

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11472 号
------	---------------

氏 名 作間 啓太

### 論 文 題 目

電子ドーピング型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の歪制御と超伝導特性  
(Strain control and superconducting properties of electron-doped infinite-layer  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  thin films)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	浅野 秀文
委員	名古屋大学	准教授	植田 研二
委員	名古屋大学	教授	生田 博志
委員	成蹊大学	准教授	三浦 正志

## 論文審査の結果の要旨

作間啓太君提出の論文「電子ドープ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の歪制御と超伝導特性」は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  (SLCO) 薄膜の精密歪制御手法を開拓し、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検討している。

本論文は各章の概要は以下の通りである。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SLCO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、SLCO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記述し、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を行った。SLCO薄膜の精密歪制御のための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ため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 $0.3905 \sim 0.3992$  nm ( $\delta = -1.1 \sim +1.1\%$ ) 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、 $c_{\text{BSTO}}$ および $a_{\text{BSTO}}$ がバルク値に近いBSTO ( $y = 0.2 \sim 0.7$ ) 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 $0.3926 \sim 0.3973$  nm ( $\delta = -0.59 \sim +0.61\%$ ) 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 ( $y = 0.2 \sim 0.7$ ) 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 $a_{\text{SLCO}}$ は $a_{\text{BSTO}}$ 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 $-0.59 \sim +0.61\%$  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を可能とした。

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かかわらず頂点酸素量が増加する現象を見出し、 $\text{CuO}_2$ 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、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を明らかにした。

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 $a_{\text{SLCO}}$ 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( $T_c = 26$  K) が得られたのは、引張歪により無限層( $\text{CuO}_2$ 面)の構造安定性が向上し、 $\text{CuO}_2$ 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原因として、 $\text{CuO}_2$ 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 $\text{CuO}_2$ 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 $\text{CuO}_2$ 面酸素欠損の抑制により、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 $T_c = 40$  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。

以上のように本論文では、電子ドープ型無限層薄膜におけ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。これらの手法並びに得られた結果は、電子ドープ型無限層を初めとする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する物性の理解および超伝導デバイスへの応用を実現するために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である作間啓太君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。