θ_{GB} 依存性が小さい方が線材応用上有利である。一方、Katase らによる $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ 薄膜における J_c の θ_{GB} 依存性の結果を図 6.1(b) に示す^[3]。もプロットされているが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ よりも $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ の方が θ_{GB} 依存性が小さいことが分かる。このため、鉄系超伝導体では J_c の θ_{GB} 依存性の観点から銅酸化物に対する優位性が主張されている。そこで、 LnFeAs(O,F) 系においても J_c の θ_{GB} 依存性を調べた。

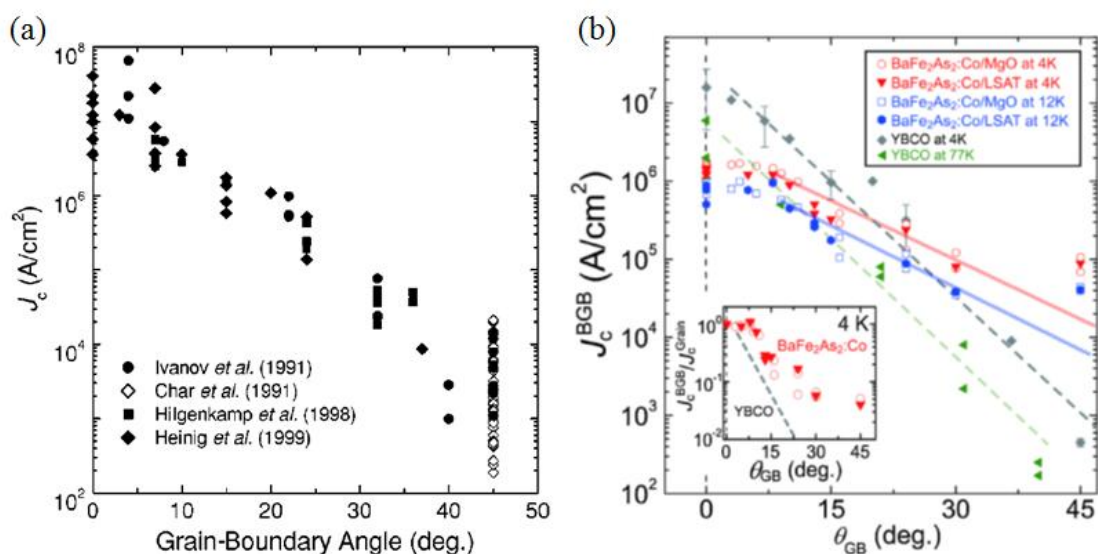


図 6.1 (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の J_c の θ_{GB} 依存性^[1]。(b) $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 薄膜の J_c の θ_{GB} 依存性^[3]。(a)で示した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結果もプロットされている。

6.2 NdFeAs(O,F)薄膜を用いた粒界接合の作製と評価

図 6.2(a)に MgO バイクリスタル基板に成長した薄膜の模式図を示す。まず、non-doped の NdFeAsO 薄膜を約 15 nm 成長した後、NdOF 層を約 10 nm 成長した。ここで、バイクリスタルの接合角 θ_{GB} は 24° のものを用いた。この薄膜をフォトリソグラフィと Ar イオンミリング(2.8 節参照)を用いて図 6.2(b)に示すパターンに加工した。ブリッジ線幅は $30\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ の 3 種類とした。また、粒界上($\theta_{\text{GB}}=24^\circ$)だけでなく、粒界をまたがない位置($\theta_{\text{GB}}=0^\circ$)にもブリッジを作製した。この両者を測定することによって、 $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ の粒界を流れる J_c と粒内の J_c を比較することができる。それぞれのブリッジでの抵抗率の温度依存性を図 6.2(c)に示す。 $\theta_{\text{GB}}=0^\circ$ では装置の検出限界以下の値になっており、ゼロ抵抗となっていると言えるが、 $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ では明らかに抵抗がゼロにならず残留していることがわかる。このことは、粒界付近で超伝導薄膜が劣化してしまっていることを示唆している。この薄膜では NdOF 相から F を拡散させることによって NdFeAsO 相に F をドーピングしているが、粒界では特に F が流れ込みやすい可能性がある。そのためおそらく、過剰な F によって粒界の NdFeAsO 相が劣化してしまったのではな

いかと考えられる。特にこの薄膜の膜厚は非常に薄いため、膜厚方向全体にわたって粒界が影響を受けたと考えられる。そこで、膜厚を増やして同様の実験を行った。

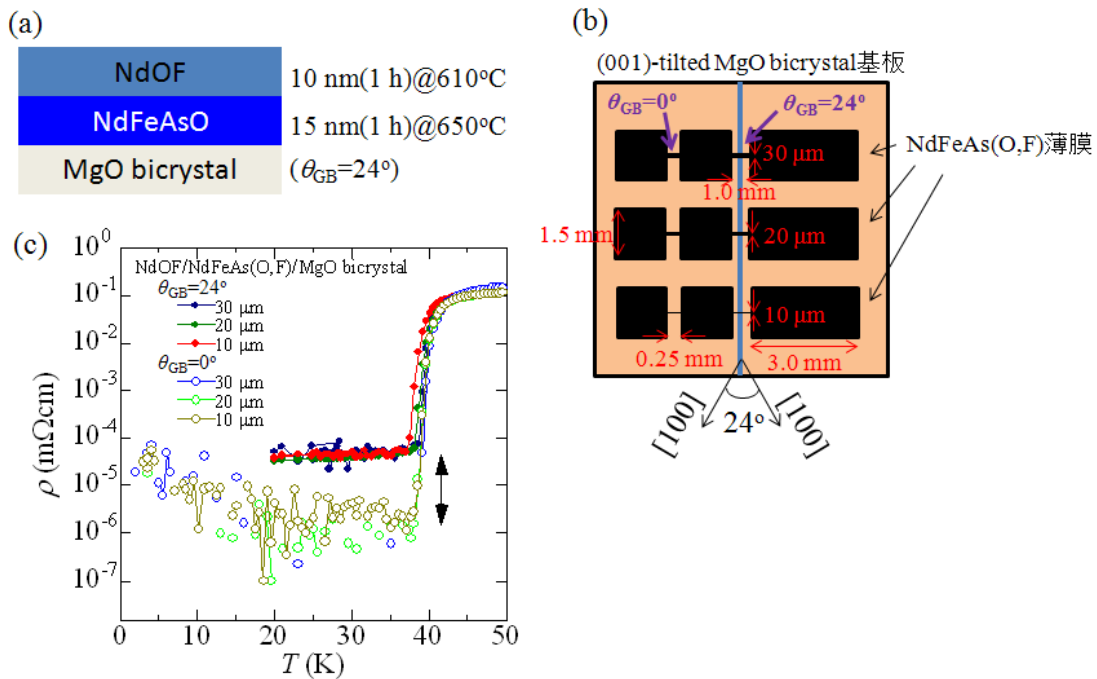


図 6.2 (a)MgO バイクリスタル上へ成長した薄膜の模式図。(b)薄膜をブリッジ加工した後のパターンの模式図。(c) (b)で示したそれぞれのブリッジ上で測定した抵抗率の温度依存性。中塗りの点は粒界上のブリッジのものであり、白抜きのはブリッジ外の粒内のもの。

図 6.3(a)に示すように、non-doped の NdFeAsO 層を 120 nm 成長した後、NdOF を 40 nm 成長した。また、膜厚が増加したため、十分に F がドーピングされるよう、成膜後さらに 610°C にて 30 min 保った。このとき、NdFeAsO 薄膜の成長レートはこれまで 15 nm/h であったが、効率化を図るために成長レートを 120 nm/h に増加させた。以上のようにして得られた薄膜の XRD の結果を図 6.3(b)に示す。膜厚の増加を反映して、NdFeAsO 相および NdOF 相のピークが強くなっていることが分かる。また、NdFeAsO 相の(00*l*)ピークが見られるため、*c* 軸配向していることが分かる。なお、この薄膜では NdFeAsO 相と NdOF 相以外に不純物ピークが見られるが、これは NdFeAsO 層と NdOF 層との反応によって、その界面に生成した不純物であると考えられる。また、この薄膜では NdOF 層が十分に厚いために絶縁性が高

く、端子を配線しても導通が取れなかった。そこで、NdOF と不純物を除去するために Ar イオンミリングによって表面をミリングした。この薄膜を EPMA によって元素量を測定した結果、NdFeAs(O,F)薄膜の厚みは 80 nm 程度であることが分かった。図 6.3(c)にミリング後の薄膜の XRD の結果を示す。この結果から、NdOF 相が除去されていることが確認できた。ただし、不純物相のピークは弱くはなっているものの依然と残っている。これは NdOF 層と NdFeAsO 層との反応によって比較的広い範囲の界面が乱れていると考えられる。

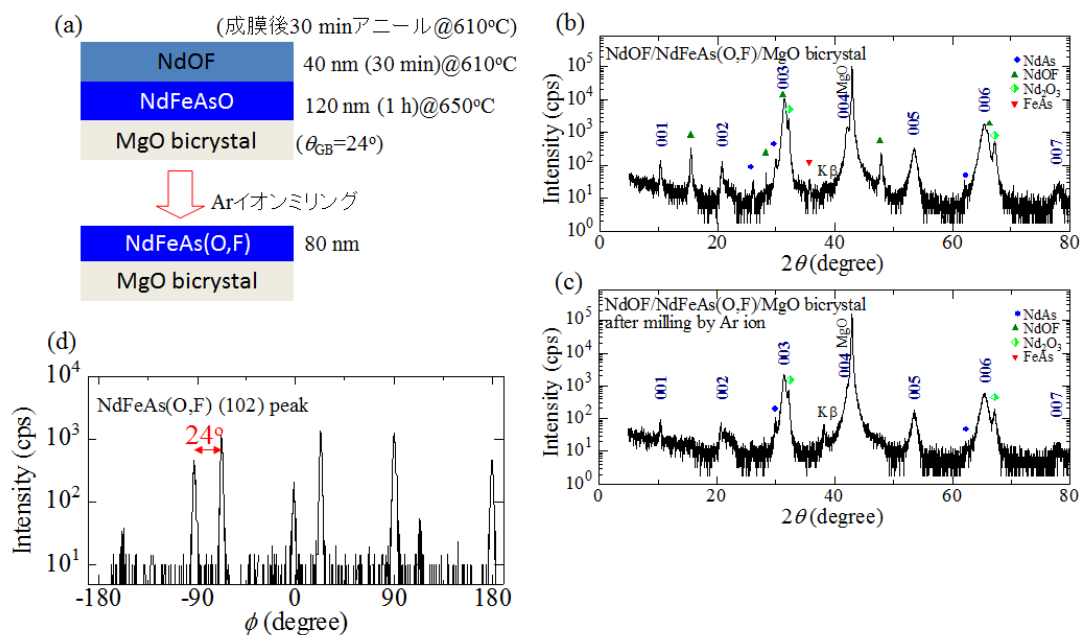


図 6.3 (a)膜厚を 8 倍にして成長した薄膜とミリング後の模式図。(b) (a)で示したミリング前の NdOF/NdFeAsO/MgO bicrystal の XRD の結果。(c) (b)の薄膜をミリングした後の XRD の結果。(d) (c)で示した薄膜の NdFeAs(O,F)相(102)ピークの ϕ スキャンプロファイル。

この薄膜の面内配向性を調べるために、NdFeAs(O,F)相(102)ピークの ϕ スキャンの結果を図 6.3(d)に示す。この結果、 24° 隔たった 2 対の 4 回対称ピークが見られた。このことは MgO バイクリスタル基板のそれぞれの領域にエピタキシャルに NdFeAs(O,F)薄膜が成長していることを意味する。すなわち、MgO バイクリスタル基板の粒界上で、NdFeAs(O,F)薄膜も 24° の接合角で接合していると考えられる。

次に、図 6.4 にこの薄膜を図 6.2(b)と同じパターンに加工して作製したブリッジでの

抵抗率の温度依存性を示す。ここで $10\ \mu\text{m}$ のブリッジは加工時に断線してしまったため測定できなかった。図 6.4(a)に示すようにいずれのブリッジとも同様な温度依存性を示していることが分かる。また、超伝導転移付近を拡大したものを図 6.4(b)に示すが、図 6.2(c)の試料とは異なり、 $\theta_{\text{GB}}=0^\circ$ と $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ の両方ともブリッジで、 $40\ \text{K}$ 付近でゼロ抵抗が観測されている。

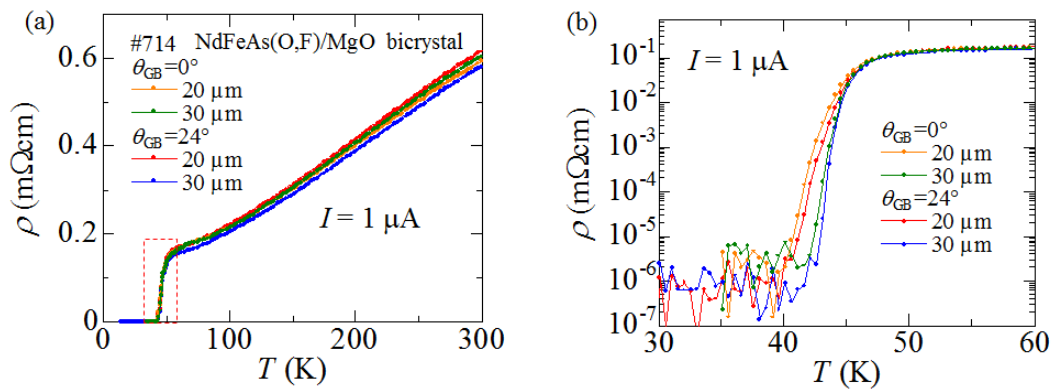


図 6.4 (a) 図 6.3(c)に示した NdFeAs(O,F)薄膜を用いて作製した各マイクロブリッジでの抵抗率の温度依存性。(b) (a)の赤破線枠内の拡大図。縦軸は対数表示。

そこで、 $\theta_{\text{GB}}=0^\circ$ と $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ 、それぞれの線幅 $w=20\ \mu\text{m}$ のブリッジについて、様々な温度で電流 - 電圧特性を測定した。その結果を図 6.5 に示す。まず、図 6.5(a)に示した $\theta_{\text{GB}}=0^\circ$ の結果では、いずれの温度でも、電圧がゼロの状態から有限の状態に遷移した後、電圧に対して指数関数的に大きく立ち上がっていることがわかる。これは、自身に流れる電流によって発生し、超伝導を貫いている量子化磁束が流れ出す、いわゆるフラックスフローの振舞いに対応している。一方、図 6.5(b)に示した $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ の結果では、有限の電圧が発生する状態に遷移した後の振舞いが、(a)の振舞いと異なり、ある傾きを持った直線的な振舞いをしていることが分かる。この振舞いはフラックスフローだけでは説明できない。このブリッジは粒界を介して接合しているので、ジョセフソン素子となることが期待できる。また、この電流 - 電圧特性には履歴がないので 1.3.3 節で示した RSJ 型のジョセフソン接合に対応している。したがって、これらの電流 - 電圧特性は

RSJ 型のジョセフソン電流とフラックスフローの足し合わせの振舞いであると考えられる。

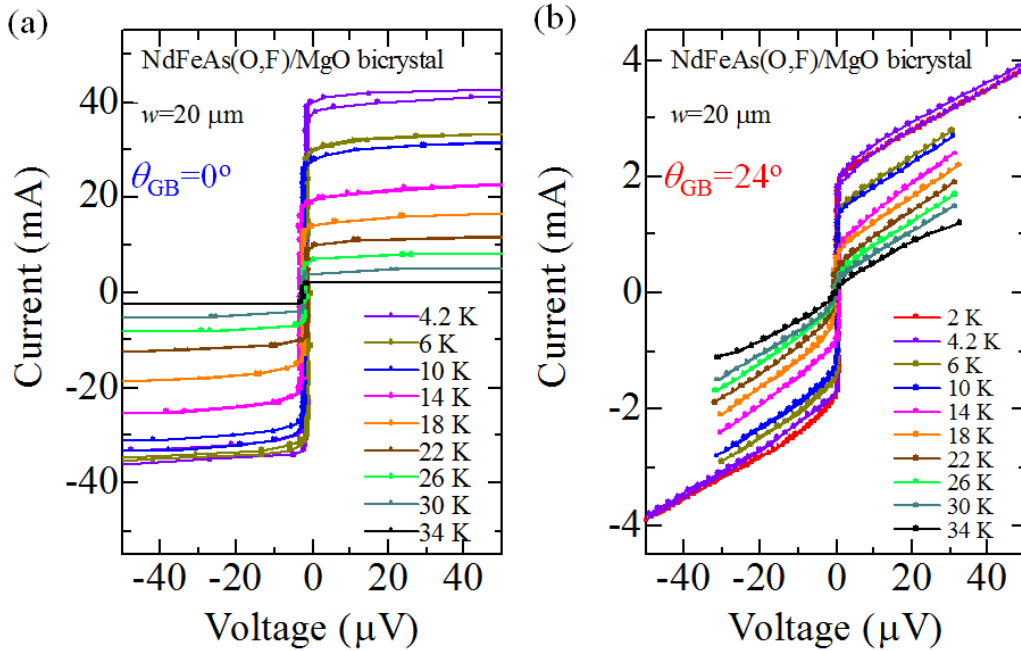


図 6.5 図 6.3(c)に示した NdFeAs(O,F)薄膜を用いて作製した線幅 $w=20 \mu\text{m}$ のブリッジでの電流 - 電圧特性。(a) $\theta_{\text{GB}}=0^\circ$ 。(b) $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ 。

そこで、電流 - 電圧特性を評価するために、以下の式に示すように、ジョセフソン電流 I_{RSJ} とフラックスフロー I_{FF} の並列回路のモデルを適用する。

$$I_{\text{RSJ}} = ((V / R_N)^2 + I_c^2)^{1/2} \quad (6.1)$$

$$I_{\text{FF}} = I_s - I_0 \exp(-V / V_0) \quad (6.2)$$

$$I = W I_{\text{RSJ}} + (1 - W) I_{\text{FF}} \quad (6.3)$$

ここで、 R_N は常伝導抵抗値、 I_c はジョセフソン臨界電流値、 I_s 、 I_0 、 V_0 は定数、 W はジョセフソン電流の割合である。この(6.3)式を図 6.5(b)の 4.2 K の電流 - 電圧特性にフィッティングした結果を図 6.6 に示す。この図に示すように、実験結果とフィッティング

の結果がよく一致している。そこで、この際に算出された値からジョセフソン電流の割合は 55%であることが分かった。Katase らによる $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ でも、 $\theta_{\text{GB}}=24^\circ$ では完全のジョセフソン電流でなく、その割合は 70%であると報告されている。この報告と比較すると、今回得られた値は妥当であると言える。また、フィッティングから常伝導抵抗値を求めると $R_N=13.5 \text{ m}\Omega$ となる。これと接合面積から接合シート抵抗値は $2.2 \times 10^{-10} \text{ }\Omega\text{cm}^2$ と見積もられた。Katase らによる $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ 薄膜では $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ }\Omega\text{cm}^2$ オーダーであるため、同程度の接合シート抵抗を持っていると言える。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ では $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ }\Omega\text{cm}^2$ オーダーであることが報告されている^[1]。接合シート抵抗が大きいほどジョセフソン素子としての応用上有利であるが、 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜を用いた粒界接合では、銅酸化物で作製した粒界接合ほどの性能は期待できないと考えられる。

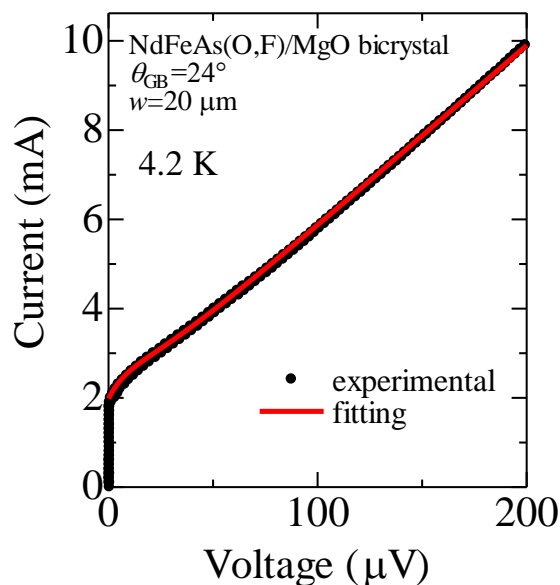


図 6.6 図 6.5(b)の 4.2 K の電流 - 電圧特性に (6.3)式をフィッティングした結果。黒点は実験値、赤線はフィッティング曲線を示す。

次に、 J_c の θ_{GB} 依存性について議論する。図 6.7 に、図 6.5 で示した電流 - 電圧特性

より J_c を算出した結果を示す。いずれの温度域でも $\theta_{GB}=0^\circ$ に比べて $\theta_{GB}=24^\circ$ の J_c の方がおよそ 1 桁程度低いことが分かる。この 4 K の値を図 6.1 に示した他の系と比較したものを図 6.7(b) に示す。ここで、図を見やすくするために、図 6.1 のデータを読み取ったものを破線で示している。まず $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ の結果と比較すると、 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ の J_c の θ_{GB} 依存性は同程度であることが分かる。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ では $\theta_{GB}=0^\circ$ から $\theta_{GB}=24^\circ$ にかけて $1 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ 程度から $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 程度へと減少している。このことから、 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ の方が、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に比べて J_c の減少幅は小さいことが分かった。なお、今回作製した $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ の粒内の J_c の値が他の系に比べて全体的に低い。これは、この薄膜では図 6.3(c) に示したように不純物が混在しており、 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜が部分的に劣化しているためであると考えられる。そのため、単相の薄膜で同様の測定を行えばより高い値が期待できると考えられる。

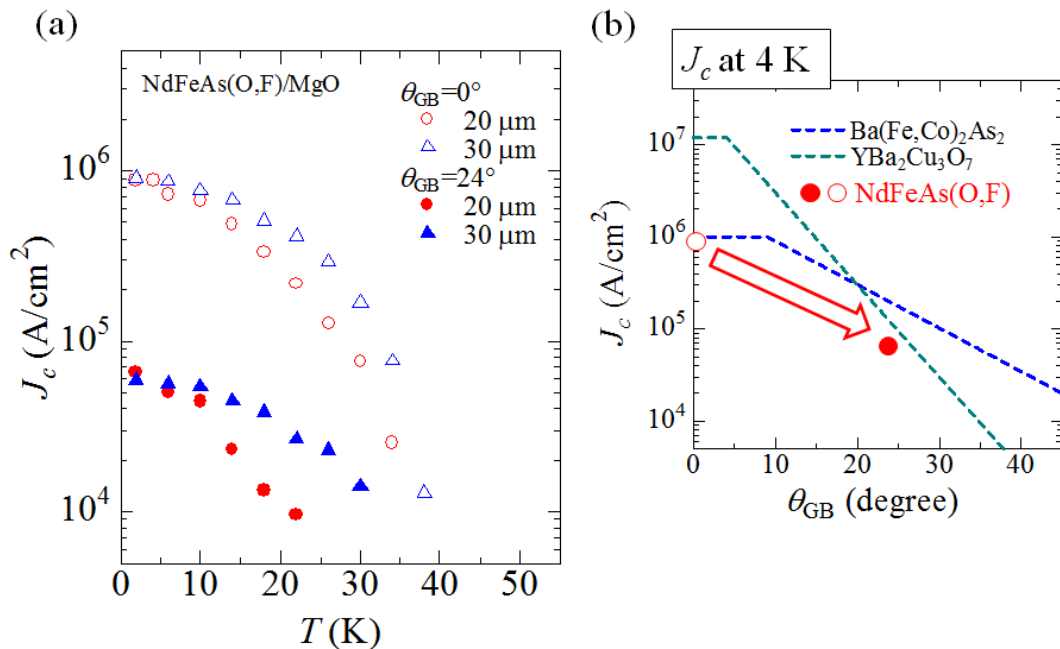


図 6.7 (a)図 6.4 で示した各ブリッジでの電流 - 電圧特性から見積もられた J_c の温度依存性。

(b) (a)における 4 K の値を図 6.1(b)の結果と比較したものの。

6.3 まとめ

本章では MgO バイクリスタル基板を用いて、NdFeAs(O,F)薄膜による粒界接合を作製し、その特性評価を行った。NdOF キャップ層成長による F ドーピングの手法を用いたところ、膜厚が薄い超伝導薄膜では粒界上のブリッジで抵抗が残留してしまった。これは、粒界に沿って F が拡散し易いためではないかと考えられる。一方、膜厚を増加させた超伝導薄膜では、粒界、粒内ともに 40 K 付近でゼロ抵抗を示した。これらの電流 - 電圧測定の結果、粒界では RSJ ジョセフソン電流とフラックスフローの足し合わせの振舞いを示し、フィッティングの結果、ジョセフソン電流の成分が 55%であった。また、接合シート抵抗値は銅酸化物に比べて 1~2 桁低い値であった。一方で、 J_c の θ_{GB} 依存性は銅酸化物よりも小さかった。このことは、線材応用上、銅酸化物より有利であると言える。

第 6 章 参考文献

- [1] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, Rev. Mod. Phys. **74** (2002) 485.
- [2] 例えば Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 769. など。
- [3] T. Katase, Y. Ishimaru, A. Tsukamoto, H. Hiramatsu, T. Kamiya, K. Tanabe, and H. Hosono., Nature commun. **2**, (2011) 409.

第7章 総括

2008年に発見された鉄系超伝導体は、銅酸化物高温超伝導体に次ぐ高い T_c を持ち、その基礎研究および応用において期待されている。この鉄系超伝導体の中でも $LnFeAs(O,F)$ 系は最も高い T_c を持つため重要である。この系の基礎および応用の研究をより推進させるためには、高品質な $LnFeAs(O,F)$ 超伝導薄膜を成長する技術を確立することが不可欠である。しかし、この系の薄膜成長の困難さからその報告は限られていた。そこで、本研究では、MBE法を用いて高品質な $NdFeAs(O,F)$ 超伝導薄膜を成長することを目的とした。

本研究は修士課程から行っており、修士論文までにGaAs基板上に超伝導転移を示す $NdFeAs(O,F)$ 薄膜の作製に成功していた。しかし、この超伝導薄膜はある成長時間以上でのみ得られており、この原因については未解決であった。そこで3章では、まず修士論文までの結果と課題をまとめるとともに、 $NdFeAs(O,F)/GaAs$ の成長時間依存性の原因について調べた。まず、EPMA組成分析の結果から、Fドーピングによって超伝導が発現していることを示した。組成の深さプロファイルと表面観察の結果から、成長時間依存性は、Fが過剰に供給されていることと、GaAsとFが反応することが主な原因であることを示した。また、長時間成長の成長後期では膜厚の増加によりGaAsとFの反応が抑制されることによって、意図せず成長が変化し、NdOFが形成していた。このNdOFが形成されていない薄膜ではFがドーピングされていなかったため、NdOFが $NdFeAsO$ 相へFを供給していると考えられることを述べた。

このことから、Fと反応しない基板では過剰なFが除去されないため、 $NdFeAsO$ 薄膜を基板によらず成長するためには過剰なF供給量を調整する必要がある。そこで4章では、Fゲッター法を開発することでF供給量を調整した成長を行った。まず、GaAs基板上へ

の NdFeAs(O,F)薄膜成長中に Ga を同時供給することによって、F と GaAs の反応によって発生するエッチング孔が抑制されることを示した。このことから、Ga が F のゲッターとして働くことが分かった。次に、この F ゲッター法を用いて、MgO 上への成長を行った。F ゲッター量が不十分な場合には過剰な F 供給によりフッ化物相が優先的に形成されたが、F 供給量を完全に抑制できる量の Ga を供給すると non-doped の NdFeAsO 単相薄膜が成長した。また、同じ条件で成膜を行うことにより、GaAs、MgO 基板に限らず、LAO、CaF₂ 基板といった様々な基板上に NdFeAsO 単相薄膜を成長できた。その抵抗率の温度依存性は CaF₂ 基板上の薄膜とそれ以外の基板上の薄膜で異なっていた。これはキャリア量がわずかに変化していることが原因であると考えられる。最後に、酸素供給量と F ゲッター量をパラメータにした成長相図を作成した。この結果から F が薄膜に取り込まれる条件と NdFeAsO 相が形成する条件の境界はかなり急峻であり、直接の F ドーピングが困難であることが分かった。

そこで、5 章では NdFeAsO 薄膜への F ドーピングを目的として実験を行い、2 つの手法でこれが可能であることを明らかにした。一つ目の手法は、non-doped の NdFeAsO 薄膜の上に NdOF キャップ層を形成する手法である。この手法は、NdOF 相が O と F に広い非化学量論組成を持つために NdOF 相と NdFeAsO 相の間で O と F が相互拡散し、NdFeAsO 相に F がドーピングされるというものであった。この手法によって、様々な基板上に超伝導転移を示す薄膜を作製できた。しかし、その T_c は基板によって異なり、特に CaF₂ 基板上の薄膜では、 $T_c^{onset}=56$ K、 $T_c^0=52$ K という、鉄系超伝導体のバルクで報告されている最高の値と同等な T_c を示した。この基板依存性は、主に格子歪みの影響であることを示した。NdOF キャップ層を形成する手法では、安定して高い T_c を持つ薄膜を得られたが、その F ドーピング量の調整は困難であった。また、積層型接合作製の際には、超伝導層の上に 1 nm 前後の均一な絶縁層を形成する必要がある、異相を超伝導薄膜の表面に形成する手法は好ましくない。2 つ目の手法は、*in-situ* フッ素アニール法である。

この手法では、固体原料である FeF_3 が F のみを供給できることを利用して、non-doped の NdFeAsO 薄膜を成長後に *in-situ* のまま気相の F を供給することで F ドーピングを行った。これにより、 NdOF を形成することなく、単相のまま薄膜全体を F ドーピングできることが分かった。また、この手法では、1 つ目の手法では困難であった、F ドープ量の調整も可能であることを示した。

6 章では、5 章までに示した手法を利用して、 MgO バイクリスタル基板上に NdFeAs(O,F) 超伝導薄膜を成長することで粒界接合を作製し、その特性評価を行った。 NdOF キャップ層成長による F ドーピングの手法を適用したところ、膜厚が薄い超伝導薄膜では粒界のブリッジで抵抗が残留してしまっていた。これは、F が粒界に沿って拡散し易いためだと考えられる。一方、膜厚を増加させた超伝導薄膜では、粒界、粒内ともに 40 K 付近でゼロ抵抗を示した。これらの電流 - 電圧測定の結果、粒界のブリッジでは RSJ ジョセフソン電流とフラックスフローの足し合わせの振舞いを示し、フィッティングの結果、ジョセフソン電流の成分が 55% であった。また、接合シート抵抗値は銅酸化物に比べて 1~2 桁低い値であった。このことから、ジョセフソン接合の応用としては、銅酸化物ほどの性能は望めないことが分かった。しかし、 J_c の θ_{GB} 依存性は銅酸化物よりも小さな依存性を示した。これは線材応用上、銅酸化物より有利であると言える。

以上の結果により、高品質な NdFeAs(O,F) 超伝導薄膜を作製する技術を確立したと言える。また、粒界特性が銅酸化物高温超伝導体よりも優れていることも明らかにした。一方、ジョセフソン接合としては、粒界接合では高い特性が望めないことが分かった。したがって、今後は本論文で得られた NdFeAs(O,F) 薄膜を用いて、絶縁層を挟んだ積層型接合を作製することが望まれる。

謝辞

本研究は、2008年8月から2012年12月にかけて、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻電子物性工学講座電子機能材料研究グループ生田研究室と、同専攻である竹田研究室の共同研究において行った研究成果をまとめたものである。

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、ご多忙の中、貴重な時間を割いて数多くのご指導、ご助言をいただき、充実した研究をさせていただきました、名古屋大学大学院工学研究科 生田博志教授に深く感謝致します。また、名古屋大学工学研究科 竹田美和教授には、ミーティングにおいて薄膜成長全般に関する多くの貴重なご助言をいただき、深く感謝します。名古屋大学シンクロトン光研究センター 田淵雅夫特任教授には、ミーティングにおいて様々なご意見をいただいただけでなく、MBE装置を取り扱う現場的な具体的なお助言を丁寧にしていただき、誠に感謝します。また、本論文の副査としても大変お世話になりました。名古屋大学工学研究科 宇治原徹教授には、ミーティングにおいて結晶成長の熱力学的な観点から有益な議論をしていただいただけでなく、薄膜の評価のために学内の様々な装置をご紹介してくださいましたことに、深く感謝致します。

名古屋大学工学研究科 吉田隆教授には、博士論文の副査として、年末年始のご多忙の中、本研究の内容を説明する機会をいただき、また非常に興味深いコメントをいただいたことに深く感謝します。銅酸化物高温超伝導体の薄膜成長や鉄系超伝導体の線材応用研究の経験から、本研究に対する視点に触れることができました。また、私自身の研究者としての展望についても大変貴重なご助言をいただきました。また、名古屋大学工学研究科 田仲由喜夫教授にも、博士論文の副査として、年末年始のご多忙の中、本研究の内容を説明する機会をいただきました。超伝導接合を中心とした理論家として、本研究に対する視点などに触れることができ、非常に興味深いコメントをいただいたことに深く感謝します。

名古屋大学工学研究科 竹中康司准教授には、ミーティングにおいてご助言をいただきましたとともに、研究の初期に鉄系超伝導体バルク試料の合成法習得のために産業技術研究所へ行かせていただき誠に感謝しております。また、副査としても年末年始のご多忙の中、発表練習等に時間を割いていただくなど大変お世話になりました。

名古屋大学超強力 X 線室 日影達夫 技官には、XRD 測定に関する丁寧な御指導および御助言を頂きましたことを心より感謝します。IFW-Dresden 研究所のメンバーには、2011 年 11 月末から 12 月末までの滞在期間中大変お世話になりました。特に飯田和昌氏や Silvia Haindl 氏には滞在期間中の研究から生活まで助けていただき、心から感謝しております。東京理科大学の宮澤喜一氏には、産業技術研究所にて鉄系超伝導体バルク試料の合成を教えていただき、また、バルク試料に関して議論をさせていただいたことに感謝します。

旧竹田研究室の上村彦樹氏には、MBE について全くの素人だった私に、その現場について丁寧に教えてくださり、また、薄膜成長および評価の全般をご協力いただきました。また、生田研究室の大野俊也氏と角谷直紀氏にも、日頃の研究において時間を惜しまず協力して頂きました。特にこの 3 人が居なければ、本研究は成しえなかったと本当に思います。3 人には心から深く感謝致します。

上で述べた、実際に研究や実験でお世話になった方々と同様、研究以外でも 6 年間にわたる長い研究室での生活を送る中で多くの方々にお世話になってきました。名前を挙げれば尽きることはありませんが、研究以外でも多くの時間を過ごした、先輩・後輩・同輩の方々に今まで、また今後ともお世話になるであろうことにも感謝します。最後に、生活全般を支えていただきました両親ならびに兄弟に心から感謝します。

業績リスト

論文

- [1] T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “Epitaxial Growth of NdFeAsO Thin Films by Molecular Beam Epitaxy”, Appl. Phys. Express **2**, 094002 (2009).
- [2] T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “*In situ* growth of superconducting NdFeAs(O,F) thin films by molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett. **97**, 042509 (2010).
- [3] Y. Okada, Y. Kuzuya, T. Kawaguchi, H. Ikuta, “Enhancement of superconducting fluctuation under the coexistence of a competing pseudogap state in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{R}_x\text{CuO}_y$ ”, Phys. Rev. B **81**, 214520 (2010).
- [4] Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, “Systematic Comparison of Eight Substrates in the Growth of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Superconducting Thin Films”, Appl. Phys. Express **3**, 043102 (2010).
- [5] T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “Epitaxial growth of LaFeAs(O,F) thin films by molecular beam epitaxy”, Physica C **471**, 1174-1176 (2011).
- [6] T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “Molecular Beam Epitaxy Growth of Superconducting NdFeAs(O,F) Thin Films Using a F-Getter and a Novel F-Doping Method”, Appl. Phys. Express **97**, 042509 (2011).
- [7] M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiyama, I. Tsukada, T. Akiike, Y. Imai, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, A. Maeda, “Substrate Dependence of Structural and Transport Properties in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, 053101 (2011).
- [8] I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, S. Komiyama, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, A. Maeda, “Epitaxial Growth of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Thin Films on CaF_2 Substrates with High Critical Current Density”, Appl. Phys. Express **4**, 053101 (2011).

- [9] S. Sugai, Y. Mizuno, R. Watanabe, T. Kawaguchi, K. Takenaka, H. Ikuta, K. Kiho, M. Nakajima, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, S. Uchida, “The Nodal SDW Gap and the Superconducting Gap in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ”, *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 1185-1189 (2011).
- [10] Y. Okada, T. Kawaguchi, M. Ohkawa, K. Ishizaka, T. Takeuchi, S. Shin, H. Ikuta, “Three energy scales characterizing the competing pseudogap state, the incoherent, and the coherent superconducting state in high- T_c cuprates”, *Phys. Rev. B* **83**, 104502 (2011).
- [11] H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “Substrate dependence of the superconducting properties of $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ thin films”, *Solid State Commun.* **152**, 735-739 (2012).

国際学会

- [1] (ポスター)○T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “Epitaxial Growth of NdFeAsO thin films by MBE method”, *New directions of superconducting nanostructures 2009*, P3, 名古屋大学東山キャンパス, 9. 2009.
- [2] (口頭) ○T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF NdFeAsO THIN FILMS”, *22nd International Symposium on Superconductivity*, PC-23, エポカルつくば, 11. 2009.
- [3] (口頭) ○H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “CHARACTERIZATION AND THE PHYSICAL PROPERTIES OF MBE GROWN NdFeAsO THIN FILMS”, *22nd International Symposium on Superconductivity*, FD-13, エポカルつくば, 11. 2009.
- [4] (口頭) ○H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, R. Watanabe, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE Growth of $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ thin films on $\text{GaAs}(001)$ substrates”, 第 39 回結晶成長国内会議(NCCG-39), 13aB-11, 名古屋大学東山キャンパス, 11.2009.
- [5] (ポスター) ○H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE growth and characterization of superconducting $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ epitaxial films $\text{GaAs}(001)$ ”, *16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16)*, PC083, Beijing International Convention Center, 8.2010.

- [6] (口頭) ○H. Ikuta, H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, “MBE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $LnFeAs(O,F)$ ($Ln=La, Nd$) THIN FILMS”, 23rd International Symposium on Superconductivity, FD-1-INV, エポカルつくば, 11. 2010.
- [7] (ポスター) ○T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE GROWTH OF $LnFeAs(O,F)$ SUPERCONDUCTING THIN FILMS ON GaAs SUBSTRATES”, 23rd International Symposium on Superconductivity, FDP-13, エポカルつくば, 11. 2010.
- [8] (ポスター) ○H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, K. Takenaka, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF $LnFeAs(O,F)$ ($Ln=La$ AND Nd) ON MgO SUBSTRATES”, 23rd International Symposium on Superconductivity, FDP-14, エポカルつくば, 11. 2010.
- [9] (口頭) ○H. Ikuta, T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, “MBE Growth and Characterization of $LnFeAs(O,F)$ ($Ln=La, Nd$) Thin Films”, International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials 2011 (NS² 2011), O-1-04, 日本科学未来館, 11. 2010.
- [10] (ポスター) ○T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE Growth of $NdFeAs(O,F)$ Thin Films on Various Substrates”, International Workshop on Novel Superconductors and Super Materials 2011 (NS² 2011), P-056, 日本科学未来館, 11. 2010.
- [11] [招待](口頭) ○T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, A. Sakagami, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “Growth of Superconducting $NdFeAs(O,F)$ and $BaFe_2(As,P)_2$ Thin Films by Molecular Beam Epitaxy”, Superconductivity Centennial Conference 2011, A664, Hague, Netherland, 9. 2011.
- [12] (口頭) ○T. Kawaguchi, A. Sakagami, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “GROWTH OF $BaFe_2(As,P)_2$ THIN FILMS BY MOLECULAR BEAM EPITAXY”, 23rd International Symposium on Superconductivity, FD-2, タワーホール船堀, 10. 2011.
- [13] (ポスター) ○T. Ohno, T. Kawaguchi, H. Uemura, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE GROWTH AND JUNCTION FABRICATION OF $LnFeAs(O,F)$ THIN FILMS”, 24th International Symposium on Superconductivity, FDP-29, タワーホール船堀, 10. 2011.
- [14] (ポスター) ○H. Uemura, T. Kawaguchi, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta,

“SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF NdFeAs(O,F) SUPERCONDUCTING THIN FILMS ON VARIOUS SUBSTRATES”, 24th International Symposium on Superconductivity, FDP-33, タワーホール船堀, 10. 2011.

- [15] (ポスター) ○A. Sakagami, T. Kawaguchi, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “MBE GROWTH AND CHARACTERIZATION OF Ba(Fe,Co)₂As₂ AND BaFe₂(As,P)₂ THIN FILMS”, 24th International Symposium on Superconductivity, FDP-34, タワーホール船堀, 10. 2011.
- [16] (口頭) H. Ikuta, ○T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, A. Sakagami, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, “MBE Growth of 1111 and 122 Iron-Based Superconductors”, The 15th Japan-US Workshop on Advanced Superconductors, 2A-5, Osaka Works of Sumitomo Electric Industries, Ltd., 10. 2011.
- [17] (ポスター)T. Kawaguchi, H. Uemura, T. Ohno, A. Sakagami, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “Improvement of the thin film quality of NdFeAs(O,F) grown by molecular beam epitaxy”, MRS 2012, San Francisco, 4. 2012.
- [18] (ポスター) T. Kawaguchi, A. Sakagami, T. Ohno, M. Tabuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, H. Ikuta, “Thin Film Growth of BaFe₂(As,P)₂ by Molecular Beam Epitaxy”, MRS 2012, San Francisco, 4. 2012.

国内学会

- [1] (口頭) ○川口昂彦, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による NdFeAsO 薄膜の作製”, 2009 年春季第 56 回応用物理学会学術講演会, 1p-ZB-2, 筑波大学, 4.2009.
- [2] (ポスター) ○川口昂彦, 上村彦樹, 大野俊也, 渡邊諒太郎, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による NdFeAsO 薄膜の成長と評価(I)”, 2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会, 8a-P1-10, 富山大学, 9.2009.
- [3] (ポスター) ○上村彦樹, 川口昂彦, 大野俊也, 渡邊諒太郎, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による NdFeAsO 薄膜の成長と評価(II)”, 2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会, 8a-P1-11, 富山大学, 9.2009.
- [4] (ポスター) ○川口昂彦, 上村彦樹, 大野俊也, 渡邊諒太郎, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, “MBE 法による鉄ヒ素系薄膜の作製”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 26aPS-108,

熊本大学黒髪キャンパス, 9.2009.

- [5] (口頭) ○川口昂彦, 上村彦樹, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による NdFeAs(O,F)超伝導薄膜の成長と物性評価”, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 19a-T-4, 東海大学湘南キャンパス, 3.2010.
- [6] (口頭) ○上村彦樹, 川口昂彦, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE による GaAs(001)基板上への NdFeAs(O,F)超伝導薄膜の成長”, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 19a-T-5, 東海大学湘南キャンパス, 3.2010.
- [7] (口頭) ○川口昂彦, 上村彦樹, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による NdFeAs(O,F)超伝導薄膜の成長と物性評価”, 日本物理学会第 65 回年次大会, 20aGH, 岡山大学津島キャンパス, 3.2010.
- [8] 【講演奨励賞受賞記念講演】(口頭) ○川口昂彦, 上村彦樹, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による GaAs 基板上的 LnFeAs(O,F)超伝導薄膜の成長”, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 15p-T-1, 長崎大学文教キャンパス, 9.2010.
- [9] (口頭) ○上村彦樹, 川口昂彦, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による MgO 基板上的 NdFeAs(O,F)薄膜の成長”, 2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 15p-T-2, 長崎大学文教キャンパス, 9.2010.
- [10] (口頭) ○大野俊也, 川口昂彦, 上村彦樹, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹中康司, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による LnFeAs(O,F)超伝導薄膜(Ln=La, Nd)の成長と物性評価”, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 23pWH-4, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス, 9.2010.
- [11] (ポスター) ○上村彦樹, 川口昂彦, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による NdFeAs(O,F)超伝導薄膜の成長と評価”, 2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 25a-KJ-2, 神奈川工科大学, 3.2011.
- [12] (口頭) ○坂上彰啓, 川口昂彦, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “MBE 法による BaFe₂(As,P)₂超伝導薄膜の成長”, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 31a-ZT-8, 山形大学小白川キャンパス, 8.2011.
- [13] (口頭) ○上村彦樹, 川口昂彦, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志,

“NdFeAs(O,F)薄膜の超伝導特性の基板依存性”, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 31a-ZT-9, 山形大学小白川キャンパス, 8. 2011.

[14] (口頭) ○川口昂彦, 上村彦樹, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “MBE 成長した NdFeAsO 薄膜へのフッ素ドーピング”, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 31a-ZT-10, 山形大学小白川キャンパス, 8. 2011.

[15] (口頭) ○坂上彰啓, 川口昂彦, 大野俊也, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “BaFe₂(As,P)₂ 超伝導薄膜の MBE 成長と超伝導接合の作製”, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16p-B1-3, 早稲田大学早稲田キャンパス, 3. 2012.

[16] (口頭) ○森康博, 坂上彰啓, 川口昂彦, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “BaFe₂(As,P)₂ 超伝導薄膜の MBE 成長と粒界特性の評価”, 2012 年秋季第 73 回応用物理学学術講演会, 12a-A2-8, 愛媛大学城北地区, 9. 2012.

[17] (口頭) ○川口昂彦, 角谷直紀, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “NdFeAs(O,F)薄膜を用いた超伝導接合の作製”, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 12a-A2-9, 愛媛大学城北地区, 9. 2012.

[18] (口頭) ○川口昂彦, 坂上彰啓, 森康博, 田渕雅夫, 宇治原徹, 竹田美和, 生田博志, “鉄系超伝導体薄膜の粒界接合特性”, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 18pFF-1, 横浜国立大学常盤台キャンパス, 9. 2012.

特許

- [1] 出願番号:2009-227635(国内受付番号:K20090147) (申請)
- [2] 出願番号 2010-170763(国内受付番号:K20100114) (申請)

受賞歴

- [1] 日本化学会東海支部長賞受賞(2010 年 3 月)
- [2] 第 57 回 2010 年春季応用物理学会講演奨励賞受賞(2010 年 5 月)
- [3] 名古屋大学学術奨励賞受賞(2011 年 3 月)
- [4] 応用物理学会超伝導分科会論文賞受賞(2011 年 3 月)
- [5] 材料バックキャストテクノロジー研究センター平成 22 年度若手研究奨励賞(2011 年 3 月)
- [6] 応用物理学会論文奨励賞(2012 年 9 月)
- [7] 学術振興会特別研究員[DC2] (2012 年 4 月～)