

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

作間 啓太

目次

第1章 序論

1.1 銅酸化物高温超伝導体.....	1
1.2 銅酸化物高温超伝導体の圧力, 歪効果.....	5
1.3 電子ドーブ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ と歪.....	9
1.4 研究目的.....	19

第2章 実験方法

2.1 試料作製方法.....	24
2.1.1 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の作製.....	24
2.1.2 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ ($y = 0.2, 0.4, 0.55, 0.6, 0.7$) バッファ層の作製.....	26
2.2 評価方法.....	24
2.2.1 X線回折法(XRD : X-Ray Diffraction).....	27
2.2.2 組成分析.....	30
2.2.3 電気伝導特性.....	31
2.2.4 表面観察.....	32

第3章 歪制御のための $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ バッファ層の作製と評価

3.1 はじめに.....	33
3.2 高品質 BSTO バッファ層の成長.....	33
3.2.1 様々な格子整合性を有した基板上の BSTO バッファ層.....	33
3.2.2 成長条件とポストアニール処理の影響.....	39
3.3 Ba 量による BSTO バッファ層の構造制御.....	48
3.4 まとめ.....	50

第4章 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜成長とその特性

4.1 はじめに.....	52
4.2 SLCO 薄膜の配向制御.....	52
4.3 還元アニール処理が結晶構造および電気伝導特性に与える影響.....	59
4.4 成長条件が結晶構造および電気伝導特性に与える影響.....	72

4.5	還元アニール時の酸素挙動.....	81
4.6	まとめ.....	88
第5章 SLCO 薄膜の歪効果		
5.1	はじめに.....	91
5.2	SLCO 薄膜の歪制御と電気伝導特性.....	92
5.2.1	BSTO バッファ層による歪制御と電気伝導特性.....	92
5.2.2	膜厚依存性.....	96
5.3	歪効果による La 固溶領域の拡大と高 T_c 化.....	105
5.4	まとめ.....	116
第6章 結論		
6.1	本研究の要約と今後の展開.....	118

謝辞

業績リスト

第1章 序論

1.1 銅酸化物高温超伝導体

初めて He の液化に成功したオランダの物理学者 Kamerlingh Onnes が様々な金属における極低温の電気抵抗を調べる過程で、1911年に Hg の電気抵抗測定を行った際その電気抵抗が 4.2 K で突如としてゼロを示す現象を発見した。後に、この現象を超伝導と名付けた。その後、多くの元素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な現象であることが明らかとなった。

1933年 Meissner と Ochsenfeld により発見された、超伝導の基本的な性質であるマイスナー効果の発見など超伝導についての重要な発見や理論研究がなされてきたが、超伝導の発現機構については超伝導発見から 50 年ほど謎のままであった。1957年に Bardeen, Cooper, Schrieffer らにより BCS 理論が提唱され、超伝導の発現機構について一応の解決はみられた。BCS 理論によると、互いに逆向きのスピンと運動量をもつ二つの電子が格子振動を介してクーパー対を形成し、ボーズ粒子となる事で、全ての粒子がエネルギーの最も低い状態を占めた状態が実現する。それによって超伝導が発現するとしたものである。この理論は現実の超伝導体の性質の多くを非常によく説明できることが立証されている。

超伝導の発見以来、新たに発見される超伝導体の超伝導体転移温度 T_c は徐々に上昇したものの、その上昇は遅々としたものであり、1974年に Nb_3Ge が記録した $T_c \sim 23$ K 以後、最高転移温度の記録は塗り替えられなかった。しかし、1986年に Bednorz と Muller が $(La, Ba)_2CuO_4$ 系での超伝導の兆候を発見し¹⁾、田中²⁾らのグループにより超伝導体であることを実証した。そして、翌年の 1987 年には、Chu³⁾らのグループにより、 $YBa_2Cu_3O_7$ が液体窒素温度(77 K)を超える 90 K 以上の T_c をもつ超伝導体であることが示された。この劇的な T_c の向上は、超伝導体の研究を一気に盛んにした。その後、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($T_c \sim 100$ K)⁴⁾ や $HgBa_2Ca_2Cu_3O_y$ ($T_c \sim 135$ K)⁵⁾ 等高い T_c を有する超伝導体が発見され、これらの超伝導体はいずれも CuO_2 面を有し、この CuO_2 面が超伝導を担うことがわかった。これらの高い T_c を有する超伝導体は“銅酸化物高温超伝導体”と名付けられた。また、近年、Hosono らのグループにより、 $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ において $T_c = 26$ K の超伝導の発現が確認され⁶⁾、後に $T_c \sim 56$ K を有する物質が合成されている。つ

いで、 $AFeFe_2As_2$ (アルカリ土類金属; $T_{cmax} \sim 38$ K)などが発見され、これらの物質群を”鉄系超伝導体“と呼ぶ。”銅酸化物高温超伝導体“および”鉄系超伝導体“の T_c は、BCS理論の電子 – 格子相互作用の大きさから予測される T_c (30 K) よりも遥かに高い。これら高 T_c を有する物質の超伝導発現機構は様々な仮説が立てられているが未だ未解明な点が多く、超伝導発現機構の解明が待たれている。また、これらの物質群は高い T_c を有しているため、金属系超伝導体と比べて、冷却が容易であり、ジョセフソン接合を用いた電子デバイスや超伝導線材などへの応用が期待されている。特に、銅酸化物高温超伝導体は超伝導体の中でも最も高い T_c を有する物質であり、基礎研究やデバイス応用の進展が期待されている。金属, 銅酸化物, 鉄系超伝導体の発見された年と転移温度を Fig. 1-1 にまとめた。

Fig. 1-2 に代表的な銅酸化物高温超伝導体の結晶構造を示す。すべての銅酸化物高温超伝導体は、共通して2次元的に連なった CuO_2 面を有し、この CuO_2 面が超伝導を担っている。 CuO_2 面は上下方向(頂点位置)に配位する O 原子により、1. 頂点位置に O 原子が配位したもの(8面体6配位; Fig. 1-2 (a))、2. 上下どちらかの頂点位置にのみ O 原子が配位したもの(ピラミッド5配位; Fig. 1-2 (b))、3. 頂点位置に O 原子が配位しないもの(平面4配位; Fig. 1-2 (c))に分類される。また、銅酸化物高温超伝導体はブロック層と呼ばれる層を有し、このブロック層と CuO_2 面が交互に積層された結晶構造を有している。

一般的に、銅酸化物高温超伝導体は CuO_2 面にキャリア(ホールもしくは電子)をドーピングすることにより、超伝導を発現する。 CuO_2 面にホールをドーピングしたものをホールドーピング型と、電子をドーピングしたものを電子ドーピング型と呼ぶ。Cu の平均価数が+2 である母物質では、 CuO_2 面の Cu 3d 軌道($d_{x^2-y^2}$ 軌道)の電子間に働く強い電子相関により電子が局在化し絶縁体であり超伝導を示さない、このような物質をモット絶縁体と呼ぶ。キャリアのドーピングには、元素置換や酸素導入などにより行われている。銅酸化物高温超伝導体のドーピングは Si などの半導体と異なり CuO_2 面へドーピングされるキャリアを考えるので、ホール(電子)を CuO_2 面へドーピングするためには、電荷を供給するブロック層に電子(ホール)をドーピングすることになる。例として、Fig. 1-2 (a) の $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ では La^{3+} を Sr^{2+} に置換し、 CuO_2 面へホールをドーピングしている。

先に述べたが、銅酸化物高温超伝導体の母物質は Cu 3d 軌道($d_{x^2-y^2}$ 軌道)の電子が強い電子相関により局在化したモット絶縁体と考えられている。 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道には 1 つの電子しか存在しないため、Cu は磁性イオンであり $S = 1/2$ を持つ、Cu のスピンは3次

元的な反強磁性長距離秩序を示す。この母物質にホールもしくは電子をドーピングするにつれ反強磁性長距離秩序が壊れていき、電気伝導性が良くなり、超伝導を示すと考えられている(Fig. 1-3⁷⁾)。ホールドーブ型、電子ドーブ型高温超伝導体共に超伝導転移温度はドーブ量の増加に伴い上昇し、その後減少する。最適なドーピング量は共に0.15付近であることが知られている。さらに、キャリアをドーピングすると超伝導が消失する。しかし、超伝導が発現する様子がホールドーブ型、電子ドーブ型高温超伝導体では異なっている。ホールドーブ型高温超伝導体では反強磁性相と超伝導相は離れ、超伝導が発現するホールドーブ領域(0.05 – 0.30)も電子ドーブ型高温超伝導体と比べて広い。一方、電子ドーブ型高温超伝導体では、反強磁性相と超伝導相は接しており、超伝導が発現する電子ドーブ領域が狭い。

ホールドーブ型高温超伝導体では $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ など多くの物質群を有し研究が進められている。しかし、電子ドーブ型高温超伝導体では $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm} \dots$)および AELnCuO_2 ($\text{AE} = \text{Ca}, \text{Sr}$)の2つの物質群しか有さず、一般的に過剰な不純物酸素が存在し超伝導化には還元アニール処理が必要となるため純良試料の作製が困難であり、電子ドーブ型高温超伝導体の物性研究はホールドーブ型高温超伝導体ほど進んでいない。そのため、Fig. 1-3が一般的な電子相図と考えられているが、更なる研究が待たれている。特に電子ドーブ型高温超伝導体 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ において、Brinkmann⁸⁾や Naito⁹⁾らにより、注意深く不純物酸素の除去を行った試料では従来の電子相図とは異なる結果になることが報告されてきている。

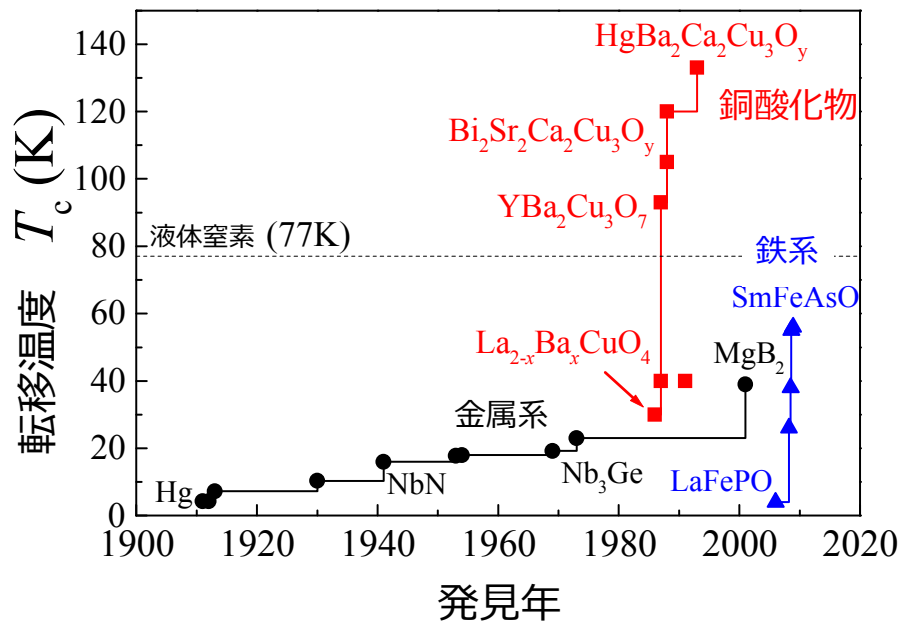


Fig. 1-1 超伝導転移温度と物質が発見された年

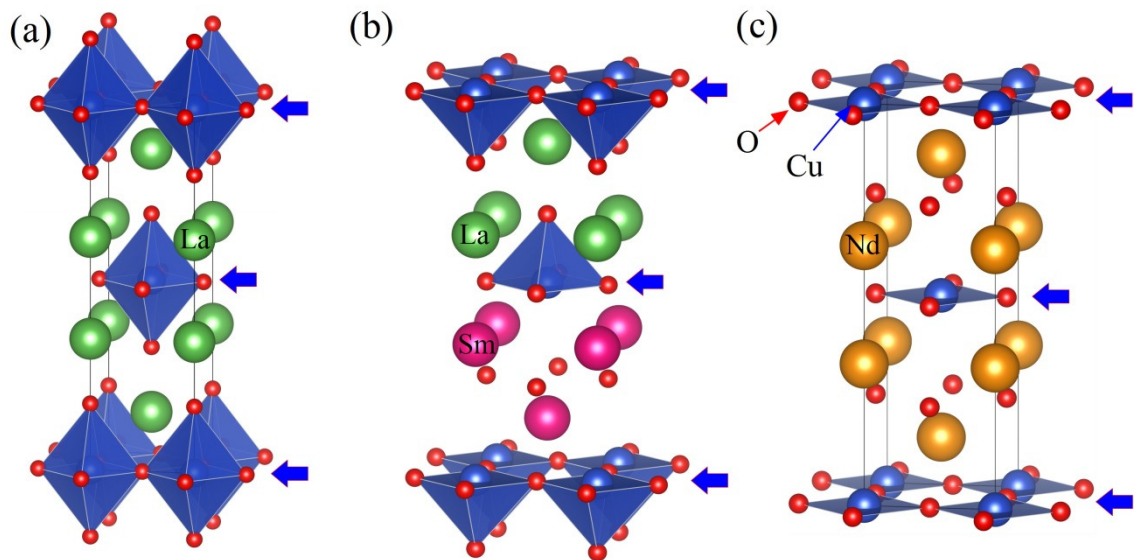


Fig. 1-2 (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (b) $\text{La}_{0.82}\text{SmSr}_{0.18}\text{CuO}_4$ (c) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造。矢印は CuO_2 面を示している。

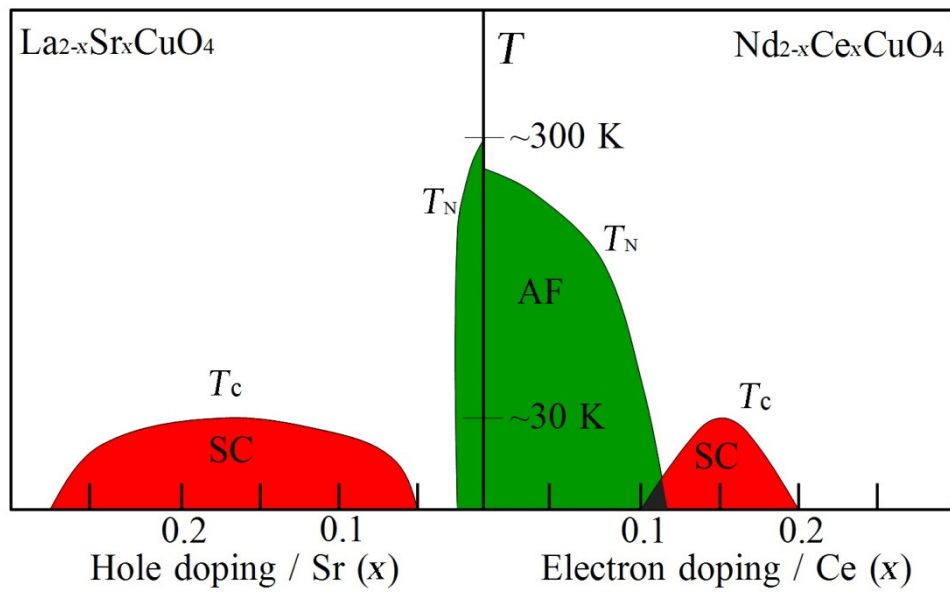


Fig. 1-3 一般的な高温超伝導体の電子相図⁷⁾。 T_N はネール温度を、AF は反強磁性相を、SC は超伝導相を示している。

1.2 銅酸化物高温超伝導体の圧力, 歪効果

銅酸化物高温超伝導体は圧力もしくは基板等を用いた歪の印加により、物性が変化することが知られている¹⁰⁻¹⁹⁾。Fig. 1-4 にいくつかの高温超伝導体における T_c の圧力依存性を示す¹⁹⁾。ホールドーピング型高温超伝導体では、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c \sim 135$ K) のバルク体において圧力を印加することにより $T_c \sim 164$ K まで超伝導転移温度が上昇し、銅酸化物高温超伝導体において最も高い T_c を記録している。この圧力効果の原因は、圧力によりバンド構造が変化するためだと理論的に推測されている²⁰⁾。同様に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のバルク体においても圧力印加による超伝導転移温度の上昇が確認され、この超伝導転移温度の上昇は高温正方晶から低温斜方晶への相転移が抑制されたためだと考えられている²¹⁾。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では薄膜においても、基板を用いた歪の印加により超伝導転移温度の上昇が報告されている(Fig. 1-5)²²⁾。 SrTiO_3 基板($a_{\text{Sub}} = 0.3905$ nm)上の薄膜において、 T_c が低いのは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($a \sim 0.380$ nm) との格子不整合率が大きいためだと考えられている。一方、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と比較的に格子整合性がよく、面内圧縮歪を印加可能な LaSrAlO_4 ($a_{\text{Sub}} = 0.3756$ nm) 基板では、 T_c はバルク値(37 K)を超える 44 K に上昇している。歪を印加した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜のドーピング依存性を見ても(Fig. 1-6)^{23,24)}。ここで、同じ物質群の $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ についても併記する。破線はバルク値を示している。すべてのドーピング領域において、 T_c はバルク値を超えている。また、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ではバルク体において現れる”1/8 異常“と呼ばれる T_c の低下が消失している。これは、歪の印加により、ストライプ秩序が取り除かれたためだと考えられ、薄膜化および歪印加により物質本来が発現したものと考えられる。一方、電子ドーピング型高温超伝導体($\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$)では、ホールドーピング型高温超伝導体の圧力, 歪効果と比べて T_c の変化は小さくもしくは変わらず(Fig. 1-7)^{17,19,25)}、また、バルク値以上の T_c を示す報告はなされていない。電子ドーピング型高温超伝導体では、無限層構造を有する $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ においてのみ基板から印加された歪により超伝導特性が大きく変化する、詳細は 1.3 節に示す。このように高温超伝導体では、圧力, 歪効果についての研究が盛んに行われている。これら圧力, 歪効果の原因について様々な推測がなされているが、未だに高温超伝導体における歪効果の普遍的な説明はなされていない。

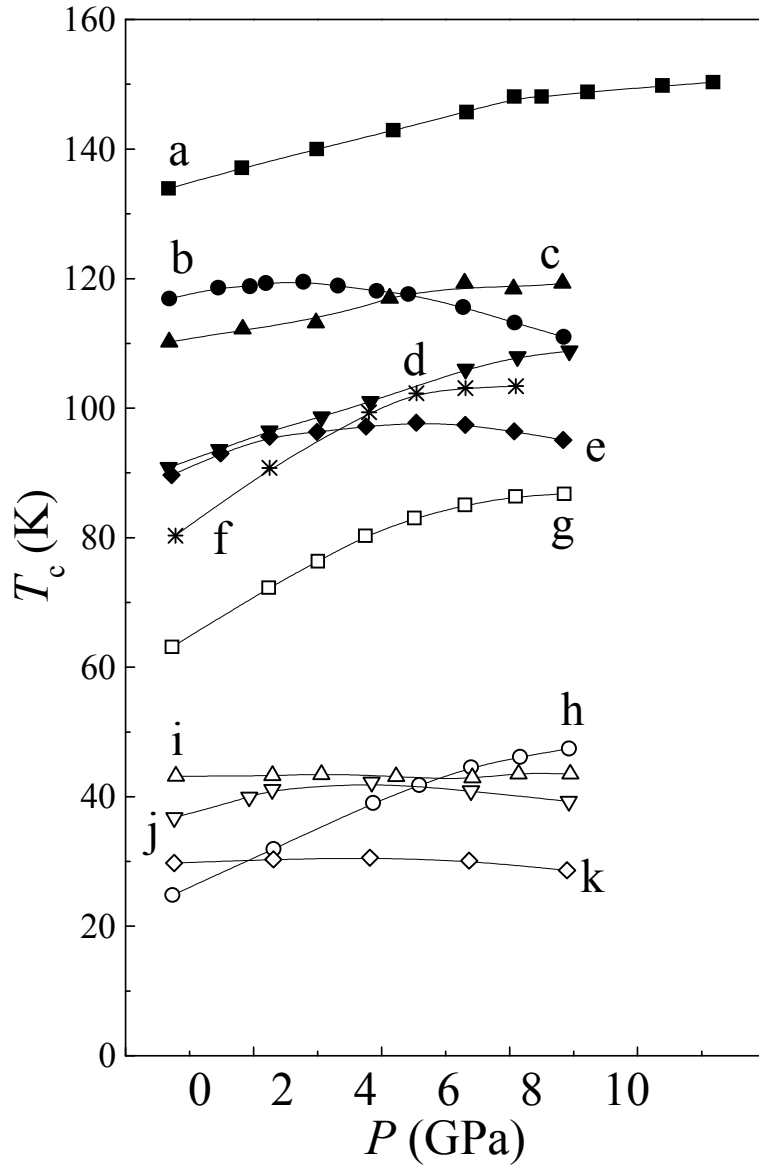


Fig. 1-4 いくつかの高温超伝導体における T_c の圧力依存性¹⁹⁾。(a) : $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, (b) : $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCuO}_8$, (c) : $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$, (d) : $\text{SrCuO}_{2-\delta}$, (e) : $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, (f) : $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, (g) : $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$, (h) : $\text{Nd}_{1.3}\text{Ce}_{0.2}\text{Sr}_{0.5}\text{CuO}_4$, (i) : $\text{Sr}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}\text{CuO}_2$, (j) : $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, (k) : $\text{Ba}_{0.62}\text{K}_{0.38}\text{BiO}_3$

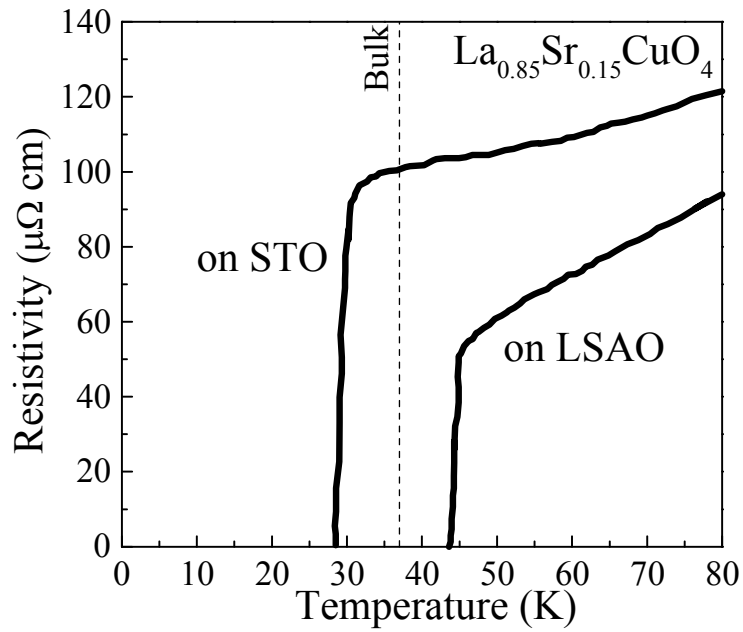


Fig. 1-5 STO および LSAO 基板上の $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 薄膜の抵抗率の温度依存性²²⁾

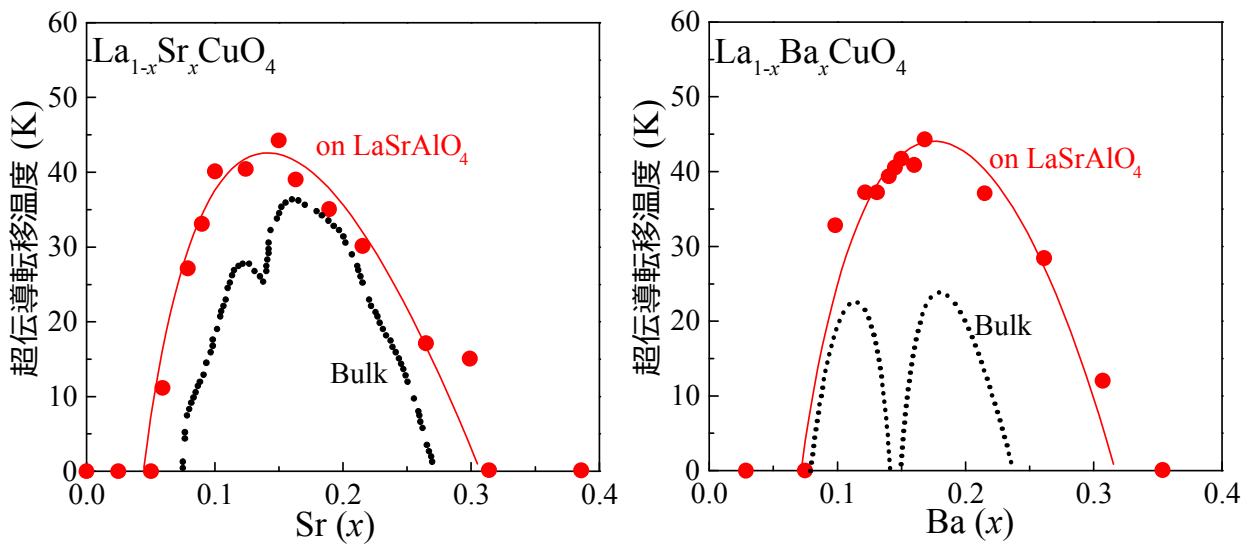


Fig. 1-6 LSAO 基板上の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜および $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 薄膜の T_c のドーピング量依存性^{23,24)}

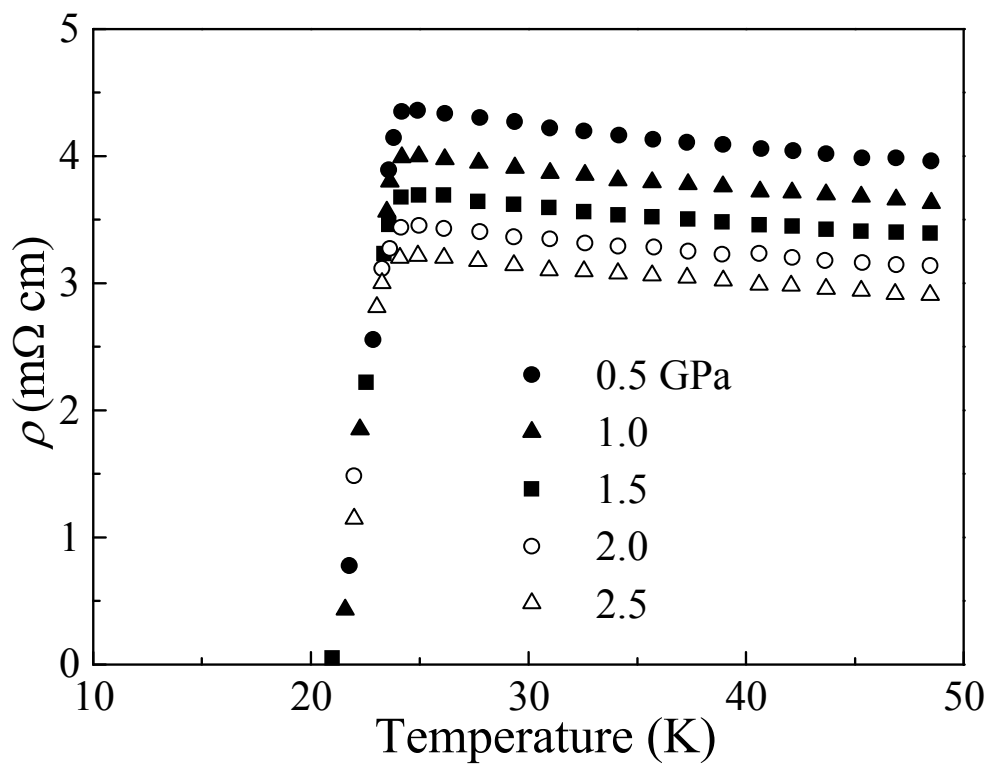


Fig. 1-7 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の圧力効果¹⁷⁾

1.3 電子ドーピング型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ と歪

本研究では電子ドーピング型高温超伝導体、特に無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} \dots$) に着目した。無限層構造とは、銅酸化物高温超伝導体は超伝導を担う CuO_2 面とキャリアを供給するブロック層が交互に並んだ複雑な構造を有している (Fig. 1-2) が、無限層構造ではブロック層を持たず、 CuO_2 面と電子を供給する (Sr/Ln) が何層も積み重なったシンプルな構造²⁶⁾をとっている (Fig. 1-8(a))。この構造はブロック層がなく CuO_2 面が無限に積み重なっているので無限層構造と呼ばれ、銅酸化物高温超伝導体において最もシンプルな構造として知られている。無限層構造の合成は 1988 年 Siegrist らにより、 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ が常圧合成において無限層構造をとることが報告された²⁷⁾。常圧合成では、無限層構造をとる組成は $\text{Ca} : \text{Sr} = 0.86 : 0.14$ 付近と非常に狭い領域においてのみであり、常圧下では Fig. 1-8(b) で示す相が合成される。その後、高圧合成 (5 GPa)²⁸⁾ において CaCuO_2 から SrCuO_2 までの広い範囲において、無限層構造の合成に成功している。Smith らにより、 Sr^{2+} を Nd^{3+} (ランタノイド) に置換することにより、40 K を有する高温超伝導体であることが報告された²⁶⁾。 Sr^{2+} の Nd^{3+} への置換は CuO_2 面に電子をドーピングすることになるので、電子ドーピング型に分類され、この T_c は電子ドーピング型高温超伝導体の中で最も高い転移温度である。その後、Nd 以外の Ln ($\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd} \dots$) に置換しても超伝導性を示すことが明らかになった^{26,29-32)}。無限層構造は超伝導を担う CuO_2 面と Sr/Ln 原子のみで構成されており、高温超伝導体の基礎物性の研究に適していると考えられる。しかしながら、 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ を除いて、無限層構造の合成には高圧合成が必須である。これは、常圧相 SrCuO_2 と比べて高圧相 SrCuO_2 の密度が 8% 程度大きいこと、高密度の高圧相 SrCuO_2 を安定化させるために高圧が必要になるためだと考えられる。このように、高圧合成を必要とするため、大きな純良試料は得られていない。

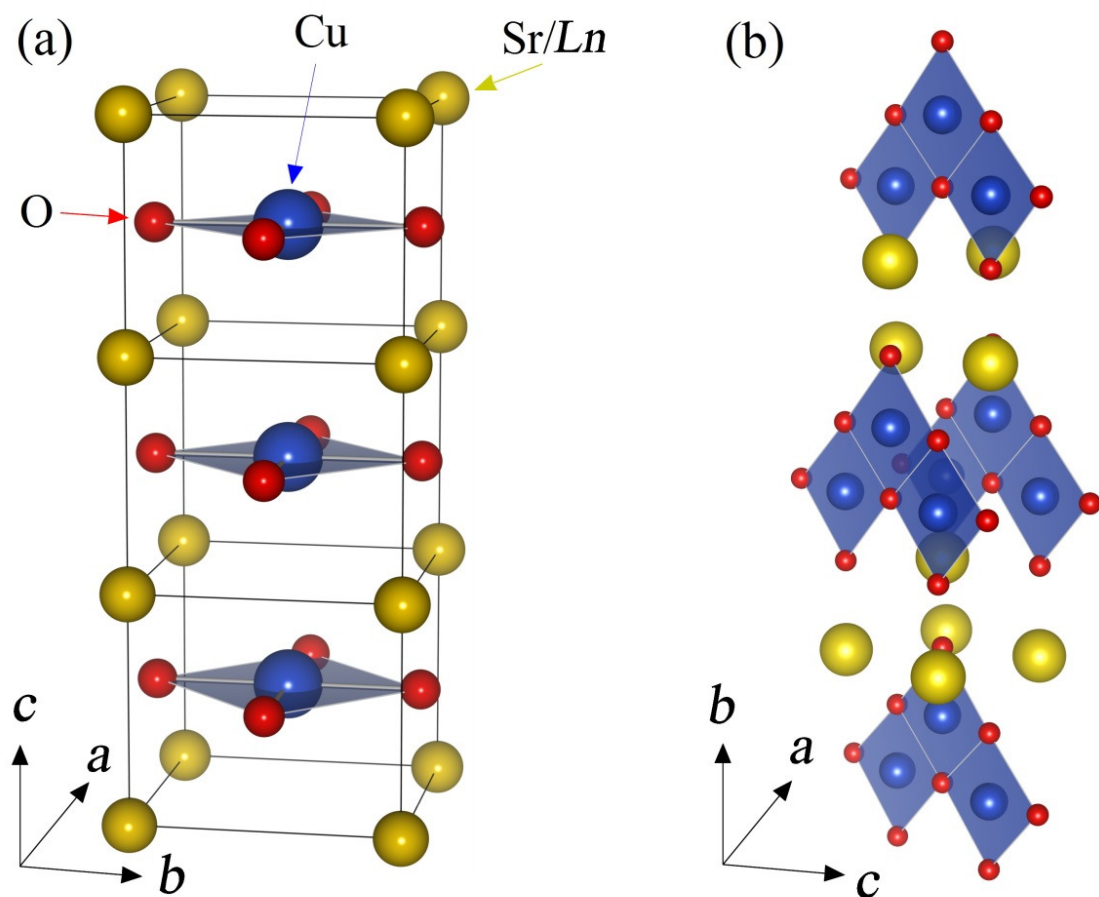


Fig.1-8 (a)無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ (高压相) (b)常压相 SrCuO_2

また、 Ln の固溶限界が Ln の種類によらず ~ 0.1 であることが知られている。Fig. 1-9 に(a) $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ ³²⁾ および(b) $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ ³⁰⁾ の格子定数と固溶量 x の依存性を示す。 $x = 0.1$ 以下では、実線で示すペガード則に従っているが、それ以上では外れていることがわかり、La および Nd が固溶していないことが示唆される。 Fig. 1-10 にバルク体 $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ の電子相図を示す¹⁵⁾。 一見、電子ドーピング型高温超伝導体 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ に似た電子相図を示している。しかし、超伝導相の領域が $x = 0.1 - 0.15$ と狭く、 x の増加に伴い T_c^{ONSET} (~ 42 K) は若干低下し、 T_c^{ZERO} は 30.5 K ($x = 0.1$) から 22.5 K ($x = 0.12$) まで変化する。この T_c の低下は、他の高温超伝導体におけるオーバードーピング領域ではなく、 Ln の固溶限界が ~ 0.1 付近であるため、 Ln が固溶せず不純物として存在するためだと考えられている。そのため、無限層構造 $Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$ において現状では最も高い超伝導転移温度 42 K (この温度が電子ドーピング型において最も高い値) が得られる最適ドーピング量は 0.1 となり、 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ や $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の ~ 0.15 と異なっている。また、固溶限界のため、高濃度電子ドーピングが困難である。

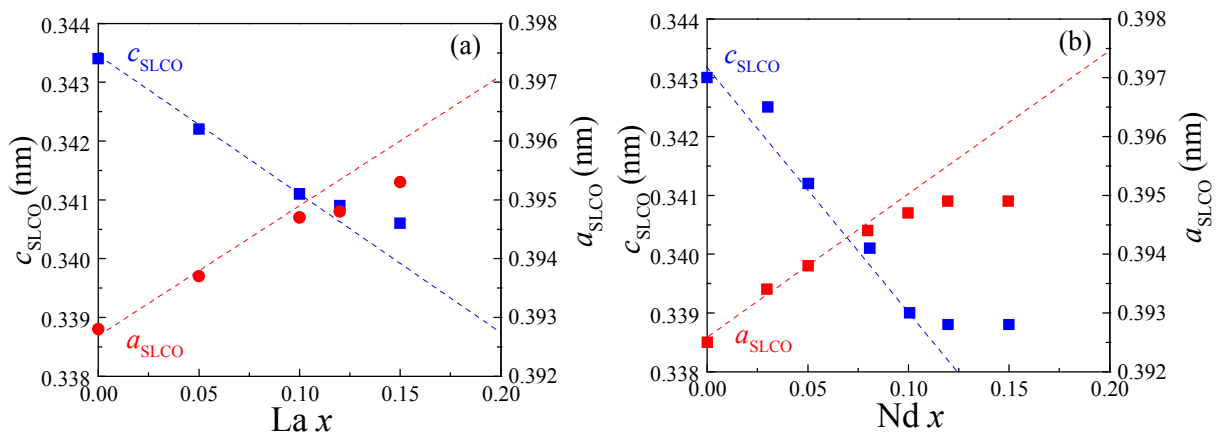


Fig. 1-9 (a) $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ ³²⁾ および(b) $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ ³⁰⁾ の格子定数と固溶量 x の依存性

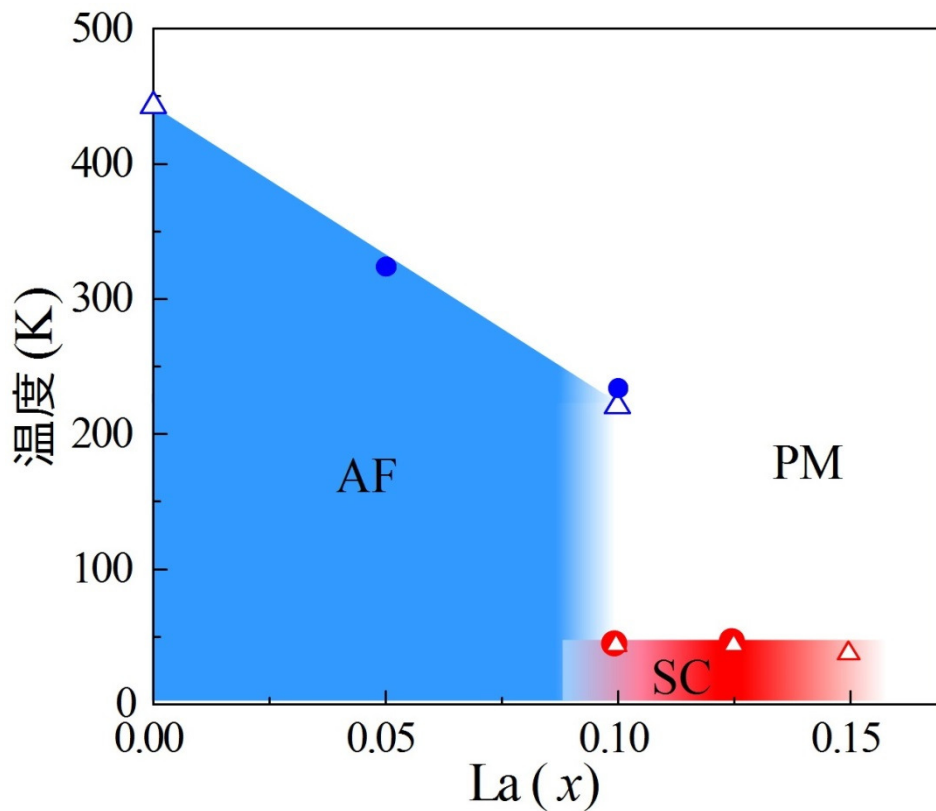


Fig. 1-10 バルク体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の電子相図¹⁵⁾。○は S. Ishiwata ら¹⁵⁾を、△は K. Kojima¹⁶⁾らの報告である。

このように、無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ は、 CuO_2 面と Sr/Ln 層のみを有しており、銅酸化物高温超伝導体の母物質と呼べる簡単な構造を有しているため、銅酸化物高温超伝導体の基礎物性研究に有用である。しかし、バルク合成に高圧(>1 GPa)が必要であり純良試料を得ることが困難である。また、固溶限界のため高濃度電子ドーピングが困難であるなどの問題点が存在する。純良試料を得るために、薄膜化が盛んに行われている。上記のように無限層構造を安定化させるためには高圧合成が必要になるため、薄膜化においてもエピタキシャル成長が必要になる。つまり、無限層構造の薄膜化には基板との格子整合性による歪が重要となる。多くの研究グループが薄膜化を行っているが、未だに高品質な薄膜を得ることは大変困難であり、1つの研究グループが成功しているのみである³³⁻³⁵⁾。先に述べたが、電子ドーブ型高温超伝導体では酸素のような不純物を取り込まれやすい。この過剰に取り込まれた酸素は CuO_2 面の頂点位置に配位すると考えられているため、頂点酸素と呼ばれている(Fig. 1-11)。この過剰な頂

点酸素は、 c 軸長を伸ばすため c 軸長から存在を知ることができ、還元アニール処理によりある程度除去することが可能である。しかしながら、還元アニール処理時に超伝導を担う CuO_2 面の酸素が欠損してしまう。そのため、 CuO_2 面の酸素欠損なしに頂点酸素を完全に除去することは非常に難しく、未だに高品質 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の作製を困難にしている。唯一 Karimoto らが、Molecular Beam Epitaxy (MBE) を使用し、バルク値に近い T_c を有する高品質 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$) 薄膜を報告されている (Fig. 1-12)³³⁻³⁵。Karimoto らは、 $\text{DyScO}_3(110)$ ($\sqrt{(a_{\text{sub}}^2 + b_{\text{sub}}^2)}/2 = 0.3944 \text{ nm}$, $c_{\text{sub}}/2 = 0.3943 \text{ nm}$) や $\text{KTaO}_3(001)$ ($a_{\text{sub}} = 0.3988 \text{ nm}$) のような特殊な基板を使用することが重要であると報告している。これらの基板上の $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($a_{\text{SLCO}} = 0.3949 \text{ nm}$ for $x = 0.1$) 薄膜は、 DyScO_3 ではほぼ歪フリー、 KTaO_3 では面内引張歪を受けていると考えられる。Karimoto らは引張歪により電気伝導、超伝導特性が大きな影響を受けることを示し、その原因として歪が頂点酸素の除去を容易にしていると推測しているが、歪フリーにおける考察はなされていない。この報告を受け、いくつかの研究グループが MBE³⁶, Pulsed Laser Deposition³⁷, Magnetron Sputtering³⁸) を用いて DyScO_3 , KTaO_3 , BaTiO_3 ($a_{\text{sub}} = 0.3992 \text{ nm}$) 上に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の作製を試みている。しかしながら、高い結晶性を有する単相の無限層薄膜が作製できても、その超伝導転移温度はバルク値の半分程度である 20 K 付近である (Fig. 1-13)。この 20 K 付近の転移温度は多くの研究グループにおいて報告されており、我々はこの 20 K 付近の無限層薄膜を”20 K 相”と呼んでいる。この 20 K 付近の低い転移温度の原因は不明確である。

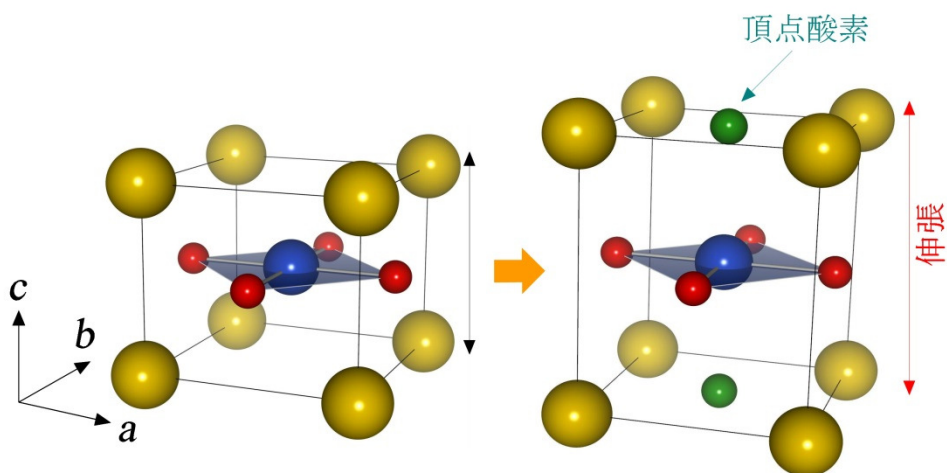


Fig. 1-11 過剰な頂点酸素が存在する $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ の結晶構造と c 軸長の伸張

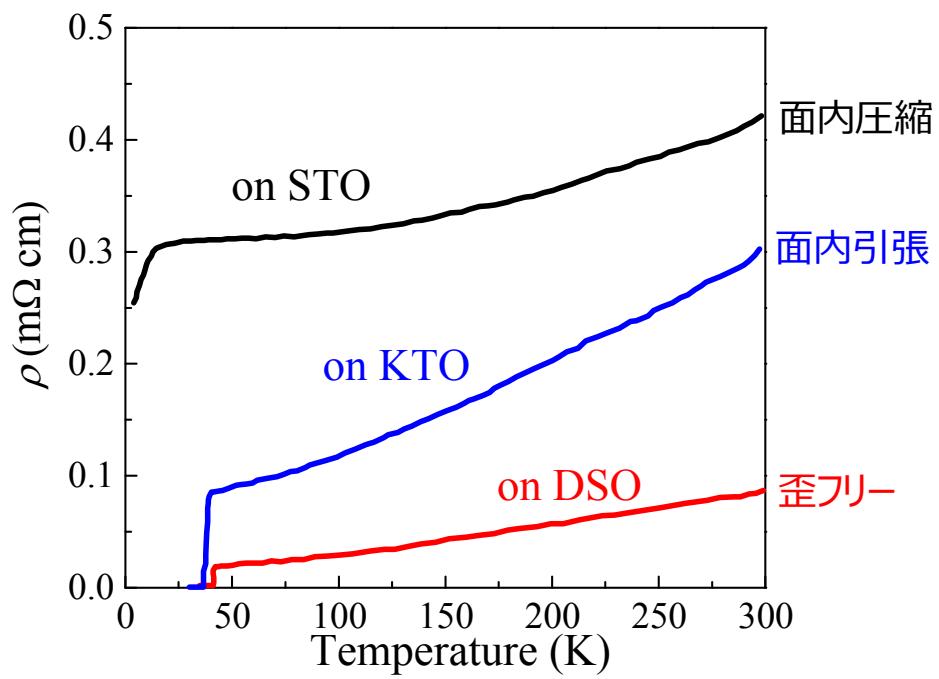


Fig. 1-12 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の電気伝導特性^{33,34)}

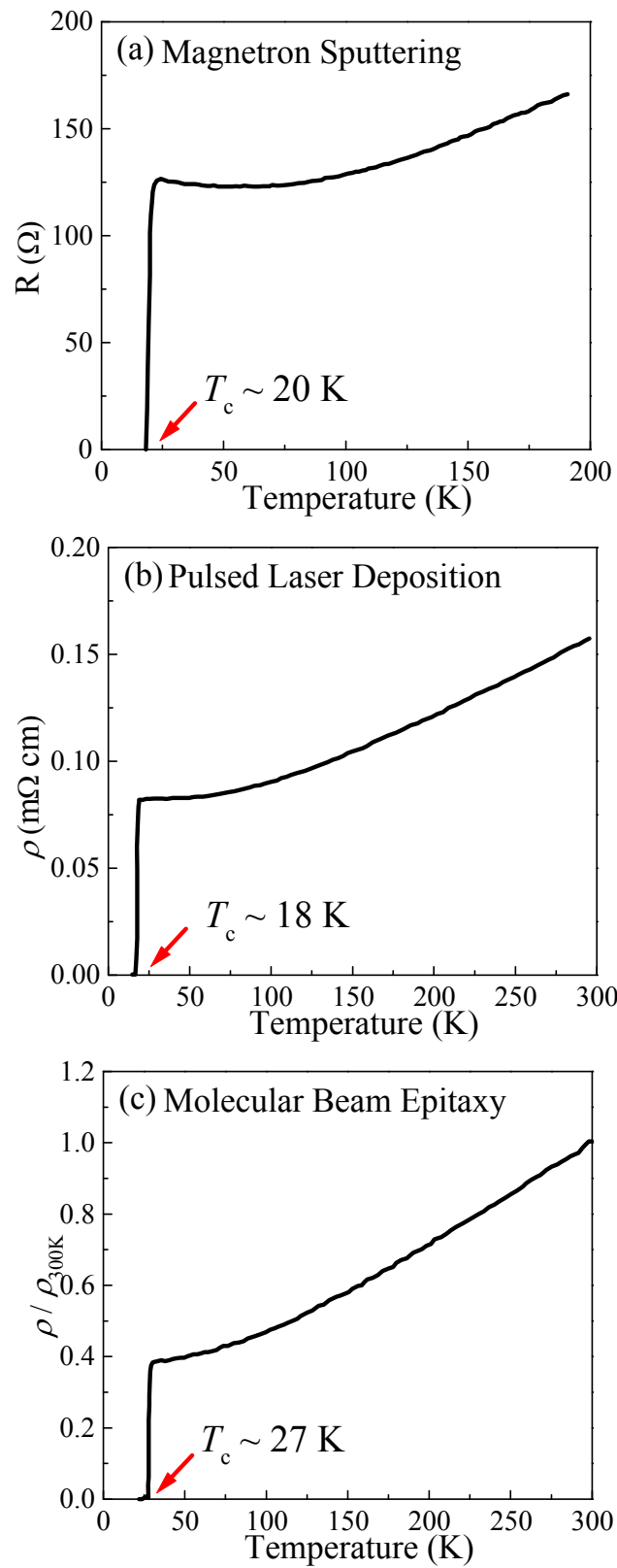


Fig. 1-13 (a) Magnetron Sputtering³⁸⁾ (b) Pulsed Laser Deposition³⁷⁾ (c) Molecular Beam Epitaxy³⁶⁾を用いて作製された $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の超伝導特性

また、Karimoto らは、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜に面内引張歪を印加することにより、La の固溶領域を拡大できることを示した(Fig. 1-14(a))³³⁾。面内引張歪が生じる KTaO_3 基板では固溶限界が ~ 0.12 まで広がり、 T_c は低い $x \sim 0.12$ まで超伝導特性の大きな劣化は生じないことがわかった(Fig. 1-14(b))^{39,40)}。電子ドープ型高温超伝導体では、電子が CuO_2 面にドープされると、 Cu-O バンドが広がり、 a 軸長が伸びることが知られている。そのため、高濃度電子ドーピングには、 a 軸長を伸ばすことが重要となる。 KTaO_3 基板では、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜に面内引張歪を印加、つまり a 軸長を伸ばしているので、高濃度電子ドープ領域でも CuO_2 面が安定化し、固溶領域が拡大したと考えられる。このように、無限層構造薄膜において、歪は特性に影響を与えるだけではなく、薄膜合成にも大きな影響を与える。そのため、無限層構造薄膜を基礎研究やデバイス応用に使用するためには、無限層構造薄膜における歪の影響について理解することが最も重要となる。

では、なぜ無限層構造薄膜についての多くの研究^{36-38,41-43)}が行われているにも関わらず、高品質無限層構造薄膜が得られないのだろうか。これまでの研究では、 SrTiO_3 (格子不整合率(δ) $\sim -1.1\%$)、 DyScO_3 ($\delta \sim -0.1\%$)、 KTaO_3 ($\delta \sim 1.0\%$)、 BaTiO_3 ($\delta \sim 1.1\%$)を使用しており、格子不整合率に大きな違いがあることがわかる。そこで、歪の量および状態に着目し、従来研究を精査した。従来研究では、無限層構造薄膜の面内格子定数(歪の量)やコヒーレント成長なのか歪が緩和しているのか(歪の状態)の記述がほとんどなく、詳細に薄膜中の歪について述べられている報告がない。例えば、 KTaO_3 ($\delta \sim 1.0\%$)ではコヒーレント成長しているが、 BaTiO_3 ($\delta \sim 1.1\%$)バッファ層では歪が緩和しているにも関わらず、面内引張歪として議論がなされている(Fig. 1-15)³⁷⁾。Karimoto らの高品質 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜においても、 KTaO_3 ($\delta \sim 1.0\%$)では歪が緩和し、 DyScO_3 基板ではコヒーレント成長しており詳細に歪量および状態が検討されていない。このように、従来研究では、歪の量および状態について十分な検討がなされず、また、歪を精密に制御できていないと考えられる。そのため、歪効果の本質の理解が進まず、未だに高品質無限層構造薄膜の作製を非常に困難にしていると考えられる。

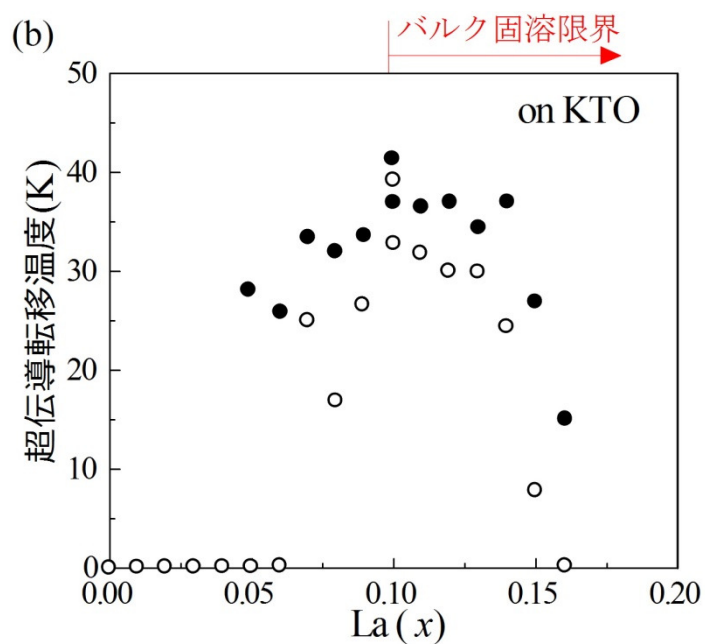
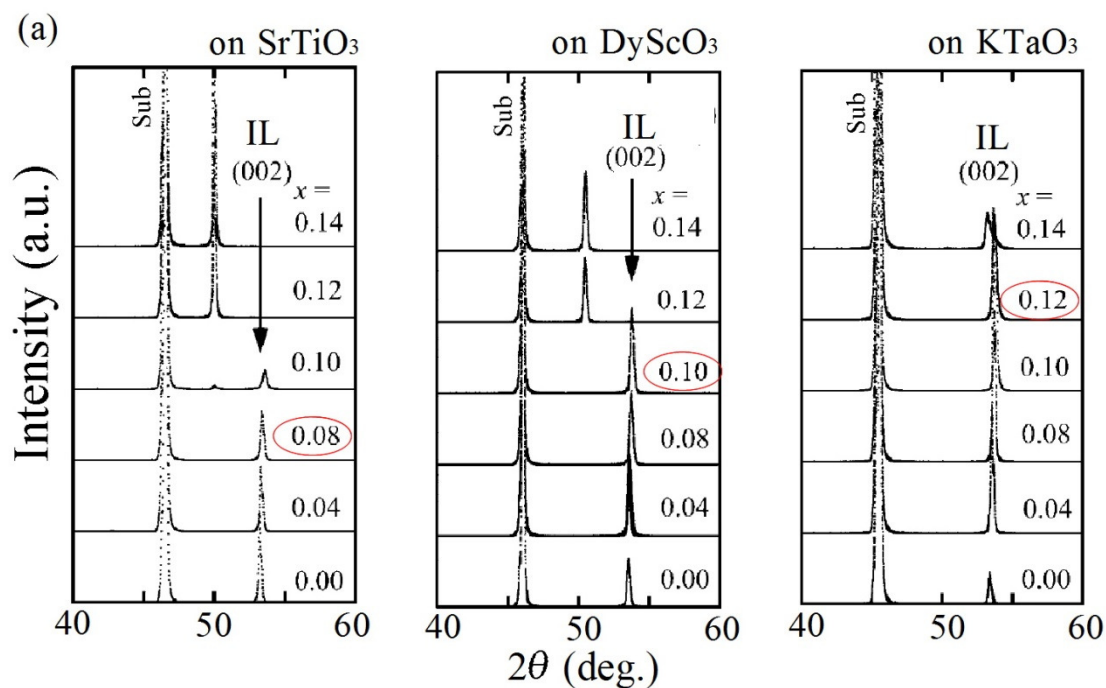


Fig. 1-14 (a) La 量を変化させた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の XRD パターン³⁴⁾。IL は無限層構造を示し、赤丸は固溶限界を示している。(b) KTaO_3 上 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の電子相図⁴⁰⁾

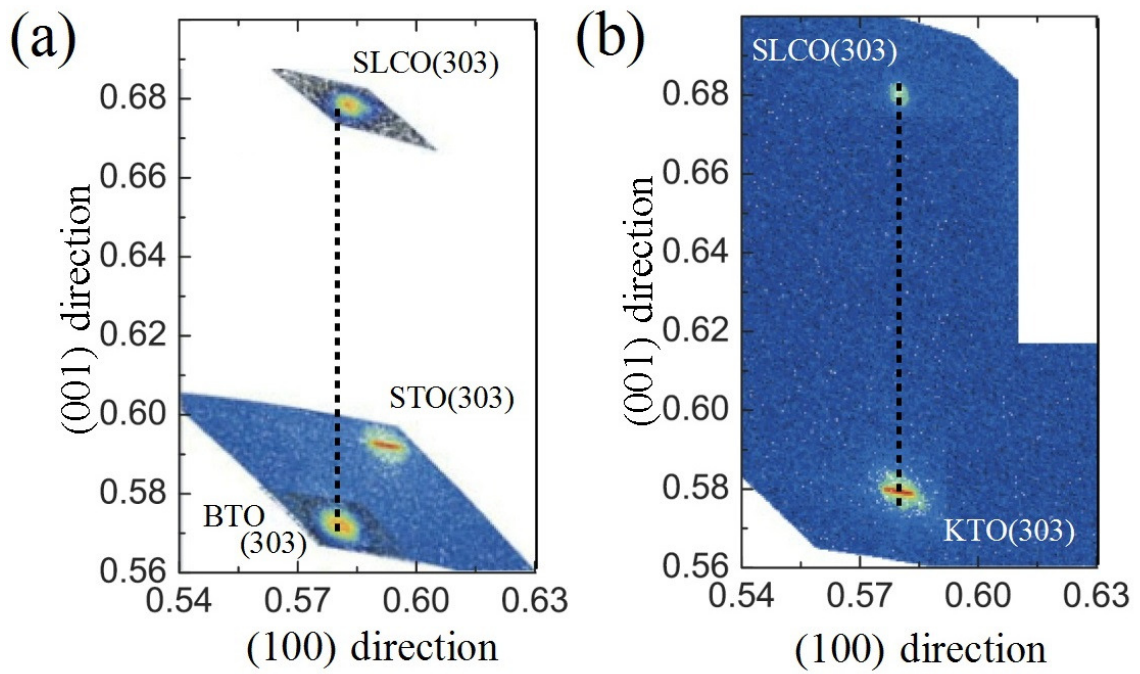


Fig. 1-15 (a) BaTiO₃ および (b) KTaO₃ 上 Sr_{1-x}La_xCuO₂ の逆格子マッピング³⁷⁾

無限層構造薄膜の歪を精密に制御し、歪量および状態を詳細に検討することが、歪効果の本質を理解し高品質無限層構造薄膜の作製に重要であると考えた。市販基板 (MgO ($a_{\text{Sub}} = 0.421 \text{ nm}$), MgAl_2O_4 ($a_{\text{Sub}}/2 = 0.404 \text{ nm}$), SrTiO_3 ($a_{\text{Sub}} = 0.391 \text{ nm}$), ($\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82}$)($\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41}$) O_3 ($a_{\text{Sub}}/2 = 0.387 \text{ nm}$), LaAlO_3 ($a_{\text{Sub}} = 0.379 \text{ nm}$))では格子定数に大きな間隔があるため、歪を精密に制御するためにバッファ層を使用することにした。バッファ層材料として、 $\text{SrTiO}_3 - \text{BaTiO}_3$ の固溶体である $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ を使用した(Fig. 1-16)。 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ はペロブスカイト酸化物であり、ペロブスカイト関連物質である高温超伝導体と相性が良いと考えられる。また、 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ はBa量(y)を変えることにより、格子定数を 0.3905 nm ($y=0$; SrTiO_3)から 0.3992 nm ($y=1$; BaTiO_3)まで連続的に制御することができ、この格子定数の範囲は無限層構造の格子定数($\sim 0.3949 \text{ nm}$)と近く、精密な歪制御に適していると考えられる(Fig. 1-17)。しかしながら、一般的にバッファ層は下部基板よりも結晶性が劣化する。そのため、上部薄膜の結晶性を劣化させ、物性を乱す。また、 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ は酸素欠損が生じやすく、酸素欠損により結晶構造が乱され、上部薄膜との界面における格子定数が変化する。そのため、上部薄膜の歪を精密に制御することができなくなる。無限層構造薄膜の歪を精密に制御するためには、基板と同等の結晶性を有し、バルク値に近い格子定数を有する高品質 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ バッファ層が重要となる。

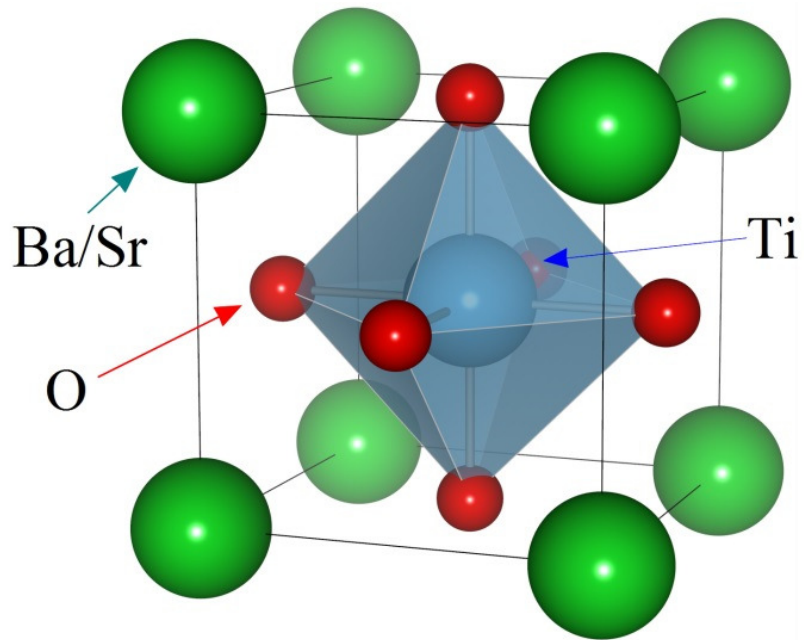


Fig. 1-16 $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ の結晶構造

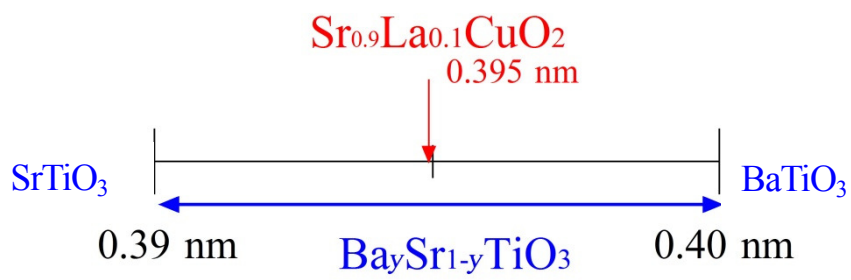


Fig. 1-17 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ および $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ の格子定数の関係

1.4 研究目的

これまでに述べてきたように、高温超伝導体の電子相図は、一見ホールドープ型および電子ドープ型で対称性を有しているように見えるが、超伝導発現の様子が違うなど細部において異なっている。また、ホールドープ型高温超伝導体では最も高い超伝導転移温度は Hg 系において 135 K に達するが、電子ドープ型高温超伝導体では無限層構造の 42 K 程度である。このように、同じ銅酸化物高温超伝導体であるにも関わらず、ホールドープ型および電子ドープ型では電子相図や超伝導転移温度などに違いが見られる。電子ドープ型高温超伝導体の純良試料作製は困難であるため、一般的に知られている電子ドープ型高温超伝導体の電子相図が本来の電子相図であるか疑問が残る。

電子ドープ型高温超伝導体である無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ は、 CuO_2 面と Sr/Ln 層のみを有しており、銅酸化物高温超伝導体の母物質と呼べる簡単な構造を有している。そのため、銅酸化物高温超伝導体の基礎物性研究に適していると考えられ、加えて、デバイス応用においても有用であると考えられる。しかしながら、他の電子ドープ型高温超伝導体と同じく頂点酸素のような不純物を取り込まれやすく、純良試料を得ることは非常に困難である。特に、無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ は、他の電子ドープ型高温超伝導体と比べて作製が困難であることが知られている。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ は、1つの研究グループだけが特殊な基板を使用し面内歪を印加することにより、バルク値に近い超伝導転移温度を有する薄膜の作製に成功している。しかしながら、この報告を受け、他のいくつかの研究グループが追試を試みたが成功せず、すべての研究グループにおいて 20 K 程度の超伝導転移温度しか得られていない。これは、歪を精密に制御せず、かつ、歪の量や状態を詳細に検討していないため、歪効果の理解が進んでいないことが原因であると考えられる。

このように、未だに電子ドープ型高温超伝導体の電子相図には疑問点が存在する。しかし、電子ドープ型高温超伝導体の純良試料作製は困難であり、作製技術の開発が待たれる。本研究では、電子ドープ型高温超伝導体の電子相図を明らかにするため、電子ドープ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の歪効果の原因を解明することを目的とした。以下に、具体的な手順を示す。

1. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の精密歪制御のため、系統的に成長、アニール条件を変化させ、結晶性が良好で様々な面内格子定数を有する $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ バッファ層の作製を試みる。(第3章)
2. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の結晶構造および電気伝導特性への成長および還元アニールの効果を調べ、SLCO 薄膜の超伝導化を試みる。(第4章)
3. $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ バッファ層を使用し $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の歪を精密に制御し、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の歪と超伝導特性の関係を明らかにする。また、それらの結果から $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の高 T_c 化に向けた検討を行う。最後に La 組成を変化させ、電子相図について検討する。(第5章)

第6章において、本研究で得られた結論を述べる。

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Zeitschrift Für Phys. B Condens. Matter* **64**, 189 (1986).
- 2) S. Uchida, H. TAGAGI, K. KITAZAWA, and S. TANAKA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1 (1987).
- 3) M. K. Wu, J. R. Ashburn, 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**, 908 (1987).
- 4) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- 5) A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- 6) Y. Kamihara and T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- 7) N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421 (2010).
- 8) M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach, and K. Westerholt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4927 (1995).
- 9) A. Tsukada, M. Noda, H. Yamamoto, and M. Naito, *Phys. C Supercond.* **426-431**, 459 (2005).
- 10) U. Welp, M. Grimsditch, S. Fleshler, W. Nessler, J. Downey, G. Crabtree, and J. Guimpel, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2130 (1992).
- 11) H. Takahashi and T. Tomita, *J. Cryog. Soc. Japan* **46**, 203 (2011).
- 12) H. Sato, M. Naito, and H. Yamamoto, *Phys. C Supercond.* **280**, 178 (1997).
- 13) J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. W. Seo, and G. Van Tendeloo, *Nature* **394**, 453 (1998).
- 14) L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- 15) S. Ishiwata, D. Kotajima, N. Takeshita, C. Terakura, S. Seki, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Japan* **82**, 063705 (2013).
- 16) Y. Kaga, T. Sasagawa, S. Takahashi, K. Unosawa, and H. Takagi, *Phys. B Condens. Matter* **359-361**, 442 (2005).
- 17) C. Murayama, N. Môri, S. Yomo, H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura, *Nature* **339**, 293 (1989).
- 18) A. Yamamoto, N. Takeshita, C. Terakura, and Y. Tokura, *Nat. Commun.* **6**, 8990 (2015).

- 19) H. Takahashi, N. Môri, M. Azuma, Z. Hiroi, and M. Takano, *Phys. C Supercond.* **227**, 395 (1994).
- 20) S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio, *Nature* **362**, 226 (1993).
- 21) S. Katano, S. Funahashi, N. Môri, Y. Ueda, and J. A. Fernandez-Baca, *Phys. Rev. B* **48**, 6569 (1993).
- 22) H. Sato and M. Naito, *Physica C* **274**, 221 (1997).
- 23) H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **61**, 12447 (2000).
- 24) H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **62**, R799 (2000).
- 25) D. Di Castro, R. Khasanov, A. Shengelaya, K. Conder, D.-J. Jang, M.-S. Park, S.-I. Lee, and H. Keller, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 275701 (2009).
- 26) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, and J. T. Markert, *Nature* **351**, 549 (1991).
- 27) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth, *Nature* **334**, 231 (1988).
- 28) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto, and T. Kusaka, *Phys. C Supercond.* **159**, 375 (1989).
- 29) J. D. Jorgensen, P. G. Radaelli, D. G. Hinks, J. L. Wagner, S. Kikkawa, G. Er, and F. Kanamaru, *Phys. Rev. B* **47**, 14654 (1993).
- 30) N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, and Y. Takeda, *Physica C* **210**, 367 (1993).
- 31) W. Korczak, M. Perroux, and P. Strobel, *Physica C* **193**, 303 (1992).
- 32) G. Er, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Y. Miyamoto, S. Tanaka, M. Sera, M. Sato, Z. Hiroi, M. Takano, and Y. Bando, *Physica C* **196**, 271 (1992).
- 33) S. Karimoto and M. Naito, *Physica C* **412-414**, 1349 (2004).
- 34) S. Karimoto and M. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2136 (2004).
- 35) Y. Krockenberger, K. Sakuma, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **5**, 043101 (2012).
- 36) L. Maritato, A. Galdi, P. Orgiani, J. W. Harter, J. Schubert, K. M. Shen, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **113**, 053911 (2013).
- 37) J. Tomaschko, V. Leca, T. Selistrovski, S. Diebold, J. Jochum, R. Kleiner, and D. Koelle, *Phys. Rev. B* **85**, 024519 (2012).

- 38) Z. Z. Li, V. Jovanovic, H. Raffy, and S. Megtert, *Physica C* **469**, 73 (2009).
- 39) S. Karimoto, K. Ueda, M. Naito, and T. Imai, *Phys. C Supercond.* **381**, 127 (2002).
- 40) S. Karimoto, K. Ueda, M. Naito, and T. Imai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2767 (2001).
- 41) N. Sugii, K. Kubo, M. Ichikawa, K. Yamamoto, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1024 (1992).
- 42) J. T. Markert, T. C. Messina, B. Dam, J. Huijbregste, J. H. Rector, and R. Griessen, *IEEE Trans. Applied Supercond.* **13**, 2684 (2003).
- 43) Y. Sun, Y. Ma, M. R. Chen, J. Y. Yang, H. Li, and J. C. Nie, *J. Phys. Conf. Ser.* **400**, 022115 (2012).

第2章 実験方法

2.1 試料作製方法

2.1.1 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の作製

本研究では $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜作製にマグネトロンスパッタリングを用いた。二極スパッタリングでは、放電空間に電場と磁場が同時に印加されているために、ターゲット近傍に電子が捕らえられサイクロトロン運動をする。その結果、気体分子と電子が衝突する確率が増加して多数のイオンが生成し、効率よくターゲットをスパッタする。マグネトロンスパッタリングの利点として

- (1) イオンの生成効率が上がり、放電ガスが希薄化するためにスパッタリングされた粒子の放電ガスによる散乱が減り、膜形成速度が増加する。
- (2) スパッタリング中の基板温度の上昇を抑えることができる。
の2点をあげることができる。

本研究で用いたマグネトロンスパッタリング装置について概要を説明する。円盤状ターゲットを用い、カソード内部には永久磁石をリング状に挿入したプレナー型マグネatronカソード方式を採用している。

製膜方法

製膜時の一連の操作について述べる。チャンバー内に基板をセットし、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプ、クライオポンプによって排気を行う。この時の到達真空度は $\sim 10^{-6}$ Torr である。スパッタリングガスには、高純度 Ar をベースとして高純度 O_2 を混合させたガス使用している。マスフローコントローラーによってガス注入流量を 10 sccm に制御し、同時にバタフライバルブを経由してターボ分子ポンプにより排気することでスパッタリング時のガス圧を 1-10 Pa に保っている。製膜中は基板温度を 450-750 °C まで加熱し、配向制御ならびに不純物生成抑制を行っている。

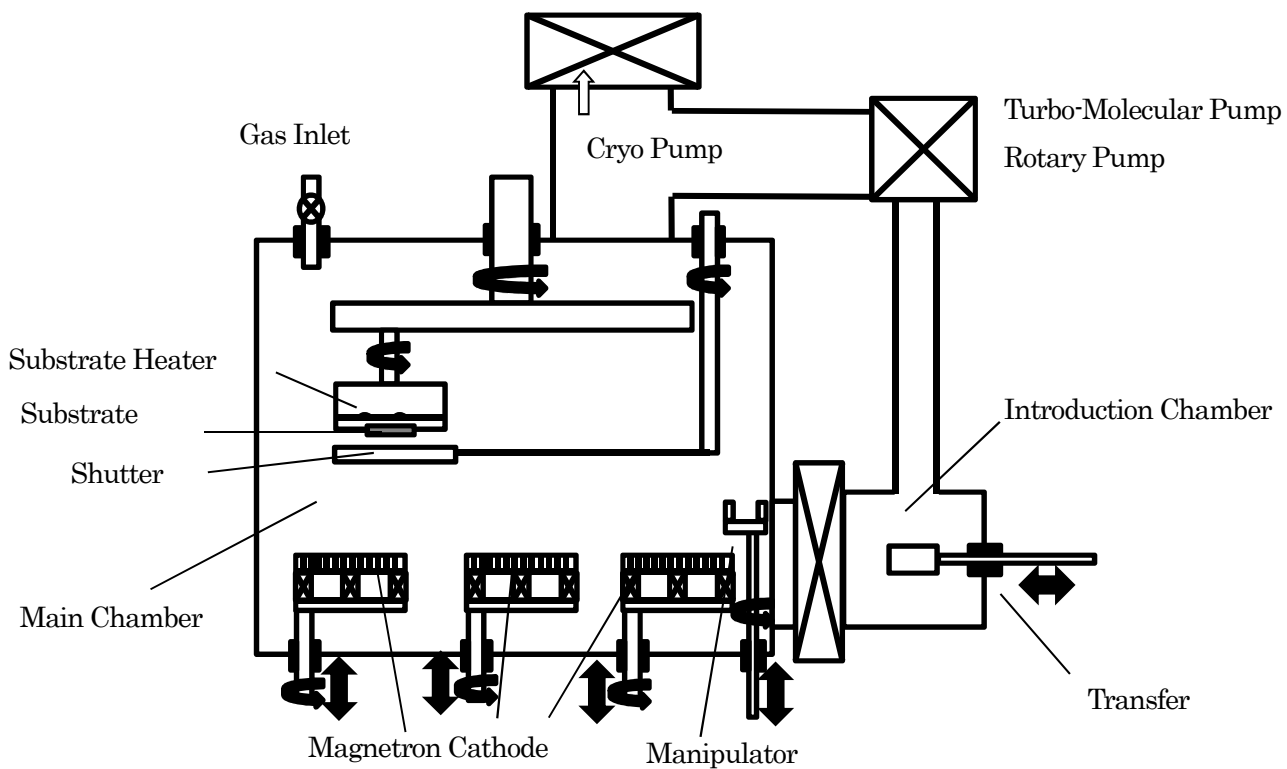


Fig. 2-1 マグネトロンスパッタリング装置

2.1.2 Ba_ySr_{1-y}TiO₃ (y = 0.2, 0.4, 0.55, 0.6, 0.7) バッファ層の作製

バッファ層についてもマグネトロンスパッタリング法にて作製した。装置については Fig. 2-2 に概略図を示す。

本研究で用いたスパッタリングガスは高純度 Ar ガスまたは混合 Ar+O₂ ガスをマスフローコントローラーにより流量を制御し、薄膜堆積時のガス圧をターボポンプで制御している。電源には RF 電源、DC 電源の 2 種類の方式があり、RF 放電の方式は絶縁体及び金属のターゲットのスパッタが可能で、DC 電源は金属、ターゲットのスパッタが可能である。

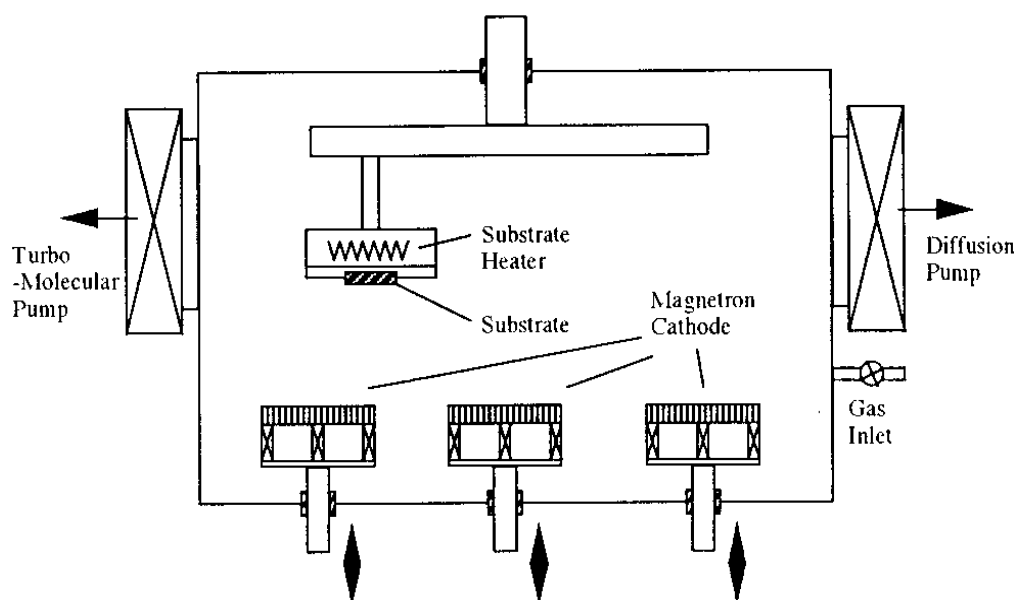


Fig. 2-2 酸化物用スパッタ装置の模式図

2.2 評価方法

2.2.1 X線回折法(XRD : X-Ray Diffraction)

結晶構造の解析にはX線回折法を用いた。これは実験方法が容易で試料を非破壊に測定できるため非常に有用な測定手段である。本研究では、 $\theta/2\theta$ スキャン法、 ω スキャン法の2つにより結晶構造を評価した。Fig. 2-3 には、 $\theta/2\theta$ スキャン法と ω スキャン法を示す。また Fig. 2-4 にX線回折装置の概略図を示す。

$\theta/2\theta$ スキャン法は、膜に対して角度 θ でX線を入射させ、入射方向から角度 2θ の位置にカウンターを置き、 θ と 2θ を同時に動かして測定を行う方法である。逆格子空間で考えると、 $\theta/2\theta$ を変えてゆくと膜面に垂直方向に散乱ベクトルが伸びる。面間隔を d とすると、ブラッグの条件式は

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-1-1)$$

を満たすとき強い回折ピークを生じる。 λ はX線の波長であり、 d 決定に使用したCu K_{α} 線の λ は1.54178 Åである。

ω スキャン法は、 2θ をブラッグの条件を満たす角度に固定して、 θ のみを動かして測定を行う方法である。この方法では、散乱ベクトルの長さが固定され、ベクトルの先端が半円上を動くことになる。このときの回折をロックンカーブとも呼び、ピークの半値幅から結晶性を評価することができる。

試料のホルダーへの取り付けには特に注意を要するが、これは以下のように行った。まず平坦かつ清浄なテーブルの上に試料表面を裏にして置き、粘土をつけたホルダーをその上から押し付けた。これにより試料表面と試料ホルダー面との平行性が得られるが、厳密にはまだ不十分であり、さらに精度を上げるため flat-top をとった。 $\theta/2\theta$ スキャンにより得られたピークの位置より 2θ の値を固定、すなわち散乱ベクトルの長さを固定し、これを ω 方向へスキャンしてそのピークの位置と先に固定した $2\theta/2$ の値とのずれを補正することで平行性を精密に保った。つまり散乱ベクトルの中心を逆格子点の中心に合わせる操作をした。

薄膜の面内評価には4軸XRD装置(RIGAKU:ATX-G)を用いた。4軸XRD装置は試料を自由に回転させることによって基板に垂直方向以外のピークを測定できる装置である。Fig 2-5に基板の回転軸を示す。2軸のXRD装置では膜の面直方向の格子点しか測定することができないのに対し、 $2\theta_{\chi}$ 軸と ϕ 軸を含む4軸を回転させることにより様々な格子点の測定が可能であり、配向膜と基板やバッファ層のエピタキシャル関係、詳細な結晶構造や格子定数等の情報を得ることができる。また、全反射臨界角以下でX線を入射させると非常に浅い部分(数 nm)を表面に沿って平行に走るX線が現れ、基板に垂直な回折面と Bragg 回折を生じ面内回折 X 線として出射する。この回折角($2\theta_{\chi}$)より薄膜表面の面内の格子定数や結晶性を2次元的に直接評価できる。Cu K_{α} 線は基板に対し 0.4° の角度で入射された場合、サンプルへのX線の侵入深さはおよそ20 nmであり、サンプルの極表面層の面内格子定数を知ることができる。

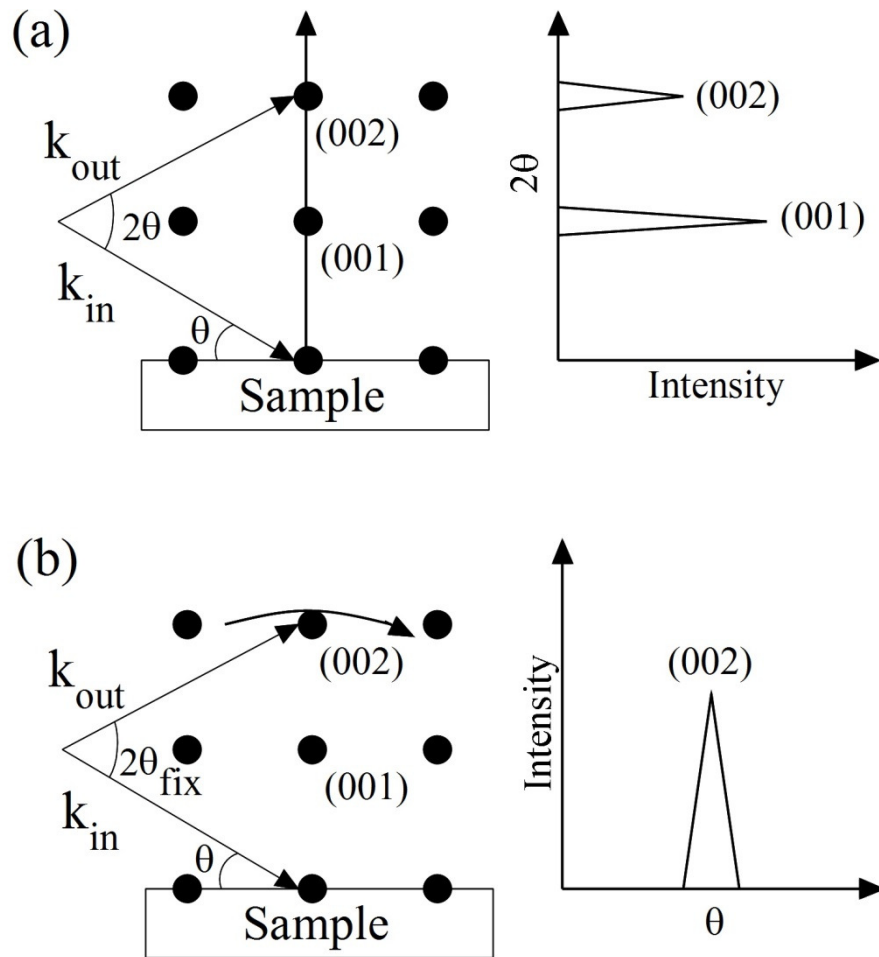


Fig. 2-3 (a) $\theta/2\theta$ スキャン法
 (b) ω スキャン法による X 線回折法

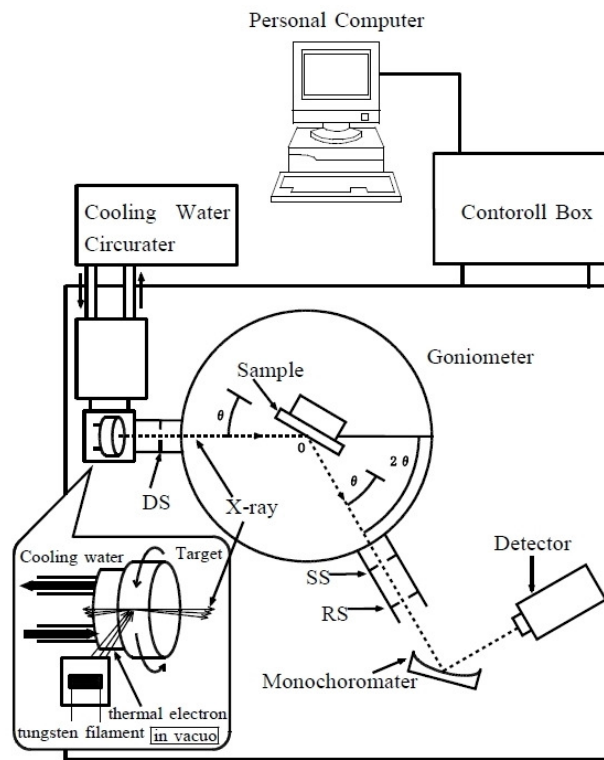


Fig. 2-4 X線回折装置の概略図

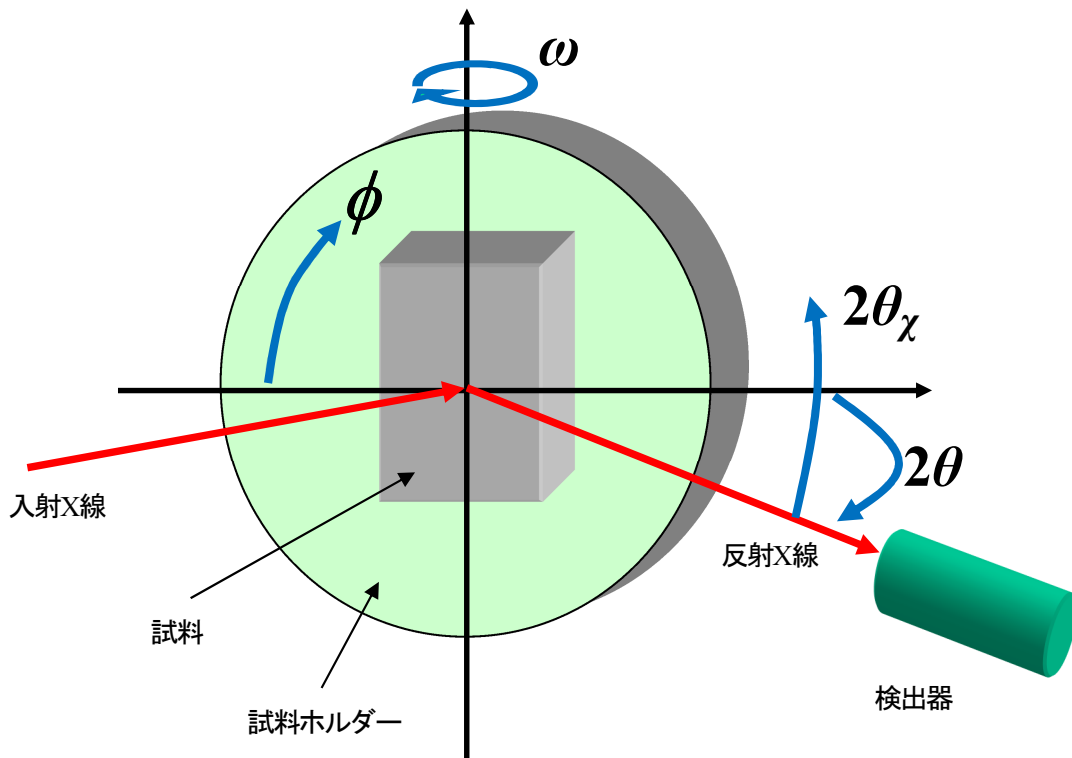


Fig. 2-5 4軸 XRD 装置模式図

2.2.2 組成分析

作製した試料は、電子線マイクロプローブによる微小部 X 線分析法(EPMA: electron probe X-ray microanalyzer)により行った。EPMA は試料に電子線を入射し、試料から放出される特性 X 線の波長、もしくはエネルギーを分析し試料に含まれる元素を同定する方法である(Fig.2-6)。

本研究では、EPMA による組成分析を名古屋工業大学大型設備基盤センターに委託し、FE-EPMA: JXA-8530F を用いて測定を行った。まず、測定前処理として試料の導電性を取るためカーボン を 10 nm 程度真空蒸着した。測定時の加速電圧は下地である基板に電子線が到達をしない 8 kV とした。照射電流は $1 \times 10^{-7} \text{A}$ とし、プローブ径は 50 μm である。また、組成分析の結果は 3 点分析しその平均値とした。以上の条件によりサンプルの定量的な組成分析を行った。

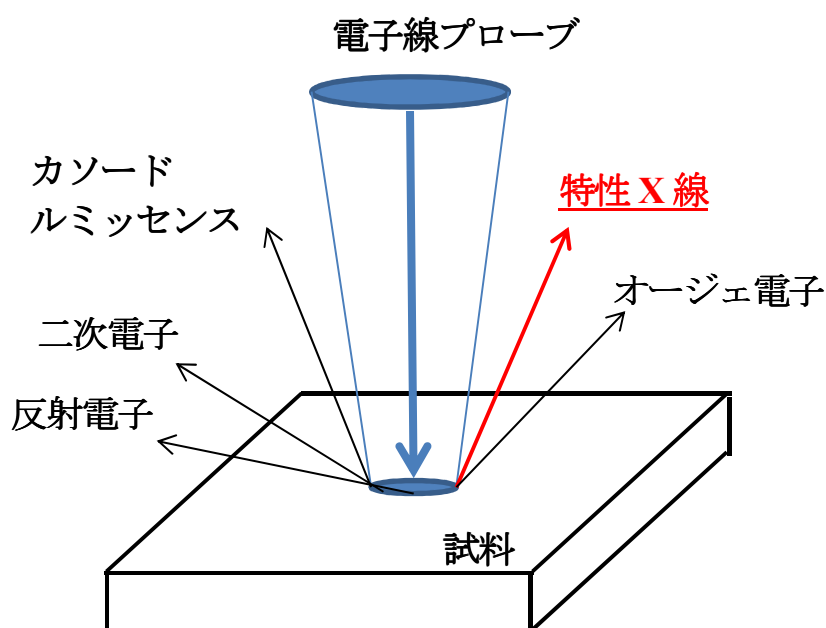


Fig. 2-6 電子線を試料に入射させた時の各種反応

2.2.3 電気伝導特性

電気抵抗測定は直流四端子法を用いて行い、電流・電圧端子には直径 0.5 mm の Ag 線を Ag ペーストで固定した。本研究では、住友重機械製の冷凍機 SRDK-205 付きクライオスタット、カンタムデザイン製磁気特性測定装置 (MPMS3), 液体 He を用いて室温から低温度(~4 K)まで冷却し電気抵抗の温度変化を測定した。測定のシステムはコンピューター制御により、GP-IB 制御でオンラインによって測定装置が結ばれている。プログラムには National Instruments 社製 Labview を用いて行った。ブロック図を Fig. 2-7 に示す。本研究では定電流装置を用いて定電流を流し、電圧をナノボルトメーターから連続的にサンプリングした。温度測定は校正された AlGaAs ダイオードセンサーを使用した。またナノボルトメーターのゼロ点ドリフトによる測定誤差をなくすために、測定毎に電流をゼロにして校正を行っている。

また、電気伝導特性はクライオスタットだけではなく、カンタムデザイン製磁気特性測定装置 (MPMS3), 液体 He を使用して測定を行っている。

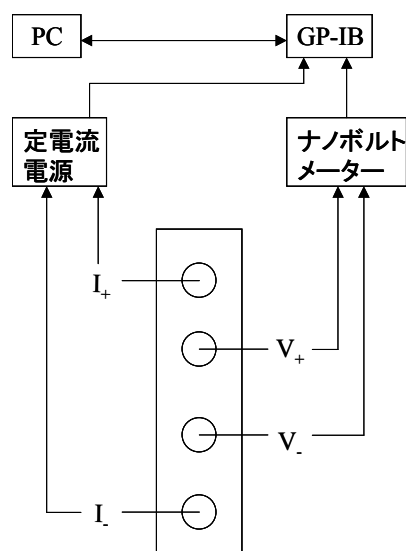


Fig. 2-7 電気抵抗測定ブロック図

2.2.4 表面観察

本研究では、*a* 軸成長膜の結晶構造を調べるため、日本電子社製 JEM-2100F(URP) の透過型電子顕微鏡(TEM)により、あいち産業科学技術総合センターに委託して表面観察を行った。TEM は観察したい試料に対して電子ビームを照射し、透過してきた電子を結像して観察を行う電子顕微鏡である。本研究では Gatan 社製の CCD カメラにより撮影を行っている。

TEM 観察を行う前処理として、作製したサンプルは集束イオンビーム(FIB)によって加工した。FIB はイオンビームを 0.01~0.1 μm 径に集束させ、試料表面で走査する事により、発生した二次電子などを検出し顕微鏡像観察やイオンビーム照射による試料表面の加工ができる装置である。

第3章 歪制御のための $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ バッファ層の成長

3.1 はじめに

$\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ (BSTO)バッファ層は市販基板と比べて、系統的に面内格子定数を変化させることができ、上部薄膜の歪を精密に制御できると考えられる。しかしながら、一般的にバッファ層は基板と比べて、結晶性が劣っており、上部薄膜の結晶性を悪化させる。また、酸素欠損等により結晶構造が乱され、上部薄膜の歪を精密に制御することが困難になる。そのため、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の精密歪制御には、BSTO バッファ層の結晶性および結晶構造を制御することが重要となる。

本章では、高品質(良好な結晶性, バルクの結晶構造 $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}} = 1$)BSTO バッファ層を得るため、基板材料、成長条件、ポストアニール処理が BSTO バッファ層の結晶性および結晶構造に与える影響を系統的に調べた。その後、ペロブスカイト機能性酸化物薄膜の精密歪制御に向けて、Ba 量の異なる BSTO バッファ層を作製し、面内格子定数の制御を試みた。

3.2 高品質 BSTO バッファ層の成長

3.2.1 様々な格子整合性を有した基板上的 BSTO バッファ層

BSTO バッファ層に適した基板を選定するため、格子整合性の異なる様々な基板の上に BSTO バッファ層を製膜した。ここでは、Ba 量を $y=0.55$ に固定した。基板材料として、 $\text{MgO}(001)(a_{\text{Sub}} = 0.421 \text{ nm})$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(001)(\text{MAO}; a_{\text{Sub}}/2 = 0.404 \text{ nm})$, $\text{SrTiO}_3(001)(\text{STO}; a_{\text{Sub}} = 0.391 \text{ nm})$, $(\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.82})(\text{Al}_{0.59}\text{Ta}_{0.41})\text{O}_3(001)(\text{LSAT}; a_{\text{Sub}}/2 = 0.387 \text{ nm})$, $\text{LaAlO}_3(001)(\text{LAO}; a_{\text{Sub}} = 0.379 \text{ nm})$, $\text{YAlO}_3(001)(\text{YAO}; a_{\text{Sub}} = 0.370 \text{ nm})$ を用いた。BSTO(0.55)との格子不整合率は、MgO(6.1%), MAO(1.5%), STO(-1.3%), LSAT(-2.3%), LAO(-4.4%), YAO(-7.1%)である。製膜は基板温度 750°C , 製膜雰囲気 10 Pa Ar , 冷却時の酸素分圧(p_{O_2}) 1 Torr において行い、膜厚は 50 nm とした。Fig. 3-1 および Fig. 3-2 にそれらの out-of-plane, in-plane XRD パターンを示す。すべての基板において、out-of-plane XRD では BSTO(00 l)ピークが、in-plane XRD では BSTO($h00$)ピークが見られ(001)配向した BSTO 単層膜が得られた。Fig. 3-3 に LSAT 基板上 BSTO 薄膜の ϕ スキャンの結果を示す。基板および BSTO 共に 4 回対称のピークが見られ、ピーク位置が一致している。したがって、面内のエピタキシャル関係は $\text{LSAT}[100] \parallel \text{BSTO}[100]$ となり、cube-on-cube で成長していることが示された。他の基板においても cube-on-cube で成長していた。次に、out-of-plane, in-plane XRD パターンから得られた、各基板上 BSTO 薄

膜の面内格子定数 a_{BSTO} , 面直格子定数 c_{BSTO} の基板格子定数との関係を Fig. 3-4 (a) に示す。すべての基板において、 c_{BSTO} は点線で示すバルク値(0.3956 nm)よりも伸びている。これについては、後ほど考察する。大きな格子不整合率を有する YAO, MgO(-7.1, 6.1%) 基板では、 a_{BSTO} が最もバルク値に近い値を取り、大きな格子不整合率のため格子緩和が生じていると考えられる。一方、小さな格子不整合率を有する STO, MAO(-1.3, 1.5%) 基板では、 a_{BSTO} はバルク値から大きく異なる値を示した。これは、STO 基板では格子不整合率が負の小さな値であるため、面内圧縮歪が生じていることを示している。MAO では格子不整合率が正の小さな値であるため、面内引張歪が生じていることを示している。LAO, LSAT のような格子不整合率が YAO および STO の中間に位置する基板では a_{BSTO} はバルク値から若干異なる値を示し、部分的に格子緩和が生じていることを示唆している。Table 3-1 に各基板上の BSTO 薄膜の歪状態および格子不整合率をまとめた。格子不整合率の絶対値が 1.5% 以下では緩和せずに歪が印加され、2.3% 以上では部分緩和もしくは緩和が生じていることがわかった。

次に歪量を表す $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ および単位体積について考える。 $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$, 単位体積 V の基板格子定数との関係を Fig. 3-4 (b) に示す。STO, LSAT, LAO 基板では、大きな $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ を示した。一方、YAO, MAO, MgO 基板では、 $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ が 1 に近い値を示した。YAO, MgO 基板では、格子緩和により歪が薄膜中に存在しないため、BSTO 薄膜は立方晶に近い結晶構造を有している。一方、MAO 基板では引張歪が生じているにも関わらず、 $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ が 1 に近い値を示した。ここで、体積について考える。すべての基板において、BSTO 薄膜の体積は増加していることが分かった。体積の増加の原因として、組成ずれや酸素欠損などの要因が考えられる。我々は、BSTO が酸素欠損を生じやすいことから、主要因は酸素欠損であると考えている。一般的に、ペロブスカイト酸化物では酸素欠損が生じると体積が膨張するため、酸素欠損量と体積には相関関係が存在する。そのため、この体積増加は酸素欠損によるものであると考えられる。つまり、MAO 基板上 BSTO 薄膜に酸素欠損による体積の増加が生じていることが示唆される。MAO 基板では面内引張歪が生じているので、ポアソン効果によりバルク値よりも c_{BSTO} は短くなるはずである。しかしながら、実際の c_{BSTO} (0.3972 nm) はバルク値(0.3956 nm)よりも長い。これは、酸素欠損が存在するため体積膨張が生じるが、面内格子定数 a_{BSTO} は基板により拘束されているため増加せず、面直格子定数 c_{BSTO} のみが増加するためだと考えられる。そのため MAO 基板では、基板からの歪による c_{BSTO} の減少と酸素欠損による c_{BSTO} の増加が相互に打ち消し合い、 $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ が 1 に近い値を示したと考えられる。STO, LSAT, LAO 基板において、大きな $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ を示したのは、酸素欠損により c_{BSTO} が増加したことが原因であると考えられる。このように、酸化物の結晶構造は歪だけではなく酸素欠損等により乱される。そのため、酸化物の歪を定量的に調べるためには、 $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$ だけではなく、面内格子定数 a_{BSTO} , 面直格子定数 c_{BSTO} , 体積 V も評価することが重要である。

(002)ピークの 2θ 半値幅($\text{FWHM}_{2\theta}$)および(002)ピークのロックングカーブの半値幅(FWHM_ω)の基板格子定数との関係を Fig. 3-4 (c)に示す。負の格子不整合率を有する STO, LSAT, LAO, YAO 基板では $\text{FWHM}_{2\theta}$, FWHM_ω 共に $0.20 - 0.25^\circ$ と比較的良好な結晶性を示したが、正の格子不整合率を有する MAO, MgO 基板では $\text{FWHM}_{2\theta}$ はそれぞれ $0.32^\circ, 0.40^\circ$ 、 FWHM_ω はそれぞれ $0.34^\circ, 0.82^\circ$ と結晶性が悪化した。MAO 基板の熱膨張係数($\sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)と BSTO の熱膨張係数($\sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)に大きな違いが存在するため、結晶性が悪化したと考えられる。MgO 基板上 BTO($y=1$)薄膜において、多くの格子欠陥、双晶が存在し、結晶性が低下することが報告され、その原因は大きな格子不整合率にあると考えられている¹⁻³⁾。しかしながら、我々の BSTO バッファ層では、MgO 基板よりも正負は違いますが大きな格子不整合率を有する YAO 基板において比較的良好な結晶性が得られている。そのため、結晶性低下の原因が大きな格子不整合率だけにあるとは考えられない。現在のところ、MgO 基板における結晶性低下の主要因は分からないが、MgO 基板表面の水酸化物や MgO 基板そのものの結晶性が低いことなどが関係しているのではないかと思われる。

以上のことから、歪が緩和し結晶性の良好な BSTO バッファ層を得るには、YAO, LAO, LSAT 基板が有用であると考えられる。本研究では、次章に詳細を示すが SLCO の結晶成長の観点から LAO および LSAT 基板を BSTO バッファ層の基板材料として用いることにした。特に、LSAT 基板は LAO 基板より結晶性が良好であり、双晶もないため、SLCO 薄膜の歪効果の研究では LSAT 基板を多用した。

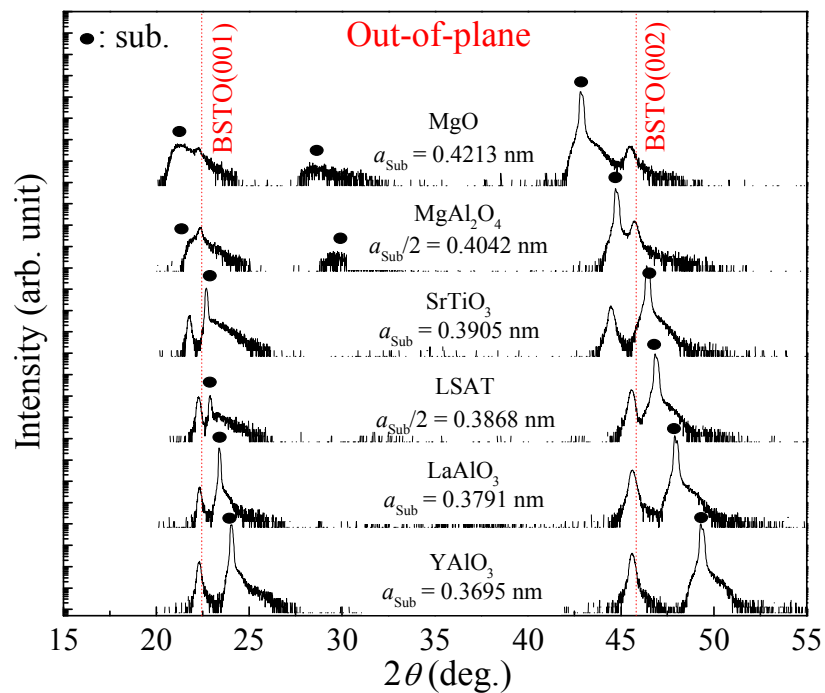


Fig. 3-1 様々な基板の上に製膜した BSTO (0.55) 薄膜の out-of-plane XRD パターン

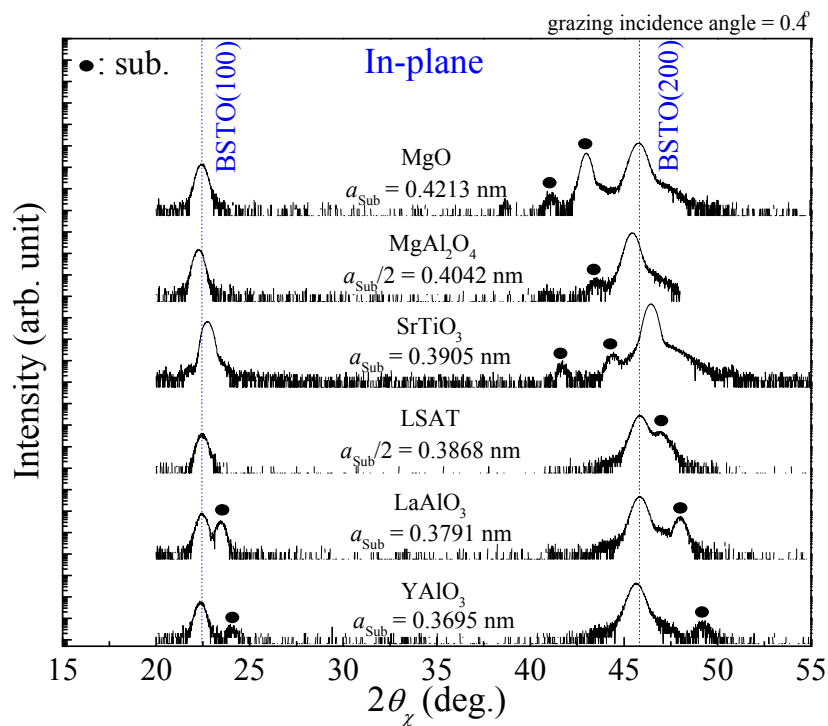


Fig. 3-2 様々な基板の上に製膜した BSTO (0.55) 薄膜の in-plane XRD パターン

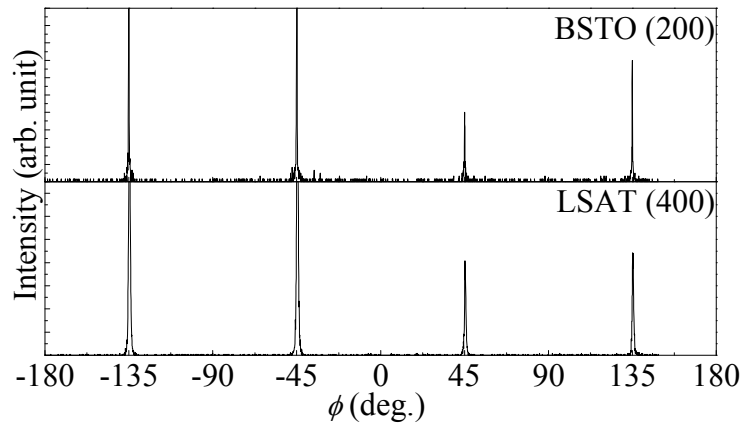


Fig. 3-3 LSAT 基板上 BSTO(0.55) 薄膜の ϕ スキャン

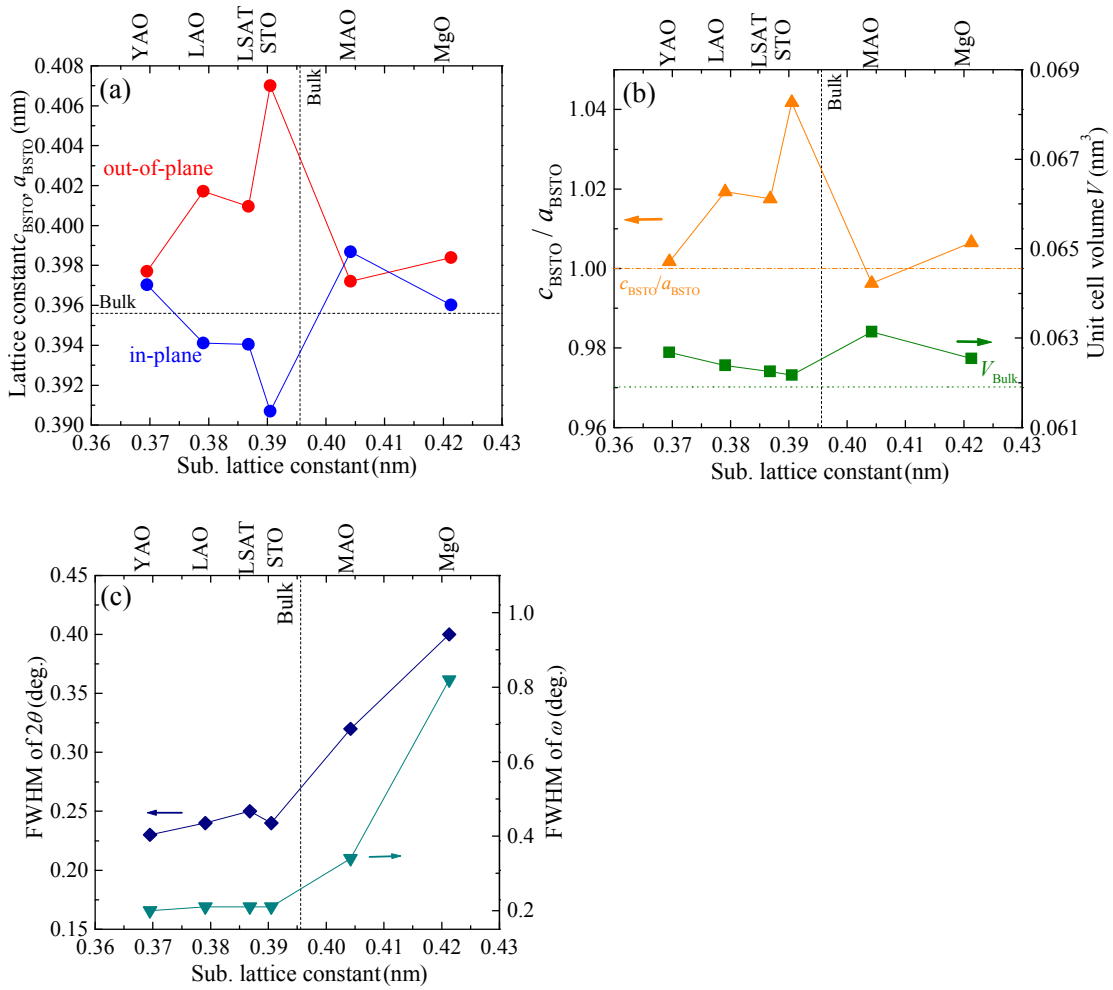


Fig. 3-4 BSTO(0.55) 薄膜の (a) 面内格子定数 a_{BSTO} , 面直格子定数 c_{BSTO} , (b) $c_{\text{BSTO}}/a_{\text{BSTO}}$, 単位体積 V , (c) $\text{FWHM}_{2\theta}$, FWHM_{ω} の基板格子定数依存性

Table 3-1 様々な基板上に製膜した BSTO(0.55)薄膜の歪状態

	YAO	LAO	LSAT	STO	MAO	MgO
格子不整合率	-7.1%	-4.4%	-2.3%	-1.3%	1.5%	6.1%
歪状態	緩和	部分緩和	部分緩和	圧縮	引張	緩和

3.2.2 成長条件とポストアニール処理の影響

LAO, LSAT 基板上に作製した BSTO 薄膜には、歪および酸素欠損が存在することが分かった。バッファ層として使用するためには、歪および酸素欠損を制御し、高い結晶性、バルクの結晶構造を有する高品質 BSTO バッファ層を作製する必要がある。そこで、成長条件(基板温度, 冷却時酸素分圧, 成長時酸素分圧)およびポストアニール処理が酸素欠損や歪に与える影響を調べた。

初めに基板温度による影響を調べた。基板温度は 650–800°C と変化させ、製膜雰囲気 10 Pa Ar とした。Fig. 3-5 に BSTO 薄膜の (a) c_{BSTO} および (b) $\text{FWHM}_{2\theta}$ の基板温度依存性を示す。基板温度を 750°C まで増加させることにより c_{BSTO} は減少し、結晶性も向上した。BSTO(0.55)薄膜の a_{BSTO} は基板温度に依存せず 0.3940–0.3941 nm を示しており、この c_{BSTO} の減少は酸素欠損が少なくなったためだと考えられる。また、この酸素欠損の減少は基板温度の増加に伴い基板表面に到達した酸素のマイグレーションが向上したためだと考えられる。しかし、800°C では、 c_{BSTO} は増大した。これは高基板温度にしたことにより、成長雰囲気がより還元になり酸素欠損が生じやすくなったためだと考えられる。これらの結果から、ある基板温度範囲(本条件下では 750°C 近辺)にすることにより、酸素欠損を抑制できることが分かった。

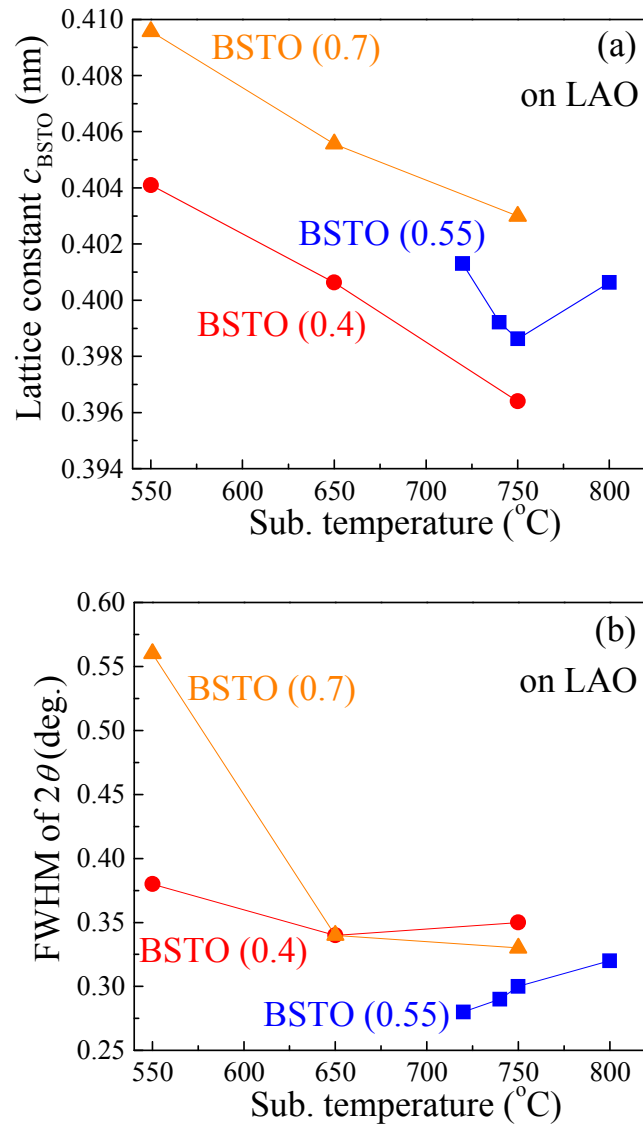


Fig. 3-5 BSTO 薄膜の (a) c_{BSTO} および (b) $\text{FWHM}_{2\theta}$ の基板温度依存性

次に基板温度を 750°C に固定し、冷却時 p_{O_2} を 0–3 Torr と変化させ、BSTO(0.55) 薄膜を作製した。冷却時に酸素ガスを導入することにより、製膜時に生じた酸素欠損の修復ができると考えられる。Fig. 3-6 に BSTO (0.55) の (a) c_{BSTO} および (b) $\text{FWHM}_{2\theta, \omega}$ の冷却時 p_{O_2} 依存性を示す。冷却時 p_{O_2} を 1.0 Torr まで増加することにより c_{BSTO} は大きく減少し、1.0 Torr 以上では c_{BSTO} はほぼ一定の値を示した。この c_{BSTO} の減少は、酸素欠損の修復に起因している。冷却時 p_{O_2} の増加に対して、 FWHM_{ω} は一定であったが、 $\text{FWHM}_{2\theta}$ は単調に増加した。これは、冷却時 p_{O_2} の増加に伴い c_{BSTO} が不均一、つまり、

酸素欠損が膜厚方向に不均一になっていることを示している。冷却時 p_{O_2} の増加に伴い、薄膜表面の酸素拡散は早くなると考えられる。しかし、冷却時 p_{O_2} を増加しても薄膜中の酸素拡散は一定であり、薄膜表面と比べて相対的に遅くなると考えられる。そのため、酸素拡散による酸素欠損の修復量が薄膜表面と薄膜中で異なり、冷却時 p_{O_2} の増加に伴う膜厚方向の酸素欠損の不均一性が増加したと考えられる。冷却時 p_{O_2} を増やすことにより酸素欠損が修復されるが、酸素欠損に不均一性が生じるため、冷却時 p_{O_2} を適切に制御する必要がある。今後の研究では、冷却時 p_{O_2} を 0.5–1.0 Torr の範囲に制御した。

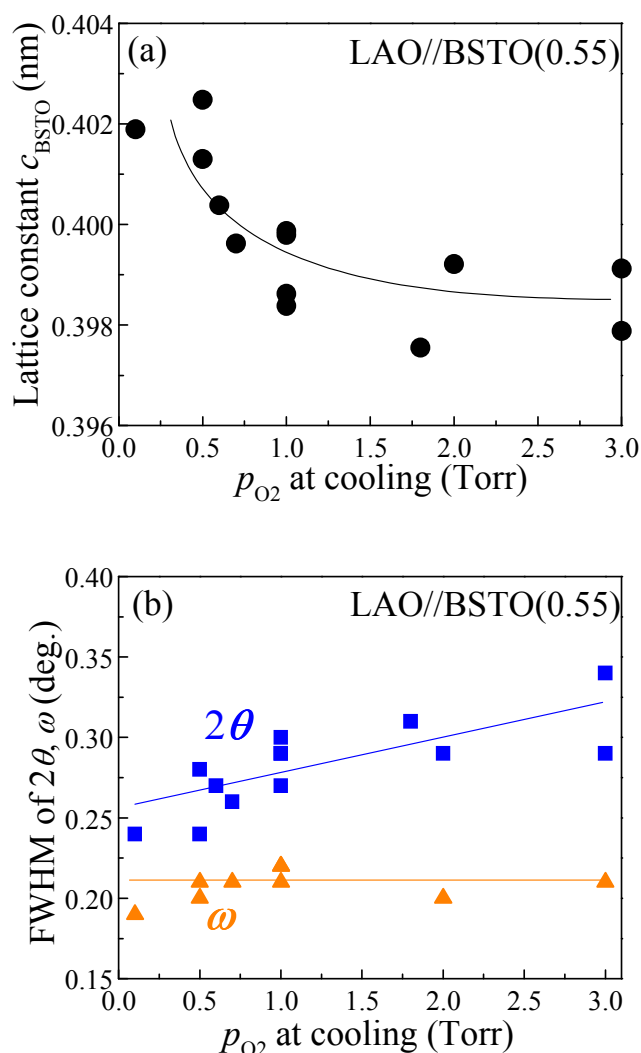


Fig. 3-6 BSTO (0.55) 薄膜の (a) c_{BSTO} および (b) $\text{FWHM}_{2\theta, \omega}$ の冷却時 p_{O_2} 依存性

BTO($y=1$)薄膜において、製膜時の酸素分圧(p_{O_2})が結晶構造および強誘電特性に大きな影響を与えることが報告されている⁴⁻⁶。この要因の1つとして、BTO薄膜中の酸素欠損量と酸素分圧の間に関係性があるためだと考えられている。そこで、製膜時 p_{O_2} を0 – 0.5 Paと変化させ製膜を行った。他の製膜条件は基板温度750°C, 冷却時 p_{O_2} 1 Torrにおいて行い、膜厚は50 nmとした。Fig. 3-7(a)に c_{BSTO} の製膜時 p_{O_2} 依存性を示す。製膜時 p_{O_2} の増加に伴い、 c_{BSTO} は減少し、その後増加した。 $p_{O_2}=0.2$ Paにおいて最小値を示した。 a_{BSTO} (~0.394 nm)は酸素分圧にほぼ依存しないため、この c_{BSTO} の減少は酸素欠損が少なくなったことに起因していると考えられる。Fig. 3-7(b)にFWHM $_{2\theta}$ の製膜時 p_{O_2} 依存性を示す。 $p_{O_2}=0.2$ PaまでFWHM $_{2\theta}$ に大きな変化が見られなかったが、 $p_{O_2}=0.5$ PaにおいてFWHM $_{2\theta}$ が~0.65°と大幅な増加を示し、また、 c_{BSTO} も伸びている。これは、製膜雰囲気が高酸化雰囲気となったため、薄膜が部分的に分解したためだと考えられる。

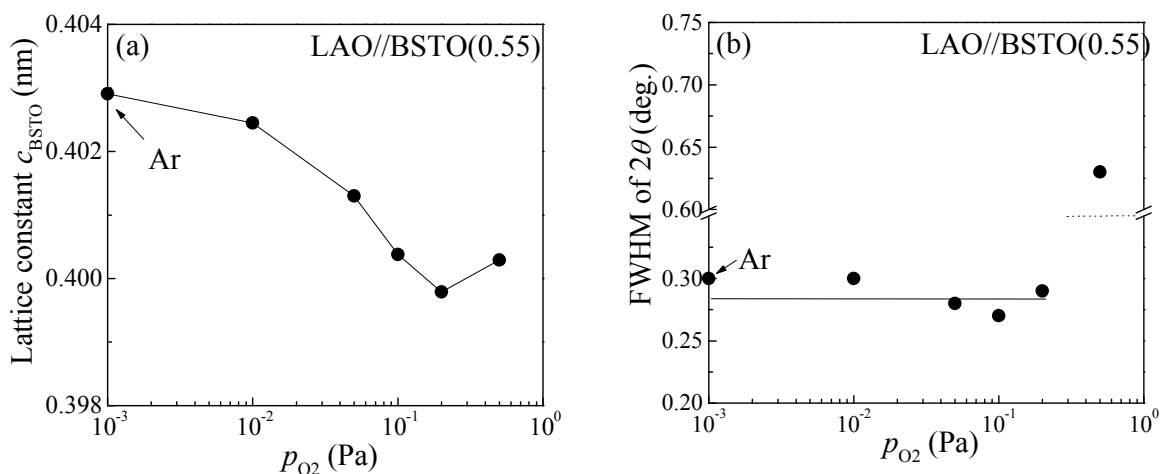


Fig. 3-7 (a) c_{BSTO} (b) FWHM $_{2\theta}$ の製膜時 p_{O_2} 依存性

ポストアニール処理の影響を調べた。製膜は基板温度 750°C, 製膜雰囲気 10 Pa Ar, 冷却時 p_{O_2} 1 Torr において行い、膜厚は 50 nm とした。ポストアニール処理は大気中, アニール温度 950°C, アニール時間を 0 – 360 min と変化させ行った。Fig. 3-8(a) に c_{BSTO} および a_{BSTO} のアニール時間依存性を示す。30 min のポストアニール処理を行うことにより、 c_{BSTO} および a_{BSTO} は急激に変化し、 a_{BSTO} はバルクに近い値を示した。30 min 以上のアニール処理では格子定数に大きな変化は見られず、格子定数は短時間(30 min 以内)で急激に変化していると考えられる。ここで、格子定数の変化の原因について考える。Fig. 3-8(b) に体積 V のアニール時間依存性を示す。体積 V はアニール処理によらず一定の値であり、アニール処理は体積変化を伴わないことがわかった。このことから、アニール処理では酸素欠損は修復されず、歪の緩和が生じることがわかった。

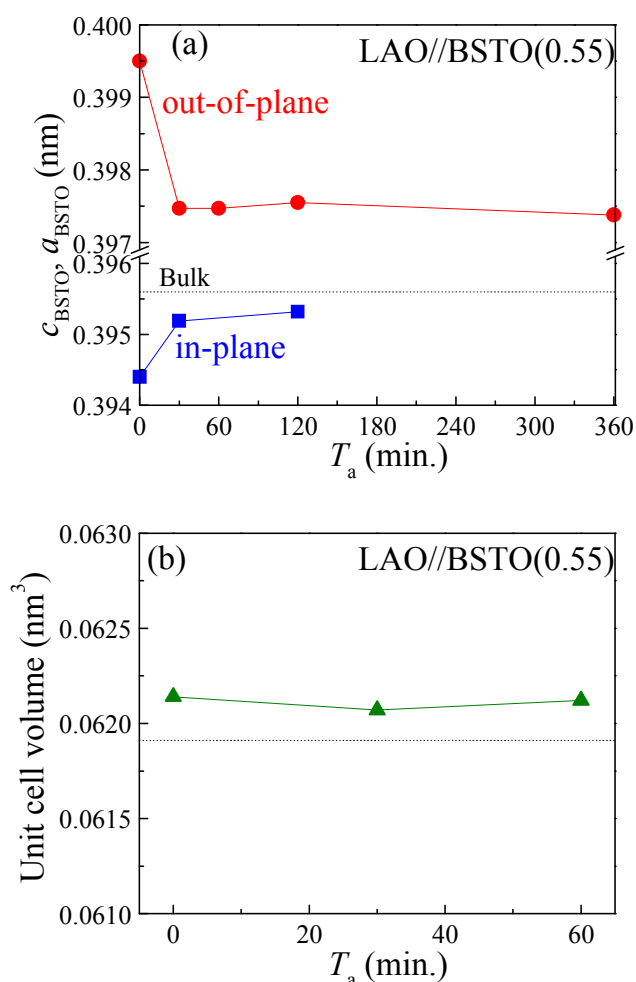


Fig. 3-8 (a) c_{BSTO} および a_{BSTO} (b) 体積 V のアニール時間依存性

以上の結果から、基板温度、冷却時酸素分圧、成長時酸素分圧により酸素欠損の抑制または修復が、ポストアニール処理により歪の緩和が可能であることが分かった。また、最も酸素欠損が少なくなり歪が緩和する製膜条件およびアニール条件は、基板温度 750°C、製膜時 p_{O_2} 0.2 Pa、冷却時 p_{O_2} 1 Torr、アニール温度 950°C、アニール時間 30 min 付近にあることが分かった。そこで、上記した条件近傍を詳細に調べ、酸素欠損および歪のない BSTO 薄膜の作製を試みた。その結果、製膜条件およびアニール条件が基板温度 740°C、製膜時 p_{O_2} 0.25 Pa、冷却時 p_{O_2} 0.5 Torr、アニール温度 950°C、アニール時間 30 min において、最も高品質な(立方晶、欠損なし、高結晶性)BSTO 薄膜が得られた。Fig. 3-9 に Ar 雰囲気下で作製した (a) as-grown および (b) アニール処理を行った BSTO (0.55) 薄膜を(c) 最適条件で作製し、アニール処理を行った BSTO(0.55)薄膜の(103)ピーク近辺の逆格子マッピングを示す。Ar 雰囲気下で作製した as-grown バッファ層を Ar / as-grown として、Ar 雰囲気下で作製し、アニール処理したバッファ層を Ar / anneal として、最適条件で作製したバッファ層を high p_{O_2} / anneal として定義した。

ここでは基板として、LAO よりも結晶性が良好で、双晶のない LSAT を使用した。Ar / as-grown 薄膜では、バルク値を示す点線や立方晶を示す破線から離れた位置に(103)ピークが見られた。その後、アニール処理を行うことにより歪が緩和し、面内方向(Q_x)のピーク位置はバルクと同じ位置に見られるが、酸素欠損のため面直方向(Q_z)のピーク位置はバルクとずれている。一方、成長、アニール処理条件を最適化した high p_{O_2} / anneal 薄膜では、(103)ピークがバルクのピーク位置に非常に近い位置に見られる。これは、酸素欠損が少なく歪が緩和していることを示している。また、ピークの広がりシャープになっており、結晶性が向上していることを示唆している。Fig. 3-10 (a) に成長、アニール処理条件を最適化した high p_{O_2} / anneal BSTO(0.55)薄膜の out-of-plane XRD パターンを示す。out-of-plane XRD パターンから明瞭な Laue fringe が見られ、膜厚方向に対して BSTO の結晶構造が均一になっていることを示している。Laue fringe から計算された BSTO がコヒーレントに成長している膜厚は~ 75 nm であり、膜厚 75 nm にわたり歪緩和や格子欠陥が生じていないことが示唆される。触針式プロファイリングシステム(Veeco; Dektak 150)を使用した BSTO の実膜厚は~ 75 nm であった。実際の膜厚と Laue fringe の膜厚が概ね一致しており、歪緩和や格子欠陥が基板と BSTO バッファ層の界面においてのみ生じていると考えられる。Fig. 3-10 (b) に BSTO 薄膜(002) および LSAT 基板(004)ピークのロックアップカーブ (c) BSTO 薄膜(002)および LSAT 基板(004)ピークを拡大した out-of-plane XRD パターンを示す。(b), (c)のピーク強度は BSTO, LSAT それぞれの最大ピーク強度を用いて規格化した。Fig. 3-10 (b)から、BSTO 薄膜の $FWHM_{\omega}$ は 0.011°を示し、極めて良好な結晶性を有する薄膜が得られた。Fig. 3-10 (c)から、BSTO 薄膜の $FWHM_{2\theta}$ は 0.119°を示し、Ar / anneal 薄膜の $FWHM_{2\theta}$ ~ 0.25° と比べて結晶性が向上している。しかし、基板と比べて大きな $FWHM_{2\theta}$ となっている。これは、XRD は結晶構造に対してフーリエ変換を行っていると考えられるので、膜厚

が基板と比べて非常に薄く有限の値と考えられる薄膜では、ピークがブロードになるためである。以上のことから、成長、アニール処理条件を制御することにより、基板と同等の結晶性を有し、酸素欠損の少ない高品質 BSTO 薄膜が得られた。

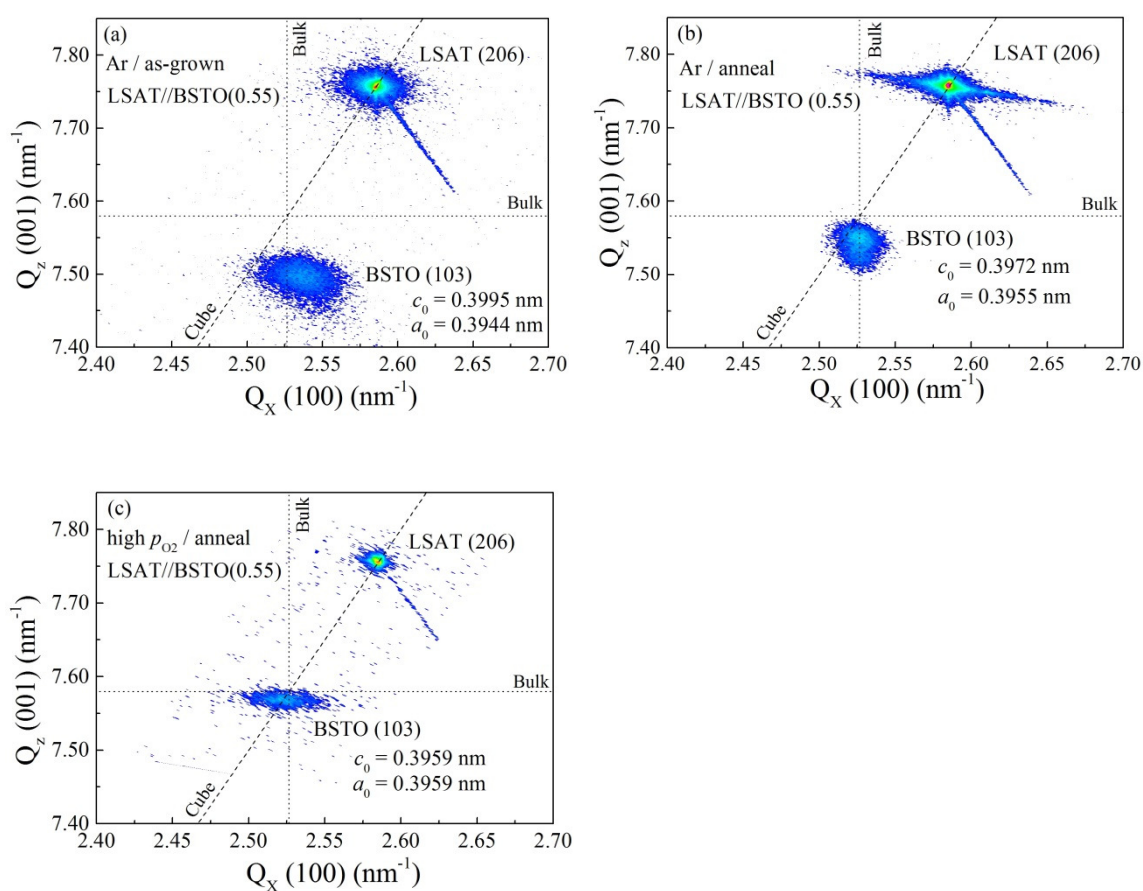


Fig. 3-9 Ar 雰囲気下で作製した (a) as-grown および (b) アニール処理を行った BSTO (0.55) 薄膜を(c) 最適条件で作製し、アニール処理を行った BSTO(0.55)薄膜の (103)ピーク近辺の逆格子マッピング。点線はバルク値を、破線は立方晶を示している。

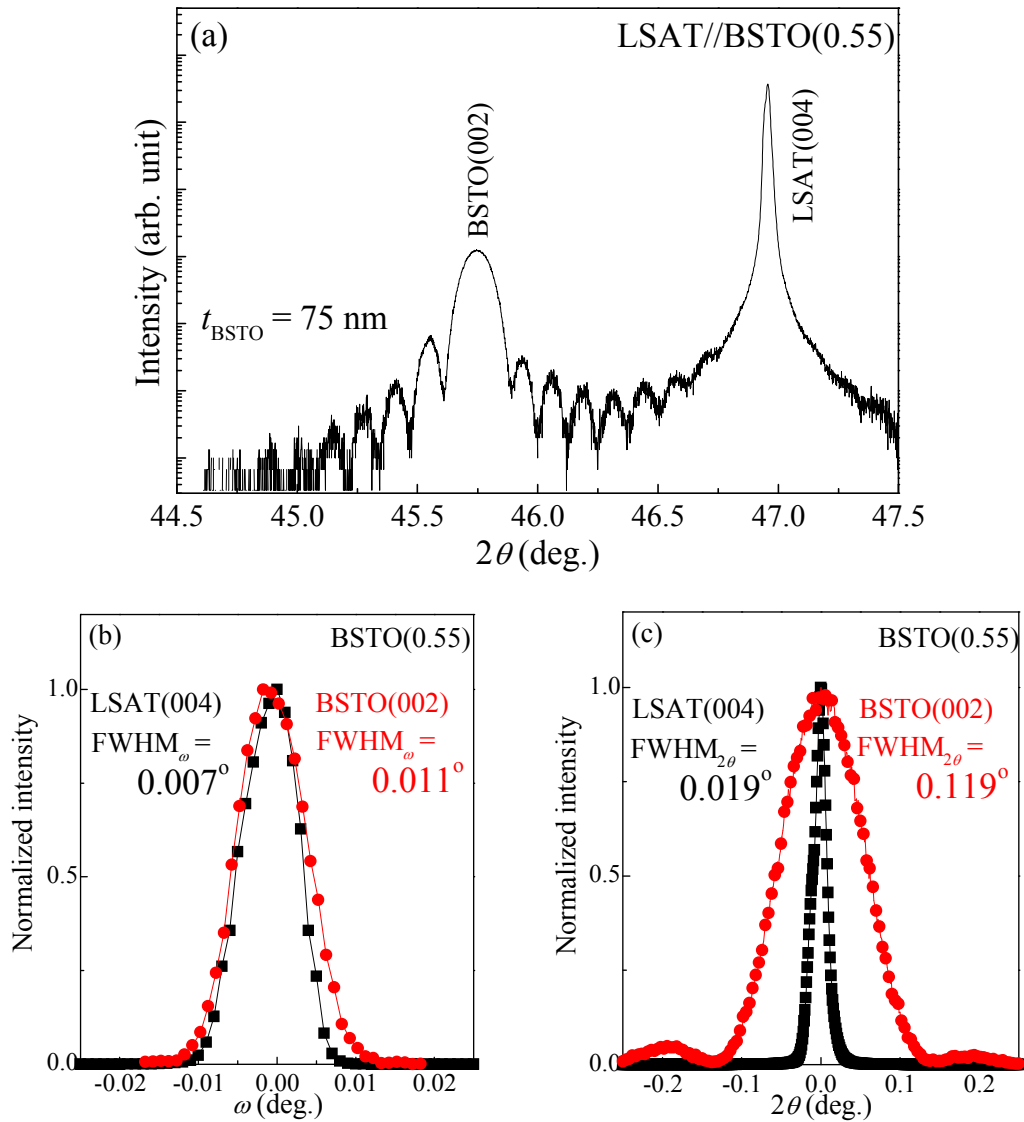


Fig. 3-10 (a) high p_{O_2} / anneal BSTO(0.55)薄膜の out-of-plane XRD パターン (b) BSTO 薄膜(002)および LSAT 基板(004)ピークのロックンングカーブ (c) BSTO 薄膜(002)および LSAT 基板(004)ピークを拡大した out-of-plane XRD パターン。(b), (c)のピーク強度は BSTO, LSAT それぞれの最大ピーク強度を用いて規格化した。

これらの高品質 BSTO をバッファ層として使用する際に、BSTO バッファ層と上部薄膜との間で生じるミキシングが問題になる。特に酸化物薄膜を用いた積層構造では酸素の受け渡しが重大な問題である。そこで、我々が作製した BSTO 薄膜上に、酸素不定比が生じやすい(酸素の受け渡しが生じやすくなる) 無限層構造電子ドープ型高温超伝導体 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ (SLCO) を積層し、BSTO 薄膜において酸素の受け渡しが生じるか調べた。Fig. 3-11 に(a) Ar / anneal BSTO(0.55)薄膜とその上に SLCO 薄膜を製膜したサンプルと(b) 最適条件で作製した high p_{O_2} / anneal BSTO(0.55)薄膜とその上に SLCO 薄膜を製膜したサンプルの out-of-plane XRD パターンを示す。SLCO 薄膜は基板温度 550°C, 製膜時 p_{O_2} 0.1–0.14 Pa, 膜厚 40–50 nm において製膜した。酸素欠損が存在する Ar / anneal BSTO(0.55)薄膜では、BSTO(002)ピークが SLCO 堆積後に広角側にシフトしており、格子定数が短くなったことを示している。これは、SLCO 薄膜の成長中に酸素が BSTO 薄膜に移動したため、格子定数が短くなったと考えられる。一方、high p_{O_2} / anneal BSTO(0.55)薄膜では、SLCO 堆積後も BSTO(002)ピーク位置は変わらなかった。つまり、SLCO 薄膜との間に酸素の拡散が生じていないことを示唆している。これは、BSTO バッファ層の酸素サイトに酸素が充填され結晶構造が安定化したためだと考えられる。以上から我々が作製した高品質 BSTO 薄膜は、積層構造を作製しても酸素拡散が生じないため、バッファ層だけではなくデバイスへの応用も期待できる。

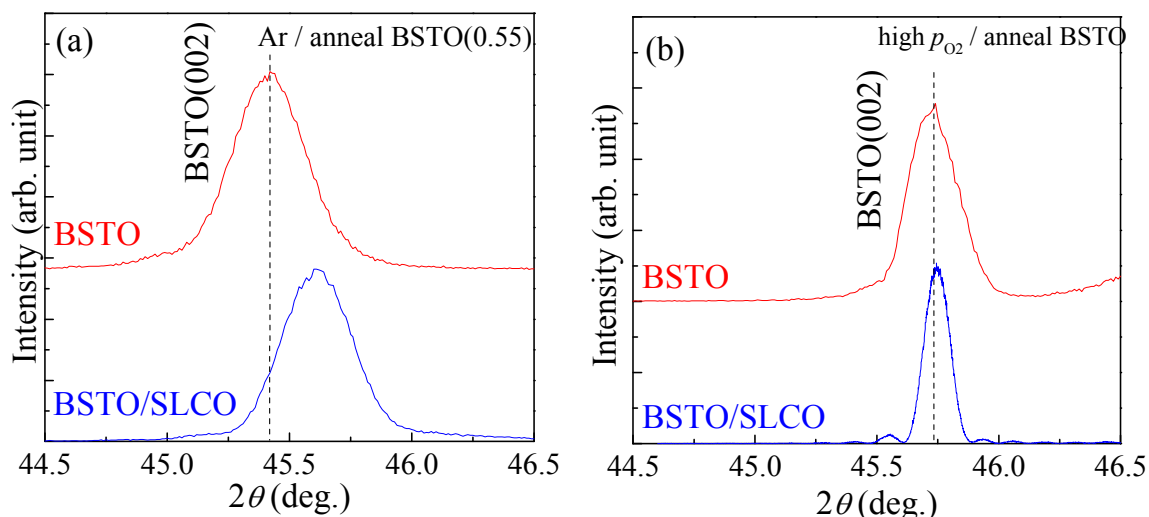


Fig. 3-11 (a) Ar / anneal BSTO(0.55)薄膜とその上に SLCO 薄膜を製膜したサンプルと (b) 最適条件で作製した high p_{O_2} / anneal BSTO(0.55)薄膜とその上に SLCO 薄膜を製膜したサンプルの out-of-plane XRD パターン

3.3 Ba 量による BSTO バッファ層の結晶構造制御

BSTO は Ba 量を変えることにより、格子定数が変化する($y=0-1$; $a_{\text{BSTO}} = 0.3905 - 0.3992$ nm)。そのため、SLCO 薄膜の歪制御に利用できると考えられる。Ba 量を変えた BSTO($y=0.2-0.7$)薄膜を作製した。製膜、アニール条件は最適化した基板温度 740°C 、製膜時 p_{O_2} 0.25 Pa, 冷却時 p_{O_2} 0.5 Torr, アニール温度 950°C , アニール時間 30 min である。Fig. 3-12 に $y=(a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.7$ と組成を変化させた LSAT//BSTO 薄膜の逆格子マッピングを示す。点線はバルク値を、破線は立方晶を示している。 $y=0.2, 0.4, 0.6, 0.7$ とすべての組成において、立方晶の構造を示し、バルクを示す点線の近くに BSTO(103)ピークが見られた。これは BSTO(0.55)同様に酸素欠損が少なく歪が緩和しているためである。Fig. 3-13 に作製した BSTO バッファ層の面内、面直格子定数をまとめた。SLCO の格子定数もプロットした。BSTO をバッファ層として使用することにより、SLCO では面内圧縮から引張歪まで系統的に歪を印加できると考えられる。

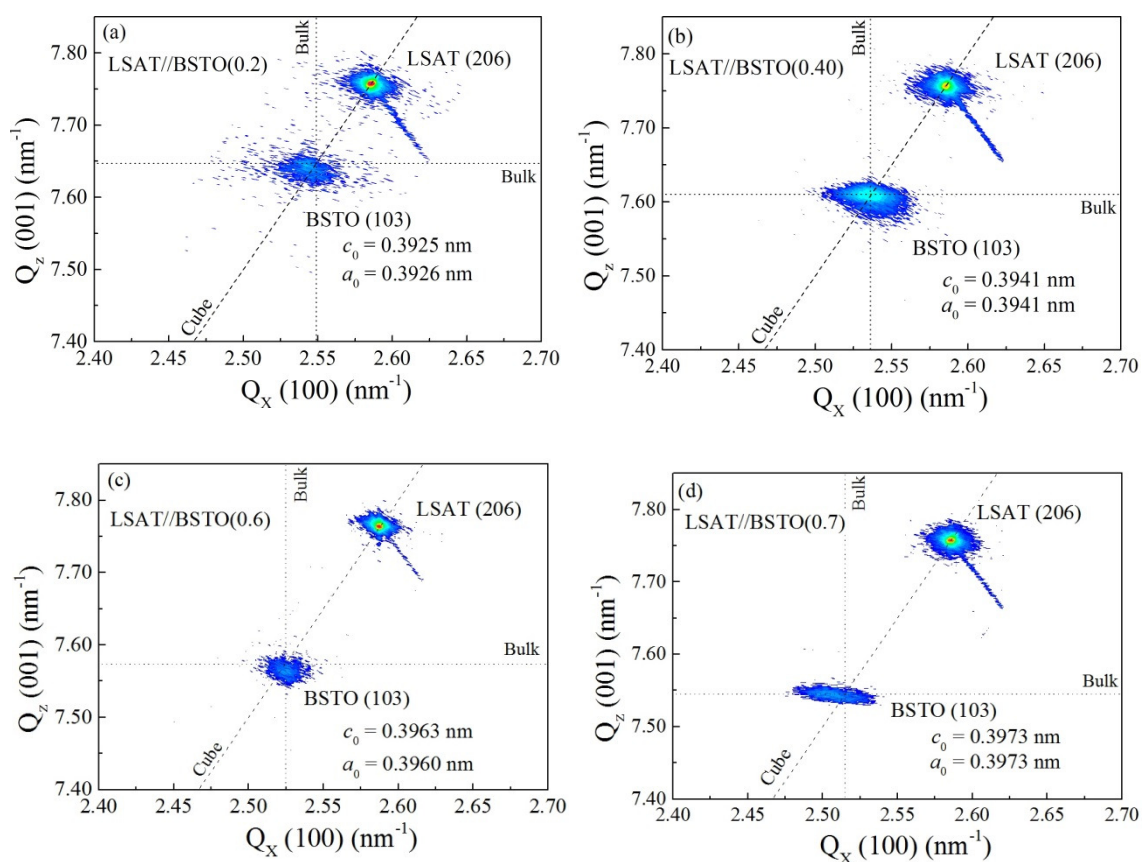


Fig. 3-14 $y=(a) 0.2, (b) 0.4, (c) 0.6, (d) 0.7$ と組成を変化させた LSAT//BSTO 薄膜の逆格子マッピング。点線はバルク値を、破線は立方晶を示している。

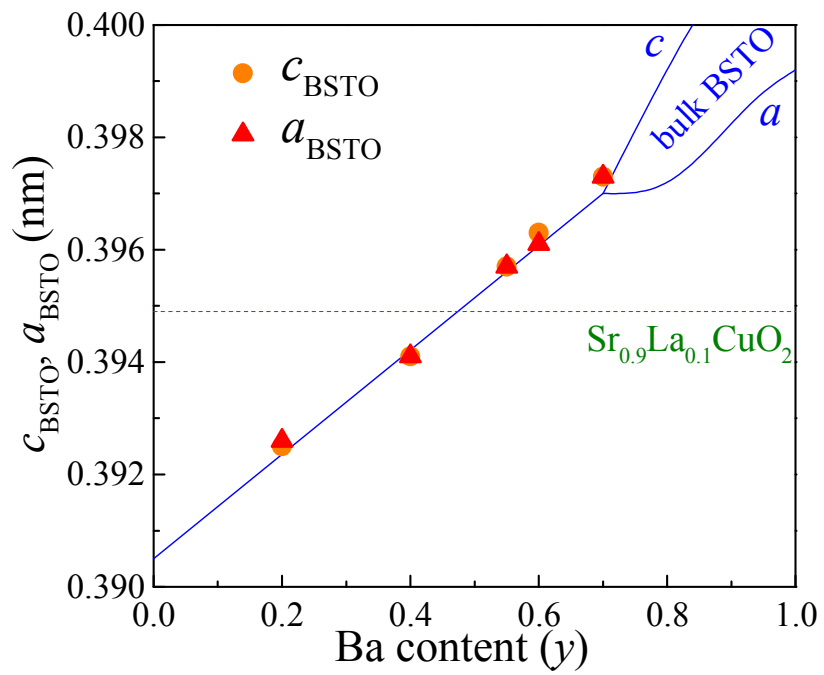


Fig. 3-13 作製した BSTO 薄膜の面内、面直格子定数の Ba/Sr 比依存性。SLCO の格子定数を点線に示した。

3.4 まとめ

本章では、BSTO バッファ層における、基板との格子整合や成長条件やアニール条件がエピタキシャル成長に与える影響について調べ、酸素欠損が少なく良好な結晶性を有する BSTO バッファ層の作製を試みた。また、Ba 量を変化させ、BSTO 薄膜の結晶構造の制御を行った。以下に結果をまとめる。

1. BSTO との格子不整合率が正である MAO 基板(1.5%)や MgO 基板(6.1%)では、BSTO バッファ層に多くの格子欠陥が存在していることが示された。結晶性、格子緩和の観点から基板材料として、大きな負の格子不整合率を有する YAO 基板(-7.1%)、LAO 基板(-4.4%)、LSAT 基板(-2.3%)が有用である。
2. 適切な成長条件下において作製しアニール処理することにより、完全に格子緩和し、良好な結晶性を有する BSTO バッファ層が得られた。
3. Ba 量($y = 0.2 \sim 0.7$)を変化させ、格子定数を $0.3926 \sim 0.3979$ nm の範囲で制御した BSTO バッファ層が得られた。

参考文献

- 1) C. H. Lei, *Thin Solid Films* **515**, 1701 (2006).
- 2) C. H. Lei and G. Van Tendeloo, *J. Mater. Res.* **2**, 1923 (2002).
- 3) X. Y. Zhou, T. Heindl, G. K. H. Pang, J. Miao, R. K. Zheng, H. L. W. Chan, C. L. Choy, and Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 232906 (2006).
- 4) N.-Y. Lee, T. Sekine, Y. Ito, and K. Uchino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1484 (1994).
- 5) T. Zhao, F. Chen, H. Lu, G. Yang, and Z. Chen, *J. Appl. Phys.* **87**, 7442 (2000).
- 6) A. P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, and H. Wang, *J. Appl. Phys.* **114**, 124101 (2013).
- 7) T. Kawakubo, S. Komatsu, K. Abe, K. Sano, N. Yanase, and N. Fukushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5108 (1998).
- 8) J. H. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. L. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. E. Hawley, B. Craigo, A. K. Tagantsev, X. Q. Pan, S. K. Streiffer, L. Q. Chen, S. W. Kirchoefer, J. Levy, and D. G. Schlom, *Nature* **430**, 758 (2004).
- 9) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, *Science* **306**, 1005 (2004).

第4章 Sr_{1-x}La_xCuO₂ 薄膜成長とその特性

4.1 はじめに

本章では、無限層構造電子ドープ型高温超伝導体 Sr_{1-x}La_xCuO₂ (SLCO)の薄膜成長、配向制御および超伝導化について述べる。SLCO の薄膜成長では、SLCO のバルク合成には高圧合成が必要であり、SLCO 薄膜の安定化にはエピタキシャル成長が重要であると考えられるため、様々な格子整合性を有する基板、バッファ層上への SLCO 薄膜成長を試みた。また、SLCO が属する高温超伝導体では、超伝導を担う CuO₂ 面においてクーパー対が等方的ではない d 波状態($d_{x^2-y^2}$ 軌道)のため、物性に異方性を有している。そのため、歪効果においても、c 軸方向(⊥CuO₂ 面)への歪印加と a 軸方向(//CuO₂ 面)への歪印加では物性に与える影響が異なることが知られている^{1,2)}。そのため、高温超伝導体の歪効果を定量的に理解するためには、c 軸方向および a 軸方向へ歪量を制御し精密に歪を加える事が重要である。加えて、異方性を有しているため、超伝導デバイスへの応用上重要となるコヒーレンス長が c 軸方向と a 軸方向では、a 軸方向が長い(SLCO $\xi_{ab}, \xi_c = 4.5, 0.3$ nm)。そのため、配向の制御が重要となる。

SLCO 薄膜の超伝導化には、超伝導を抑制する頂点酸素および CuO₂ 面酸素欠損の少ない理想的な酸素副格子を実現することが求められる。そのため、還元アニール処理および成長条件が酸素副格子に与える影響について調べた。最後に、還元アニール処理および薄膜成長時の酸素の挙動について考察する。

4.2 SLCO 薄膜の配向制御

Table 4-1 に使用した基板およびバッファ層(以下、下部材料)の格子定数と SLCO(x = 0.1)の a 軸長(a_{SLCO})との格子不整合率を、Fig. 4-1 に下部材料の格子定数と SLCO の格子定数との関係を示す。SLCO の製膜条件は、基板温度 650°C、製膜雰囲気 10 Pa (Ar + 0.2 – 20%O₂)において行い、膜厚は 50 nm とした。酸素分圧は 0.02 – 2 Pa とサンプルにより異なるが後に示すように酸素分圧では優先配向方向は変化しない。La 量(x)はバルクにおいて最も転移温度が高い 0.1 としており、今後断りがない限り La 量(x)は 0.1 である。Fig. 4-2 に様々な下部材料上に作製した SLCO 薄膜の XRD パターンを示す。STO, BSTO, KTO 上に c 軸配向膜が、MgO 基板上に(101)配向膜がそれぞれ得られた。MAO 基板上では配向が見られなかった。LSAT 基板上では $2\theta = 51^\circ$ 付近に小さなピークが 2 つ見られ、広角側のピークが SLCO(002)ピーク、低角側のピークが Long-c 相と呼ばれ

る CuO_2 面の酸素欠損に起因した 2 次相のピークだと考えられる。YAO, LAO 基板上に a 軸配向膜が得られ、無限層構造高温超伝導体において初めて a 軸配向膜の作製に成功した。この a 軸配向膜は、無限層の異方性の研究や積層デバイスへの適用等幅広い応用先が期待される。

SLCO の a 軸長と比べて格子定数の短い下部材料では a 軸配向膜が、近い下部材料では c 軸配向膜が、長い下部材料では(101)配向膜が成長していることがわかる。優先配向方向が変化したことについて、 a 軸方向だけではなく、 c 軸方向を加えた 2 軸の格子整合性から議論する。STO, BSTO, KTO($a_{\text{Sub}} = 0.394 - 0.399 \text{ nm}$)のような下部材料では、SLCO a 軸との格子不整合率が小さく、SLCO c 軸との格子不整合率が大きいため、基板の結晶構造を反映し c 軸配向膜が得られたと考えられる。次に、 a 軸配向膜について考える。LAO($a_{\text{Sub}} = 0.379 \text{ nm}$)基板では、SLCO と格子整合するためには SLCO c 軸方向の 10 個ユニットセルと LAO の 9 個ユニットセルが必要なため(0.03%)、higher-order matching が成り立たないと考えられる。また、YAO($a_{\text{Sub}} = 0.370 \text{ nm}$)基板では、SLCO と格子整合するためには 16 個ユニットセルが必要なため(-0.2%)、higher-order matching が成り立たないと考えられる。そのため、 a 軸配向の主要因として、higher-order matching は考えにくい。ここで注目すべき点は、 a_{SLCO} と c_{SLCO} が異なる点である。YAO, LAO 基板では、SLCO a 軸方向との格子不整合率は大きい。また、YAO, LAO 基板(~7%)は、他の基板(>15%)と比べて SLCO c 軸方向との格子不整合率が小さい。つまり、SLCO a 軸方向との格子不整合率は大きいため c 軸成長が抑制され、SLCO c 軸方向との格子不整合率が比較的小さいため a 軸成長が促進されると考えられる。このことから、 a 軸配向成長には大きな負の格子不整合率が重要であることがわかった。LSAT, MAO 基板では、 c 軸配向が弱いもしくは配向しないことから、SLCO a 軸との格子不整合率が |2.1%|以上の基板では c 軸配向成長が抑制されている。最後に、(101)配向膜を考える。higher-order matching の観点から MgO の 5 個ユニットセル(2.11 nm)と SLCO(101)面の 4 個ユニットセル $\{4 \times \sqrt{(a_{\text{SLCO}})^2 + (c_{\text{SLCO}})^2} = 2.09 \text{ nm}\}$ との格子不整合率が 0.9%と小さく、かつ、SLCO a 軸との格子不整合率が |2.1%|以上であるため、(101)配向したと考えられる。

以上のことから、 c 軸配向膜は SLCO a 軸との格子不整合率が |2.1%|以下と小さな基板で、 a 軸配向膜は SLCO a 軸との格子不整合率が大きな負の値を有する基板で、(101)配向膜は SLCO a 軸との格子不整合率が大きな正の値を有する基板で得られることが分かった。また、BSTO バッファ層のある/なしにより、LAO 基板上に c および a 軸配向膜が作り分けられることが分かった。これは、 c および a 軸配向膜の物性を調べる

場合に、製膜毎の違いを無視できるため重要な配向制御技術である。

Fig. 4-3 に(a) c 軸、(b) a 軸、(c) (101)配向膜の φ スキャンを示す。下部材料はそれぞれ BSTO, LAO, MgO である。 c 軸配向膜では、LAO, BSTO の 4 回対称ピークと同じ位置に SLCO の 4 回対称ピークが見られた。このことから、LAO//BSTO/SLCO の面内エピタキシャル関係は LAO[100]||BSTO[100]||SLCO[100]であり、BSTO 上に SLCO が cube-on-cube で成長していることが分かった。一方、 a および(101)軸配向膜では、基板の 4 回対称ピークと同じ位置に 2 回対称ピークが 2 つ見られた。これは、 90° 回転した 2 つのグレインが成長していることを示唆している。

そこで、 a 軸配向膜の構造を調べるため、透過型電子顕微鏡(TEM)を使用し、 a 軸配向膜の表面構造を観察した。Fig. 4-4 に(a) a 軸配向膜の高分解能平面 TEM 像と(b) 図に示す領域 1, 2 の電子線回折像を示す。平面 TEM 像から、 90° ずれたグレインが見られ、電子線回折像からも c 軸方向を示す白矢印が領域 1 と領域 2 では 90° ずれていることがわかる。以上のことから、 a 軸配向膜では 90° 回転した 2 つのグレインが成長していることが分かった。Fig. 4-5 に(a) a 軸配向膜と(b) (101)配向膜の SEM 像を示す。SLCO の(100), (101)面を反映した長方形のグレインが LAO, MgO の[100]および[010]方向に成長していることが分かった。以上のように 90° 回転した 2 つのグレインが成長したのは、LAO, MgO の a 軸、 b 軸方向の格子定数が等しいため、SLCO(100)および(101)面のような長方形の面では 2 軸の格子整合を取ることが出来ないためである。

Fig. 4-6 に代表的な(a) c 軸、(b) a 軸、(c) (101)配向膜の抵抗率の温度依存性を示す。ここで、RRR を ρ_{300K}/ρ_{50K} と定義する。 c 軸、 a 軸、(101)配向膜共に RRR が 1 以下と小さく、半導体的な温度依存性を示した。Out-of-plane XRD から求めた c 軸配向膜の c_{SLCO} が 0.3473 nm、in-plane XRD から求めた a 軸配向膜の c_{SLCO} が 0.3478 nm とバルク値(0.3411 nm)と比べて長くなっていることから過剰な頂点酸素が存在することが示唆される。そのため、抵抗率の温度依存性が半導体的な挙動を示したと考えられる。同様に(101)配向膜の面直格子定数は 0.2632 nm とバルク値(0.2581 nm)と比べて長くなっており、 c_{SLCO} が長くなっていることが示唆される。そのため、過剰な頂点酸素が存在し、抵抗率の温度依存性が半導体的な挙動を示したと考えられる。 c 軸配向膜の抵抗率および RRR と比べて、 a 軸および(101)配向膜の抵抗率は 1 ~ 2 桁程高い値を示し、RRR は小さな値を示した。これらの要因として、 c 軸配向膜では a 軸方向のみに歪が印加されているが LAO, MgO では二軸歪を受けているので歪の違いや 90° 回転した 2 つのグレインが成長していることで粒界の影響や頂点酸素量の違いなどが考えられる。

Table 4-1 下部材料の格子定数と a_{SLCO} との格子不整合率

	YAO	LAO	LSAT	STO	BSTO (0.55)	KTO	MAO	MgO
格子定数 (nm)	0.3795	0.3791	0.3868	0.3942	0.3956	0.3988	0.4042	04-243
不整合率 (%)	-6.9	-4.2	-2.1	-1.1	0.18	0.99	2.3	6.3

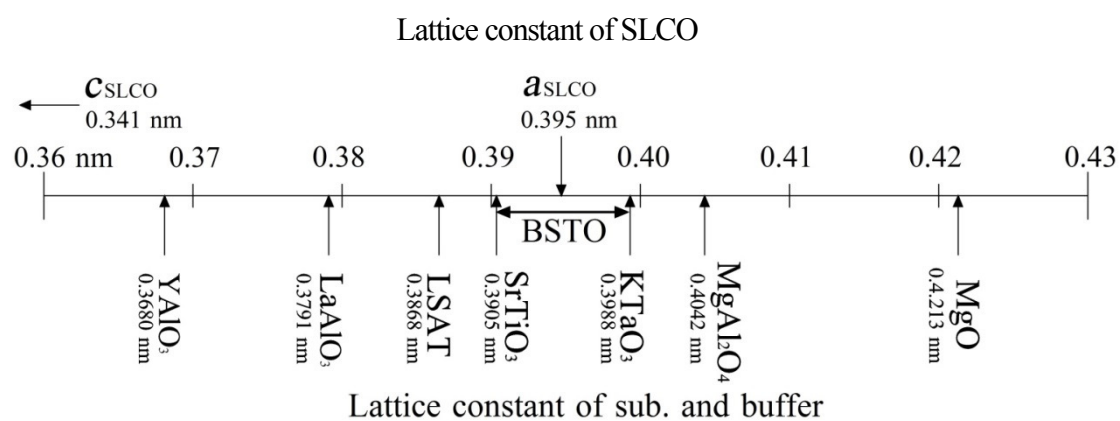


Fig. 4-1 下部材料の格子定数と SLCO の格子定数との関係

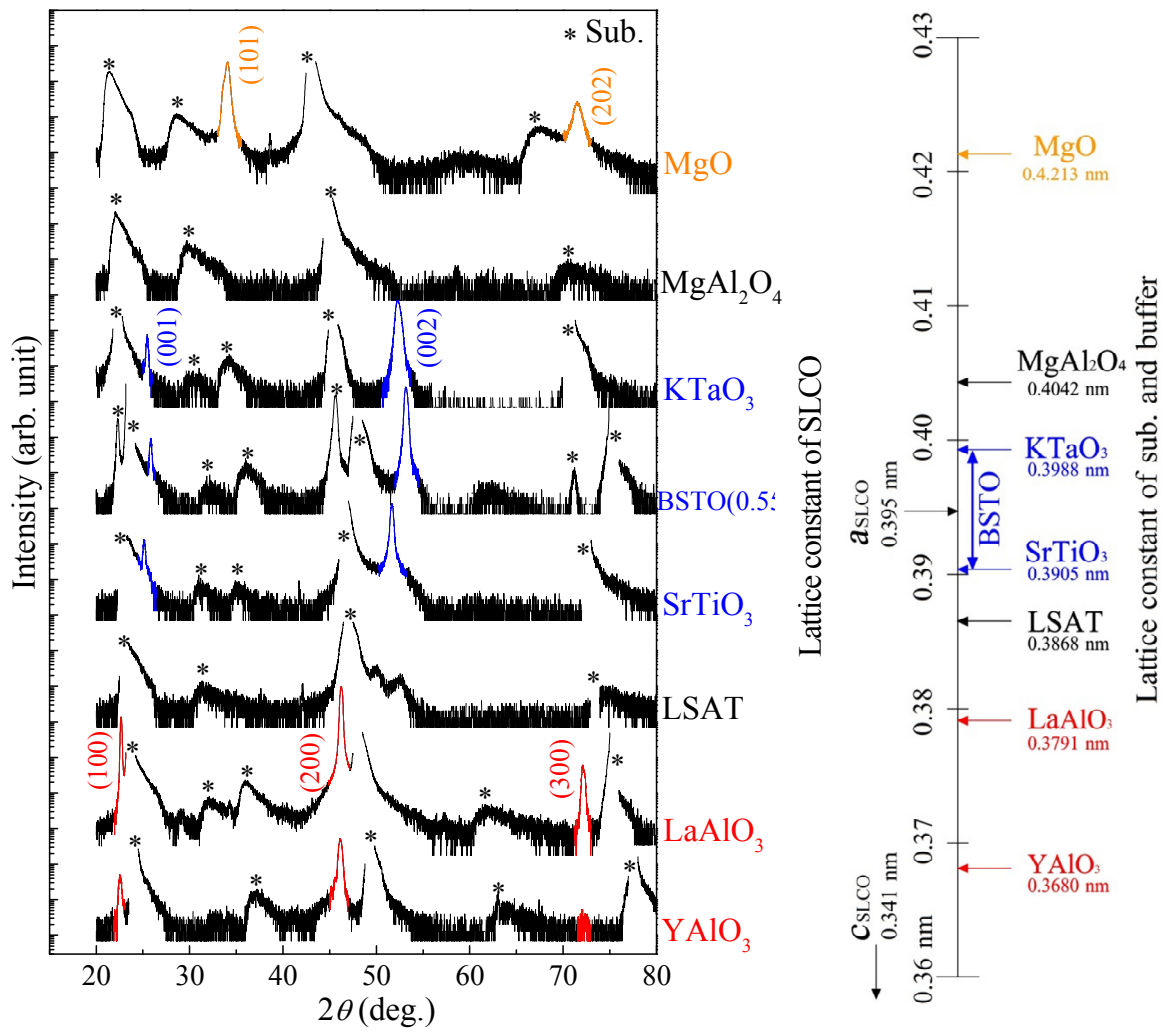


Fig. 4-2 様々な下部材料上に作製した SLCO 薄膜の XRD パターン

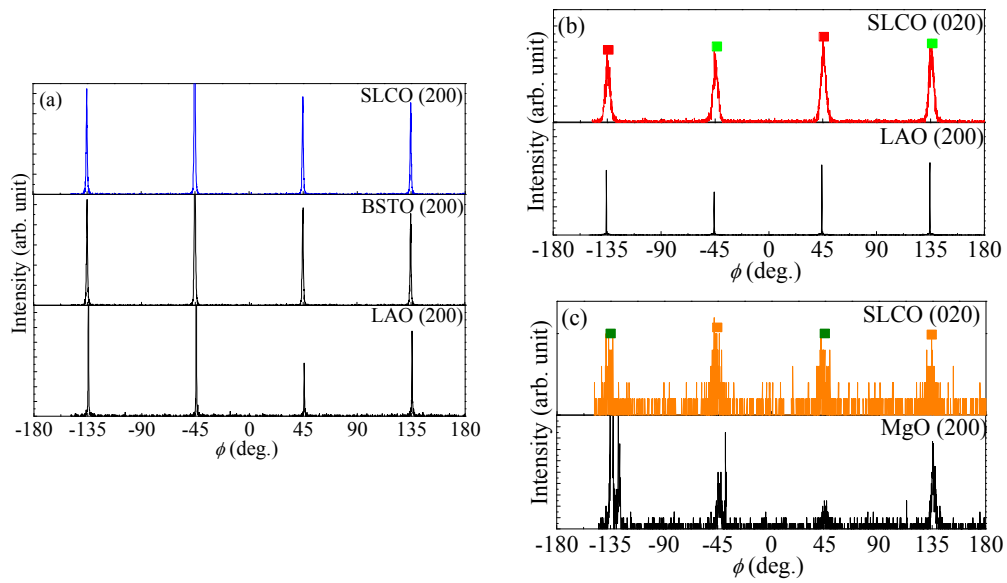


Fig. 4-3 (a) c 軸、(b) a 軸、(c) (101)配向膜の ϕ スキャン

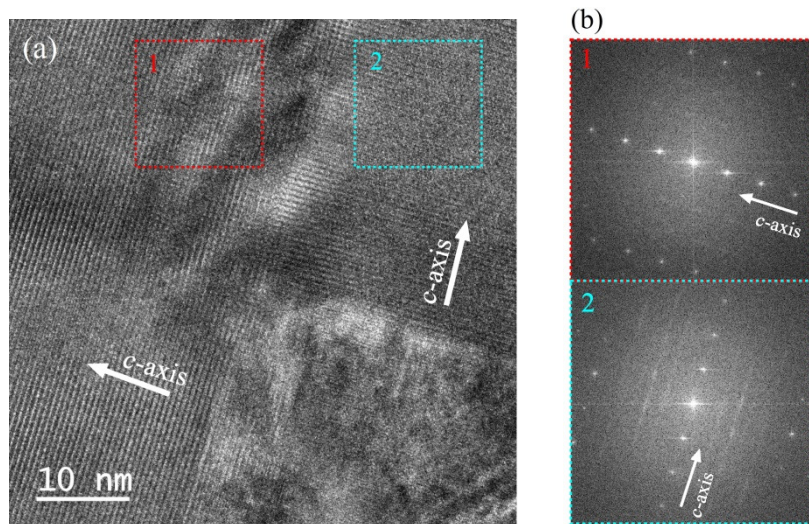


Fig. 4-4 (a) a 軸配向膜の高分解能平面 TEM 像と(b) 図(a)の領域 1, 2 の電子線回折像

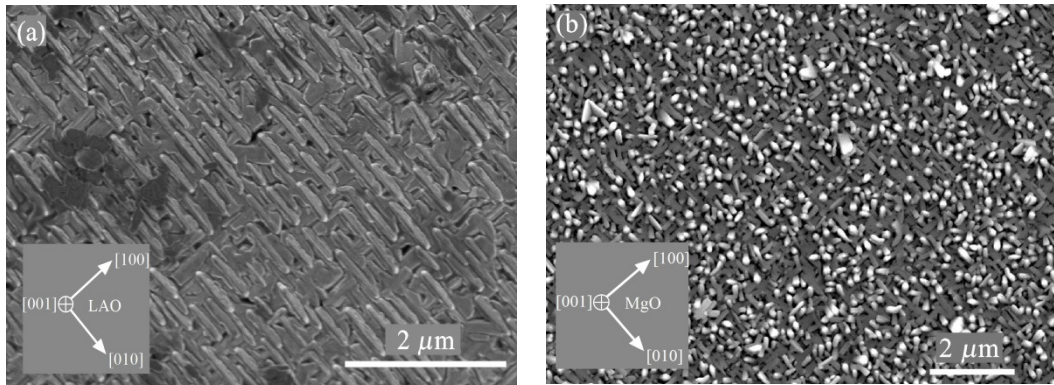


Fig. 4-5 (a) a 軸配向膜と(b) (101)配向膜の SEM 像

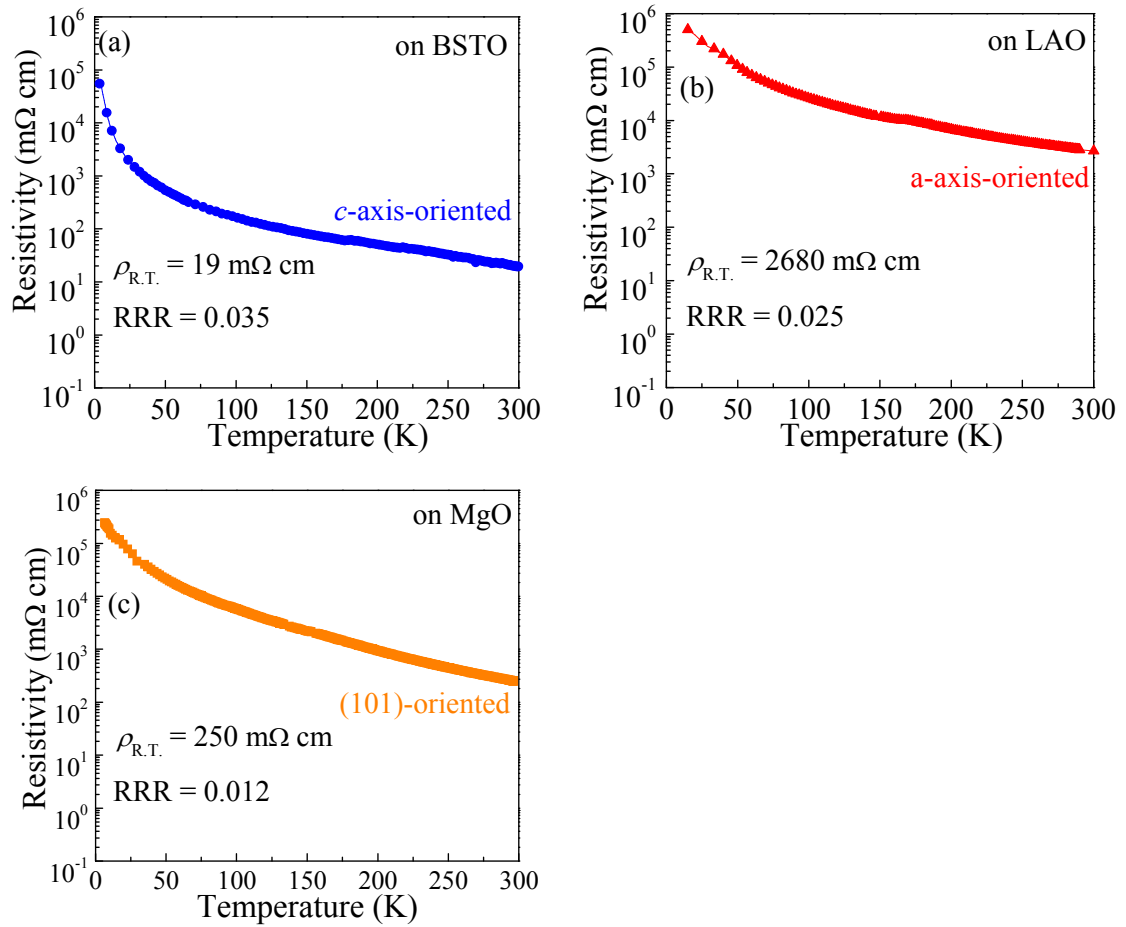


Fig. 4-6 代表的な(a) c 軸、(b) a 軸、(c) (101)配向膜の抵抗率の温度依存性

SLCO は格子整合性により、配向方向を制御できることがわかった。SLCO が属する高温超伝導体の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系薄膜において成長条件により配向方向が変わると報告されており³⁻⁶⁾、SLCO においても同様に成長条件により配向方向が変わる可能性がある。そのため、基板温度、酸素分圧を系統的に変化させ c 軸および a 軸配向膜の成長範囲を調べた。成長条件は、基板温度(T_s)450 – 700°C, 製膜雰囲気 5 Pa (Ar + 0.2 – 60% O_2)において行った。Fig. 4-7 に(a) LAO//BSTO(0.55) (b) LAO 上 SLCO 薄膜の基板温度および酸素分圧(p_{O_2})をパラメータとした成長相図を示す。LAO//BSTO(0.55) および LAO 上 SLCO 薄膜の配向方向は成長条件に依存せず、それぞれ c 軸および a 軸配向することがわかった。このことから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系薄膜とは異なり、SLCO の配向方向は下部材料との格子整合性のみ依存することがわかった。 c 軸および a 軸配向膜の成長範囲は同じであることがわかった。また、基板温度 450 – 700°C, p_{O_2} およそ 0.1 – 1.0 Pa と広い範囲で SLCO が成長することが示された。一般的に酸化物の相図を考えた場合、製膜雰囲気は右上(低温, 高 p_{O_2})に近づくほど酸化より(薄膜中の酸素量大)、左下(高温, 低 p_{O_2})に近づくほど還元より(薄膜中の酸素量小)なると考えられるので、SLCO 薄膜は大きな酸素不定比(頂点酸素, CuO_2 面酸素欠損)を有しても構造が安定であることを示唆している。

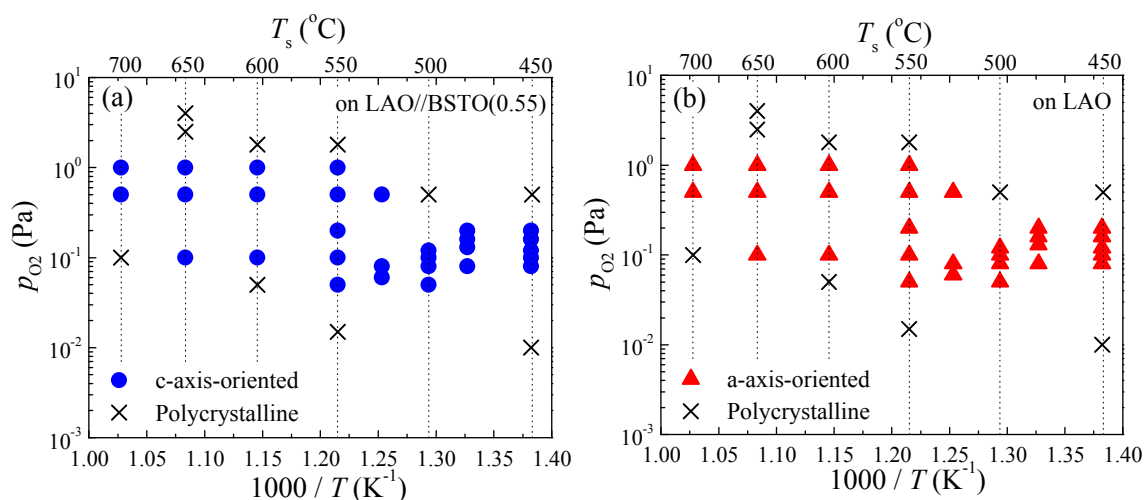


Fig. 4-7 (a) LAO//BSTO(0.55) (b) LAO 上 SLCO 薄膜の T_s および p_{O_2} をパラメータとした成長相図

4.3 還元アニール処理が結晶構造および電気伝導特性に与える影響

前節において、結晶構造および電気伝導特性から as-grown SLCO 薄膜には多くの頂点酸素が存在することが示唆された。頂点酸素の除去を行い、SLCO 薄膜を超伝導化するため還元アニール処理を行った。ここでは、主に粒界による特性の劣化がない c 軸配向膜を使用した。成長条件を前節における成長相図から検討した。Fig. 4-8 に Cu_2O (Cu^{1+}) \rightarrow CuO (Cu^{2+}) の分解曲線を加えた c 軸配向膜の成長相図を示す。一般的に、高温超伝導体の超伝導性を担う CuO_2 面の Cu は、ドーピングにより ± 0.2 程度差は生じるが、 $+2$ 価の状態にある。そのため、強い酸化雰囲気による成長が必要になる。Fig. 4-8 の成長相図から分解曲線と製膜中の酸素分圧 (p_{O_2}) を厳密に比較することは出来ないが、概ね SLCO 薄膜の成長にも強い酸化雰囲気 (Cu^{2+}) が必要なことが見て取れる。しかしながら、酸化物薄膜の成長において、高温、低酸素分圧ほど表面マイグレーションが良くなることが知られている。そのため、良好な結晶を得るためには、相の安定領域内で最も高温、低酸素分圧となる分解曲線上での成長が好ましい、つまり、低温、高酸素分圧下の非常に強い酸化雰囲気における成長は酸化物薄膜の成長に適していないことが知られている。これらのことは、他の高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜や $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$ 薄膜においても同様である。Hammond らにより有機金属気相成長法 (MOCVD), Pulsed Laser Deposition (PLD), Molecular Beam Epitaxy (MBE), スパッタリング法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の成長相図が比較されている⁷⁾。成長方法の違いによらず、 CuO (Cu^{2+}) の分解曲線に近い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の分解曲線上で成長が行われている (Fig. 4-9)。また、Naito らにより、 $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$ 薄膜においても同様に $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$ の分解曲線上で成長が行われている⁸⁻¹⁰⁾。以上のことから、SLCO 薄膜の成長も CuO (Cu^{2+}) の分解曲線付近で行うことにより、良好な結晶性、高い超伝導特性が得られると考え、成長条件は Fig. 4-8 に赤の菱形シンボルで示す $T_s = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ とし、BSTO(0.4)および STO 上に膜厚 50 – 100 nm で製膜した。還元アニール条件は、アニール温度 (T_a) 400 – 650°C, 真空中 $\sim 10^{-6}$ Torr, アニール時間 (t_a) 0 – 180 min とした。Fig. 4-10 に as-grown および還元アニール処理を $T_a = 650^\circ\text{C}$, $t_a = 120, 150, 180 \text{ min}$ において行った LAO/BSTO/SLCO 薄膜の XRD パターンを示す。アニール時間が長くなるに伴い、SLCO(002)ピークが広角側にシフトしており、 c_{SLCO} が短くなることがわかった。これは、還元アニール処理により頂点酸素量が少なくなっていることを示唆している。しかし、 $t_a = 180 \text{ min}$ では SLCO(002)ピークが見られず、長時間の還元アニール処理によ

り SLCO が分解したと考えられる。

Fig. 4-11 に $T_a = 650^\circ\text{C}$, 真空中でアニール処理を行った SLCO 薄膜の c_{SLCO} のアニール時間依存性を示す。BSTO および STO 上の SLCO 薄膜は共にアニール時間が長くなるに伴い、 c_{SLCO} が短くなり、頂点酸素量が少なくなっていることを示唆している。XRD の結果から、STO 基板では $t_a > 50 \text{ min}$ において Long-c 相と呼ばれる CuO_2 面の酸素欠損に起因する 2 次相¹¹⁾が見られ、還元アニール処理を行うことにより、 CuO_2 面酸素量も減少していることが示唆される。また、BSTO と比べて c_{SLCO} が長く、多くの頂点酸素が残存していることがわかった。

Fig. 4-12 に $T_a = 650^\circ\text{C}$ とした還元アニール時間の異なる LAO//BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。アニール時間が長くなるに伴い、抵抗率が減少しており、 c_{SLCO} が短くなり頂点酸素量が減少したことと一致している。 $T_a = 650^\circ\text{C}$ の $t_a = 60, 120 \text{ min}$ を比べると、抵抗率のみが減少し、RRR($\rho_{\text{R.T.}}/\rho_{50\text{K}}$)はそれぞれ 0.57 と違いがなかった。一方、 $T_a = 500^\circ\text{C}$, $t_a = 60 \text{ min}$ において還元アニール処理を行った SLCO 薄膜は、 c_{SLCO} ($\sim 0.3433 \text{ nm}$)がほぼ等しい $T_a = 650^\circ\text{C}$, $t_a = 120 \text{ min}$ の SLCO 薄膜と比べて、抵抗率は高いが、RRR は 0.99 とより金属的な伝導に近づいた。これは、高い還元アニール温度では、SLCO 薄膜が一部分解したことを示唆している。 $T_a = 500^\circ\text{C}$, $t_a = 60 \text{ min}$ において、最も良好な電気伝導特性が得られたが、 c_{SLCO} ($\sim 0.3433 \text{ nm}$)が伸びていることから、多くの頂点酸素が残留していると考えられる。そのため、還元アニール処理の最適化を行い、頂点酸素を除去する必要がある。長時間の還元アニールおよび高い還元アニール温度では、SLCO 薄膜が分解することがわかったので、短時間、低温還元アニール処理が望まれる。また、STO 基板上の SLCO 薄膜は頂点酸素が抜けにくいことがわかったので、今後は BSTO をバッファ層として用いることにした。

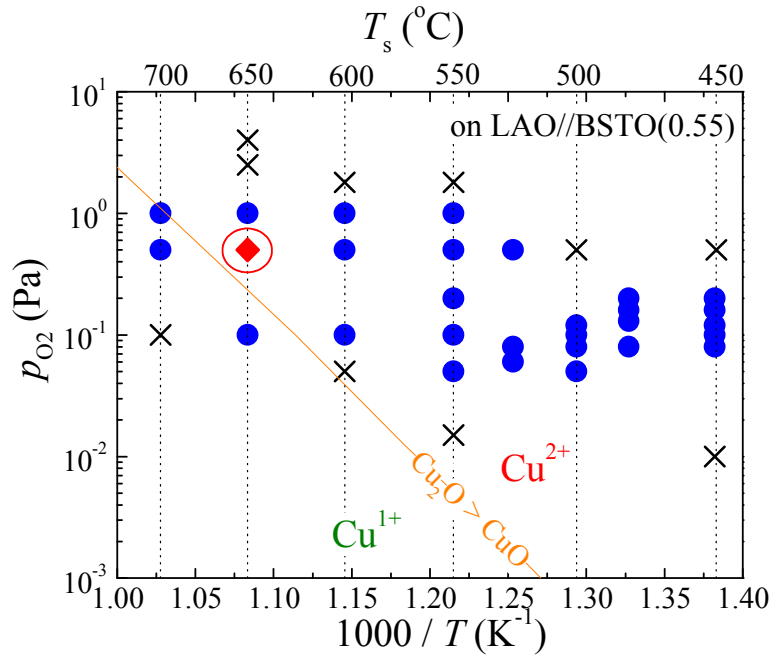


Fig. 4-8 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^{1+}) \rightarrow \text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ の分解曲線を加えた c 軸配向膜の成長相図

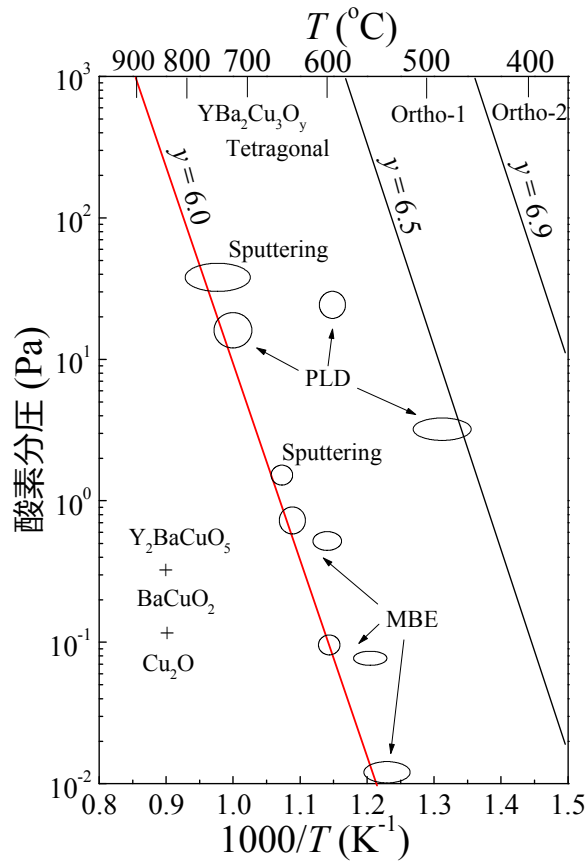


Fig. 4-9 様々な製膜方法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜の成長相図⁷⁾。図中の y は酸素量を示している。

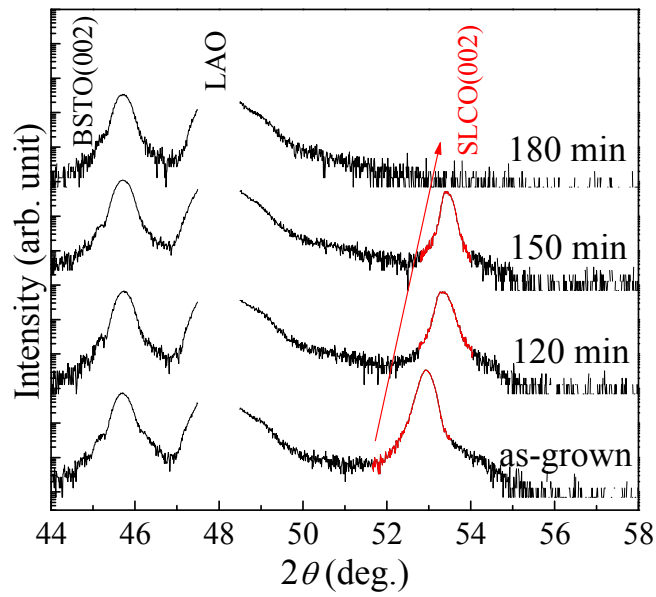


Fig. 4-10 as-grown および還元アニール処理を $T_a = 650^\circ\text{C}$, $t_a = 120, 150, 180$ min において行った LAO/BSTO/SLCO 薄膜の XRD パターン

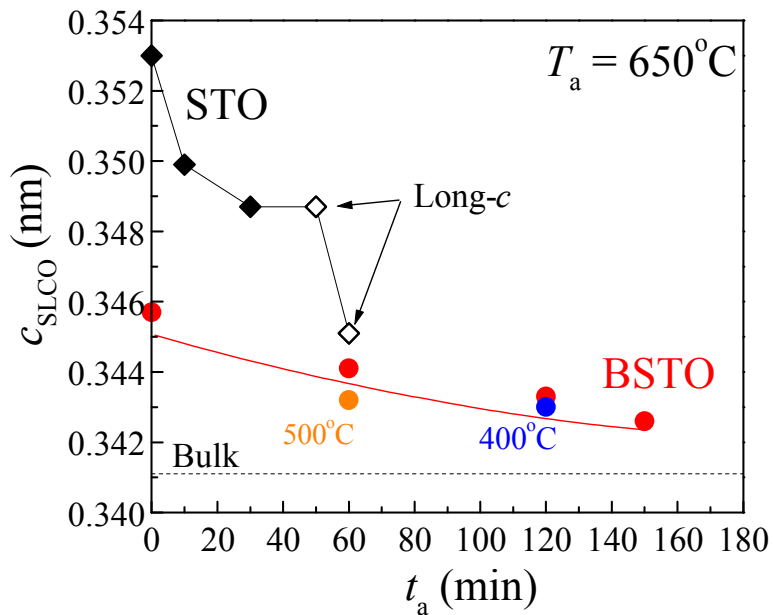


Fig. 4-11 $T_a = 650^\circ\text{C}$, 真空中でアニール処理を行った SLCO 薄膜の c_{SLCO} のアニール時間依存性

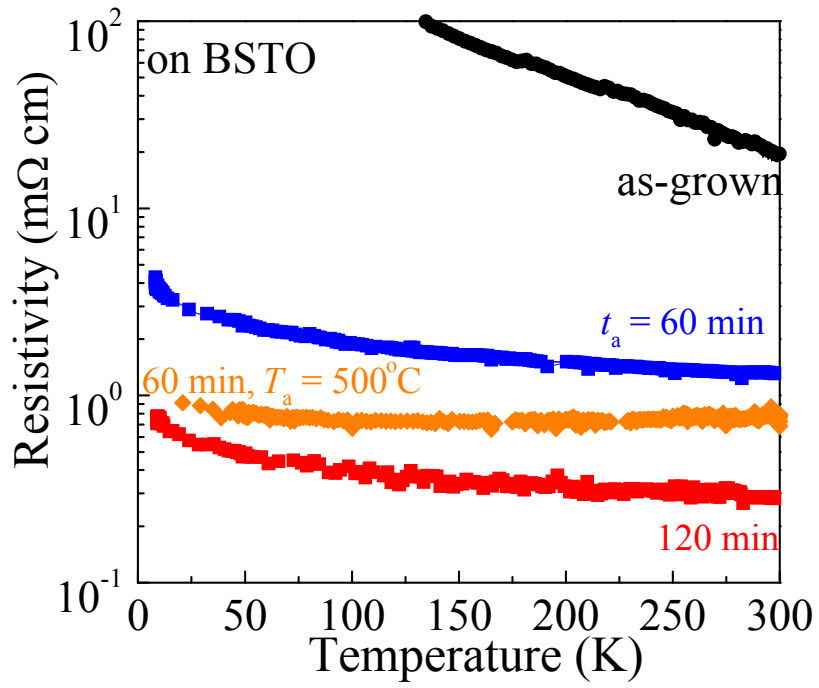


Fig. 4-12 $T_a = 650^\circ\text{C}$ とした還元アニール時間の異なる LAO/BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性

短時間、低温還元アニール処理を行うためには、真空よりも強い還元剤を使用することが考えられる。他の無限層構造の母物質 LaNiO_3 や SrFeO_3 では、無限層構造 LaNiO_2 や SrFeO_2 を得るために強還元剤であり、水素を含む CaH_2 が使用されており、還元アニール温度も 400°C 以下と低い^{12,13)}。我々は強還元剤として水素に着目し、 $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ 混合ガスを還元剤として使用することにした。混合ガスとしたのは、水素分圧の調整が容易に行えること、実験時の取り扱いが容易なためである。本段落では、頂点酸素を除去し超伝導を示す SLCO 薄膜を得るため、水素還元アニールを行った。成長条件は前段落と同じく $T_s = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ とし、膜厚は 100 nm である。還元アニール条件は、 $T_a = 430 - 650^\circ\text{C}$, 水素分圧(p_{H_2}) $1.5 - 5.0 \text{ Pa}$, $t_a = 30 \text{ min}$ とした。初めに、 $p_{\text{H}_2} = 2.0 \text{ Pa}$ に固定し、還元アニール温度について検討した。Fig. 4-13 に $p_{\text{H}_2} = 2.0 \text{ Pa}$ に固定し T_a を $430 - 650^\circ\text{C}$ と変化させた LAO/BSTO/SLCO 薄膜の XRD パターンを示す。 $T_a = 500^\circ\text{C}$ まで SLCO(002)ピークが高角側にシフトし(c_{SLCO} 減少)、その後、低角側にシフト(c_{SLCO} 増加)することがわかった。 c_{SLCO} 減少は頂点酸素量が減少したためである。一方、 $T_a = 500^\circ\text{C}$ 以上における c_{SLCO} の増加は頂点酸素量が増加したことを示唆している。この還元処理を行っているにもかかわらず頂点酸素量が増加する特異な現象は SLCO 薄膜の高 T_c 化を阻害する要因の 1 つと考えられる。そのため、この特異な酸素挙動については 4.5 節において詳細に説明する。 $T_a = 580^\circ\text{C}$ 以上では 50.5° 付近に Long-c 相のピークが見られ、多くの CuO_2 面酸素欠損が生じていることがわかった。Fig. 4-14 に LAO/BSTO/SLCO 薄膜の(a) c_{SLCO} と(b)室温抵抗率および RRR の還元アニール温度依存性を示す。白抜きシンボルは Long-c 相が見られたサンプルである。上記したように $T_a = 500^\circ\text{C}$ まで頂点酸素量が減少したことにより、抵抗率が減少し、RRR も増加し、電気伝導特性が向上した。しかし、 $T_a = 500^\circ\text{C}$ 以上では、 CuO_2 面酸素欠損や頂点酸素量の増加のため、電気伝導特性が悪化した。 $T_a = 500^\circ\text{C}$ では 0.3416 nm とバルク値 (0.3411 nm) に近づき、RRR が 1 以上と金属的な伝導を示した。T'- RE_2CuO_4 薄膜において、頂点酸素は強いキャリア散乱を引き起こし、頂点酸素の存在するサンプルでは低温($\sim 60 \text{ K}$ 以下)において抵抗率の急激な上昇を示すことが報告されている¹⁴⁾。また、我々の SLCO 薄膜の結果からも、頂点酸素が多く存在するサンプルでは低温において抵抗率の急激な上昇が見られている。これらのことから、 $T_a = 500^\circ\text{C}$ で還元アニール処理を行った SLCO 薄膜では、薄膜中に残存する頂点酸素が少ないことを示唆している。Fig. 4-15 に還元アニール温度を変化させた LAO/BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。 $T_a = 500^\circ\text{C}$ において超伝導転移が見られ、その後、還元アニール温度

の上昇に伴い、超伝導性が消失し、半導体的な電気伝導特性を示した。超伝導性の消失は CuO_2 面酸素欠損および頂点酸素の増加に起因していると考えられる。最も頂点酸素量が少ないと考えられる $T_a = 500^\circ\text{C}$ の SLCO 薄膜において、超伝導転移温度 $T_c^{\text{ZERO}} = 13\text{ K}$, $T_c^{\text{ONSET}} = 16\text{ K}$ が得られ、還元アニール温度は $T_a = 500^\circ\text{C}$ が適していると考えた。

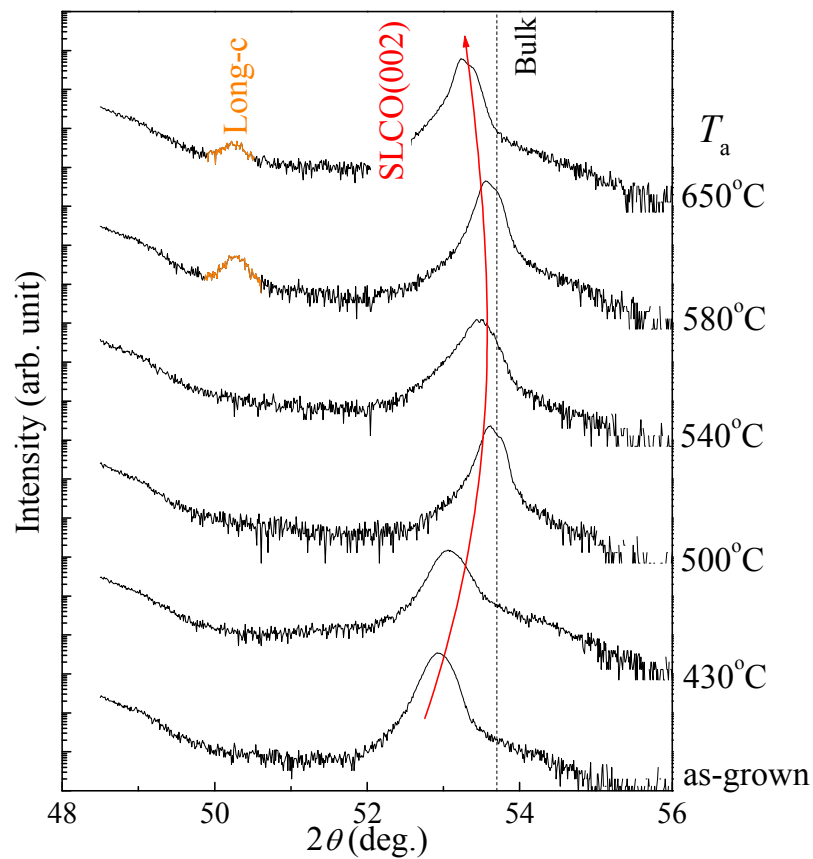


Fig. 4-13 $p_{\text{H}_2} = 2.0\text{ Pa}$ に固定し T_a を $430 - 650^\circ\text{C}$ と変化させた LAO/BSTO/SLCO 薄膜の XRD パターン

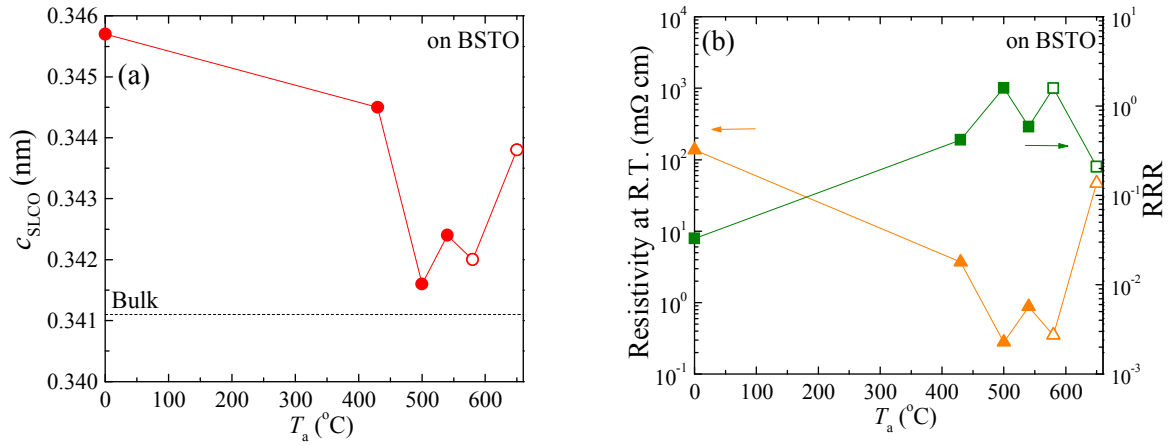


Fig. 4-14 LAO/BSTO/SLCO 薄膜の(a) c_{SLCO} と(b)室温抵抗率およびRRR の還元アニール温度依存性。白抜きシンボルは Long-c 相が見られたサンプル。

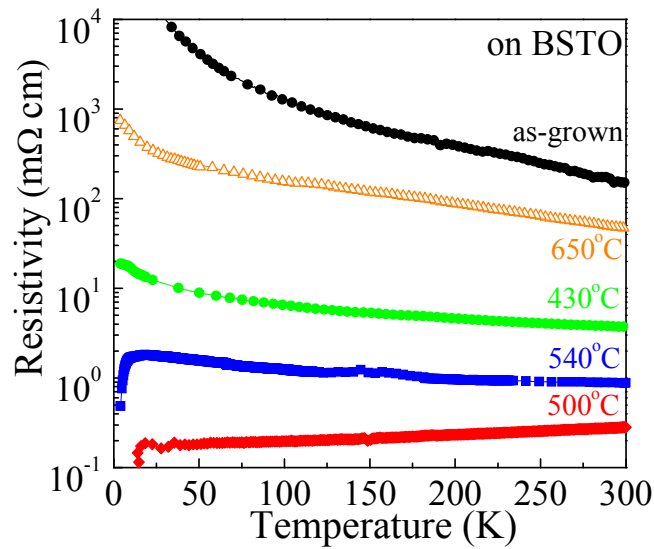


Fig. 4-15 還元アニール温度を変化させた LAO/BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性

Fig. 4-16 に $T_a = 500^\circ\text{C}$, $t_a = 30 \text{ min}$ に固定し p_{H_2} を $1.5 - 5.0 \text{ Pa}$ と変化させた LAO//BSTO/SLCO 薄膜の XRD パターンを示す。製膜条件は前段落と同じく $T_s = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ である。 p_{H_2} の増加に伴い、SLCO(002)ピークが高角側にシフトした(頂点酸素量の減少)。4.0 および 5.0 Pa において Long-c 相が見られ、 CuO_2 面の酸素欠損が示唆される。Fig. 4-17 に LAO//BSTO/SLCO 薄膜の(a) c_{SLCO} と(b)室温抵抗率および RRR の水素分圧依存性を示す。白抜きシンボルは Long-c 相が見られたサンプルである。 $p_{\text{H}_2} = 4.0 \text{ Pa}$ まで、 c_{SLCO} 、つまり、頂点酸素量はリニアに減少しており、 p_{H_2} を変化させることにより頂点酸素量を制御できることがわかった。また、頂点酸素量の減少に伴い、電気伝導特性も改善が見られた。しかしながら、 $p_{\text{H}_2} = 4.0 \text{ Pa}$ 以上では c_{SLCO} が短くならず、電気伝導特性の向上も見られなかった。

Fig. 4-18 に(a) 水素分圧を変化させた LAO//BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性と(b) その転移温度付近の拡大図を示す。 $p_{\text{H}_2} = 2.5 \text{ Pa}$ 以上において超伝導転移が見られ、 $p_{\text{H}_2} = 3.5 \text{ Pa}$ 以上ではゼロ抵抗を示す SLCO 薄膜が得られた。 $p_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ Pa}$ において、最も高い超伝導転移温度($T_c^{\text{ZERO}} = 10 \text{ K}$, $T_c^{\text{ONSET}} = 23 \text{ K}$)を示した。しかしながら、この SLCO 薄膜は $p_{\text{H}_2} = 3.5, 4.0 \text{ Pa}$ と比べて、高い抵抗率と大きな $\Delta T_c(T_c^{\text{ONSET}} - T_c^{\text{ZERO}})$ を示した。これは、薄膜表面と薄膜中の酸素拡散速度が大きく異なり、薄膜が不均一になっているためだと考えられる。水素還元アニール処理において、最も高い超伝導転移温度は $T_c^{\text{ZERO}} = 10 \text{ K}$, $T_c^{\text{ONSET}} = 23 \text{ K}$ とバルク値に比べて低い値であった。また、強還元アニール処理時(高温, 高水素分圧)、 CuO_2 面酸素欠損に起因する Long-c 相が析出した。これらのことから、低い超伝導特性は CuO_2 面の酸素欠損によると考えられる。この CuO_2 面酸素欠損を抑制するため、還元アニール時間を短くし、還元アニール処理を行った。

Fig. 4-19 に $T_a = 500^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} 5.0 \text{ Pa}$ とし、 $t_a = 10, 30 \text{ min}$ と変化させた LAO//BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。 $t_a = 10 \text{ min}$ では、 c_{SLCO} は 0.3433 nm と多くの頂点酸素が存在することが示唆される。以上のことから、頂点酸素の除去には強還元アニール処理が必要であるが、強還元アニール処理では CuO_2 面酸素欠損が生じてしまうため、超伝導特性が悪化することがわかった。そのため、強還元剤である水素を用いた還元アニール処理では、頂点酸素を除去し、 CuO_2 面酸素欠損を抑制することが困難であると考えられる。

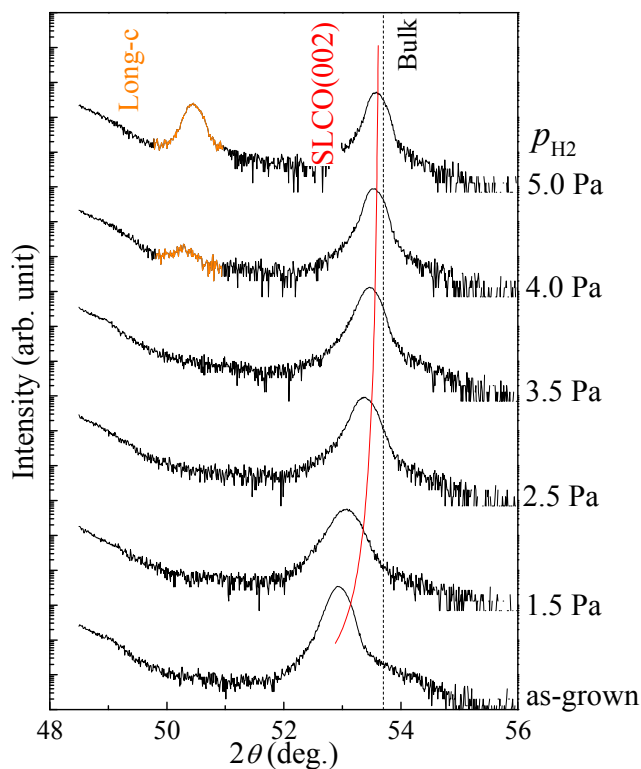


Fig. 4-16 $T_a = 500^\circ\text{C}$, $t_a = 30$ min に固定し p_{H_2} を 1.5 – 5.0 Pa と変化させた LAO//BSTO/SLCO 薄膜の XRD パターン

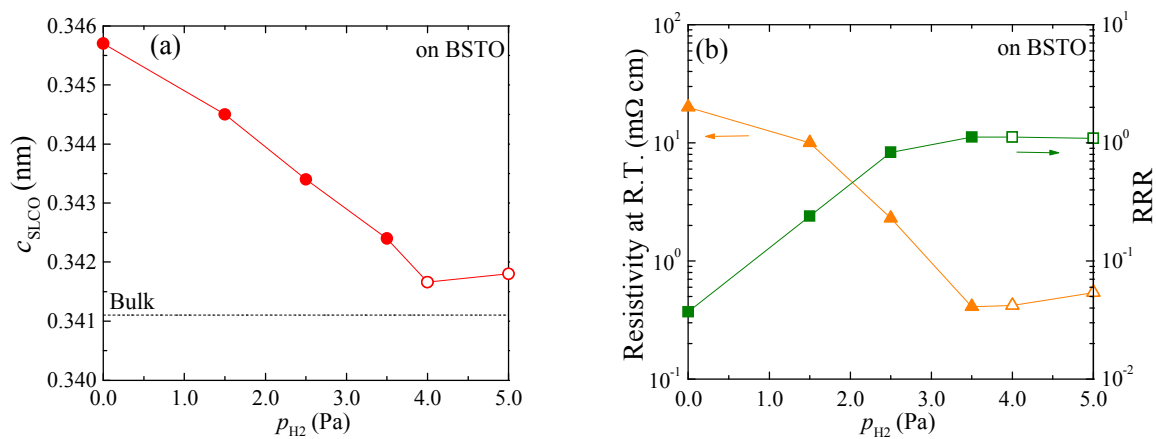


Fig. 4-17 LAO//BSTO/SLCO 薄膜の(a) c_{SLCO} と(b)室温抵抗率および RRR の水素分圧依存性

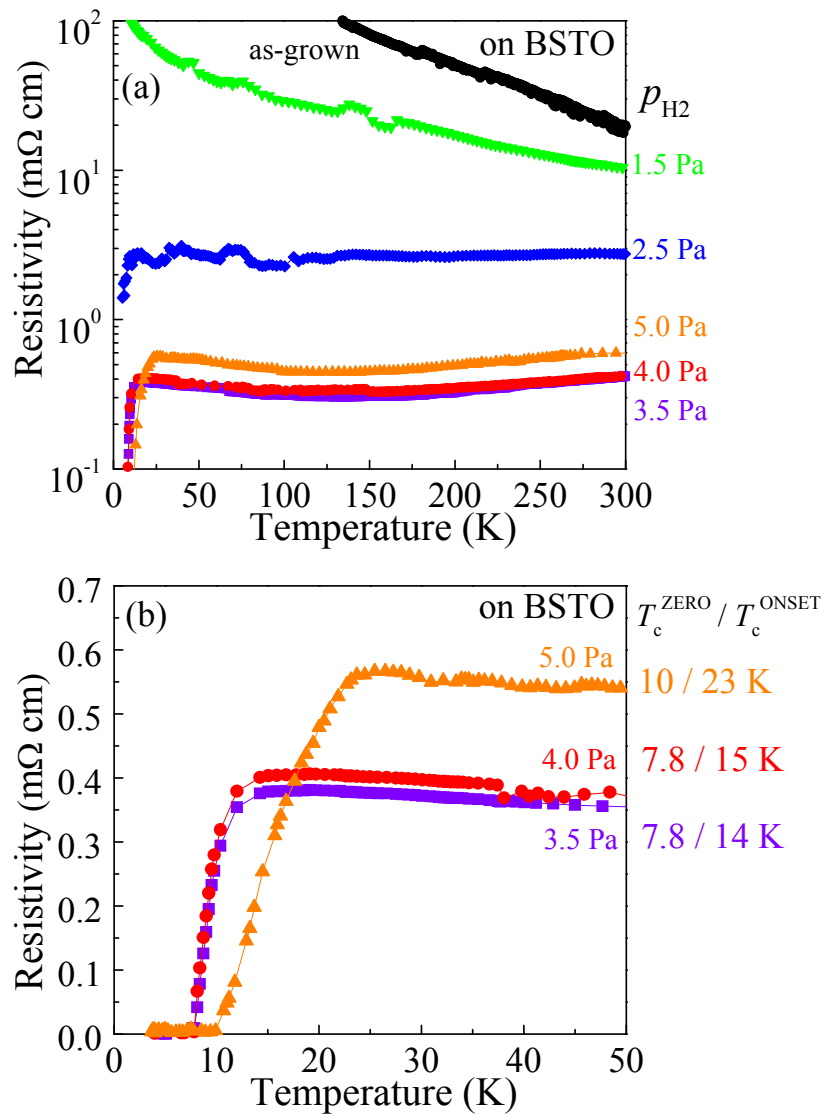


Fig. 4-18 (a) 水素分圧を変化させた LAO/BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性
 (b) その転移温度付近の拡大図

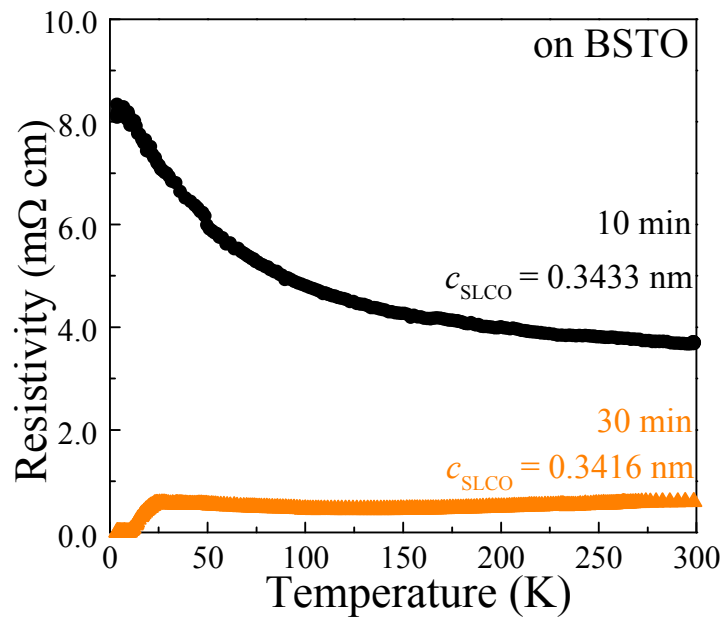


Fig. 4-19 $T_a = 500^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ Pa}$ とし、 $t_a = 10, 30 \text{ min}$ と変化させた LAO//BSTO/SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性

以上から、電気伝導、超伝導特性が低いなどのデメリットが存在するが、水素還元アニール処理により SLCO 薄膜の超伝導化が可能であることがわかった。そこで、初めて LaAlO₃(LAO), YAlO₃(YAO)基板を用いることにより作製に成功した *a* 軸配向膜に水素還元アニール処理を行い、超伝導化を試みた。成長条件は、*c* 軸配向膜と同様に $T_s = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ とした(Fig. 4-20; 緑の菱形シンボル)。還元アニール条件は、*c* 軸配向膜において超伝導を示す薄膜が得られた $T_a = 500^\circ\text{C}$, 水素分圧(p_{H_2}) 2.0 – 6.0 Pa, $t_a = 30 \text{ min}$ とした。主に基板材料としては、BSTO バッファ層の有無により、*c* 軸配向膜と *a* 軸配向膜を作り分けられる LAO 基板を使用した。Fig. 4-21 に代表的な LAO 基板上的 *as-grown* *a* 軸配向膜の面直および面内 XRD パターンを示す。XRD から求めた LAO 基板上的面直方向の格子定数 a_{SLCO} は 0.3902 nm、面内方向の格子定数 a_{SLCO} は 0.3902 nm となり、面直および面内方向の格子定数 a_{SLCO} はバルク値(0.3949 nm)と比べて短くなっていることがわかった。このことは、面内方向に圧縮歪を受けていることを示している。

Fig. 4-22 に(a) *a* 軸配向膜の抵抗率の温度依存性および(b)その転移温度付近の拡大図を示す。*c* 軸配向膜と同様に水素分圧が上昇するに伴い電気伝導特性が良好になり、 $p_{\text{H}_2} = 5.0 \text{ Pa}$ において超伝導転移が見られゼロ抵抗も示した。これは、還元アニール処理により過剰な頂点酸素が少なくなったためだと推測される。初めて、超伝導性を有する *a* 軸配向 SLCO 薄膜が得られた。しかし、 $p_{\text{H}_2} = 6.0 \text{ Pa}$ では超伝導性が消失した。これは、強い還元アニール処理により CuO₂ 面酸素欠損が多くなったためだと考えられる。

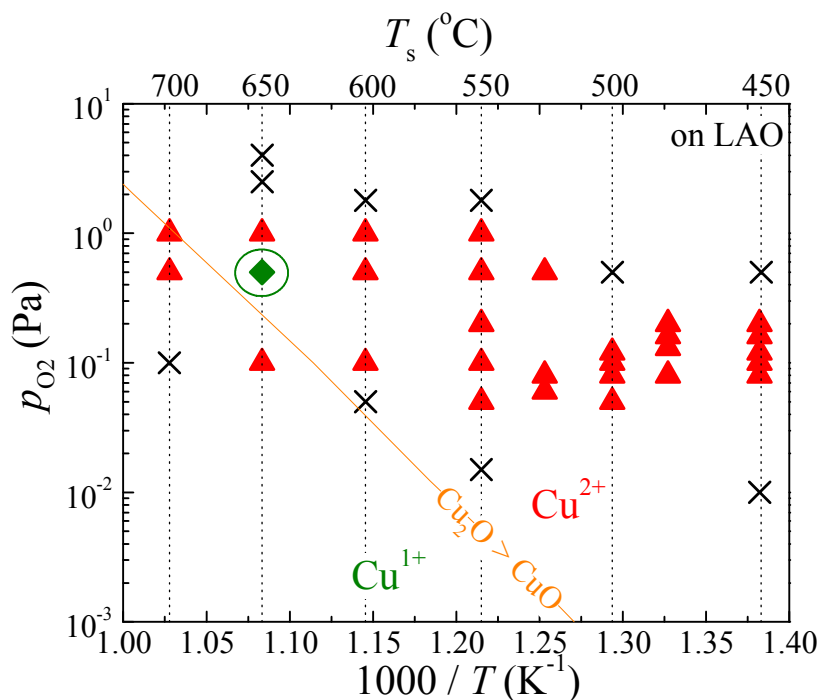


Fig. 4-20 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^{1+}) \rightarrow \text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ の分解曲線を加えた *a* 軸配向膜の成長相図

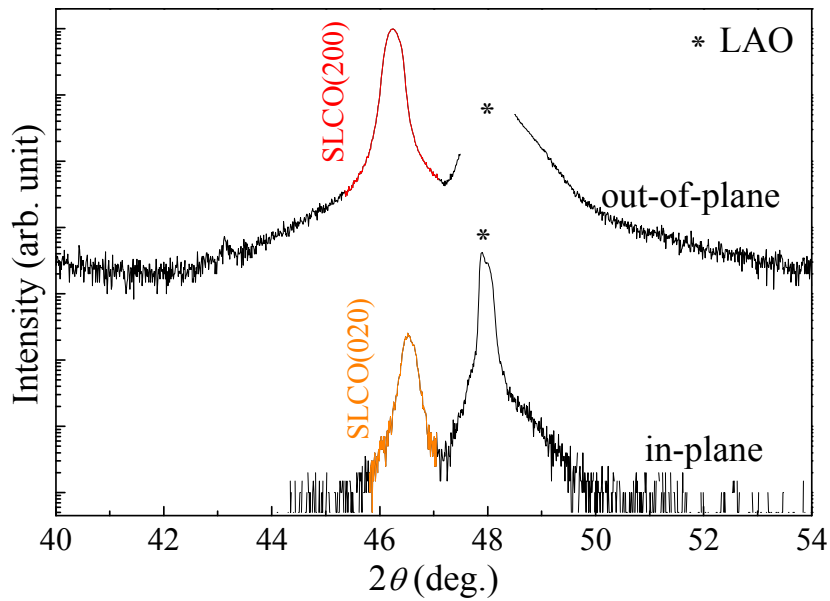


Fig. 4-21 *a* 軸配向膜の(a)面直および(b)面内 XRD パターン

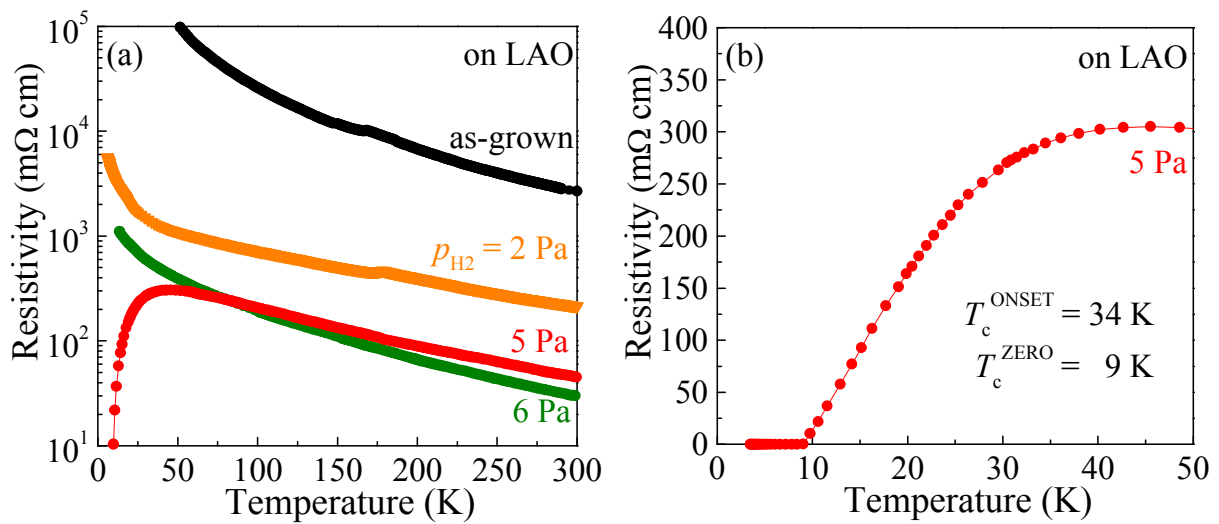


Fig. 4-22 (a) *a* 軸配向膜の抵抗率の温度依存性 (b) その転移温度付近の拡大図

4.4 成長条件が結晶構造および電気伝導特性に与える影響

水素還元アニール処理により頂点酸素を除去し、超伝導性を有する SLCO 薄膜が得られた。しかし、同時に CuO_2 面酸素が欠損し、超伝導が抑制されることがわかった。また、SLCO 薄膜の成長を $\text{Cu}_2\text{O}(\text{Cu}^{1+}) > \text{CuO}(\text{Cu}^{2+})$ の分解曲線上で行っているため、as-grown においてすでに CuO_2 面酸素欠損が生じている可能性がある。 $\text{T}^{\prime}\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$ バルク体においても、合成雰囲気は Nd_2CuO_4 の分解曲線に近くなるほど酸素欠損が生じることが報告されている⁸⁾。そのため、成長時に CuO_2 面サイトに酸素を充填させることにより CuO_2 面酸素欠損による超伝導特性の劣化を抑制できると考えられる。また、頂点酸素を除去するのに、従来の成長条件では CuO_2 面酸素欠損を伴う強い還元処理が必要であった。これは、成長時に多くの酸素が頂点酸素サイトに配位したためだと考えられる。そのため、成長時に頂点酸素サイトに配位する酸素量を減少させることが出来れば、弱い還元アニール処理においても頂点酸素が十分に除去できると考えられる。本節では、成長薄膜時に理想的な酸素副格子に近づけるため、Fig. 4-8 の成長相図を参考に成長条件の検討を行った。as-grown 時の CuO_2 面酸素欠損を少なくするためには、成長雰囲気を酸化より(低温、高酸素分圧)にすることが考えられる。しかしながら、高酸化雰囲気では、頂点酸素量が増加する可能性がある。そのため、この相反する現象について理解するため、成長条件による結晶構造および電気伝導特性への影響を系統的に調べる必要がある。

初めに、as-grown SLCO 薄膜の基板温度依存性について調べた。Fig. 4-23 に as-grown SLCO 薄膜の c_{SLCO} 、体積 V の基板温度依存性を示す。製膜条件は $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ 、膜厚は 50 nm である。バッファ層として $\text{BSTO}(y=0.55)$ (格子不整合率 0.18%) を用いた。 c_{SLCO} は基板温度に対して、若干の変化が生じているが、大きな変化を示さなかった。体積 V は基板温度の低下に伴い、減少した。一般的にペロブスカイト酸化物は酸素欠損が生じると体積が膨張することが知られている。以上から、この V の減少は、基板温度が低下したことにより酸化条件が酸化よりになったため CuO_2 面酸素欠損が抑制されたと考えられる。一方、酸化条件が酸化よりになったにも関わらず c_{SLCO} に大きな変化が見られなかった。ここで、頂点酸素のない SLCO 薄膜を考える。 CuO_2 面酸素欠損が減少した場合、 V の減少、つまり、 c_{SLCO} および a_{SLCO} が減少するはずである。しかしながら、我々のサンプルは、 CuO_2 面酸素欠損が抑制される(基板温度の低下)につれ、 c_{SLCO} が若干であるが伸びている。これは、基板温度の低下に伴い酸化条件が酸化よりになったため、多くの酸素が SLCO 薄膜の頂点位置に配位し、頂点酸素による c_{SLCO}

の増加が CuO_2 面酸素欠損の減少による c_{SLCO} の減少を上回ったためだと考えられる。そのため、基板温度を低下させ酸化条件を酸化よりにするこで、 CuO_2 面酸素欠損を減少させることができたが、頂点酸素量が増加した。

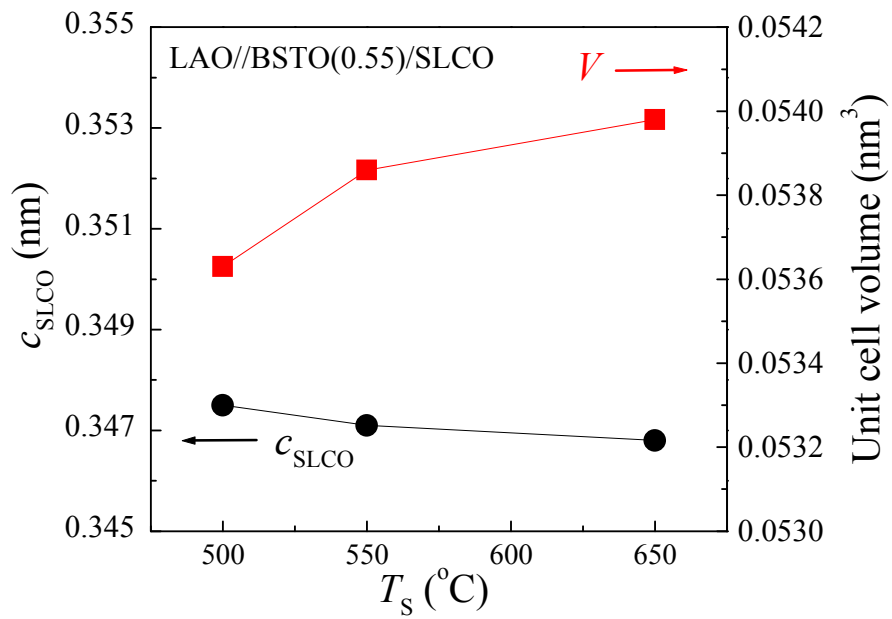


Fig. 4-23 as-grown SLCO 薄膜の c_{SLCO} , 体積 V の基板温度依存性

次に、as-grown SLCO 薄膜の酸素分圧依存性について調べた。Fig. 4-24 に as-grown SLCO 薄膜の c_{SLCO} 、体積 V の酸素分圧依存性を示す。製膜条件は $T_s = 550^\circ\text{C}$ 、膜厚は 50 nm である。 $p_{\text{O}_2} > 0.1 \text{ Pa}$ では、 c_{SLCO} は酸素分圧の増加に伴い、若干の増加は見られるが大きな変化は示さなかった。一方、 $p_{\text{O}_2} > 0.1 \text{ Pa}$ では体積 V は大きな増加を示した。これは、Fig. 4-8 の成長相図から $T_s = 550^\circ\text{C}$ において $p_{\text{O}_2} > 1.0 \text{ Pa}$ 以上が SLCO 薄膜の成長限界であるため CuO_2 面が分解し体積が膨張したこと、低温、高酸素分圧下であるため基板表面における酸素のマイグレーションが悪化し CuO_2 面酸素欠損が生じたことが原因として考えられる。そのため、低基板温度では、 CuO_2 面酸素欠損の少ない SLCO 薄膜の作製には高酸素分圧は適していないと考えられる。酸素分圧が 0.1 – 0.2 Pa 付近において、最も短い c_{SLCO} および小さな体積 V が得られた。 $T_s = 650^\circ\text{C}$ 、 $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ と比べて低い酸素分圧であるのは、低基板温度としているため酸素分圧を低くし表面マイグレーションを向上させる必要があるためだと考えられる。 $p_{\text{O}_2} < 0.1 \text{ Pa}$ では、酸化条件が還元よりも関わらず、 c_{SLCO} が急激に増加した。これは、Fig. 4-13 (a)における、還元下にも関わらず頂点酸素が増加する特異な酸素挙動と同様の現象だと考えられる。この特異な酸素挙動については、4.5 節において詳細に議論する。以上のことから、成長条件、つまり成長時の酸化条件により CuO_2 面酸素欠損および頂点酸素量を制御でき、低温、低酸素分圧下において CuO_2 面酸素の欠損を減少できることがわかった。

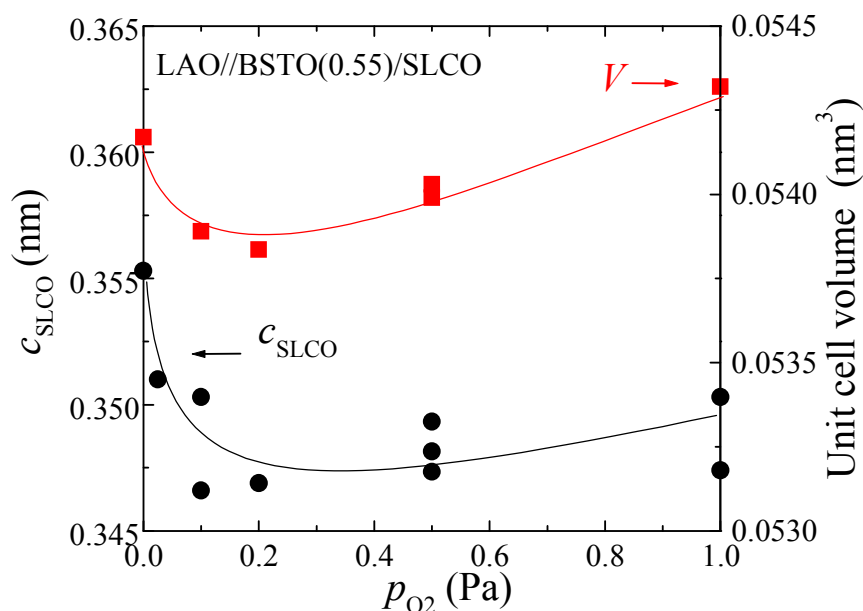


Fig. 4-24 as-grown SLCO 薄膜の c_{SLCO} 、体積 V の酸素分圧依存性。製膜条件は $T_s = 550^\circ\text{C}$ 、膜厚は 50 nm である。

CuO₂ 面酸素欠損と頂点酸素量は、酸化条件を酸化よりにすると CuO₂ 面酸素欠損が減少し頂点酸素量が増加する、酸化条件を還元よりにすると CuO₂ 面酸素欠損が増加し頂点酸素量が減少する、トレードオフの関係にある。また、還元アニール処理時に、頂点酸素が除去されるのと同時に CuO₂ 面酸素欠損が生じる。成長時の酸化条件を強酸化雰囲気にし CuO₂ 面酸素欠損を減少させても、頂点酸素が多く存在するため強い還元アニール処理が必要になり、還元アニール処理後の薄膜には多くの CuO₂ 面酸素欠損が生じることになる。そのため、還元アニール処理後においても CuO₂ 面酸素欠損および頂点酸素量が最も少なくなる成長条件を検討する必要がある。そこで、最適な成長条件を検討するため、還元アニール処理を行い、SLCO 薄膜の c_{SLCO} および電気伝導特性について調べた。

Fig. 4-25 に LAO/BSTO/SLCO 薄膜の(a) c_{SLCO} および(b)室温抵抗率の還元アニール時間依存性を示す。成長条件は $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ および $T_{\text{S}} = 500^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.14 \text{ Pa}$ である。従来では頂点酸素が多く存在したため水素還元のような強い還元処理が必要であったが、成長条件の検討の結果、as-grown 時の頂点酸素が少なくなり真空中のような弱い還元処理においても超伝導が発現できるようになったため、還元アニール条件は、 $T_{\text{a}} = 550^{\circ}\text{C}$, 真空中($\sim 10^{-5}$ Torr), $t_{\text{a}} = 0 - 15 \text{ min}$ とした。比較的高酸化雰囲気である $T_{\text{S}} = 500^{\circ}\text{C}$ では、 $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$ と比べて、 c_{SLCO} が最も短くなった還元アニール時間は 10 分と長く、最も短い c_{SLCO} も 0.3433 nm と長くなっている。これは、酸化条件が酸化よりになり、as-grown 時に多くの頂点酸素が存在したため、長時間の還元アニール処理が必要になったためだと考えられる。一方、 $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$ では、 $T_{\text{S}} = 500^{\circ}\text{C}$ と比べて、 c_{SLCO} が最も短くなった還元アニール時間は 6 分と短くなり、 c_{SLCO} も 0.3417 nm と短くなった。その後、 c_{SLCO} は増加した、これは酸素分圧依存性において見られた現象と同じ挙動である。 $T_{\text{S}} = 500^{\circ}\text{C}$ における、室温抵抗率は還元アニール時間に対して変化が現れなかった。多くの頂点酸素が存在するため長時間の還元アニール処理が必要となり CuO₂ 面酸素欠損が生じ、頂点酸素量の減少に伴う抵抗率の低下と CuO₂ 面酸素欠損による抵抗率の増加が相殺し、室温抵抗率が変化していないと考えられる。 $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$ では、 $T_{\text{S}} = 500^{\circ}\text{C}$ と比べて、最適な還元アニール時間において 1 桁近く抵抗率が小さかった。成長条件が還元よりの $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$ では as-grown 時の頂点酸素が相対的に少ないので弱い還元アニール処理でも頂点酸素が除去される。そのため、還元アニール処理による CuO₂ 面酸素欠損が少なくなり、室温抵抗率が小さくなったと考えられる。

従来の $T_{\text{S}} = 650^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ と $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ における酸素副格子の違いに

についても、電気伝導特性と結晶構造の関係性から検討を行った。Fig. 4-26 に様々な還元アニール条件において作製した SLCO 薄膜の(a)室温抵抗率および(b)RRR の c_{SLCO} 依存性を示す。比較として、MBE(基板 DyScO_3 , 0.3944 nm)^{15,16)}および PLD(基板 KTaO_3 , 0.3988 nm)¹⁷⁾の結果も示す。成長条件は、 $T_S = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ および $T_S = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ である。従来の $T_S = 650^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ と比べて、再検討した $T_S = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ における室温抵抗率はすべての c_{SLCO} の範囲において低い値となった。 c_{SLCO} は頂点酸素量と密接に関係しているため、 c_{SLCO} が同じ値である SLCO 薄膜はほぼ同量の頂点酸素が存在していると考えられる。また、SLCO において主に電気伝導を担うのは CuO_2 面であり、 CuO_2 面酸素欠損が存在すると抵抗率は増加すると考えられる。そのため、再検討した成長条件における低い抵抗率は、頂点酸素量が少なくなったのではなく、 CuO_2 面酸素欠損が少なくなったことを示唆している。再検討した成長条件において、 CuO_2 面酸素欠損が抑制されたのは、従来の成長条件よりも低温、低酸素分圧で成長させたことにより、as-grown 時の CuO_2 面酸素欠損および頂点酸素が少なくなり、また、真空、短時間という弱い還元アニール処理により CuO_2 面酸素欠損を抑制できたためだと考えられる。従来および再検討した成長条件共に c_{SLCO} が短くなるにつれ、RRR が増加し金属的な伝導に近くなり、室温抵抗率のような成長条件による違いは見られなかった。我々の SLCO 薄膜において、頂点酸素が多く含まれていると考えられるサンプルでは、低温において抵抗率の急激な上昇が見られている(Fig. 4-19 参照)。他のグループにおいても、同様の現象が見られる^{17,18)}。このことは、頂点酸素が強い電子散乱因子であることを示唆している。そのため、RRR は頂点酸素量と密接に関係し、室温抵抗率のような成長条件による違いは見られなかったと考えられる。電気伝導特性からも高酸化雰囲気における成長は SLCO 薄膜の CuO_2 面酸素欠損を抑制するのに有利であることが示された。

Fig. 4-26 において、もう一つ注目すべき点は、 c_{SLCO} がバルク値とほぼ等しいにもかかわらずスパッタリング法、PLD 法で作製した SLCO 薄膜は、高い超伝導転移温度(41 K)および良好な電気伝導特性($\rho_{\text{R.T.}} = 0.75 \text{ m}\Omega\text{cm}$, $\text{RRR} = 5$)を示す MBE 法の SLCO 薄膜に比べて、電気伝導特性が低下し、20 K 程度の超伝導転移温度しか示さないことである。この原因のひとつとして、 CuO_2 面酸素欠損が考えられる。これは c_{SLCO} が同等である SLCO 薄膜の室温抵抗率を比べた場合、スパッタリング法、PLD 法の SLCO 薄膜が MBE 法よりも高いことから示唆される。しかしながら、 CuO_2 面酸素欠損のみが原因であれば、RRR に 2 倍以上の大きな違い(スパッタリング; 1.5, PLD; 2.2, MBE; 5)が生

じるとは考えにくい。頂点酸素が強い電子散乱因子であることから、還元アニール処理を行っても、XRD を用いた結晶構造解析では観測できない程度の頂点酸素のような不純物がスパッタリング法、PLD 法の SLCO 薄膜では存在するのではないかと推測される。これは、完全に頂点酸素を除去することは難しいが還元アニール処理を十分に行えば、頂点酸素による低温での急激な抵抗率の上昇が見られない T' 構造高温超伝導体とは対照的である¹⁹⁾。

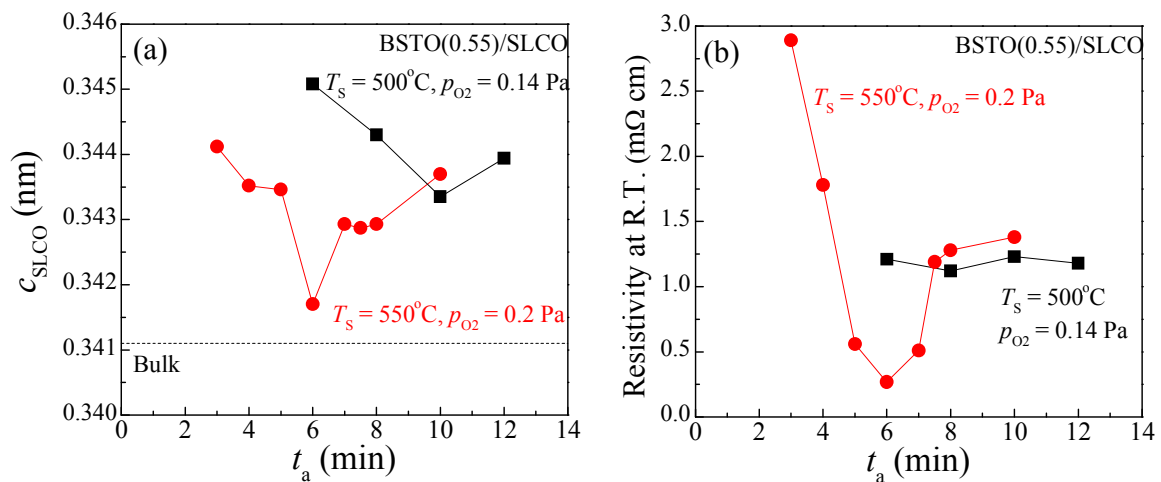


Fig. 4-25 LAO/BSTO/SLCO 薄膜の(a) c_{SLCO} および(b)室温抵抗率の還元アニール時間依存性。成長条件は $T_s = 550^\circ\text{C}, p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ および $T_s = 500^\circ\text{C}, p_{\text{O}_2} = 0.14 \text{ Pa}$ である。

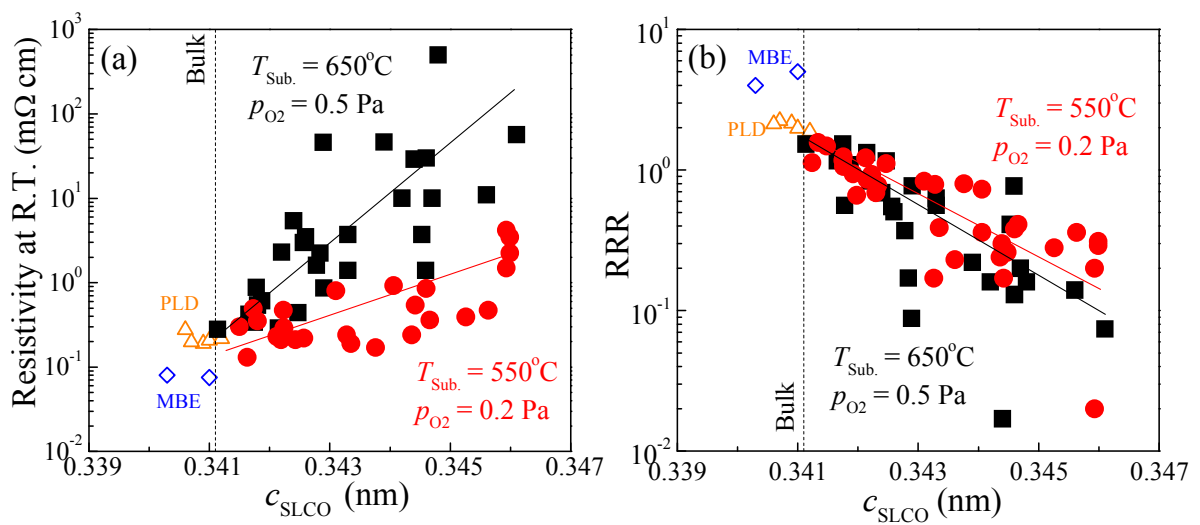


Fig. 4-26 様々な還元アニール条件において作製したSLCO薄膜の(a)室温抵抗率および(b)RRRの c_{SLCO} 依存性。成長条件は、 $T_{\text{S}} = 650^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ Pa}$ および $T_{\text{S}} = 550^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ である。比較として、MBE^{15,16}およびPLD¹⁷の結果も示す。

我々の SLCO 薄膜において、 CuO_2 面酸素欠損を抑制するために、高酸化雰囲気(低基板温度)が必要な理由について検討する。Fig. 4-27 に従来および再検討した成長条件の範囲を加えた SLCO 薄膜の成長相図と他の論文を参考に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^{7,20)} および $\text{T}'\text{-Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ²¹⁾ の薄膜成長雰囲気を示す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ はマグネトロンスパッタリング法で、 $\text{T}'\text{-Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ は MBE 法で作製されている。成長相図からも再検討した成長条件はより強い酸化雰囲気(Cu^{2+})となっていることがわかる。他の銅酸化物高温超伝導体と比べても、強い酸化雰囲気である。SLCO は Cu と比べて容易に酸化される Sr, La 層を含み、かつ、過剰な酸素が頂点酸素サイトに配位しやすいため、Sr, La 層や頂点酸素サイトに酸素が奪われ、高い酸素雰囲気が必要になったためだと推測される。

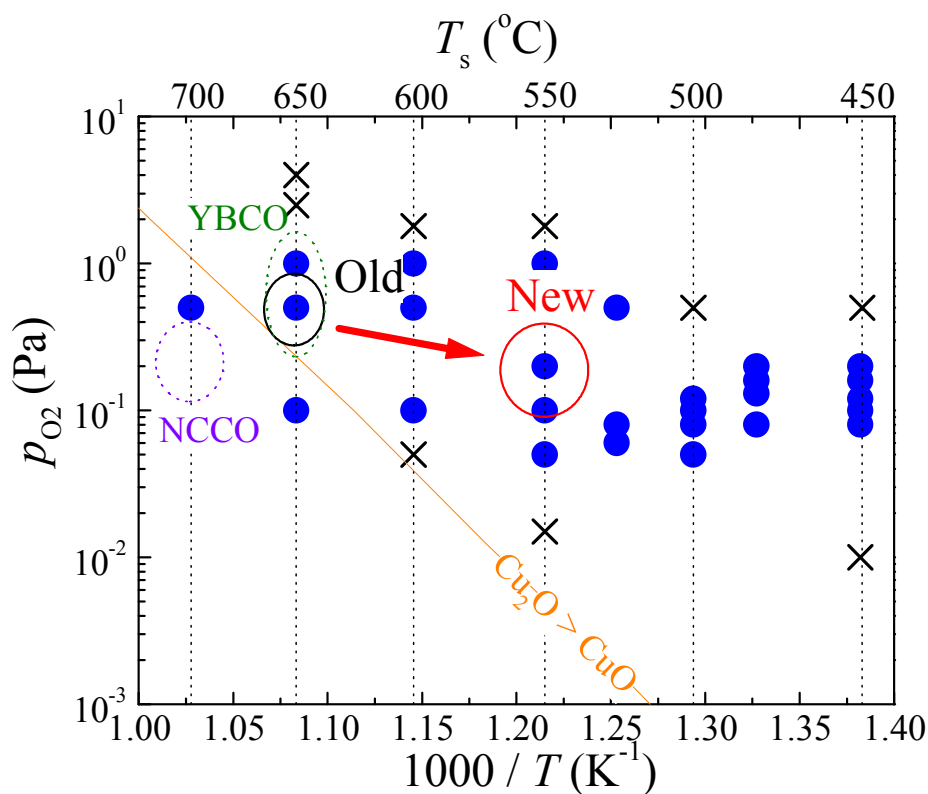


Fig. 4-27 従来および再検討した成長条件の範囲を加えた SLCO 薄膜の成長相図と他の論文を参考に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^{7,20)} および $\text{T}'\text{-Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ²¹⁾ の薄膜成長雰囲気を示す。

a 軸配向膜においても、*c* 軸配向膜と同様に成長条件の検討を行った。*c* 軸配向膜では、高酸化雰囲気において成長を行うことにより、CuO₂ 面の酸素欠損が少なくなり、電気伝導および超伝導特性が改善された。初めに、酸素分圧(p_{O_2})を 0.1–0.2 Pa として基板温度(T_s)の影響について調べた。Fig. 4-28 に(a)基板温度と室温抵抗値の関係および(b)代表的な *a* 軸配向膜の抵抗率の温度依存性を示す。基板温度が 500°C 以上では 100 K Ω 程度となり、500°C 以下では 1 K Ω 程度となった。これは、500°C 以下の高酸化雰囲気において成長したことにより CuO₂ 面の酸素欠損が少なくなったことが示唆される。しかし、500°C において急激に CuO₂ 面酸素欠損が抑制されており、高酸化雰囲気での成長以外にも酸素欠損が抑制された何らかの原因があると考えられる。原因の一つとして、LAO 基板は 534°C 付近に構造相転移が生じることが知られており²²⁾、この構造相転移により *a* 軸配向膜の成長様式や歪に変化が生じ、CuO₂ 面酸素欠損が抑制されたと考えられる。このように、低温成長(500°C 以下)は *c* 軸配向膜と同様に CuO₂ 面酸素欠損を抑制することがわかった。次に、酸素分圧について検討を行った。ここでは、基板温度も変化させ、より詳細に成長条件の検討を行った。Fig. 4-29 に酸素分圧および基板温度をパラメータとした (a)室温抵抗率と(b)RRR の変化を示す。 $T_s = 475^\circ\text{C}$ 、 $p_{O_2} = 0.14 \text{ Pa}$ において、金属的な伝導も示し、最も良好な電気伝導特性を示す *a* 軸配向膜が得られた。超伝導性は示していないが、最適化前の成長条件で作製した薄膜と比べて、 $\rho - T$ 曲線は金属的になり、室温抵抗率も 2 桁近く減少した。

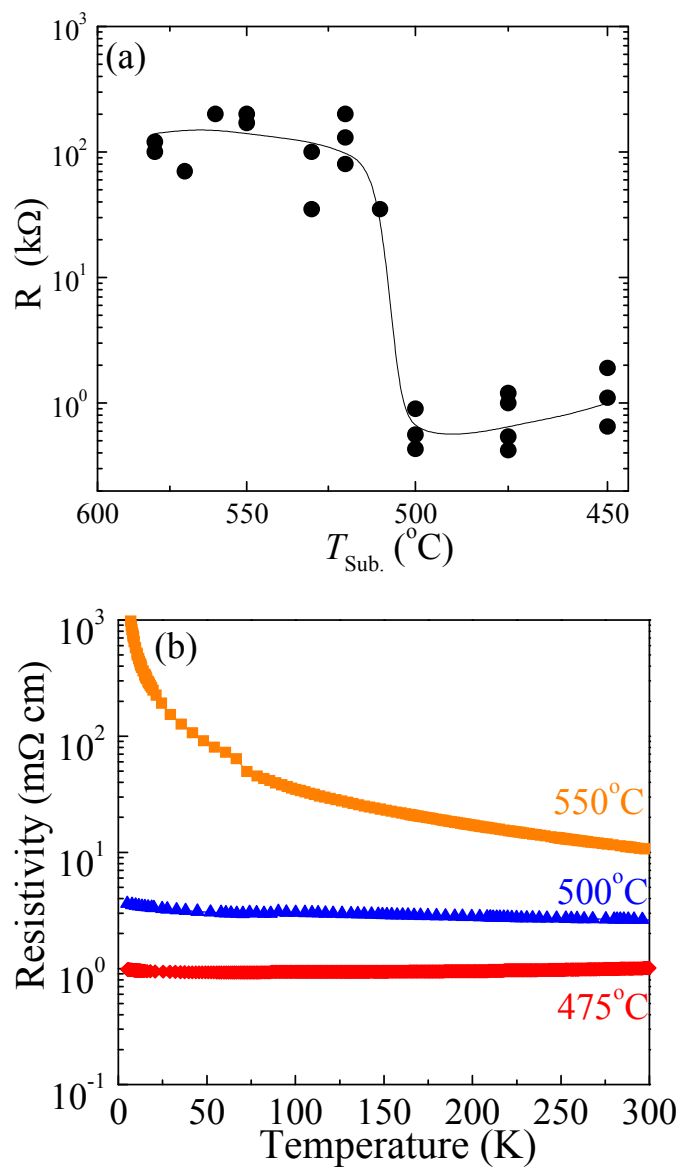


Fig. 4-28 (a)基板温度と室温抵抗値の関係および(b)代表的な a 軸配向膜の抵抗率の温度依存性

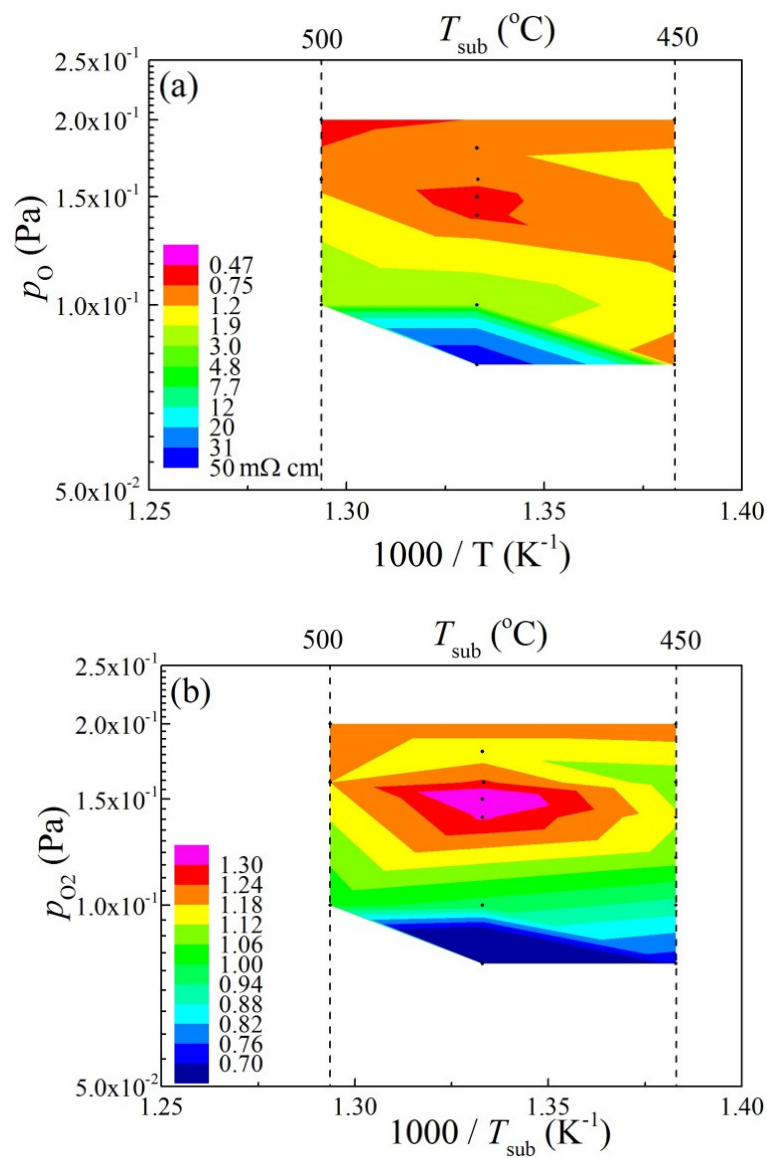


Fig. 4-29 酸素分圧および基板温度をパラメータとした (a)室温抵抗率と(b)RRR の相関関係

4.5 還元アニール時の酸素挙動

これまでに、成長時の酸化条件および還元アニール条件を適切な組み合わせにすることにより、超伝導性を有する SLCO 薄膜が得られた。しかしながら、バルク値に近い超伝導転移温度を示さなかった。この原因は CuO_2 面酸素欠損および頂点酸素、つまり酸素副格子に起因していることが示唆される。注目すべき点は、還元アニール処理を行っているにもかかわらず、超伝導を抑制する多くの頂点酸素が存在することである。これは、十分な還元アニール処理を行えば、完全には難しいが多くの頂点酸素が除去される T'構造高温超伝導体とは異なる¹⁹⁾。頂点酸素が不純物であると考えれば CuO_2 面が分解するほどの強い還元アニール処理を行えば、多くの頂点酸素が除去されるはずである。しかし、Fig. 4-13, 16 から、 CuO_2 面が分解し Long-c 相が見られる強い還元アニール処理においても、 c_{SLCO} が長く頂点酸素が残留し、驚くべきことに Fig. 4-13 では頂点酸素の増加も見られた。この還元雰囲気において頂点酸素が増加する特異な酸素の挙動は Fig. 4-23, 21 でも見られた。我々はこの特異な酸素挙動が SLCO 薄膜の高 T_c 化を困難にしているのではないかと考えた。そこで、本節ではこの特異な酸素挙動について、結晶構造と電気伝導特性の関係から議論した。その後、a 軸配向膜においても、同様の現象が生じているか調べた。

Fig. 4-30 に BSTO/SLCO 薄膜の c_{SLCO} 、室温抵抗率、RRR の還元アニール時間依存性を示す。成長条件は $T_S = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ 、還元アニール条件は $T_a = 550^\circ\text{C}$ 、真空中($\sim 10^{-5} \text{ Torr}$)である。Fig. 4-30 は領域 I(青)、II(赤)、III(緑)の3つの領域に分けることができる。Fig. 4-31 にそれぞれの領域における代表的な SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。領域 I(青)($0 \text{ min} \leq t_a \leq 5 \text{ min}$)では、 c_{SLCO} の減少とともに室温抵抗率は減少し、RRR は増加した。これは、頂点酸素量が減少したため、電気伝導特性が向上したと考えられる。しかし、 c_{SLCO} が長く、抵抗率の温度依存性も半導体的な挙動を示し、低温において抵抗率の急激な上昇が見られ、多くの頂点酸素が残存していることが示唆される。領域 II(赤)($t_a = 6 \text{ min}$)では、さらに室温抵抗率は減少し、RRR は増加し、超伝導が発現する。 c_{SLCO} が 0.3416 nm とバルク値(0.3411 nm)に近く、多くの頂点酸素が除去されたため、超伝導が発現したと考えられる。しかし、超伝導転移温度が $T_c^{\text{ZERO}} = 8 \text{ K}$ 、 $T_c^{\text{ONSET}} = 12 \text{ K}$ と低く、 CuO_2 面酸素欠損および結晶構造解析からでは観測できない程度の頂点酸素の残留が示唆される。領域 III(緑)($6 \text{ min} < t_a$)では、還元アニール処理を行っているにもかかわらず、 c_{SLCO} が長くなった。それに伴い、電気伝導特性が悪化し、超伝導が消失した。 c_{SLCO} が長くなったことから、頂点酸素量の増加が示唆される。そ

のため、電気伝導および超伝導特性の劣化は、 CuO_2 面酸素欠損だけでなく、頂点酸素も影響していると考えられる。この還元アニール処理時に頂点酸素サイトに導入される酸素がどこから供給されているのか考える。還元雰囲気下のため、外部からの酸素供給は考えられない。

Fig. 4-32 に領域 II および III における代表的な BSTO/SLCO 薄膜と BSTO 薄膜の BSTO(002)ピーク付近を拡大した XRD パターンを示す。SLCO を堆積し還元アニール処理を行っても、BSTO のピーク位置は変わらず、 c 軸長は一定(~ 0.396 nm)であった。このことから、BSTO 薄膜からの酸素供給はないことがわかった。頂点酸素の除去と CuO_2 面酸素欠損が同時に進行していることを考えると、 CuO_2 面から脱離した酸素が頂点酸素サイトにシフトすると考えられる。Fig. 4-30 のふるまいを頂点酸素の除去と CuO_2 面酸素欠損が同時に進行していることおよび CuO_2 面から頂点酸素サイトへの酸素シフトを考えると説明がつく。領域 I(青)では、頂点酸素の除去と CuO_2 面酸素欠損が同時に進行しているが、頂点酸素除去の速度が CuO_2 面酸素の脱離速度よりも早いいため、頂点酸素除去が支配的であり、電気伝導特性が改善する。領域 II(赤)では、ある程度頂点酸素が除去され、超伝導が発現する。しかし、酸素シフトが生じるため完全には頂点酸素が除去されず、また、還元アニール処理による CuO_2 面酸素欠損により超伝導特性がバルクと比べて低くなる。領域 III(緑)では、頂点酸素除去よりも酸素シフトによる頂点酸素量の増加が早くなり、 c_{SLCO} が長くなる。酸素シフトによる頂点酸素量の増加が早くなる原因として、 CuO_2 面の酸素が欠損し頂点酸素が多く存在する Long- c 相が無限層の 2 次相として知られており、強い還元アニール処理により Long- c 相が生成されるためだと考えられる(Fig. 4-13, 16)。その結果、電気伝導、超伝導特性が劣化する。 $10 \text{ min} \leq t_a$ において、酸素シフトによる頂点酸素量の増加と頂点酸素除去の速度が拮抗し、 c_{SLCO} の伸張が少なくなる。

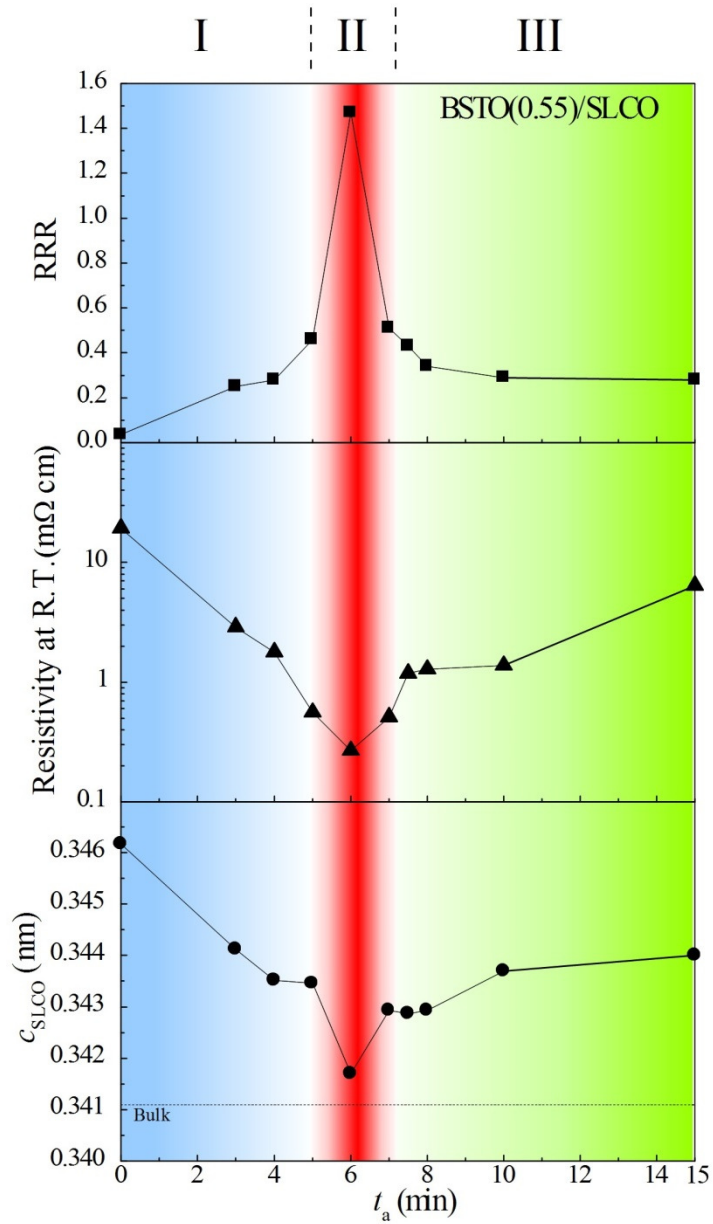


Fig. 4-30 BSTO/SLCO 薄膜の c_{SLCO} , 室温抵抗率, RRR の還元アニール時間依存性を示す。成長条件は $T_s = 550^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ Pa}$ 、還元アニール条件は $T_a = 550^\circ\text{C}$, 真空中($\sim 10^{-5}$ Torr)である。

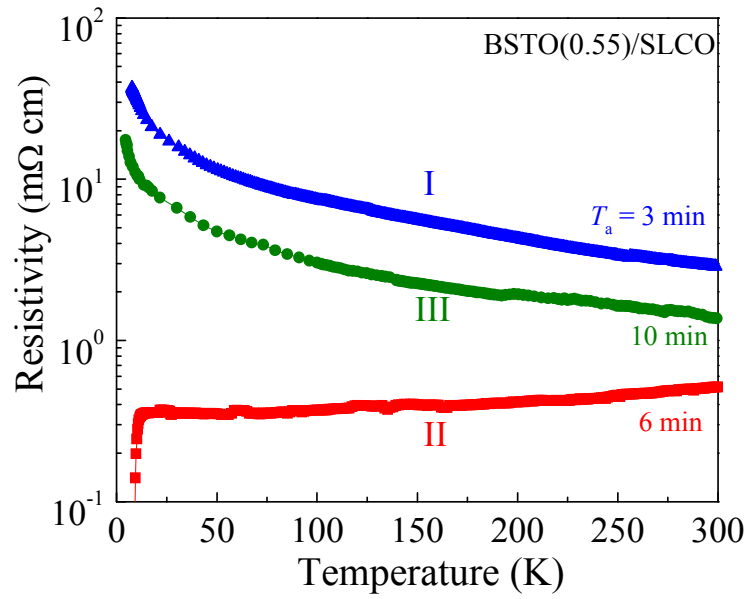


Fig. 4-31 領域 I, II, III における代表的な SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性

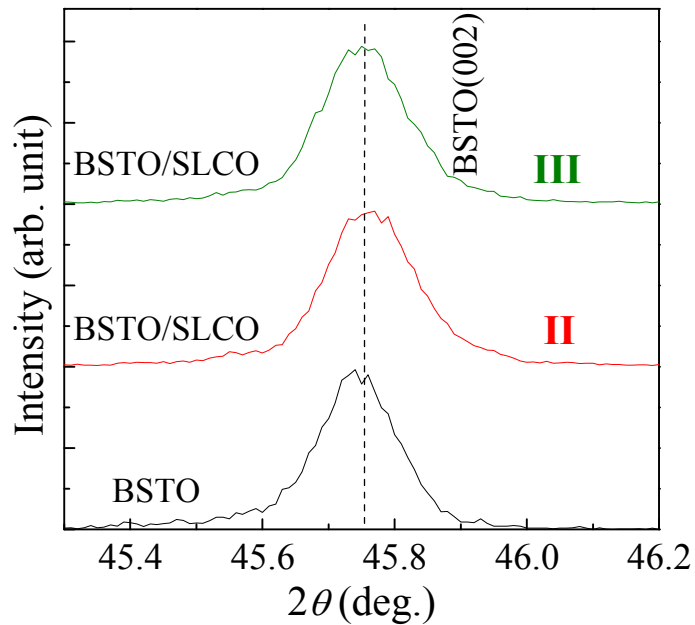


Fig. 4-32 領域 II および III における代表的な BSTO/SLCO 薄膜と BSTO 薄膜の BSTO(002)ピーク付近を拡大した XRD パターン

c 軸配向膜において還元アニール処理時に CuO_2 面酸素が頂点酸素サイトへシフトすることが明らかになった。そこで、 a 軸配向膜における酸素シフトについて検討を行った。Fig. 4-33に a 軸配向膜の室温抵抗率, RRRの還元アニール時間依存性を示す。成長条件は $T_s = 475^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.14 \text{ Pa}$ 、還元アニール条件は $T_a = 550^\circ\text{C}$ 、真空中($\sim 10^{-5} \text{ Torr}$)である。Fig. 4-33は c 軸配向膜と同様に領域I(青)、II(赤)、III(緑)の3つの領域に分けることができる。Fig. 4-34にそれぞれの領域における代表的なSLCO薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。領域I(青)($0 \text{ min} \leq t_a < 20 \text{ min}$)では、室温抵抗率は減少し、RRRは増加した。これは、頂点酸素量が減少したため、電気伝導特性が向上したと考えられる。しかし、超伝導転移が見られず、多くの頂点酸素が存在していることが示唆される。領域II(赤)($t_a = 20 \text{ min}$)では、超伝導転移が観測され、最も良好な電気伝導特性を示した。多くの頂点酸素が除去されたため、超伝導が発現したと考えられる。しかし、超伝導転移温度が $T_c^{\text{ONSET}} = 8 \text{ K}$ と低くゼロ抵抗も示さなかった。領域III(緑)($20 \text{ min} < t_a$)では、電気伝導特性が悪化し、超伝導が消失した。このように、 a 軸配向膜においても、時間スケールは異なるが c 軸配向膜と同様の傾向を示した。これは、 a 軸配向膜においても、酸素シフトが生じていることを示唆している。そのため、 CuO_2 面酸素が頂点酸素サイトへシフトする現象はSLCOにおいて普遍的に生じていると考えられる。他の研究グループにおいても低い超伝導転移温度しか得られていない^{17,18,23}原因として、酸素シフトが生じ、 CuO_2 面酸素欠損および過剰な頂点酸素が還元アニール処理時に生じているためだと考えられる。 a 軸配向膜と c 軸配向膜では還元アニール時間依存性の時間スケールが異なっていた。 a 軸配向膜では面内 b 軸方向に圧縮歪を受けている。可能性の1つとして、面内 b 軸方向に圧縮歪を受けているため頂点酸素の除去が遅くなったためだと考えられる。

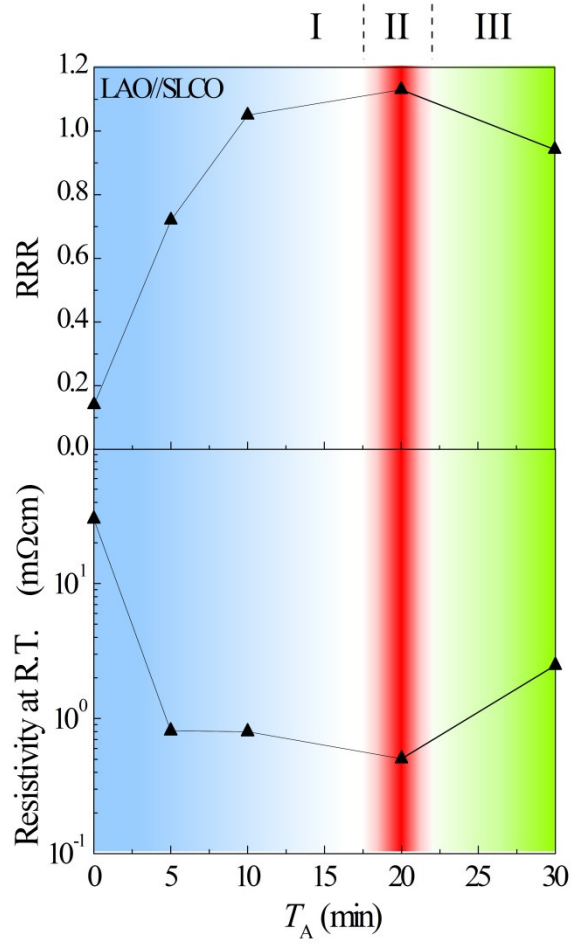


Fig. 4-33 a 軸配向膜の室温抵抗率, RRR の還元アニール時間依存性

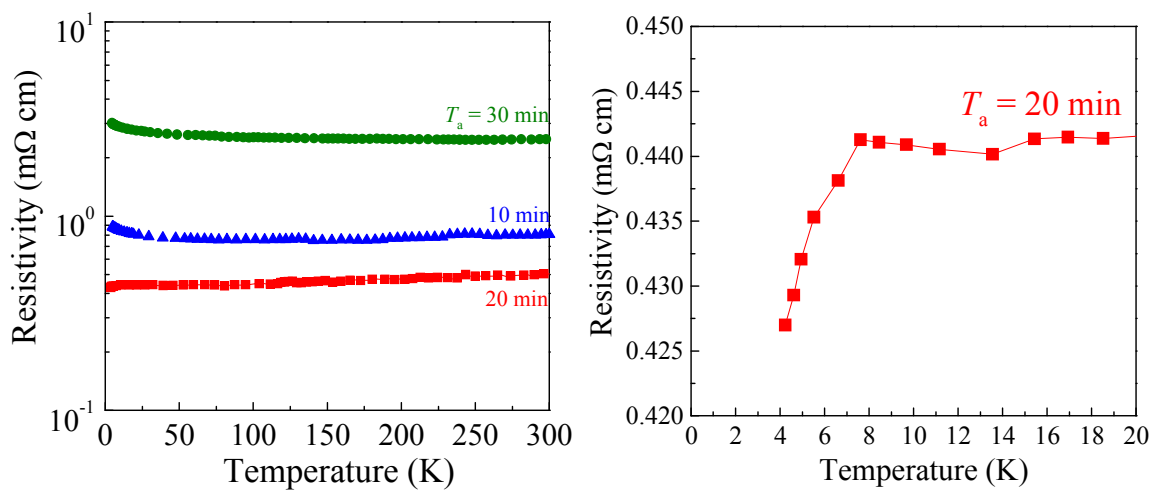


Fig. 4-34 それぞれの領域における代表的な a 軸配向膜の抵抗率の温度依存性とその拡大図

4.6 まとめ

本章では、様々な格子整合性を有する基板を用いて SLCO 薄膜の成長および 配向制御を試みた。また、成長条件および還元アニール条件が SLCO 薄膜の結晶構造および電気伝導特性に与える影響を系統的に調べ、SLCO 薄膜の超伝導化を試みた。本章で得られた結果を以下にまとめる。

1. 大きな負の格子不整合率を有する基板を用いることにより、初めて a 軸配向 SLCO 薄膜が得られ、超伝導化にも成功した。
2. SLCO の優先配向方向は成長条件に依存せず、格子不整合率に依存する。これは、SLCO の a 軸長と c 軸長が異なることに起因していると考えられる。
3. 成長時の頂点酸素量および CuO_2 面酸素欠損量はトレードオフの関係にある。超伝導性を発現させるためには、成長条件および還元アニール条件の適切な組み合わせが重要になる。
4. 還元アニール処理時に CuO_2 面酸素が頂点酸素サイトへシフトすることが示され、この酸素シフトが SLCO において普遍的な現象であることがわかった。この酸素シフトは他のグループにおいても報告されている低い超伝導転移温度の要因の 1 つであると考えられる。

参考文献

- 1) H. Sato and M. Naito, *Physica C* **274**, 221 (1997).
- 2) J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. W. Seo, and G. Van Tendeloo, *Nature* **394**, 453 (1998).
- 3) H. Asano, M. Asahi, and O. Michikami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L981 (1989).
- 4) T. Arikawa, H. Itozaki, K. Harada, K. Higaki, S. Tanaka, and S. Yazu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2199 (1990).
- 5) M. Mukaida and S. Miyazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3317 (1992).
- 6) H. Wakana, A. Yokosawa, and O. Michikami, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5857 (1999).
- 7) R. H. Hammond and R. Bormann, *Phys. C Supercond.* **162-164**, 703 (1989).
- 8) J. S. Kim and D. R. Gaskell, *Phys. C Supercond.* **209**, 381 (1993).
- 9) H. Yamamoto, O. Matsumoto, Y. Krockenberger, K. Yamagami, and M. Naito, *Solid State Commun.* **151**, 771 (2011).
- 10) 高温超伝導データブック (2009).
- 11) H. Adachi, T. Satoh, and Y. Ichikawa, *Physica C* **196**, 14 (1992).
- 12) M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky, and J. Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8843 (1999).
- 13) Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, and W. Paulus, *Nature* **450**, 1062 (2007).
- 14) T. Sekitani, M. Naito, and N. Miura, *Phys. Rev. B* **67**, 174503 (2003).
- 15) S. Karimoto and M. Naito, *Physica C* **412-414**, 1349 (2004).
- 16) Y. Krockenberger, K. Sakuma, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **5**, 043101 (2012).
- 17) J. Tomaschko, V. Leca, T. Selistrovski, S. Diebold, J. Jochum, R. Kleiner, and D. Koelle, *Phys. Rev. B* **85**, 024519 (2012).
- 18) Z. Z. Li, V. Jovanovic, H. Raffy, and S. Megtert, *Physica C* **469**, 73 (2009).
- 19) O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, and M. Naito, *Phys. Rev. B* **79**, 100508 (2009).
- 20) K. Sakuma and O. Michikami, *Phys. C Supercond.* **470**, 1452 (2010).
- 21) H. Yamamoto, M. Naito, and H. Sato, *Phys. Rev. B* **56**, 2852 (1997).

- 22) S. A. Hayward, S. A. T. Redfern, and E. K. H. Salje, *J. Physics. Condens. Matter* **14**, 10131 (2002).
- 23) L. Maritato, A. Galdi, P. Orgiani, J. W. Harter, J. Schubert, K. M. Shen, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **113**, 053911 (2013).

第5章 SLCO 薄膜の歪効果

5.1 はじめに

第4章では、酸化条件および還元アニール処理を適切に組み合わせることにより、超伝導性を有する SLCO 薄膜が得られた。しかし、それらの薄膜の超伝導転移温度はバルク値と比べて半分以下の転移温度であった。Karimoto ら^{1,2)}により Molecular Beam Epitaxy (MBE)を使用、基板として格子整合 DyScO₃(110) ($\sqrt{(a_{\text{sub}}^2+b_{\text{sub}}^2)}/2 = 0.3944$ nm, $c_{\text{sub}}/2 = 0.3943$ nm)およびSLCO 薄膜に面内引張歪を与える KTaO₃(001) ($c_{\text{sub}} = 0.3988$ nm)を用いることにより、バルクと同等の超伝導転移温度($T_c \sim 41$ K)を示す c 軸配向 SLCO 薄膜が報告された。一方、大きな格子不整合率を有する STO($c_{\text{sub}} = 0.3905$ nm)基板では、 c 軸配向 SLCO 薄膜は面内圧縮歪を受け、電気伝導特性、超伝導特性が悪化することが示された。加えて、Sugii ら³⁾により、同様の歪効果が Pr₂CuO₄ ($a_{\text{sub}} = 0.3959$ nm)バッファ層を用いることにより報告されている。これらの結果は、歪印加により SLCO の超伝導特性が大きな影響を受けることを示唆している。これらの報告をもとに、多くのグループにおいて MBE⁴⁾、Pulse Laser Deposition (PLD)⁵⁾、Magnetron Sputtering⁶⁾を用いて、SLCO 薄膜に歪を印加した研究がなされた。しかしながら、高い結晶性を有する SLCO 薄膜が得られても、 $T_c = 20$ K 程度しか示さずバルク値に近い転移温度は得られていない。このように、SLCO 薄膜の歪効果について多くの研究がなされてきたが、未だに歪効果の原因について明確な理解はなされず、バルク値に近い転移温度を得ることは大変困難である。

4章において、格子整合性により、初めて SLCO 薄膜の配向制御に成功した。特に、 a 軸配向膜は異方性の研究や積層型ジョセフソン接合に適しており、基礎物性や応用研究に大変有用である。また、高温超伝導体は結晶構造および電子構造に異方性を有しているため、 c 軸および a 軸方向への歪印加による物性等への影響が異なる。そのため、高温超伝導体の歪効果を普遍的に理解するためには、 a 軸配向膜の歪効果も調べる必要がある。

本章では、SLCO の歪効果を明らかにすることを目的とし、初めに歪が電気伝導特性に与える影響を系統的に調べた。その後、歪が La 固溶量に与える影響を調べ、高 T_c 化を試みた。

5.2 SLCO 薄膜の歪制御と電気伝導特性

5.2.1 BSTO バッファ層による歪制御と電気伝導特性

4章において、SLCO 薄膜では CuO_2 面から頂点酸素サイトへの酸素シフトが生じることを明らかにし、その酸素シフトが SLCO 薄膜の高 T_c 化を困難にしていることがわかった。そのため、SLCO 薄膜の高 T_c 化には酸素シフトの抑制が必要である。先に述べたが、歪が SLCO 薄膜の物性に大きな影響を与えることが報告されている。この原因の1つとして、歪が還元アニール処理時における頂点酸素の除去と関わり、つまり、面内引張歪により過剰な頂点酸素が除去されやすくなるのではないかと考えられている^{1-3,7)}。本節では第3章で作製した高品質 BSTO バッファ層により SLCO 薄膜の歪を制御し、歪が SLCO 薄膜の電気伝導特性に与える影響を系統的に調べた。

SLCO 薄膜に歪を印加するために BSTO($y = 0.2, 0.4, 0.55, 0.6, 0.7$) バッファ層を用いた。SLCO との格子不整合率は -0.58% (0.2), -0.20% (0.4), 0.20% (0.55), 0.33% (0.6), 0.61% (0.7) であり、BSTO($y = 0.2, 0.4$)において SLCO 薄膜に面内圧縮歪を、BSTO($y = 0.55 - 0.7$)において面内引張歪を印加することができると考えられる。これまで、基板材料は LSAT および LAO 基板を用いたが、歪を精密に印加するため基板材料は双晶がなく結晶性が良好な LSAT 基板を用いた。Fig. 5-1 に代表的な BSTO $y =$ (a) 0.4, (b) 0.55, (c) 0.7 上に作製した SLCO 薄膜の逆格子マッピングを示す。膜厚は 50 nm である。成長条件は $T_s = 570^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.24 \text{ Pa}$ 、還元アニール条件は $T_a = 530^\circ\text{C}$, 真空中($\sim 10^{-5} \text{ Torr}$), $t_a = 3 \text{ min}$ である。格子不整合率の小さな BSTO($y = 0.4, 0.55$)上の SLCO 薄膜では、SLCO(103)の面内ピーク位置(Q_x)が下部の BSTO バッファ層と同じ位置にあり、SLCO が BSTO 上にコヒーレンス成長していることがわかった。また同様に、BSTO($y = 0.6$)上の SLCO 薄膜においても、コヒーレント成長していることがわかった。一方、格子不整合率の大きな BSTO($y = 0.7$)上の SLCO 薄膜では、SLCO(103)の面内ピーク位置(Q_x)が下部の BSTO バッファ層と異なる位置にあり、 a_{SLCO} (0.3968 nm)が a_{BSTO} (0.3975 nm)よりも小さくなり、歪が部分的に緩和していることが示された。また同様に、BSTO($y = 0.2$)上の SLCO 薄膜においても、歪が部分的に緩和していることがわかった。Fig. 5-2 に SLCO 薄膜の a_{SLCO} および c_{SLCO} と a_{BSTO} との関係を示す。 a_{BSTO} に対して a_{SLCO} が変化しており、SLCO 薄膜の歪を BSTO ($y = 0.2 - 0.7$) バッファ層により制御できていることがわかった。SLCO 薄膜は、BSTO ($y = 0.2, 0.4$) バッファ層では面内圧縮歪を、BSTO ($y = 0.55 - 0.7$) バッファ層では面内引張歪を受けていることがわかった。BSTO ($y = 0.4 - 0.6$)では

c_{SLCO} は a_{BSTO} の増加に伴い減少した。この c_{SLCO} の減少は、頂点酸素の減少とポアソン効果に起因していると考えられる。BSTO ($y = 0.2, 0.7$) バッファ層上の部分的に歪が緩和している SLCO 薄膜では、BSTO ($y = 0.4 - 0.6$) バッファ層上のコヒーレント成長し歪が印加されている SLCO 薄膜とは異なる挙動が見られた。BSTO ($y = 0.7$) バッファ層上の SLCO 薄膜では、BSTO ($y = 0.6$) バッファ層上 SLCO 薄膜と比べて c_{SLCO} は増加した。これは、ポアソン効果では説明がつかないため、頂点酸素が増加したことに起因していると考えられる。一方、BSTO ($y = 0.2$) バッファ層上の SLCO 薄膜では、BSTO ($y = 0.4$) バッファ層上 SLCO 薄膜と比べて c_{SLCO} は減少した。これもポアソン効果では説明がつかないため、頂点酸素が減少したことに起因していると考えられる。

Fig. 5-3 に BSTO ($y = 0.2 - 0.7$) 上 SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。BSTO ($y = 0.4$) バッファ層上の SLCO 薄膜では、超伝導転移が見られず、他の SLCO 薄膜では超伝導転移が見られた。特に、BSTO ($y = 0.6$) バッファ層上の SLCO 薄膜において最も高い転移温度 ($T_c^{\text{ONSET}} = 17.0 \text{ K}$, $T_c^{\text{ZERO}} = 13.0 \text{ K}$) が得られた。Fig. 5-4(a) に室温抵抗率および残留抵抗比 ($\text{RRR} = \rho_{300\text{K}}/\rho_{50\text{K}}$) と a_{BSTO} との関係を示す。(b) に転移温度と a_{BSTO} との関係を示す。BSTO ($y = 0.4 - 0.6$) 上のコヒーレント成長し歪が印加されている SLCO 薄膜では、 a_{BSTO} の増加、つまり a_{SLCO} の伸張に伴い、室温抵抗率は減少、RRR は増加、転移温度も増加し、電気伝導、超伝導特性が向上した。面内引張歪が部分的に緩和した BSTO ($y = 0.7$) 上の SLCO 薄膜では、電気伝導、超伝導特性が劣化した。一方、面内圧縮歪が部分的に緩和した BSTO ($y = 0.2$) 上の SLCO 薄膜では、面内圧縮歪を受けた BSTO ($y = 0.4$) 上の SLCO 薄膜と比べて、電気伝導、超伝導特性が向上した。BSTO バッファ層を使用し SLCO 薄膜の歪を制御したところ、SLCO 薄膜の電気伝導、超伝導特性と歪の間に強い相関があることがわかった。また、面内圧縮歪および面内引張歪が緩和した薄膜では、歪による電気伝導、超伝導特性への影響が異なることが示された。これらの歪効果については、後ほど膜厚の依存性ととも考察する。

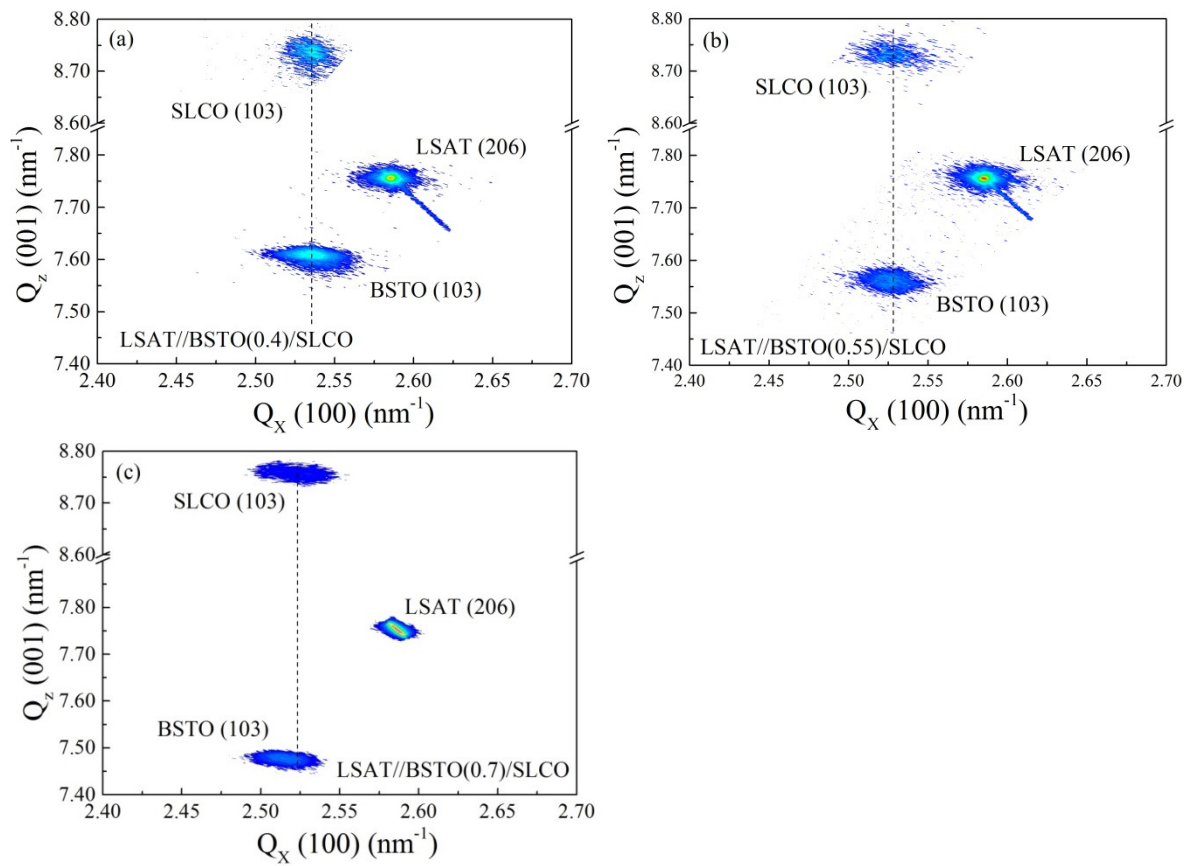


Fig. 5-1 BSTO y =(a) 0.4, (b) 0.55, (c) 0.7 上の SLCO 薄膜の逆格子マッピング

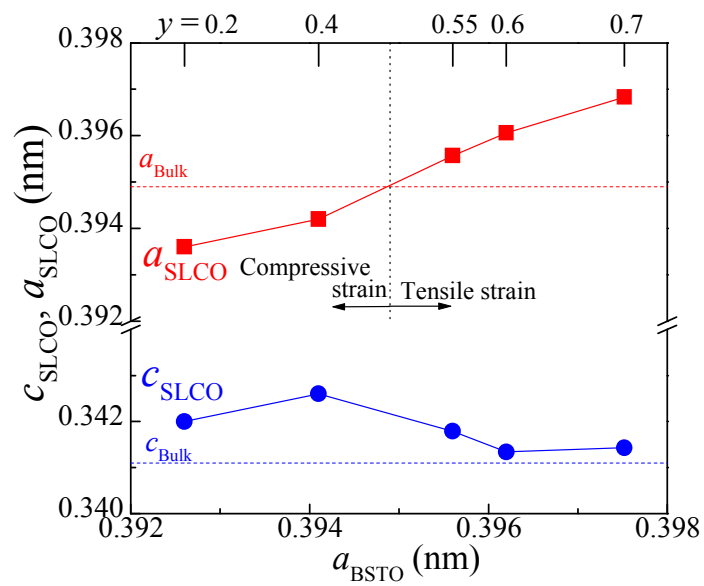


Fig. 5-2 SLCO の a_{SLCO} および c_{SLCO} と a_{BSTO} との関係

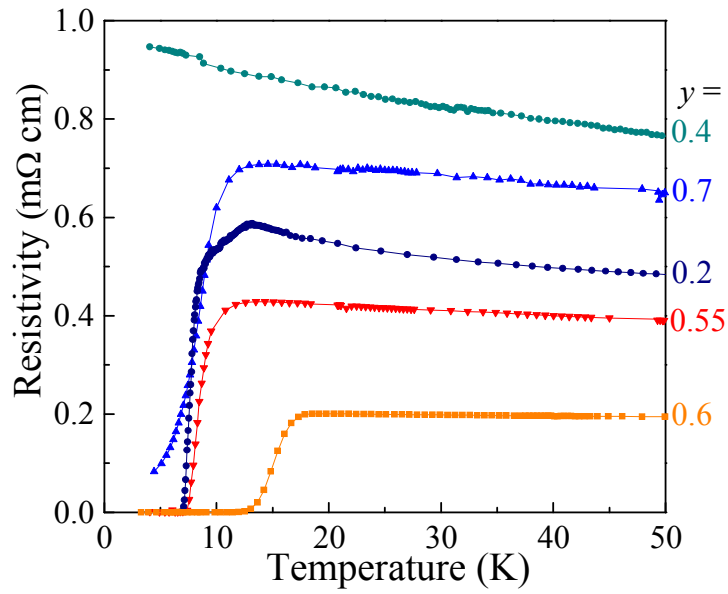


Fig. 5-3 BSTO($y = 0.2 - 0.7$)上 SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性

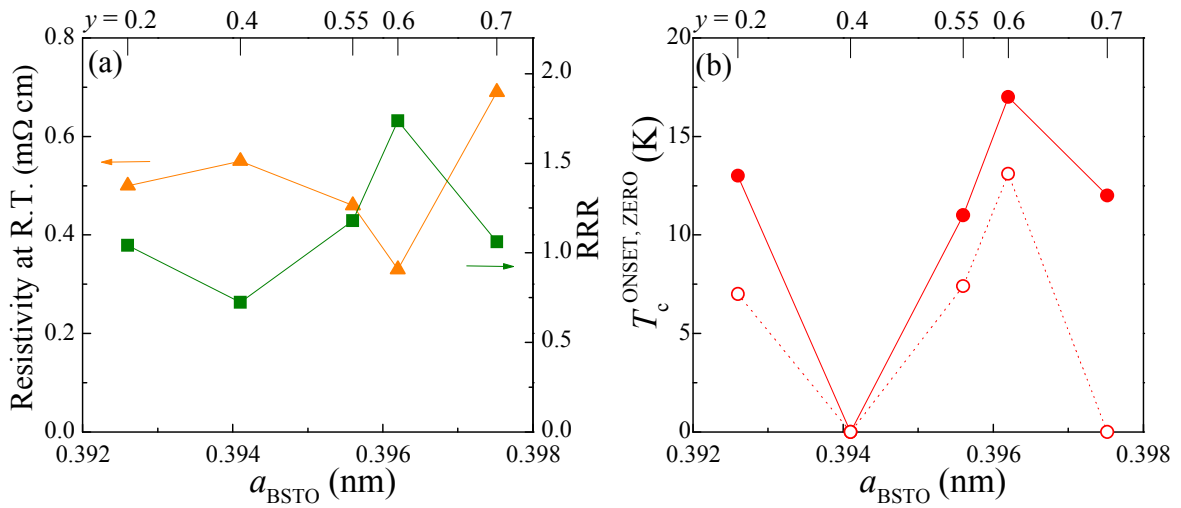


Fig. 5-4 (a) 室温抵抗率および残留抵抗比($RRR = \rho_{300K}/\rho_{50K}$)と a_{BSTO} との関係 (b) 転移温度と a_{BSTO} との関係

5.2.2 膜厚依存性

一般的に、薄膜の歪は膜厚にも依存する。そのため、薄膜の歪効果の研究には、基板やバッファ層による歪印加だけではなく、薄膜の膜厚も重要なファクターとなる。また、前段落において、面内圧縮歪および面内引張歪において歪緩和が電気伝導、超伝導特性に及ぼす影響が異なることがわかった。一般的に歪緩和は薄膜の膜厚が臨界膜厚以上になると生じるので、この歪緩和による影響の違いは膜厚が関係していると考えられる。SLCO 薄膜の膜厚を変化させ、結晶構造および電気伝導特性の関係について系統的に調べた。

Fig. 5-5 に BSTO($y = 0.2 - 0.7$) バッファ層上 SLCO 薄膜の a_{SLCO} , c_{SLCO} , $c_{\text{SLCO}}/a_{\text{SLCO}}$ の SLCO 膜厚依存性を示す。成長条件は $T_s = 570^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0.24 \text{ Pa}$ 、還元アニール条件は、酸素シフトによる c_{SLCO} の増加が見られない $T_a = 530^\circ\text{C}$, 真空中 ($\sim 10^{-5} \text{ Torr}$), $t_a = 3 \text{ min}$ である。すべての SLCO 薄膜において、歪の種類によらず、ある膜厚(臨界膜厚)以上になると、 a_{SLCO} がバルク値に近づき歪が緩和することがわかった。BSTO($y = 0.2, 0.4$) バッファ層上の SLCO 薄膜では臨界膜厚以下の場合、面内圧縮歪を受けている。臨界膜厚以下では、膜厚の増加に伴い c_{SLCO} は若干短くなった。臨界膜厚以上になると膜厚の増加に伴い、 c_{SLCO} が急激に減少した。この c_{SLCO} の減少は、頂点酸素量の減少とポアソン効果に起因していると考えられる。一方、BSTO($y = 0.55 - 0.7$) バッファ層上の SLCO 薄膜では臨界膜厚以下の場合、面内引張歪を受けている。臨界膜厚以下では、膜厚の増加に伴い c_{SLCO} は若干短くなり、臨界膜厚以上になると膜厚の増加に伴い、 c_{SLCO} が急激に増加した。臨界膜厚以下での c_{SLCO} の減少は、頂点酸素量の減少とポアソン効果に起因していると考えられる。また臨界膜厚以上での c_{SLCO} の増加は、頂点酸素量の増加とポアソン効果に起因していると考えられる。注目すべき点は、面内圧縮歪が緩和すると頂点酸素量は減少し、面内引張歪が緩和すると頂点酸素量は増加することであり、また、前段落の BSTO バッファ層を用いた歪制御においても見られている。

Fig. 5-6 (a) に a_{SLCO} と膜厚の関係のまとめ、(b) に臨界膜厚と格子不整合率の関係を示す。Fig. 5-6 (a)中の矢印はそれぞれの臨界膜厚を示している。格子不整合率の大きな BSTO($y = 0.2, 0.7$)バッファ層では格子緩和が緩やかに進行し、格子不整合率の比較的小さな BSTO($y = 0.4 - 0.6$)バッファ層では急激に歪緩和が生じている。BSTO($y = 0.2, 0.7$)バッファ層において格子緩和が緩やかに進行した原因として、SLCO 薄膜との格子

不整合率が大きいと結晶欠陥が生じやすくなり、その結晶欠陥により部分的に歪が緩和するためだと推測される。Fig. 5-6 (b)から、臨界膜厚と格子不整合率が比例関係にあることが示された。一般的に、歪緩和は歪による薄膜中の応力が物質の弾性限界を超えた場合に生じる。格子不整合率が大きい場合内部応力は膜厚の増加とともに急激に増加し、格子不整合率が小さい場合内部応力は膜厚の増加とともに徐々に増加する。そのため、格子不整合率が増加するにつれ臨界膜厚は薄くなり、格子不整合率と臨界膜厚の間には比例関係が成り立つ。先に示したが、我々の SLCO 薄膜では、臨界膜厚と格子不整合率に比例関係が存在し、上記の一般的な歪緩和モデルとよく一致している。そのため、臨界膜厚以下では a_{SLCO} に大きな変化は見られていないが、膜厚の増加に伴い内部応力は増加していると考えられる。

Fig. 5-7 に膜厚をパラメータとした BSTO($y=0.2-0.7$) 上 SLCO 薄膜の比抵抗の温度依存性を示す。比抵抗は 50 K における抵抗率を用いて標準化した。図中のシンボルは歪および膜厚から色分けし、表に歪および膜厚をまとめた。BSTO($y=0.2, 0.4$) バッファ層上 SLCO 薄膜では、臨界膜厚以下(赤、緑シンボル)、つまり面内圧縮歪を受けている場合、 $\rho-T$ 曲線は半導体的な挙動を示し、超伝導転移が見られない、もしくは転移が見られてもゼロ抵抗を示さなかった。面内圧縮歪が緩和した薄膜(青シンボル)では、超伝導転移およびゼロ抵抗も見られ、最も高い電気伝導、超伝導特性を示した。BSTO($y=0.55-0.7$) バッファ層上 SLCO 薄膜においては臨界膜厚以下では、膜厚が臨界膜厚に近くなるにつれ(赤シンボル→緑シンボル)電気伝導、超伝導特性が向上し、臨界膜厚付近において最も高い電気伝導、超伝導特性を示した。その後、面内引張歪が緩和すると電気伝導、超伝導特性は劣化した(青シンボル)。5.2.1 節と同様に、BSTO ($y=0.6$) バッファ層上の SLCO 薄膜において最も高い転移温度($T_c^{\text{ONSET}} = 36 \text{ K}$ and $T_c^{\text{ZERO}} = 25 \text{ K}$)が得られた。

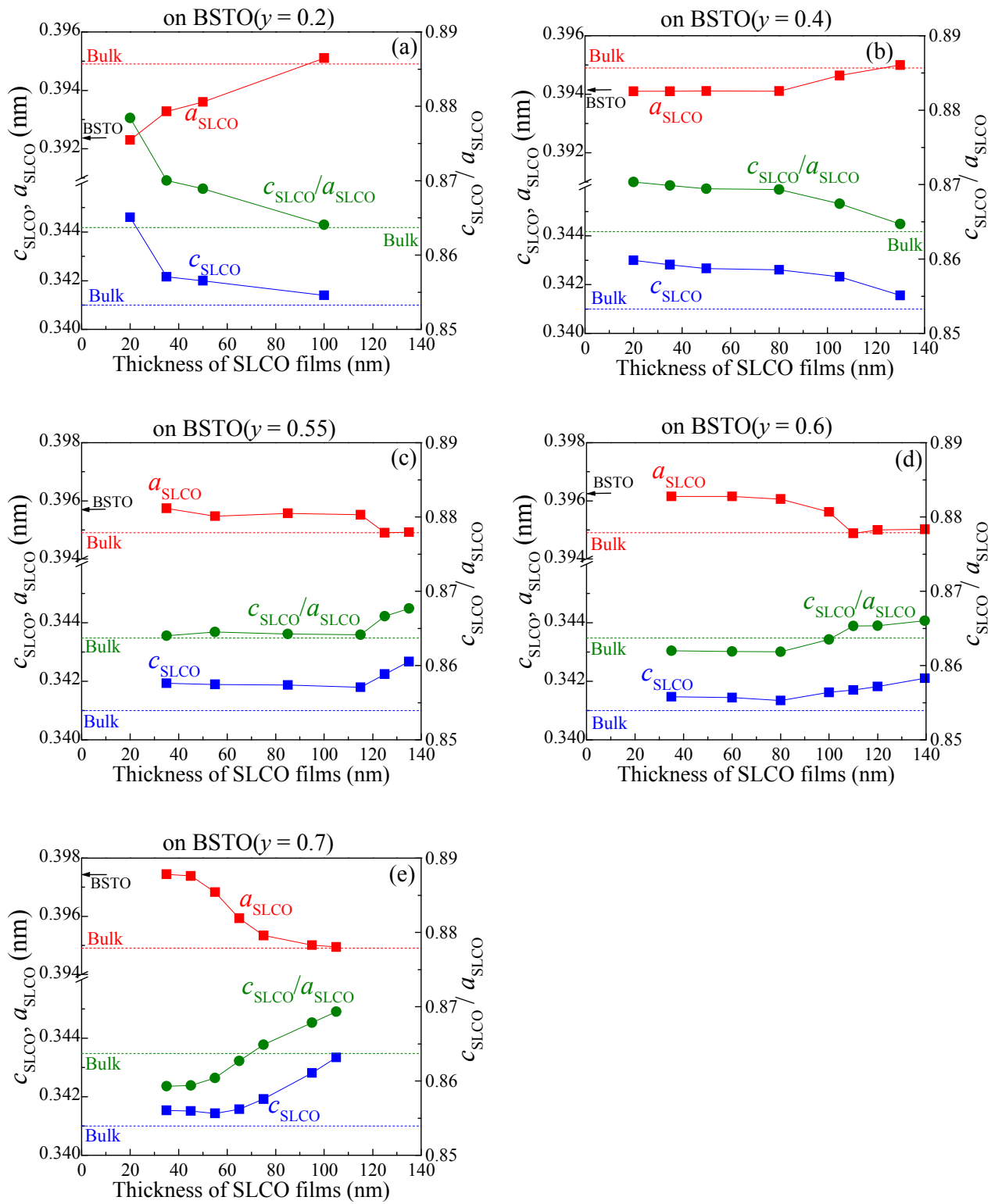


Fig. 5-5 BSTO($y = 0.2 - 0.7$) バッファ層上 SLCO 薄膜の a_{SLCO} , c_{SLCO} , $c_{\text{SLCO}}/a_{\text{SLCO}}$ の

SLCO 膜厚依存性。矢印は BSTO バッファ層の面内格子定数を示している。

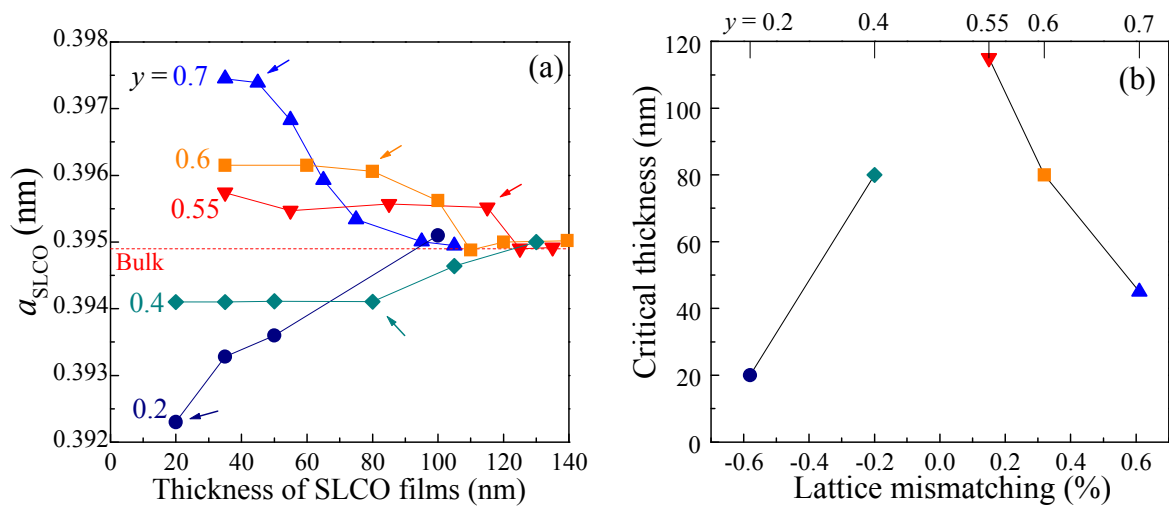


Fig. 5-6 (a) a_{SLCO} と膜厚の関係のまとめ。矢印はそれぞれの臨界膜厚を示している。
(b) 臨界膜厚と格子不整合率の関係

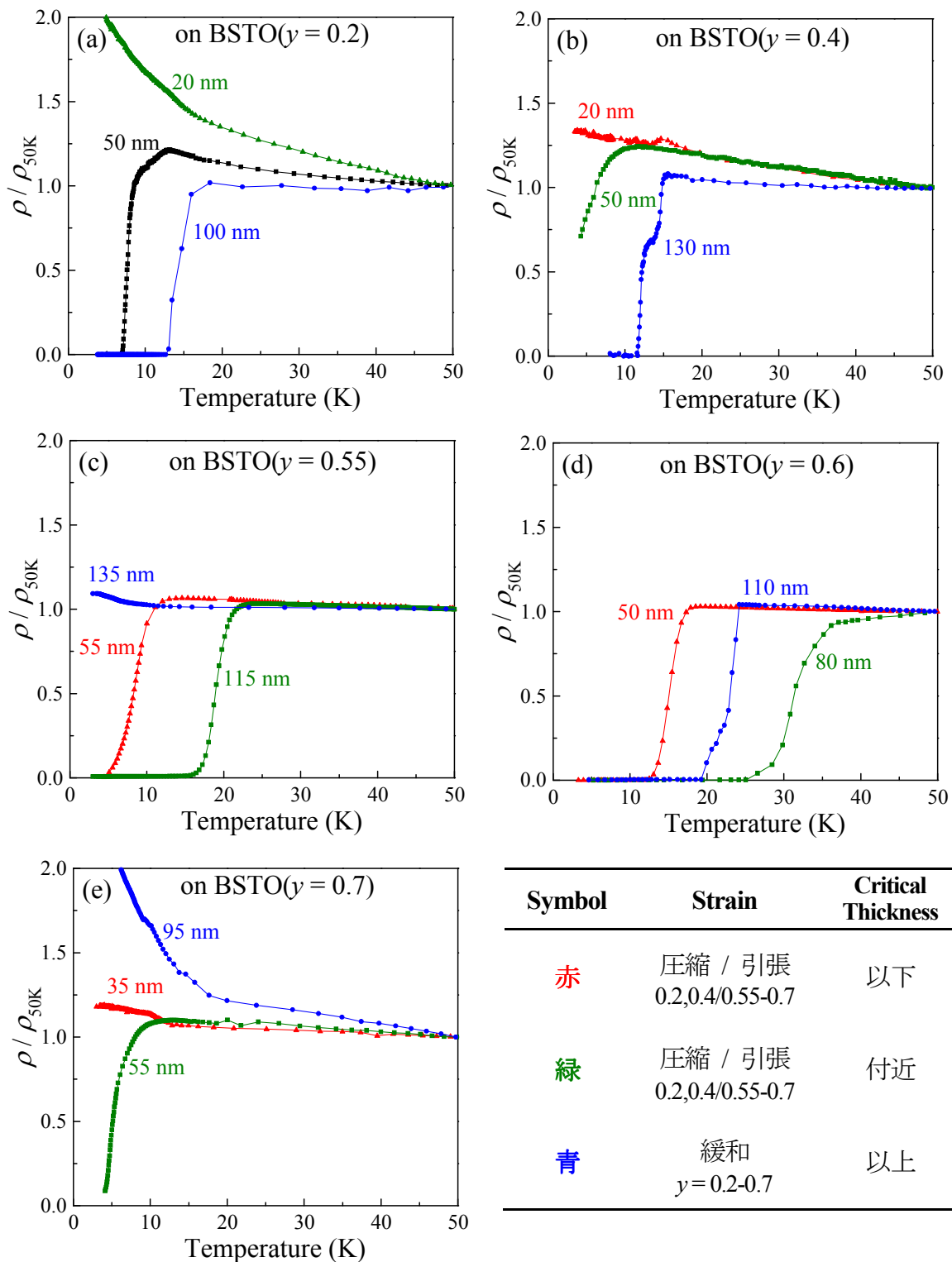


Fig. 5-7 膜厚をパラメータとした BSTO($y = 0.2 - 0.7$)上 SLCO 薄膜の比抵抗の温度依存性。比抵抗は 50 K における抵抗率を用いて標準化した。図中のシンボルは歪および膜厚から色分けし、表に歪および膜厚をまとめた。BSTO($y = 0.2$)における黒シンボル

のみ、部分緩和したサンプルの比抵抗の温度依存性である。

Fig. 5-8 に様々な成長、還元アニール条件、BSTO バッファ層、膜厚において作製した SLCO 薄膜の超伝導転移温度と $c_{\text{SLCO}}/a_{\text{SLCO}}$ をまとめた。BSTO バッファ層による歪および $c_{\text{SLCO}}/a_{\text{SLCO}}$ と超伝導転移温度との間に明瞭な関係性があることが示された。特に、BSTO($y=0.6$)バッファ層上において、最も高い超伝導転移温度を有する SLCO 薄膜が得られることがわかった。電子ドーピング型高温超伝導体では、 CuO_2 面に電子がドーピングされると Cu-O バンドが伸びる、つまり a 軸の格子定数が伸びることが知られている。そのため、電子ドーピングされた電子ドーピング型高温超伝導体では、基板からの歪などを用いて a 軸の格子定数を伸ばすことにより Cu-O バンド、つまり CuO_2 面の構造安定性が向上するのではないかと予測できる。BSTO($y=0.6$)バッファ層上の SLCO 薄膜では a 軸の格子定数は伸びており、 CuO_2 面の構造が安定化していると推測される。 CuO_2 面の構造が安定化した結果、還元アニール処理時における CuO_2 面からの酸素の脱離が抑制され、酸素シフトも抑制されたことにより、他の SLCO 薄膜よりも理想的な酸素副格子に近づき最も高い超伝導特性を示したと考えられる。

これまでに、BSTO バッファ層および SLCO 膜厚により、SLCO 薄膜の歪を制御し、歪が結晶構造および電気伝導、超伝導特性に与える影響を系統的に調べた。以下にこれまで得られた研究結果について考察する。特に、1. SLCO 薄膜の電気伝導、超伝導特性と歪の間の強い相関、2. 面内圧縮歪および面内引張歪における格子緩和の影響の違い、これらの原因についての説明を試みる。初めに 1. SLCO 薄膜の電気伝導、超伝導特性と歪の間の強い相関について考察する。Karimoto ら^{1,2)}、Sugii ら³⁾により、面内圧縮歪は還元アニール処理時における頂点酸素の除去を困難にし、面内引張歪は頂点酸素の除去を容易にするのではないかと推測されている。この推測は、SLCO と同じく電子ドーピング型高温超伝導体であり過剰な頂点酸素が混入する $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$ 薄膜において経験的に知られている「面内格子定数が長いほど、頂点酸素の除去が容易になる」ことと一致している。また、頂点酸素は CuO_2 面の頂点位置、つまり、 c 軸方向に配位すると考えられている。面内引張歪はポアソン効果により c 軸方向に圧縮歪が印加されるので、 c 軸方向の幾何学的空間が狭くなる。そのため、 c 軸方向の空間に頂点酸素が侵入しにくくなり、頂点酸素の除去が容易になると推測される。加えて、前段落において面内引張歪により酸素シフトが抑制できることが示された。本論文のサンプルにおいてもコヒーレントに歪が印加された場合、 a_{SLCO} が長くなるにつれ、 c_{SLCO} が短くなり、電気伝導、超伝導特性が向上した(Fig. 5-2-4)。特に、頂点酸素はキャリアの

散乱要因と考えられており低温度領域(およそ 100 K 以下)において抵抗率の急激な上昇を示すが⁸⁾、 a_{SLCO} が長くなるにつれ低温度領域における抵抗率の急激な上昇が見られなくなる。これらのことから、SLCO 薄膜の電気伝導、超伝導特性と歪との強い相関関係がある要因の1つとして、歪により頂点酸素除去の容易さが異なるためだと考えられる。

2. 面内圧縮歪および面内引張歪における格子緩和の影響の違いは、歪により頂点酸素除去の容易さが異なることから説明できる。面内圧縮歪では、頂点酸素の除去が困難であるが、面内圧縮歪が緩和するにつれ頂点酸素の除去が容易になり電気伝導、超伝導特性が向上したと考えられる。一方、面内引張歪では、頂点酸素の除去が容易となるが、面内引張歪が緩和するにつれ頂点酸素の除去が困難になっていき電気伝導、超伝導特性が劣化したと考えられる。これまで、SLCO 薄膜に面内圧縮歪を印加する格子定数の短い SrTiO₃ 基板(0.391 nm)などでは無限層薄膜の超伝導化は困難であったが、歪を緩和することにより超伝導化が容易になると考えられる。

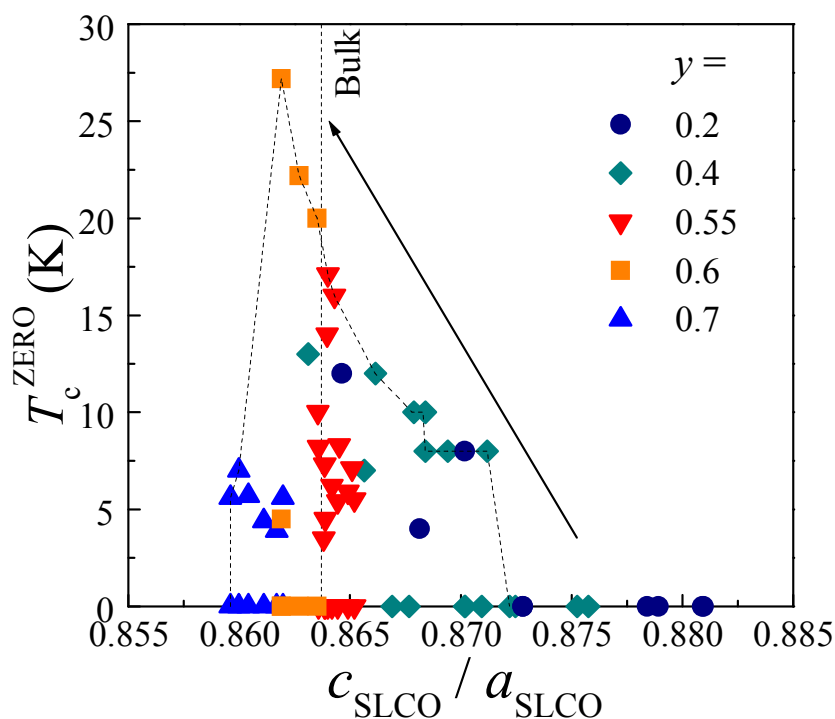


Fig. 5-8 SLCO 薄膜の超伝導転移温度と $c_{\text{SLCO}}/a_{\text{SLCO}}$ の関係

4 章 4.2 節において、SLCO 薄膜との間に大きな負の格子不整合率を有する LaAlO_3 (LAO), YAlO_3 (YAO)を用いることにより、初めて超伝導性を示す a 軸配向膜の作製に成功した。しかしながら、室温抵抗率が c 軸配向膜の数百倍と高く、 ΔT_c ($T_c^{\text{ONSET}} - T_c^{\text{ZERO}} = 23 \text{ K}$)と特性が劣化し、不均一であった。これは XRD の結果から a 軸配向膜は面内 a 軸方向に圧縮歪を受けているためだと考えられる。 c 軸配向膜の膜厚依存性から、これまでに超伝導性を示す報告がほとんどなかった面内圧縮歪を印加する基板 (SrTiO_3 等)においても^{2,3,7,9)}、歪を緩和することにより超伝導性を示す SLCO 薄膜が作製できることがわかった。そのため、 a 軸配向膜においても、膜厚を厚くし面内 a 軸方向の圧縮歪を緩和させることにより、電気伝導、超伝導特性が向上する可能性がある。LAO 基板上に作製した a 軸配向膜の膜厚を変化させ、その電気伝導、超伝導特性を調べた。Fig. 5-9 (a)に a 軸配向膜の面内の a_{SLCO} および面直の a_{SLCO} の SLCO 膜厚依存性を、(b)に抵抗率の温度依存性を示す。面内の a_{SLCO} は膜厚の増加に伴いバルク値に近づき、面内 a 軸方向の圧縮歪が徐々に緩和していることがわかった。面内 a 軸方向の圧縮歪の緩和に伴い電気伝導特性が向上し、膜厚 60 nm において最も高い超伝導転移温度($T_c^{\text{ONSET}} = 12 \text{ K}$, $T_c^{\text{ZERO}} = 8 \text{ K}$)が得られた。膜厚 80 nm において、超伝導特性が劣化したのは、膜厚を厚くしたため酸素の拡散が困難になったためだと考えられる。同様に YAO 基板上に a 軸配向膜を作製し、超伝導特性を調べた。膜厚は 65 nm である。Fig. 5-10 (a)に YAO 基板上 a 軸配向膜の抵抗率の温度依存性を、(b)に転移温度付近の拡大図を示す。LAO 基板と比べて電気伝導性も悪いが、YAO 基板においても a 軸配向膜の超伝導の可能性を示した。

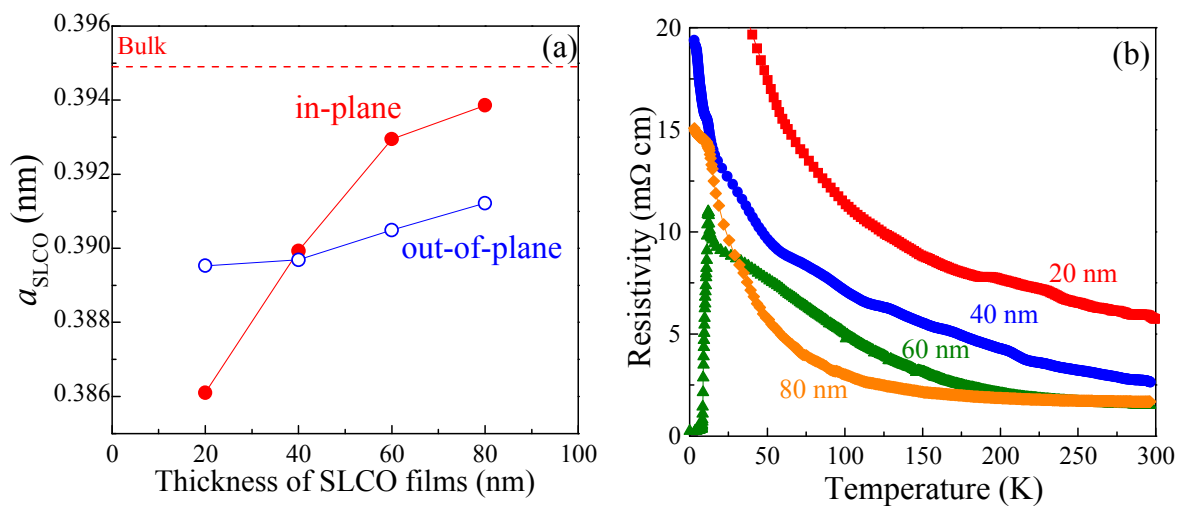


Fig. 5-9 (a) a 軸配向膜の面内の a_{SLCO} および面直の a_{SLCO} の SLCO 膜厚依存性 (b) 抵抗率の温度依存性

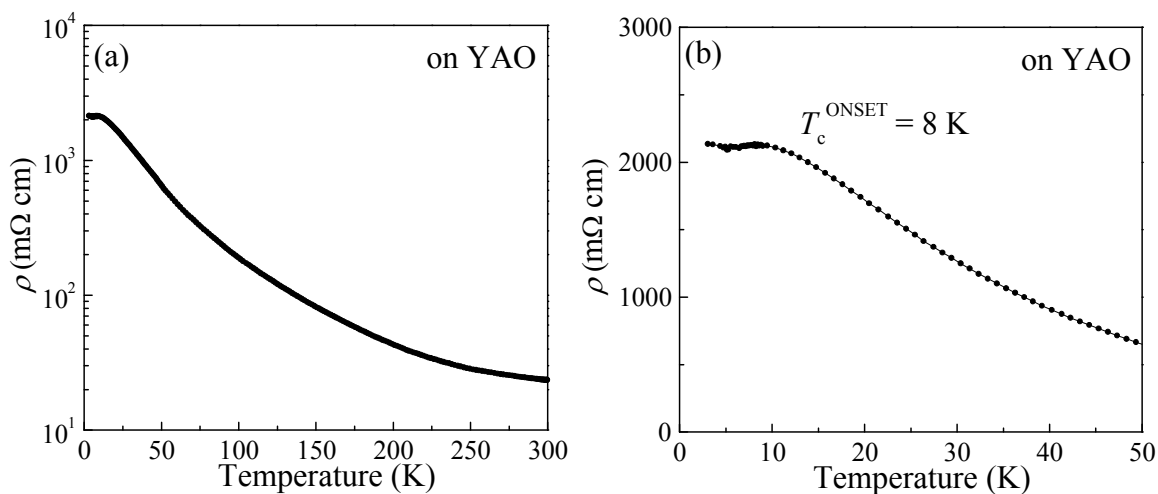


Fig. 5-10 (a) YAO 基板上 a 軸配向膜の抵抗率の温度依存性 (b) 転移温度付近の拡大図

5.3 歪効果による La 固溶領域の拡大と高 T_c 化

これまでに、La $x = 0.1$ の SLCO 薄膜を使用し歪効果を調べてきたが、転移温度が 20 K 程度とバルク値に近い転移温度が得られていない。また、未だに他の研究グループにおいても、バルク値に近い転移温度が得られておらず、我々と同じく 20 K 程度の転移温度しか得られていない。そのため、さらにバルク値に近い転移温度を得るための手法や知見を得る必要がある。

SLCO は Sr^{2+} を La^{3+} に置換することにより、 CuO_2 面に電子をドーピングしている。一般的に、高温超伝導体はドーピング量と転移温度に相関があることが知られている。最適なドーピング量は電子、ホールドーピング型共に概ね 0.15 である。しかしながら、無限層における最適なドーピング量は ~ 0.1 程度と報告されている^{1,10,11})。これは、無限層に固溶する 3 価のランタノイド(La, Nd, Sm, Gd)の固溶限界が ~ 0.1 であり、0.1 以上の電子ドーピングを行えないためである。SLCO 薄膜に La を 0.1 以上固溶させることが出来れば、より多くの電子を CuO_2 面にドーピングできると考えられる。5.2 節で述べたが、電子ドーピング型高温超伝導体では、 CuO_2 面に電子がドーピングされると Cu-O バンドが伸びる、つまり a 軸の格子定数が伸びることが知られている。そのため、高濃度電子ドーピングには a 軸の格子定数を伸ばす、つまり面内引張歪が必要であると予測される。また、面内引張歪を印加することにより、 CuO_2 面への電子ドーピングが容易になると考えられる。5.2 節において、BSTO($y=0.6$)バッファ層上の面内引張歪が印加された SLCO 薄膜において最も良好な超伝導特性が得られた原因として、面内引張歪により CuO_2 面の構造安定性が向上したためだと推測された。以上のことから、SLCO において歪を印加することにより、La の固溶領域が変化する可能性があるかと予測される。

本節では、化学組成が Sr : La : Cu = 0.875 : 0.125 : 1 のスパッタリングターゲットを使用し、SLCO 薄膜の作製を試みた。La 量(x)は 0.125 となるので、薄膜中に固溶すれば CuO_2 面への高濃度電子ドーピングが可能である。ターゲット組成をこれまでの $x=0.1$ から 0.125 に変えたので、最適な成長、還元アニール条件が変化していると考えられる。そのため、組成ずれおよび酸化条件の観点から成長、還元アニール条件の検討を行い、その後、BSTO バッファ層により歪を制御し電気伝導、超伝導特性への影響を調べた。

初めに、酸化条件の検討を行った。酸化条件は、基板温度、全圧、酸素分圧、製膜レート、スパッタ電流、スパッタ電力など多くの製膜パラメータを含んでいる。それら多くのパラメータを検討した結果、製膜レートおよび酸素分圧が SLCO($x=0.125$)薄膜の電気伝導、超伝導特性に大きな影響を与えることが分かり、特に製膜レートが重要で

あることがわかった。以下に、酸化条件、特に製膜レートおよび酸素分圧を検討した結果を示す。

成長条件は、基板温度(T_s) = 560°C, 全圧 = 4 Pa, 酸素分圧(p_{O_2}) = 0.16 – 0.72 Pa とし、製膜レートを 1.0 nm/min および 0.2 nm/min で行った。還元アニール処理は、アニール温度(T_a) = 530°C, アニール時間は製膜レート 1.0 nm/min では 5 – 10 min、製膜レート 0.2 nm/min では 25 min において行った。これらのアニール時間はそれぞれの成長条件において最も良好な超伝導特性が得られた条件である。ここで補足として、これまでに作製した SLCO($x = 0.1$) 薄膜の製膜レートはおおよそ 1 – 2 nm/min である。ここでは、BSTO($y = 0.6$) バッファ層を使用した。Fig. 5-11 に製膜レートをパラメータとした (a) c_{SLCO} , (b) 室温抵抗率, (c) 残留抵抗比 ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{50K}$), (d) 超伝導転移温度と p_{O_2} の関係を示す。製膜レート 1.0 nm/min および 0.2 nm/min で作製した SLCO 薄膜は、 $p_{O_2} \sim 0.30$ Pa 以下では共に電気伝導、超伝導特性が劣化した。これは酸化条件が還元よりになったため CuO_2 面の酸素欠損が生じたためだと思われる。 c_{SLCO} は、1.0 nm/min と比べて、0.2 nm/min では短くなっており頂点酸素が少ないことが示唆される。1.0 nm/min と比べて、0.2 nm/min では室温抵抗率は減少し、RRR は増加し、電気伝導特性が向上した。特に、室温抵抗率は高温超伝導体において最もシンプルな結晶構造をしていることを反映して $\sim 100 \mu\Omega\text{cm}$ と非常に低い値であった。この値は、MBE 法で作製された高品質 SLCO 薄膜と同等の値であり^{1,2,12}、すべての高温超伝導体において最も低い室温抵抗率であると思われる。このように、0.2 nm/min では 1.0 nm/min と比べて、劇的に電気伝導特性が改善し、製膜レート 0.2 nm/min, $p_{O_2} = 0.64$ Pa においてバルク値に近い転移温度 $T_c^{\text{ONSET}} = 39$ K, $T_c^{\text{ZERO}} = 36$ K が得られた。この CuO_2 面の電気伝導を反映した電気伝導特性およびバルク値に近い超伝導特性が得られた成長条件(製膜レート 0.2 nm/min, $p_{O_2} = 0.64$ Pa)は、これまでの成長条件と比べて、製膜レートは 5 – 10 倍、 p_{O_2} は 3 倍程度大きな値である。製膜レートおよび酸素分圧は無限層成長時の酸化条件と密接に関係しており、この低成長レートおよび高酸素分圧の組み合わせは無限層の酸素副格子に大きな影響を与えると推測される。そのため、低成長レートおよび高酸素分圧により理想的な酸素副格子が実現し、結果として電気伝導、超伝導特性が向上したと考えられる。

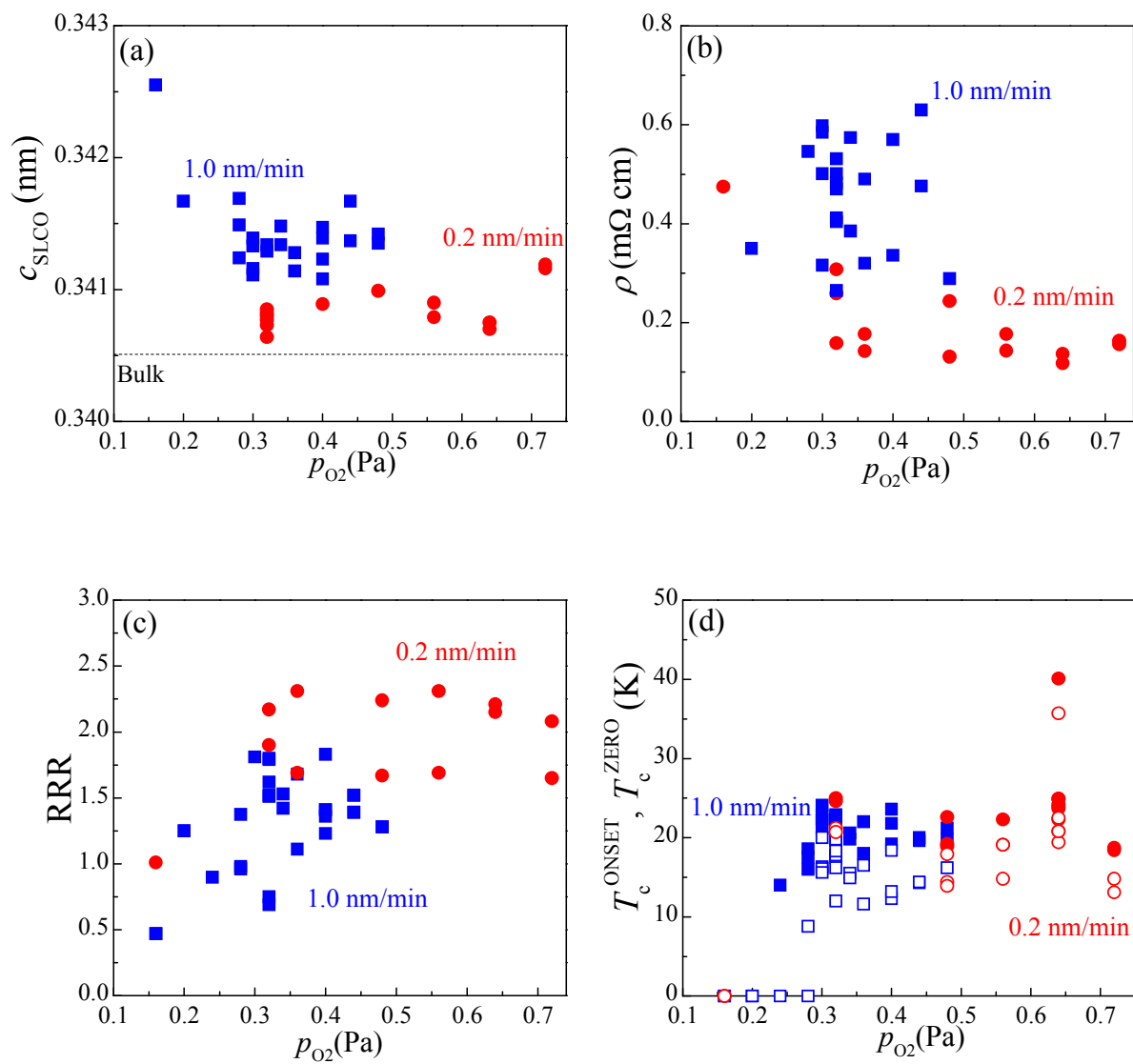


Fig. 5-11 製膜レートをパラメータとした (a) c_{SLCO} , (b) 室温抵抗率, (c) 残留抵抗比 ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{50K}$), (d) 超伝導転移温度と p_{O_2} の関係

次に、様々な Ba 量を有する BSTO($y=0.2-0.7$)バッファ層上に SLCO 薄膜を作製し、BSTO バッファ層により歪を制御し電気伝導、超伝導特性への影響を調べた。ここでは、比較のため大きな圧縮歪を印加可能な SrTiO₃(STO; 0.3905 nm)および大きな引張歪を印加可能な KTaO₃(KTO; 0.3989 nm)基板の結果も示す。成長条件は、基板温度(T_s) = 560°C, 全圧 = 4 Pa, 酸素分圧(p_{O_2}) = 0.64 Pa, 製膜レート 0.2 nm/min で行った。還元アニール処理は、アニール温度(T_a) = 530°C, アニール時間 25 min において行った。膜厚は薄膜中に均一な歪を印加するため 25 nm とし、これまでより薄くした。また、サンプルは実験毎の差を取り除くため同時に作製している。Fig. 5-12 に BSTO($y=0.2-0.7$)バッファ層, STO, KTO 上 SLCO 薄膜の逆格子マッピングを示す。XRD 測定の結果から、2次相や不純物の存在は確認できず、単相の無限層構造のみが観測された。BSTO($y=0.4, 0.55, 0.6$)バッファ層上の SLCO 薄膜では、SLCO(103)スポットおよび BSTO(103)スポットが面内方向に対して同じ位置にあり、SLCO 薄膜が BSTO バッファ層上にコヒーレント成長していることを示している。BSTO($y=0.2, 0.7$)バッファ層上の SLCO 薄膜では、歪が緩和しており、特に BSTO($y=0.7$)バッファ層では完全に歪が緩和した。Table 5-1 に各基板、バッファ層の歪状態を SLCO($x=0.125$)との格子不整合率とともにまとめた。Fig. 5-13 に c_{SLCO} , a_{SLCO} の a_{sub} , a_{BSTO} 依存性を示す。BSTO($y=0.2-0.6$)バッファ層では、 c_{SLCO} は a_{BSTO} の増加に伴い、減少した。これは、頂点酸素が減少したことおよびポアソン効果に起因していると考えられる。 a_{SLCO} は a_{BSTO} に強く依存しており、SLCO 薄膜の歪を制御できていることがわかり、BSTO($y=0.6$)バッファ層上の SLCO 薄膜ではコヒーレントに成長し面内引張歪が印加できた。先に述べたが、無限層バルク体のランタノイド(La, Nd, Sm, Gd)の固溶限界が ~ 0.1 であると報告されている。XRD 測定の結果から、作製した SLCO($x=0.125$)薄膜は単相の無限層構造のみが観測され、La がバルク体における固溶限界を超えて固溶していると推測される。そのため、SLCO 薄膜の固溶限界が面内引張歪により高濃度電子ドープ側へ拡大していると考えられる。

Fig. 5-14 (a)に抵抗率の温度依存性を(b)に超伝導転移温度付近を拡大したものを示す。BSTO($y=0.2-0.7$)バッファ層上の SLCO 薄膜は超伝導転移が見られ、ゼロ抵抗も示した。BSTO($y=0.2$)バッファ層上の SLCO 薄膜では、75 K 付近まで金属的な挙動を示し、低温において抵抗率のアップターンが見られた。BSTO($y=0.4, 0.55, 0.7$)バッファ層上の SLCO 薄膜では、50 K 付近まで金属的な挙動を示し、低温において若干であるが抵抗率の上昇が見られた。これら低温における抵抗率の上昇は頂点酸素に由来している

と考えられる。BSTO($y = 0.6$)バッファ層上の SLCO 薄膜では、4.2 – 300 K にわたり金属的な伝導を示した。Fig. 5-15 に BSTO($y = 0.2 - 0.7$)バッファ層, STO, KTO 上 SLCO 薄膜の(a)室温抵抗率および残留抵抗比 ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{50K}$) と (b)超伝導転移温度の a_{sub} , a_{BSTO} 依存性を示す。BSTO($y = 0.2 - 0.6$)バッファ層上の SLCO 薄膜では、 a_{BSTO} の増加とともに電気伝導, 超伝導特性共に向上し、 $y = 0.6$ において最も良好な電気伝導特性 ($\rho_{R.T.} = 118 \mu\Omega\text{cm}$, $RRR = 2.2$)および超伝導特性($T_c^{ONSET} = 39 \text{ K}$, $T_c^{ZERO} = 36 \text{ K}$)が得られた。ここで注目すべき点は、BSTO($y = 0.6$)バッファ層上 SLCO 薄膜以外は 20 K 程度の転移しか示さず、この転移温度は他のグループが報告している転移温度(20K)⁴⁻⁶とほぼ同じ値である。

Fig. 5-16 に(a) $x = 0.125$ および (b) $x = 0.1$ における、超伝導転移温度と c_{SLCO}/a_{SLCO} の関係を示す。Sputtering^{6,13}, PLD⁵, MBE^{1,2,4}のデータは外部論文を参照し、逆三角形のシンボルは Fig. 5-8 のデータを示した。 c_{SLCO} は頂点酸素量を、 a_{SLCO} は歪と関係性があるため、 c_{SLCO}/a_{SLCO} は SLCO 薄膜の超伝導特性と結晶構造の関係性を示す良い指標になると考えられる。本節において作製した SLCO($x = 0.125$)薄膜は、これまで唯一バルク値に近い転移温度を示した SLCO 薄膜と同様の傾向を示し、バルク値よりも若干小さな c_{SLCO}/a_{SLCO} においてバルク値に近い転移温度が得られた(Fig. 5-16 (b); 赤シンボル)。一方、他のグループの SLCO 薄膜は製膜方法および c_{SLCO}/a_{SLCO} に関わらず転移温度は 20 – 25 K 程度である。他のグループは SLCO 薄膜の成長に KTO のような格子定数の長い基板を使用し、それらの基板上的 SLCO 薄膜は大きな面内引張歪を受け、転移温度も低い(20 K 程度)。SLCO($x = 0.125$)薄膜においてバルク値に近い転移温度が得られたのは、歪印加による高濃度電子ドーピングおよび低成長レートによる頂点酸素および CuO_2 面酸素欠損のない状態の実現が共に達成できたためだと考えられる。SLCO($x = 0.125$)薄膜においてバルク値に近い転移温度が得られ、従来の最適ドーパ量である $x = 0.1$ よりも高濃度電子ドーパ側に最適ドーパ領域が拡大していると考えられる。La (x)を増やすことにより、更なる高濃度電子ドーピングが可能であると予測される。

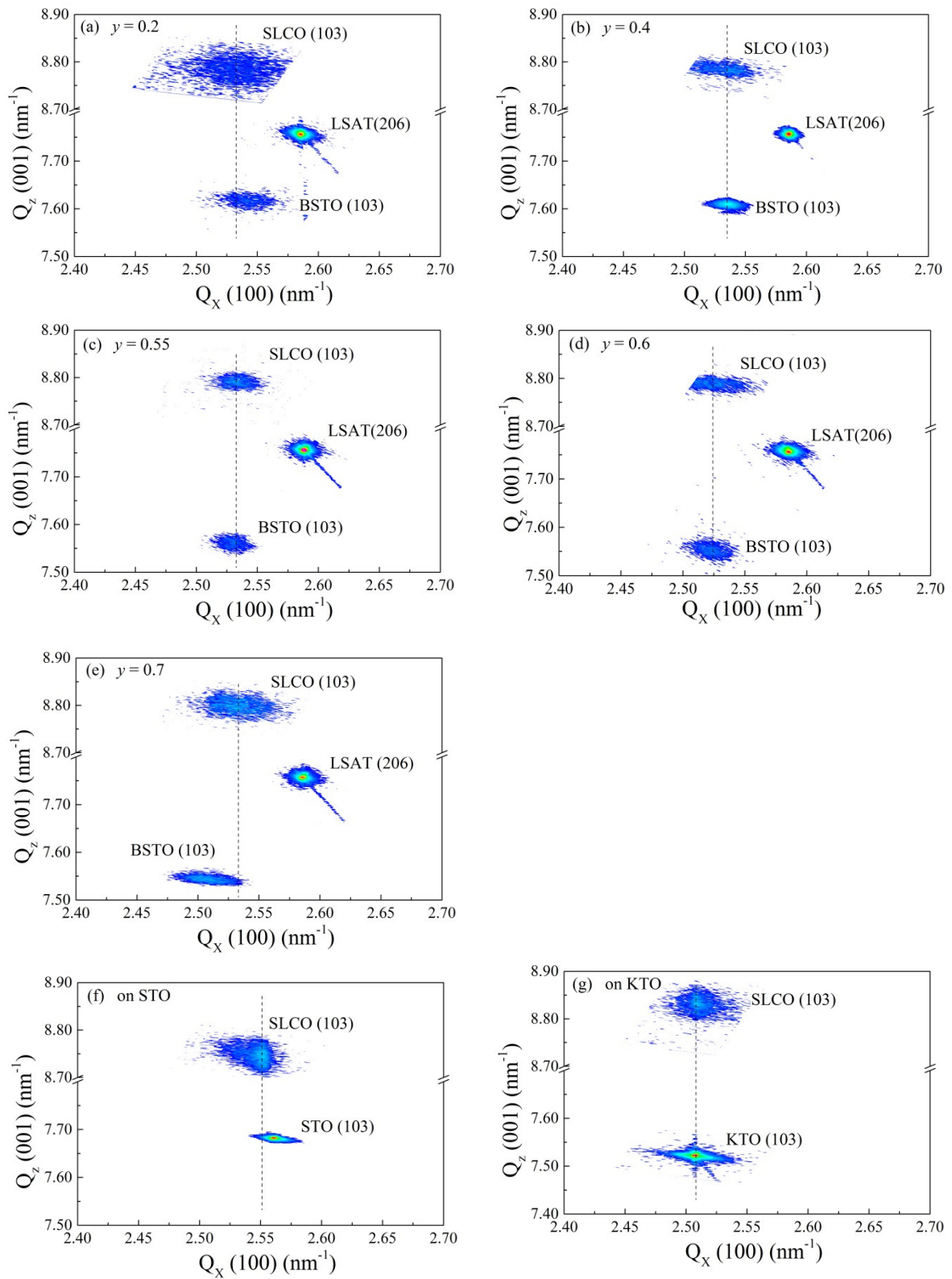


Fig. 5-12 BSTO($y = 0.2 - 0.7$)バッファ層, STO, KTO 上 SLCO 薄膜の逆格子マッピング。破線は SLCO(103)ピークの面内位置を示している。

Table 5-1 様々な基板上に製膜した SLCO($x=0.125$)薄膜の歪状態

	格子不整合率(%)	歪状態
STO	-1.27	圧縮 / 部分緩和
$y=0.2$	-0.50	圧縮 / 部分緩和
$y=0.4$	-0.24	圧縮 / コヒーレント
$y=0.55$	0.01	歪フリー/コヒーレント
$y=0.6$	0.24	引張 / コヒーレント
$y=0.7$	0.54	完全歪緩和
KTO	0.84	引張 / コヒーレント

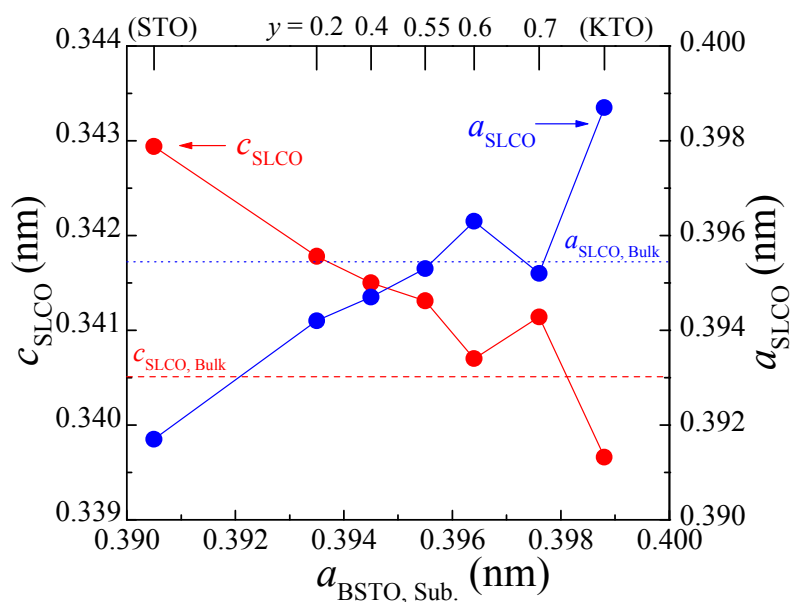


Fig. 5-13 c_{SLCO} , a_{SLCO} の a_{sub} , a_{BSTO} 依存性

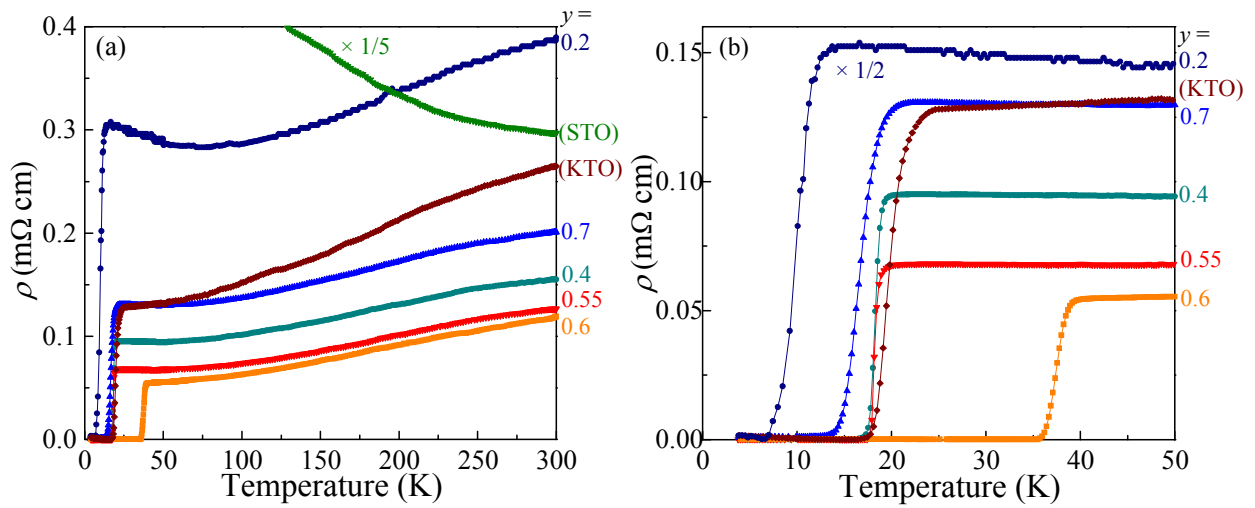


Fig. 5-14 BSTO($y=0.2-0.7$)バッファ層, STO, KTO 上 SLCO 薄膜の抵抗率の温度依存性

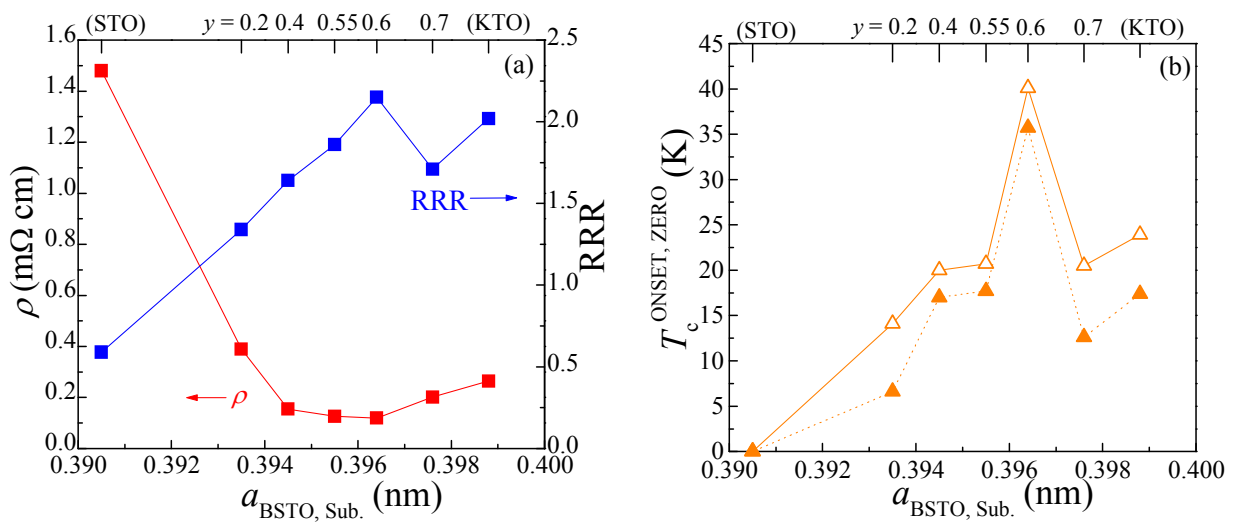


Fig. 5-15 BSTO($y=0.2-0.7$)バッファ層, STO, KTO 上 SLCO 薄膜の(a)室温抵抗率および残留抵抗比 ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{50K}$) と (b)超伝導転移温度の a_{sub} , a_{BSTO} 依存性

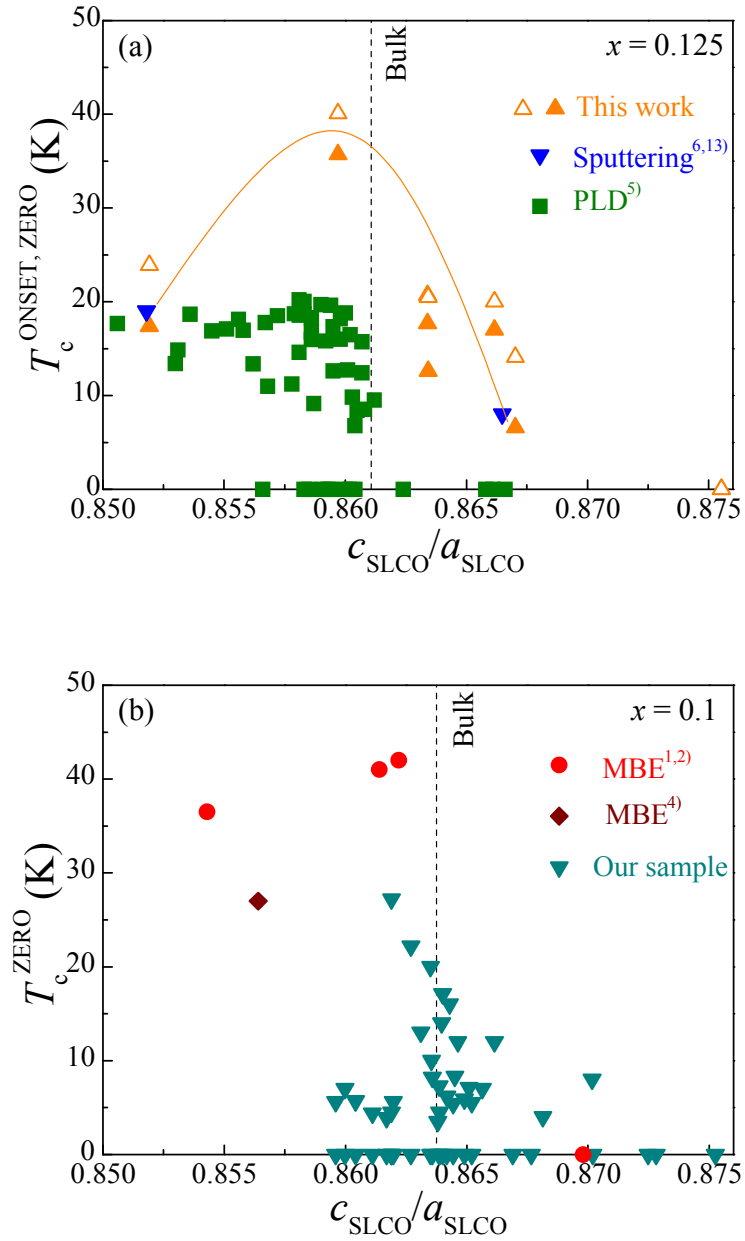


Fig. 5-16 (a) $x = 0.125$ および (b) $x = 0.1$ における、超伝導転移温度と $c_{\text{SLCO}}/a_{\text{SLCO}}$ の関係。Sputtering^{6,13}, PLD⁵, MBE^{1,2,4}のデータは外部論文を参照した。逆三角形のシンボルは Fig. 5-8 のデータを示した。

5.4 まとめ

本章では、BSTO バッファ層および膜厚により SLCO 薄膜の歪を制御し、その電気伝導、超伝導特性に及ぼす影響を調べた。その後、電子ドーピングの観点から La 量を変化させ、歪が La の固溶領域や特性に与える影響を調べた。本章で得られた結果を以下にまとめる。

1. SLCO 薄膜との格子不整合率が $\sim 0.2\%$ である BSTO($y=0.6$)バッファ層において、最も良好な電気伝導、超伝導特性が得られた。
2. これまで超伝導性が極端に劣化し、ゼロ抵抗を示さないとされていた面内圧縮歪を印加する基板、バッファ層においても、面内圧縮歪を緩和することによりゼロ抵抗を示す薄膜の作製が可能であることがわかった。
3. 面内圧縮歪を受けていた a 軸配向膜において、膜厚を増加させ歪を緩和することにより超伝導性を有する薄膜の作製に成功し、転移温度は $T_c^{\text{ONSET}} = 12 \text{ K}$, $T_c^{\text{ZERO}} = 8 \text{ K}$ であった。また、YAO 基板上の a 軸配向膜においても、超伝導の可能性が見られた。
4. バルク値に近い転移温度を得るためには、歪印加による高濃度電子ドーピングおよび低成長レートによる理想的な酸素副格子の実現が重要であると考えられる。
5. SLCO の最適なドーピング領域が拡大し、無限層の超伝導電子相図が高濃度電子ドーピング側に拡大していると考えられる。

参考文献

- 1) S. Karimoto and M. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2136 (2004).
- 2) S. Karimoto and M. Naito, *Physica C* **412-414**, 1349 (2004).
- 3) N. Sugii, K. Matsuura, K. Kubo, K. Yamamoto, M. Ichikawa, and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **74**, 4047 (1993).
- 4) L. Maritato, A. Galdi, P. Orgiani, J. W. Harter, J. Schubert, K. M. Shen, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **113**, 053911 (2013).
- 5) J. Tomaschko, V. Leca, T. Selistrovski, S. Diebold, J. Jochum, R. Kleiner, and D. Koelle, *Phys. Rev. B* **85**, 024519 (2012).
- 6) Z. Z. Li, V. Jovanovic, H. Raffy, and S. Megtert, *Physica C* **469**, 73 (2009).
- 7) S. Karimoto, K. Ueda, M. Naito, and T. Imai, *Phys. C Supercond.* **381**, 127 (2002).
- 8) T. Sekitani, M. Naito, and N. Miura, *Phys. Rev. B* **67**, 174503 (2003).
- 9) J. T. Markert, T. C. Messina, B. Dam, J. Huijbregste, J. H. Rector, and R. Griessen, *IEEE Trans. Applied Supercond.* **13**, 2684 (2003).
- 10) N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, and Y. Takeda, *Physica C* **210**, 367 (1993).
- 11) G. Er, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Y. Miyamoto, S. Tanaka, M. Sera, M. Sato, Z. Hiroi, M. Takano, and Y. Bando, *Physica C* **196**, 271 (1992).
- 12) Y. Krockenberger, K. Sakuma, and H. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **5**, 043101 (2012).
- 13) L. Fruchter, V. Jovanovic, H. Raffy, S. Labdi, F. Bouquet, and Z. Z. Li, *Phys. Rev. B* **82**, 144529 (2010).

第6章 結論

6.1 本研究の要約と今後の展開

電子ドープ型高温超伝導体の電子相図や最高超伝導転移温度などには未解明な点が存在する。電子ドープ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ は、高温超伝導体の中でも最も簡単な構造を有しているため、基礎研究分野において期待されている。そのため、基礎研究のためには、高品質 SLCO を合成可能な技術が重要となる。しかしながら、SLCO の薄膜作製の研究が行われているが、純良試料を得ることが非常に困難である。これは、歪が無限層の物性のみならず、薄膜合成においても大きな影響を与えるためである。本研究では、SLCO 薄膜の歪を精密に制御し、歪が SLCO の薄膜合成および物性に与える影響を解明し、高品質 SLCO 薄膜を作製することを目的とした。以下に本研究で得られた結論を示す。

1. BSTO バッファ層における、最適な基板材料の選定、成長条件、ポストアニール処理条件と結晶構造および酸素欠損の関係を明らかにした。結果、酸素欠損はポストアニール処理では修復出来ず、最適な基板の選択および酸化条件が重要であることがわかった。ポストアニール処理により、歪が緩和し、転移がバッファ層と基板の界面に移動したことが示唆された。基板、酸化条件、ポストアニール処理条件を最適化することにより、完全に格子緩和し、基板と同等の結晶性を有する BSTO 薄膜が得られた。また、Ba 量を 0.2 – 0.7 と変化させ、格子定数を 0.3926 – 0.3976 nm の範囲で制御できることがわかった。
2. 大きな負の格子不整合率を有する基板を用いることにより、初めて a 軸配向 SLCO 薄膜が得られ、超伝導化にも成功した。LaAlO₃ を基板として用いることにより、BSTO バッファ層のあり/なしで c および a 軸配向膜を作り分けることがわかった。SLCO は他の高温超伝導体と異なり、成長条件により配向方向が変化せず、基板との格子整合性のみにより SLCO の配向方向が決定される。これは、SLCO の c_{SLCO} および a_{SLCO} が異なるためだと考えられる。

3. SLCO 薄膜では、低酸素成長や還元アニール処理時に CuO_2 面酸素が頂点酸素サイトへシフトする“酸素シフト”が生じることが明らかになった。また、 a 軸配向膜においても酸素シフトが生じていることが示唆され、酸素シフトが SLCO において普遍的な現象であることが分かり、高 T_c 薄膜が得られない原因の 1 つが、この酸素シフトであることが示唆される。
4. BSTO バッファ層を用いることにより、SLCO 薄膜の歪を精密に制御できた。それらの電気伝導、超伝導特性は歪に依存することがわかった。特に、格子不整合率が $\sim 0.2\%$ 程度である BSTO ($y = 0.6$) バッファ層上において、最も良好な電気伝導、超伝導特性 ($x = 0.1$ では $T_c^{\text{ONSET}} = 36 \text{ K}$, $T_c^{\text{ZERO}} = 25 \text{ K}$, $x = 0.125$ では $T_c^{\text{ONSET}} = 39 \text{ K}$, $T_c^{\text{ZERO}} = 36 \text{ K}$) が得られた。これは、適切な引張歪により CuO_2 面の構造安定性が向上し、酸素シフトが抑制されたためだと考えられる。
5. これまで超伝導が劣化もしくは発現しないと考えられていた面内圧縮歪を印加する基板/バッファ層 (SrTiO_3 など) において、面内圧縮歪を緩和させることにより超伝導化が可能であることを明らかにした。この知見を用いて、面内 a 軸方向に圧縮歪が印加されている a 軸配向膜において、膜厚を厚くし圧縮歪を緩和させることにより、電気伝導特性の向上および超伝導化が可能であることがわかった。
6. SLCO 薄膜の高 T_c 化には、歪印加により La の固溶限界を広げ高濃度電子ドーピングを可能にすることおよび低成長レートによる理想的な酸素副格子の実現が重要であることが示唆された。
7. バルク体の固溶限界を超えた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x = 0.125$) において、初めてバルク値に近い超伝導転移温度 ($T_c^{\text{ONSET}} = 39 \text{ K}$, $T_c^{\text{ZERO}} = 36 \text{ K}$) が得られた。また、その室温抵抗率は $118 \mu\Omega\text{cm}$ と高温超伝導体中でも非常に低い値である。この結果から、これまでは最適なドーパ量は 0.1 付近とされていたが、無限層の電子相図が高濃度電子ドーパ側に拡大していることが示された。

以上のように、本研究では電子ドープ型無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の歪効果について調べ、その歪と薄膜合成、物性の関係について考察した。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜では、歪が物性だけではなく薄膜の合成にも大きな影響を与えていることがわかり、高品質 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜を作製するための重要なファクターの 1 つは歪を精密に制御することであることがわかった。歪を印加し La の固溶領域を拡大させることにより、 CuO_2 面への高濃度電子ドーピングが可能となり、固溶限界を超えた $x=0.125$ においてバルク値に近い超伝導転移温度が得られた。この結果は、さらなる高濃度電子ドーピングの可能性を示している。この可能性を示唆したことは本研究において最も大きな成果の 1 つである。

今後の展開として、さらなる高濃度電子ドーピングを行い、無限層構造の電子相図を明らかにし、本当に電子ドープ型高温超伝導体の最高 T_c が 40 K 程度なのかを解き明かすことが期待される。また、無限層構造は、未だに物性の多くが解明されず異方性など多くの点が謎のままである。そのため、世界で初めて作製および超伝導化に成功した a 軸配向膜は異方性などの基礎研究に大変有用であり、また、積層型ジョセフソン接合への応用も期待できる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、実験その他全面的にご指導と助言を賜りました浅野秀文教授に心より感謝し、厚く御礼申し上げます。実験に関する方針など、貴重な助言を下さいました植田研二准教授に深く感謝致します。本論文作成にあたり、御指摘や御助言頂きました生田 博志教授、成蹊大学 三浦 正志准教授、また結晶材料工学専攻の先生方に深く感謝致します。有意義な議論をさせて頂いた宮脇哲也氏ならびに羽尻哲也助教に感謝致します。本研究における逆格子マッピングおよび微小入射角 XRD 測定を利用するにあたりお世話になりました加藤剛志准教授に深く感謝致します。透過型電子顕微鏡を用いた構造解析を行うにあたりご協力くださいました鈴木陽子さんならびに杉本貴紀さんに深く感謝致します。NTT 物性科学基礎研究所におけるインターシップ時に装置の取り扱いや実験データの考察にあたり、御指導や御助言頂きました山本秀樹氏および Yoshiharu Krockenberger 氏に感謝致します。研究活動をサポート頂いた秘書の近藤秀子氏に感謝申し上げます。

研究を共にした赤塚君、軼倫君、伊藤君には、実験にご協力頂き、また大変有意義な議論を交わすことができ、深く感謝致します。

その他、色々な面でご協力頂いた浅野研究室の M2、M1、及び学部 4 年生の皆さんに深く感謝致します。今後の皆さんの更なるご発展とご活躍を期待致します。

最後に、私の研究生活を経済的にも精神的にも支援して下さいました家族に心より深く感謝致します。

2016 年 1 月 19 日 作間 啓太

業績リスト

博士論文を構成する論文リスト (すべて査読有)

1. K. Sakuma, M. Ito, T. Hajiri, K. Ueda, and H. Asano
“Controlled superconductivity in infinite-layer $\text{Sr}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{CuO}_2$ films sputter-deposited on $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ buffer layers”
Appl. Phys. Express **9**, 023101 (2016). 「Spotlight 論文として選出」
2. K. Sakuma, M. Ito, Y. He, T. Hajiri, K. Ueda, and H. Asano
“ $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ buffer layers for strain tuning of infinite-layer $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ thin films”
Thin Solid Films ~投稿, 修正中
3. K. Sakuma, Y. He, K. Ueda, and H. Asano
“Deposition and reduction of infinite-layer $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ films”
Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 053101(2015).
4. Y. He, M. Ito, K. Sakuma, K. Ueda, and H. Asano
“Preparation and Properties of $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ Thin Films Grown on $\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y}\text{TiO}_3$ Layers”
IEEE Trans. Appl. Supercond. **25**, 7501204 (2015).
5. H. Akatsuka, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda, H. Asano
“Growth and Properties of a-Axis Oriented Thin Films of Infinite-Layer $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ”
IEEE Trans. Appl. Supercond. **23**, 7501204 (2013).
6. K. Kobayashi, K. Ueda, N. Fukatani, H. Kawada, K. Sakuma, and H. Asano
“Epitaxial Growth and Physical Properties of Heusler/Perovskite Heterostructures”
J. Korean Phys. Soc. **63**, 620 (2013).

国際学会における発表（すべて査読有）

1. Y. He, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano
“Preparation and properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ thin films grown on $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ layers”
2014 Applied Superconductivity Conference, Charlotte, August 10-14, (2014)
2. T. Shinno, K. Sanbou, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda and H. Asano
“Preparation and Characterization of Ordered Double Perovskite SrLaVMoO_6 Thin Films”
2013 International Conference on Solid State Devices and Materials, Fukuoka, September 24-27, (2013)
3. H. Akatsuka, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano
“Growth and properties of a-axis oriented thin films of infinite-layer $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ”
2012 Applied Superconductivity Conference, Portland, October 7-12, (2012)
4. H. Akatsuka, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano
“Growth of a-axis oriented thin films of infinite-layer $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ”
The 19th International Conference on Magnetism with SCES, Busan, July 8-13, (2012)
5. K. Sanbou, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano
“Epitaxial thin films of ordered double perovskite SrLaVMoO_6 ”
2012 MRS Spring Meeting, San Francisco, April 9-13, (2012)
6. K. Sakuma, H. Akatsuka, K. Ueda, and H. Asano
“Electron-doped $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ thin films grown on LaAlO_3 substrates with and without $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ buffer layer”
24th International Symposium on Superconductivity, Tokyo, November 18-20, (2011)
7. K. Sakuma, T. Hohjo, T. Miyawaki, K. Ueda, H. Asano, Y. Komasaki, and M. Tsunoda
“Quasiparticle Tunneling Spectroscopy in $\text{Fe}_4\text{N}/\text{MgO}/\text{NbN}$ Junctions”
2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, September 28-30, (2011)

8. K. Sakuma, H. Akatsuka, T. Miyawaki, K. Ueda, and H. Asano
 “Epitaxial growth of the electron-doped $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ by magnetron sputtering”
 American Physical Society March Meeting 2011, Dallas, March 21-25, (2011)
9. T. Hohjo, K. Sakuma, T. Miyawaki, K. Ueda, H. Asano, Y. Komasaki, and M. Tsunoda
 “Spin polarization measurements in $\text{Fe}_4\text{N}/\text{MgO}/\text{NbN}$ tunnel junctions using quasiparticle tunneling spectroscopy”
 American Physical Society March Meeting 2011, Dallas, March 21-25, (2011)

国内学会における発表（すべて査読無）

1. 作間啓太, 伊藤雅崇, 何軼倫, 羽尻哲也, 植田研二, 浅野秀文
 “無限層 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の圧縮歪効果”
 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月
2. 伊藤雅崇, 何軼倫, 作間啓太, 羽尻哲也, 植田研二, 浅野秀文
 “無限層 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ -c 軸成長膜における引張歪効果”
 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月
3. 伊藤雅崇, 何軼倫, 作間啓太, 宮脇哲也, 植田研二, 浅野秀文
 “c 軸成長無限層超伝導体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ におけるバッファ層 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ による歪効果”
 金属学会 2014 年秋季(第 155 回)講演会, 名古屋大学, 2014 年 9 月
4. 何軼倫, 作間啓太, 宮脇哲也, 植田研二, 浅野秀文
 “ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 上の無限層 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の歪み効果”
 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014 年 3 月
5. 何軼倫, 赤塚寛之, 作間啓太, 宮脇哲也, 植田研二, 浅野秀文
 “無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の a 軸成長化とその特性”
 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学, 2013 年 9 月

6. 赤塚寛之, 作間啓太, 宮脇哲也, 植田研二, 浅野秀文
 “無限層構造 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の a 軸成長”
 2012 秋季第 73 回応用物理学会学術講演会 松山大学 2012 年 9 月
7. 戸澤克倫, 植田研二, 作間 啓太, 小林耕平, 鈴木亮佑, 宮脇哲也, 浅野秀文
 “中間層に酸化物半導体を用いた接合における 磁気抵抗効果と電気伝導メカニズム”
 2012 春季第 59 回応用物理学会 早稲田大学 2012 年 3 月
8. 三宝 勝利, 作間 啓太, 松島 宏行, 宮脇 哲也, 植田 研二, 浅野 秀文
 “二重交換相互作用による反強磁性ハーフメタルの発現”
 IEEE Magnetics Society 名古屋支部若手研究会 2012 年 2 月
9. 作間 啓太, 赤塚 寛之, 植田 研二, 浅野 秀文
 “ $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 格子整合バッファ層を用いた無限層 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜の作製とその特性”
 秋季第 72 回応用物理学会 山形大学 2011 年 8 月
10. 北條 貴之, 作間 啓太, 宮脇 哲也, 植田 研二, 浅野 秀文, 駒崎 洋亮, 角田 匡清
 “ $\text{Fe}_4\text{N}/\text{MgO}/\text{NbN}$ 接合の準粒子トンネル分光”
 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 25a-KM-8, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月
11. 作間 啓太, 赤塚 寛之, 宮脇 哲也, 植田 研二, 浅野 秀文
 “ c および a 軸配向した無限層 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜に及ぼすアニールの効果”
 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 25a-KJ-4, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月
12. 作間 啓太, 宮脇 哲也, 植田 研二, 浅野 秀文
 “マグネトロンスパッタリング法を用いた無限層超伝導 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 薄膜のエピタキシャル成長”
 第 70 回応用物理学会学術講演会, 15p-T-9, 長崎大学, 2010 年 8 月

その他の論文リスト (すべて査読有)

1. Y. Krockenberger, H. Irie, J. Yan, L. Waterston, B. Eleazer, K. Sakuma, and H. Yamamoto
“Superconductivity in cuprates with square-planar coordinated copper driven by hole carriers”
Appl. Phys. Express **7**. 063101 (2014)
2. Y. Krockenberger, K. Sakuma, and H. Yamamoto
“Molecular Beam Epitaxy and Transport Properties of Infinite-Layer $\text{Sr}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{CuO}_2$ Thin Films”
Appl. Phys. Express **5**. 043101 (2012)