

学位論文の要旨

氏名	菊 永 和 也
学位論文題目	低成長温度 (Cu, C)系高温超伝導薄膜材料の創成に関する研究

本論文は、次世代エレクトロニクス材料として超伝導材料に着目し、エレクトロニクス応用に向けた低い形成温度と十分な臨界温度を併せ持つ超伝導薄膜材料として有望な高温超伝導薄膜材料の創成、その材料に関して伝導度・電子構造と超伝導特性の関連をまとめたものである。近年、高度情報化社会が深化しており、大量の情報の交換・利用が進むにつれて、情報処理デバイス的高速動作、センサーの感度などの向上およびデバイスの低消費電力化がより一層求められている。そこでは半導体回路の集積化・微細化が進み、トランジスタ数の増大と動作周波数・集積度の向上に伴う発熱、また、微細配線に伴う量子効果の顕著化などシリコン半導体材料の本質的な限界が近づいており、これらを解決するため高性能な電子材料開発が望まれている。これらの要求を満たす材料として、低消費電力、超高速動作、超高感度センサ、量子計算用デバイスなどの高度なポテンシャルを持つ超伝導材料が挙げられる。しかし、超伝導材料を用いた実用デバイスを作製する際において、材料の構成が無公害かつ資源の豊富であること、また、シリコンなど酸化物以外の材料との複合化や集積化の必要性による低温合成の要求等の制約から、超伝導材料を用いたデバイスの実現が難しくなっている。そこで、本研究では無毒性、低形成温度において十分な臨界温度を持つエレクトロニクス用超伝導薄膜材料の創成・評価を行った。

第1章は、研究背景と目的について述べる。次世代エレクトロニクスの基幹的要素の一つである超伝導の特徴および低温超伝導体、高温超伝導体について説明し、エレクトロニクス応用における現状と問題点について述べる。そして、次世代超伝導材料として、高いポテンシャルをもち、多成分超伝導など新物性・デバイス研究として期待されている(Cu, C)系超伝導体について説明する。その中で最も構造が簡単で構成元素が少ない(Cu, C)Ba₂CuO_x [(Cu, C)-1201]構造薄膜がエレクトロニクス用高温超伝導薄膜材料として有望な物質であることを述べる。

第2章は、(Cu, C)Ba₂CuO_xの薄膜化を行うために、その手法としてパルスレーザー堆積法を選択し、Cu-Ba-O、(Cu, C)-Ba-O系膜の構造形成、高伝導度化、超伝導化の試みについて述べる。まず、膜の構造安定化のためにCO₂ガスの混入を行い、CO₂混入率と結晶性について調べた。続いて、この系における膜の高伝導度化・超伝導化にとして、膜の伝導度を指標としてCO₂混入率、酸素圧、基板温度、ターゲットの組成比、Ar圧をパラメータとして最適化を行った。ここでは、膜の結晶性と成膜雰囲気中のCO₂混入率の関係、膜の伝導度及び結晶性とターゲット組成比の関係、非晶質キャップ及びAu保護膜における劣化防止効果について検討した。これらの条件を最適化することによってPLD法を用いて単純正方晶の対称性が確認された(Cu, C)-1201構造で超伝導の発現に成功した。

第3章は、(Cu, C)-1201超伝導薄膜材料をエレクトロニクス応用するため、その薄膜作製における低成長温度の極限追及を目的とした構造中のCO₃基濃度の制御、ラディエーションダメージの抑制に関する研究について述べる。低い成長温度で(Cu, C)-1201構造において超伝導薄膜を作製するためには、基板温度、成膜雰囲気中のCO₂混入率を変化させずキャリアドーピングが必要がある。ここではキャリアドーピングに関する構造中のCO₃基を測る目安としてXRDパターンにおける(Cu, C)-1201構造のI(001)/I(004)ピーク強度比を用いてパルス当たりのレーザーパワー、レーザー繰り返し周波数、Ar圧、ターゲット-基板間距離をパラメータとして成膜を行い、結晶構造及び超伝導特性と高エネルギー粒子衝突等のミクロな気相過程の関係、その抑制について検討した。そして、この系における超伝導発現に重要なパラメータであるラディエーションダメージはAr雰囲気中で緩和が可能であることを見出し、それらの最適化によって基板温度500℃程度、T_c~40Kの超伝導膜が得られる作製条件を確立した。

第4章は、(Cu, C)-1201超伝導薄膜の電子構造の特徴について述べる。(Cu, C)系超伝導体の研究において、薄膜を試料とした電子構造の評価が行われておらず、また(Cu, C)-1234系における多成分超伝導発現では電荷供給ブロックに対応する(Cu, C)-1201構造の荷電状態・電子状態を調べることは重要である。しかし、電子構造を調べるためのX線光電子分光(XPS)を行うためには、(Cu, C)-1201超伝導膜の清浄な表面を用意する必要がある。そこで離間した成膜装置と分析装置をつなぐために高真空搬送システムを開発し、*in-situ* XPS測定により(Cu, C)-1201超伝導膜の価電子帯、内殻準位の評価を行った。その結果、超伝導転移温度の上昇に伴うフェルミ準位の低下、内殻準位における化学シフトを観測し、これらはホールドーピングの進行、Ba周囲の選択的酸化、高ドーピング試料において高価数状態のCuの存在を示唆しており、高い超伝導転移温度をもつ試料ではベビードーピングされた(Cu, C)-O電荷供給ブロックが存在していることが示唆された。

第5章は、(Cu, C)-1201超伝導膜における電気伝導性の特徴について述べる。これまで、(Cu, C)-1201超伝導薄膜において超伝導と電気伝導の系統的評価が行われていない。また、(Cu, C)-1201超伝導薄膜は、大気暴露によって著しく劣化し本来の超伝導特性や抵抗値が変化することから、成膜装置と連結した安定的に低温まで電気伝導性を評価できるシステムの開発を行い、(Cu, C)-1201超伝導薄膜の抵抗率-温度測定を行った。ここでは、大気暴露による特性の劣化、*in-situ*測定による劣化防止の効果、*in-situ*抵抗-温度測定による超伝導転移温度と伝導率及び抵抗温度係数の評価、他の銅酸化物超伝導体との比較を行い、(Cu, C)-1201系超伝導薄膜における電気伝導性を考察した。その結果、(Cu, C)-1201超伝導薄膜における超伝導臨界温度と伝導率、超伝導臨界温度と抵抗温度係数の関係を明らかにするとともに、電荷供給層がドーパビリティに優れていることを明らかにした。

第6章は、本研究の成果を要約し、エレクトロニクス用高温超伝導薄膜材料として無毒性、低成長温度であるとともに、*as-grown*状態で十分な超伝導特性を示す(Cu, C)-1201超伝導薄膜の有用性およびこの系における伝導物性・超伝導物性を示し、本研究を総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第306号	氏名	菊永 和也
審査委員	主査	寺田 教男	
	副査	小原 幸三	奥田 哲治
<p>学位論文題目 低成長温度(Cu, C)系高温超伝導薄膜材料の創成に関する研究 (Development of (Cu, C)-system high temperature superconducting films with low growth temperature)</p> <p>審査要旨</p> <p>提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、エレクトロニクス応用に向けた低い形成温度と十分な臨界温度を併せ持つ超伝導薄膜材料として有望な(Cu, C)系超伝導薄膜材料の創成、その伝導度・電子構造と超伝導特性の関連について述べたもので、全文六章より構成されている。</p> <p>第1章は次世代エレクトロニクスの基幹的要素の一つである高温超伝導薄膜とエレクトロニクス応用における現状と問題点について述べ、その中で次世代超伝導材料として有望な(Cu, C)系超伝導体について述べている。</p> <p>第2章では、易合成で形成温度が低くなる可能性がある(Cu, C)Ba₂CuO_x [(Cu, C)-1201]構造薄膜に注目、(Cu, C)-Ba-O系膜の構造安定化、高伝導度化、超伝導化の試みについて述べている。そこでは特に、微量な炭酸ガスとターゲット組成比の最適化によって、単純正方晶の対称性が確認された(Cu, C)-Ba-O系において初めて超伝導性が発現したことから、無毒性 高温超伝導薄膜材料の合成にした。</p> <p>第3章では構造内のCO₃基濃度の制御とラディエーションダメージの制御について検討している。そして、ラディエーションダメージはこの系の超伝導発現に重要なパラメータであること、Ar雰囲気では緩和が可能であることを見出した。それらの最適化によって、他の銅酸化物超伝導薄膜と比べて約200℃以上低い形成温度500℃でT_c~40Kの超伝導膜が得られる条件を確立し、デジタルエレクトロニクス用高温超伝導薄膜材料として有望であることを明らかにした。</p> <p>第4章では(Cu, C)-1201超伝導薄膜の電子構造の<i>in-situ</i>評価について述べている。真空搬送システムを独自に開発し、光電子分光測定を行った結果、この超伝導膜がホールドープ系であること、高T_c試料ではベビードープされた電荷供給ブロックが存在したことから低異方性の可能性が示唆され、次世代高性能超伝導材料として有望であることを明らかにした。</p> <p>第5章では(Cu, C)-1201超伝導膜の電気伝導性の<i>in-situ</i>評価について述べている。開発した真空低温プローバーを用いて(Cu, C)系超伝導体の共通構造である(Cu, C)-1201薄膜の超伝導臨界温度と伝導率、抵抗温度係数の関係性を評価し、電荷供給層がドーパビリティに優れていることを見出し、この薄膜が人工格子法を用いた伝導性制御のための超伝導ブロックとして有望であることを明らかにした。</p> <p>第6章は本論文の結論である。</p> <p>以上、本論文は、新規高温超伝導薄膜材料の創成に関する研究で、無毒性・易合成で低成長温度な(Cu, C)系超伝導薄膜材料の創成に初めて成功し、続いて、その電子構造と電気伝導性を解明し、(Cu, C)-1201超伝導薄膜がエレクトロニクス用次世代高性能高温超伝導薄膜材料として有望であることを明らかにした。この超伝導薄膜材料は高度集積超伝導回路の作製における最重要課題とされる均一なジョセフソン接合バリア形成に極めて有用であるとともに、新機能デバイスのプラットフォームとなるものであり、超伝導エレクトロニクスの高度化・展開に大きく寄与するものであり、高く評価できる。</p> <p>以上により、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。</p>			

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第306号		氏名	菊永 和也
審査委員	主査	寺田 教男		
	副査	小原 幸三	奥田 哲治	
<p>平成21年2月16日の論文発表会において、論文内容説明および関連事項に関する質疑応答を約2時間にわたり行った。以下に質疑応答の概略を示す。</p> <p>Q1：本研究で創成された(Cu,C)-1201薄膜のエレクトロニクス材料としての位置づけ・特徴は何か。 A1：連携が想定される半導体回路における絶縁層の耐熱限界をクリアできるとともに、ガラス基板等が利用可能な超伝導薄膜材料として位置づけられる。</p> <p>Q2：発表内容以外で、低異方性が推定される根拠はあるか。 A2：電荷供給層のホール濃度を既存物質と比較した場合、1201相のそれは最高レベルにあることが<i>in-situ</i>光電子分光から判明している。これは超伝導層間結合を強める電子構造であり低異方性化に有利と考えられる。</p> <p>Q3：T_c/T_{c-max}と伝導率の相関の議論において、T_{c-max}に本研究で得られた42 Kを用いることの意味は？ A3：ここでは、1201系薄膜に構造欠陥が残存することについて論じている。1201系で1例報告されている$T_c = 58$ KをT_{c-max}とした場合でも、1201系の相関曲線はBi-, Tl-系より上方にあり、電子散乱中心密度が高いことを示している。</p> <p>Q4：「本質的表面状態」との表現が用いられているが、適切か。 A4：本論文では、一般的表現ではなく、高温超伝導体表面において固有の電子状態を観測するための3つのクライテリオン（不純物信号の消失、特有の内殻結合状態、ファルミ準位における有限の電子密度の共存）を満足した表面状態という、当該研究分野において共有されている、分野・物質限定的な用語として用いている。</p> <p>Q5：膜中のCO₃濃度とX線回折強度比I(001)/I(004)が相関する根拠は何か。 A5：(001)回折線は母相である無限層構造に2倍周期の欠陥が導入された場合に観測可能となるものであり、(004)回折線との強度比はCuサイトを2倍周期でCO₃基が置換した1201構造の体積分率に半定量的に対応するとされている。定量性を高めるには構造因子のシミュレーション等が有効だが、本研究では、この強度比を形成条件最適化のための実験的指標として用いたため、そのような精密化は行っていない。</p> <p>Q6：PLD成長時における照射損傷により膜中に導入される欠陥はどのようなものか。また、成長システムの改善による損傷抑制の可能性はあるか。 A6：CO₃基の取り込み抑制を通じた1201相の成長が阻害される。照射損傷の原因であるターゲットからの高エネルギー粒子の成長面到達を、成長領域のオフアクシス配置、中間遮蔽板等で抑制することなどが考えられるが、それぞれの手法で他の成長条件の最適化が必要となる。</p> <p>Q7：1201相の超伝導特性に改善の余地はあるか。 A7：ホールドープレベルが現状ではアンダードーピング～最適ドーピングの間にあると考えられ、成長時に酸素活性種を導入することなどによりホール濃度を高めれば特性向上が期待できると考えている。</p> <p>以上のように、質疑に対し概ね的確な回答が得られた。3名の審査委員は、申請者が大学院博士後期課程の修了者としての学力ならびに見識を有するものと判定し、博士（工学）の学位を与えるに足る資格を有するものと認定した。</p>				