

報告番号	甲 第 11472 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 電子ドーブ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜
の歪制御と超伝導特性

氏名 作間 啓太

論文内容の要旨

銅酸化物高温超伝導体は他の超伝導体(金属, Fe系)と比べて超伝導転移温度(T_c)が高く、高温超伝導の発現メカニズムに関わる基礎物性は大変興味深く、また、超伝導デバイスへの応用が期待される材料である。銅酸化物高温超伝導体は超伝導を担う CuO_2 面にキャリアをドーブすることにより超伝導が発現し、キャリアの種類によりホールドーブ型、電子ドーブ型銅酸化物高温超伝導体が存在する。ホールドーブ型と電子ドーブ型では、超伝導発現メカニズムに関わる基礎的な物性である電子相図(キャリアドーブ量と超伝導相、反強磁性相等との関係)や超伝導転移温度に違いがあり、特に、電子ドーブ型銅酸化物高温超伝導体はバルク合成および薄膜作製が大変困難なため電子相図など多くの点が未だに未解明である。電子ドーブ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd} \dots$)は超伝導を担う CuO_2 面と $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x$ 層のみが c 軸方向に交互に積層された構造をしており、銅酸化物高温超伝導体の中でも最も単純な構造を有し、かつ、電子ドーブ型銅酸化物高温超伝導体の中でも最も高い T_c (42 K) を有している。しかし、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ 薄膜において歪が結晶構造の安定性や電子状態に大きな影響を与えることが知られているが、そのメカニズムは未解明な点が多い。

無限層構造は準安定な相であり、合成には高圧が必要になり大きな単結晶を得ることが困難なため、電気伝導率などの基本的な物性も未解明である。そのため、無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ の物性研究には、エピタキシャル成長を用いた薄膜作製が重要となり、超伝導デバイスへの応用上も薄膜化は必要となる。一般的に、エピタキシャル薄膜は基板との格子不整合により歪を受け、この歪が薄膜の特性に大きな影響を与えることが知られている。特に、無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ は歪により特性が大きく変化することが知られおり、銅酸化物高温超伝導体の中でも歪効果が最も顕著に現れる物質系である。高圧合成された

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ (SLCO, $a_{\text{SLCO}} \sim 0.345$ nm, $x = 0.1$) の La 固溶限界はおおよそ 0.1 であるが、Molecular Beam Epitaxy (MBE) 法を用いて作製された薄膜において KTaO_3 基板 ($a_{\text{sub}} = 0.3988$ nm) を用いて引張歪を印加することにより La の固溶限界が 0.12 まで広がることが報告されており、歪が無限層の構造安定性に影響を与えていることが示唆される。また、歪により超伝導特性が大きな影響を受けることが知られている。先に述べた MBE 法を用いて作製された薄膜において、圧縮歪を印加する SrTiO_3 基板 ($a_{\text{sub}} = 0.3905$ nm) ではほとんど超伝導を示さないが、歪フリー、引張歪を印加することが出来る特殊な基板である DyScO_3 ($a_{\text{sub}} = 0.3944$ nm), KTaO_3 を使用することにより、バルク値に近い T_c が得られることが報告されている。これは、一般的に、薄膜中の酸素に関係していると考えられている。理想的には、SLCO の酸素サイトは CuO_2 面サイトのみである。しかしながら、現実的には、 CuO_2 面の頂点位置に不純物酸素(頂点酸素)が配位し、2 つの酸素サイト(酸素副格子)が存在する。この頂点酸素は面直格子定数(c_{BSTO})を伸ばし超伝導を抑制するため、還元アニール処理が必要になるが、還元アニール処理時に CuO_2 面酸素も脱離する。そのため、頂点酸素、 CuO_2 面酸素欠損が少ない理想的な酸素副格子を実現することが困難である。これらのことから、歪による超伝導特性の変化は頂点酸素の除去が容易になったためであると考えられている。しかしながら、“なぜ頂点酸素の除去が容易になるのか”など未解明な点が存在し、 DyScO_3 (格子不整合率(δ) = -0.1%), KTaO_3 ($\delta = 1.0\%$) 基板を使用した報告のみであり、歪を精密に制御して系統的に歪効果を調べた報告はなく、歪効果について定量的な理解はなされていない。そこで、本論文では SLCO 薄膜の精密歪制御手法の確立および歪が物性の変化に与える影響を酸素副格子および構造安定性の観点から解明することを目的とした。

本論文は 6 章からなる。第 1 章では、銅酸化物高温超伝導体の基本的な性質を述べ、その後、銅酸化物高温超伝導体は歪により構造相転移の抑制など様々な現象が生じ、超伝導特性が大きく変化することを示した。次に、銅酸化物高温超伝導体の中でも歪により顕著に超伝導特性が変化する無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ の基本的な性質について述べ、歪と相安定性および酸素副格子が密接に関係していることを示した。その後、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ の歪効果についての従来研究から得られている知見および未解明な点を説明し、本論文の目的を明確にした。

第 2 章では、薄膜の作製方法および評価方法について述べた。薄膜作製方法には銅酸化物高温超伝導体において広く使用され、かつ、成長時の酸化条件を広く制御できるマグネトロンスパッタリング法を用いた。また、本研究では薄膜の歪の定量化、つまり結晶構造評価が重要となるため、4 軸 X 線回折および微小入射角 X 線回折を用いて、結晶構造評価を行った。

第 3 章では、SLCO 薄膜の歪を精密に制御するため格子不整合率を制御したバッファ層による歪制御と膜厚による歪制御を行った。SLCO 薄膜の精密歪制御には、市販基板ではそれぞれの格子定数に大きなギャップが存在するため、バッファ層を使用することにした。バッファ層の材料として、 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ (BSTO) を使用した。BSTO はペロブスカイト構造を有

し SLCO と結晶構造が類似しているのでエピタキシャル成長が期待でき、Ba 量を変化させることにより格子定数が $0.3905 - 0.3992 \text{ nm}$ ($\delta = -1.1 - 1.1\%$)の範囲で制御できる。成長条件(基板温度, 酸素分圧, 冷却時酸素分圧等)の最適化を行い、 c_{BSTO} および a_{BSTO} がバルク値に近い BSTO($y = 0.2 - 0.7$)バッファ層が得られた。それらの BSTO バッファ層の格子定数は $0.3926 - 0.3973 \text{ nm}$ ($\delta = -0.59 - 0.61\%$)の範囲であり、SLCO 薄膜の歪の精密な制御が期待できる。

上記の BSTO($y = 0.2 - 0.7$)バッファ層上に膜厚を変えた(25 - 140 nm)SLCO 薄膜を作製した。歪が緩和する臨界膜厚以下では、すべての SLCO 薄膜の a_{SLCO} は a_{BSTO} と一致し、SLCO 薄膜は BSTO バッファ層上にコヒーレント成長しており、歪を $-0.59 - 0.61\%$ の範囲で制御できることが示された。一方、臨界膜厚以上では歪が緩和し、膜厚の増加に伴いバルク値に近づいた。このように、膜厚および格子不整合率により、SLCO 薄膜の歪の精密な制御が可能となった。

第 4 章では、SLCO の薄膜成長における成長条件および還元アニール処理の影響について述べた。還元アニール処理時に、還元雰囲気下であるにも関わらず頂点酸素量が増加する現象を見出し、 CuO_2 面から脱離した酸素が頂点酸素サイトにシフト「酸素シフト」するため生じることを解き明かした。また、この酸素シフトの生じやすさが歪と密接に関係していることがわかった。

第 5 章では、SLCO 薄膜の歪と酸素副格子の関係について議論した。歪を精密に制御し、SLCO 薄膜の歪が酸素副格子に与える影響を系統的に調べた。Ba 量の増加、つまり a_{SLCO} の増加に伴い超伝導特性が向上し BSTO($y = 0.6$)上において最も高い超伝導特性が得られた。BSTO($y = 0.6$)上において最も高い超伝導特性($T_c = 26 \text{ K}$)が得られたのは、引張歪により無限層(CuO_2 面)の構造安定性が向上し、 CuO_2 面の酸素脱離が少なくなり「酸素シフト」が抑制されたためであると考えられる。ここで、 T_c がバルク値よりも低い 26 K 程度となる原因として、 CuO_2 面へのキャリアドーピングの不足および結晶構造および電気伝導特性から成長時に CuO_2 面の酸素欠損が生じていることが示唆された。そのため、高濃度電子ドーピングおよび CuO_2 面酸素欠損の抑制を試みたところ、従来の $x = 0.1$ から 0.125 への高濃度電子ドーピングおよび低製膜レート化により、BSTO($y = 0.6$)上にバルク値に近い $T_c = 40 \text{ K}$ を示す SLCO 薄膜が得られた。これは、歪による高濃度電子ドーピングおよび低製膜レートによる理想的な酸素副格子の実現が達成されたためである。

第 6 章では、本研究で得られた成果をまとめた。

本研究では、電子ドープ型無限層 SLCO 薄膜における、Ba 量の異なる BSTO バッファ層および SLCO 薄膜の膜厚による精密歪制御手法を見出し、歪が SLCO 薄膜の酸素副格子および構造安定性に与える影響を明らかにした。その結果、電子ドープ型無限層 SLCO 薄膜において精密歪制御により超伝導転移温度の上昇が期待できる高濃度電子ドーピングを可能とし、電子ドープ型高温超伝導体の超伝導転移温度の上昇への指針が得られた。この成果により、電子ドープ型銅酸化物高温超伝導体、ひいては銅酸化物高温超伝導体の電子相

図や超伝導転移温度の支配要因などの超伝導発現メカニズムに関わる物性の理解および超伝導デバイスへの応用を促進することが期待される。