

# 学 位 論 文 の 要 旨

氏 名	山 元 徹 朗
学位論文題目	(Cu,C)系高温超伝導薄膜の積層構造制御・新機能発現に関する研究 (Synthesis of Superconducting (Cu,C)-Ba-O Films and $[\text{CaCuO}_2 / (\text{Cu,C})\text{-Ba-O}]_m$ Multilayer Structure)
<p>本研究は、希土類元素や毒性元素を含まず低形成温度超伝導<math>(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{CuO}_x</math> [ <math>(\text{Cu,C})</math>-1201 ] 薄膜の結晶構造制御による超伝導臨界温度の制御・超伝導薄膜材料の創生に関わるものである。</p> <p>第2,3,4章は<math>\text{SrTiO}_3</math>基板上に直接堆積させた<math>(\text{Cu,C})</math>-1201薄膜において、伝導性、超伝導特性に関わるパラメータと考えられる<math>\text{CO}_3</math>基濃度に注目し、<math>\text{CO}_3</math>基濃度にかかわるパラメータを変化させることで結晶構造に及ぼす影響について述べる。第5章では<math>(\text{Cu,C})</math>-1201相の面内格子制御と平坦性の向上を意図し<math>\text{SrCuO}_2</math>無限層構造を格子ミスマッチのバッファ層として用いることで上層となる<math>(\text{Cu,C})</math>-1201相に与える影響について述べる。第6章では特性の向上が期待される新しい構造の形成として<math>\text{CaCuO}_2</math>層と<math>(\text{Cu,C})</math>-1201層の積層構造の創生、それに関する超伝導特性について述べる。</p> <p>第2章は<math>(\text{Cu,C})</math>-1201薄膜の超伝導特性に関わる構造内の<math>\text{CO}_3</math>基濃度と結晶構造を変化させる形成パラメータについて明らかにすることを目的とし、形成雰囲気中の<math>\text{CO}_2</math>分圧依存性、堆積速度依存性を調べることで、<math>\text{CO}_3</math>基の取り込みと超伝導が発現する結晶構造について検討した。<math>\text{CO}_2</math>分圧依存性から超伝導発現には<math>c</math>軸長<math>8.10 \text{ \AA}</math>以上の相を含むものであることがわかり、<math>\text{CO}_2</math>を導入するほど格子定数が短くなるため、<math>\text{CO}_2</math>分圧を変化させることでは、構造内に<math>\text{CO}_3</math>基を含むことと長い<math>c</math>軸長を有することを両立できなかった。堆積速度を変化させた場合、堆積速度が増加するにしたがって<math>\text{CO}_3</math>基濃度が増加するものの<math>c</math>軸長は短くならないことが明らかになった。このことから超伝導発現には適切な炭酸分圧、堆積速度によって構造内に<math>\text{CO}_3</math>基を含み長い<math>c</math>軸長を有する相を形成することが重要であることを明らかにした。第3章は<math>(\text{Cu,C})</math>-1201薄膜の超伝導発現にかかわる結晶構造を明らかにすることを目的として、膜形成中の面内格子定数の変化および結晶構造の膜厚依存性から、高い超伝導が発現している結晶構造の同定と、基板上に直接堆積させた<math>(\text{Cu,C})</math>-1201薄膜における成長様式の評価を行った。堆積速度が極端に大きいとき<math>c</math>軸長の異なる相(競合相)の発現が見られたものの超伝導特性が変化しなかったことから高い超伝導</p>	

( $T_{c\text{ onset}} \sim 50$  K)の相を $c \sim 8.15 - 8.25$  Åとした。また堆積速度が極端に低い場合には $c$ 軸の短い相が出来るために超伝導特性に劣化がおきることを示唆した。結晶構造の膜厚依存性からは薄膜形成初期には膜形成初期には短い $a$ 軸長い $c$ 軸長の相、後期には長い $a$ 軸短い $c$ 軸長の相が主であり、その境界でミスフィットディスロケーションが生じていることを明らかにした。NdGaO<sub>3</sub>基板上に形成した(Cu,C)-1201薄膜において超伝導が発現しなかったことからNdGaO<sub>3</sub>基板上で形成したものでは、 $a$ 軸の長いものしか出来ていないことから、膜形成初期に出来ている短い $a$ 軸長い $c$ 軸長の相が超伝導相であることを示唆した。

第4章はスパッタリング法において報告されているラディエーションダメージに着目しPLD法におけるダメージの効果とそれを緩和する方法について明らかにすることを目的とし、ターゲットから放出された粒子が基板に到達するまでの散乱過程を変化させることで効果を検証した。散乱過程は形成雰囲気中に含まれる不活性ガスのAr分圧とターゲット基板間距離を変化させた。Ar分圧を低くすると超伝導が発現しなくなる領域を見出し、そのときCO<sub>3</sub>基濃度が低下していたことから、ターゲットから放出される高エネルギー粒子によって軽元素であるCO<sub>3</sub>基の脱離が起こり、超伝導が消失しているものと考えられた。

第5章は、高い超伝導特性を示す相の臨界膜厚の増加と面内格子定数の調整を目的としたSrCuO<sub>2</sub>無限層構造の格子ミスマッチのバッファ層の挿入を検討し、バッファ層として機能させるために平坦性の高いバッファ層の作製条件の確立と、バッファ層上部に(Cu,C)-1201薄膜を堆積した場合の結晶性超伝導特性について評価した。SrCuO<sub>2</sub>無限層構造バッファ層は(Cu,C)-1201薄膜と同様に低形成温度という利点を損なうことなく500°Cにおいて作製し、原子層レベルで平坦になる条件を明らかにした。その上に堆積させた(Cu,C)-1201薄膜についても原子層レベルで平坦であり、バッファ層挿入によりミスフィットディスロケーションや膜形成初期の結晶性の悪さが解消され、面内格子定数が徐々に広がっていることを明らかにした。バッファ層の膜厚によって面内格子を変化させたところ超伝導特性に変化が見られ、面内格子制御により超伝導特性が変化する可能性を示唆した。

第6章は、前章までの結果から面内格子定数が短くなることにより超伝導特性が良くなる傾向が示されたため更なる超伝導特性向上を目的とし、面内格子定数の短いCaCuO<sub>2</sub>層を(Cu,C)-1201/SrCuO<sub>2</sub>薄膜上に堆積させその界面に面内格子定数の短い相を作することを意図した構造を作製し、その超伝導特性の評価を行った。バッファ層を挿入したことで伝導率下著しく低下したことを補うために高酸素圧下で膜形成することにより伝導度の向上を行い、高い超伝導特性を有するための条件を達成した。格子定数の異なる複数種の相が

低い形成温度で結晶性の良いエピタキシャル成長することが確認された $\text{CaCuO}_2 / (\text{Cu,C})\text{-1201} / \text{SrCuO}_2$ 薄膜の作製条件を確立した。 $\text{CaCuO}_2$ 層と $(\text{Cu,C})\text{-1201}$ 層の多層積層構造において超伝導特性が飛躍的に向上しこの特性が面内格子の収縮によるホール濃度の向上に由来する超伝導特性の向上の可能性を示唆した。

第7章は、本研究の成果を要約し、この系における形成プロセスと薄膜の性質から超伝導発現条件とその結晶構造について論じ、基板上に堆積された $(\text{Cu,C})\text{-1201}$ 薄膜の成長モデルとバッファ層挿入による成長モデルの変化について示し、多層積層構造における臨界温度の高い超伝導発現から特性の高い超伝導相を形成するプロセスについて論じ、本研究の総括とした。

## 論文審査の要旨

報告番号	理工研 第352号	氏名	山元 徹朗
審査委員	主査	寺田 教男	
	副査	小原 幸三	奥田 哲治

学位論文題目 (Cu,C)系高温超伝導薄膜の積層構造制御・新機能発現に関する研究  
(Synthesis of Superconducting (Cu,C)-Ba-O Films and  $[\text{CaCuO}_2 / (\text{Cu,C})\text{-Ba-O}]_m$  Multilayer Structure)

## 審査要旨

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、希土類元素や毒性元素を含まず、既存の高温超伝導薄膜と比較して形成温度が顕著に低い等の特徴を有する超伝導  $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{CuO}_x$  [(Cu,C)-1201] 薄膜の人工積層化による構造制御、界面歪効果の導入による超伝導臨界温度の制御、新規な高温超伝導薄膜材料の創生に関わるものであり、全文7章より構成されている。

第1章は序論であり、高温超伝導体の物質科学上の特徴、同薄膜研究の現状・課題の概要、(Cu,C)-1201 薄膜に関する独自の先行研究結果、実験手法等について述べ、続いて、論文の構成を示している。

第2章ではパルスレーザー堆積(PLD)法による(Cu,C)-1201 薄膜における超伝導発現に関わる形成パラメータについて検討し、成長中の $\text{CO}_3$ 基、過剰酸素の取り込みが雰囲気中の $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 分圧、成長速度・温度が同時に関与する動的反応過程であることを見出すとともに、超伝導性が $500^\circ\text{C}$ 以下の非常に低い成長温度で発現すること、及び、超伝導発現のために最適な条件範囲を明らかにしている。

第3章では(Cu,C)-1201 薄膜の超伝導発現にかかわる結晶構造について述べ、 $c$ 軸長  $\sim 8.15 - 8.25 \text{ \AA}$  の構造が  $T_{\text{c-onset}} > 50 \text{ K}$  を有する超伝導相であることを同定するとともに、この層の成長が単結晶基板上のエピタキシャル成長により安定化と膜/単結晶基板間界面の圧縮歪みの協調作用によること、格子ミスフィット  $> 1\%$  の場合、S-K型成長となり超伝導相は基板近接領域に存在することを明らかにしている。

第4章では成長中の高エネルギー粒子による照射損傷効果を調べ、PLD法では、従来、重要視されていなかった、この効果が(Cu,C)-1201 薄膜における超伝導特性劣化の要因の一つであること、ターゲット-成長面間における散乱過程の制御により、この効果を十分抑制可能であることを明らかにしている。

第5章では高い超伝導特性を示す相の臨界膜厚の増加と面内格子定数の調整を目的とした $\text{SrCuO}_2$  無限層構造バッファ層の挿入を検討し、平坦性の高いバッファ層の作成条件を確立するとともに、その挿入により(Cu,C)-1201 層の成長モードがS-K型からF-M型の歪み成長に変わり、厚い(Cu,C)-1201 層においても圧縮性界面歪み効果が保持されることを明らかにしている。

第6章では、平坦化した(Cu,C)-1201 層に関して成長条件を最適化し、続いて、前章までの結果に基づき、最適条件で成長した1201層と面内格子定数の短い $\text{CaCuO}_2$  との人工積層構造を作成することで、超伝導特性向上を目的とする界面歪み効果による面内格子変調を試み、 $[\text{CaCuO}_2 / (\text{Cu,C})\text{-1201}]_m$  積層構造のヘテロエピタキシャル成長を実現するとともに、 $\text{CaCuO}_2$  層厚等の調整により、 $T_{\text{c}(\rho=0)} > 70 \text{ K}$  等、超伝導特性の飛躍的な向上を達成するとともに、ヘテロ積層構造化による圧縮性歪みの増大、保持がホール濃度の向上に由来する超伝導特性の向上の要因であることを示している。

第7章は本研究で得られた、(Cu,C)-1201 薄膜・積層構造における超伝導発現のための形成条件、結晶構造・成長モデル、多層積層を用いた界面効果制御による高い超伝導臨界温度の発現等の成果を要約し、本研究を総括している。

以上は、高臨界温度、既存材料より顕著に低い成長温度、レアアースレス等の明瞭な工学的メリットを有する新規高温超伝導薄膜材料の創成と、ヘテロ積層化を用いた超伝導特性制御の有効性の実証であり、超伝導材料・応用分野に資する成果として位置づけられる。

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した。

## 最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第352号		氏名	山元 徹朗
審査委員	主査	寺田 教男		
	副査	小原 幸三	奥田 哲治	

平成23年2月1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。

Q1：超伝導層厚が数nmと非常に薄い、低次元伝導を示唆する現象は観測されたか。  
A1：Kosterlitz-Thouless転移、揺らぎ伝導等の可能性を検討したが、実験データには、それらを示すものは見られなかった。作成した全ての試料には超伝導を担うCuO<sub>2</sub>面が6層以上含まれているとともに、各層の伝導度が高く、低次元性は弱いものと考えている。

Q2：大幅に上昇した超伝導特性が積層構造中に第1層目の1201層に由来すると判断した理由は。  
A2：[CaCuO<sub>2</sub> / (Cu,C)-Ba-O]<sub>m</sub> 積層構造の上層部分の(Cu,C)-1201層はc-軸長が伸びていること、積層構造の常伝導特性を並列抵抗モデルで解析したところ、SrCuO<sub>2</sub>バッファ層に接する1201層のみが高伝導度となっているとともに、積層回数依存性も小さかったこと、積層回数2回で超伝導特性がほぼ飽和することから、最も強い界面歪みが印加されると考えられる第1層目の1201層が高い超伝導臨界温度を担っているものと判断した。

Q3：キャリア濃度の試料間比較はどのように行われたのか。  
A3：大気中での安定度が高くない試料も存在していたため、室温での電気伝導度がホール濃度にほぼ比例することを利用して、成長直後に伝導度を測定することにより、試料間の差異を半定量的に評価した。一部試料についてはホール係数測定により評価した。

Q4：薄膜成長時のラディエーションダメージが存在するとした根拠、及び、その抑制をターゲット・成長面距離により行った理由は。  
A4：試料特性を成長時の圧力Pとターゲット・成長面距離Dの積P・Dで整理すると、他の成長条件が共通の場合、P・Dと特性がほぼ一意に対応することから、ターゲット・成長面間の散乱過程に依存するラディエーションダメージが特性の支配因子の一つであると判断するとともに、このとき、特性が飽和するP・Dが1 [Torr・cm]のオーダーであったことから、高エネルギー粒子は初期エネルギー 数～10 eV程度と推定された。雰囲気圧力はキャリア導入に関わるため、この効果を独立に制御するパラメータとしてターゲット・成長面距離を選択した。実際には2倍以下の距離増大でThermalization効果が得られ、堆積速度低下等の実験効率の低下も問題とならない範囲であった。

Q5：伝導率-温度特性測定時の電流密度は超伝導特性に影響していないか。  
A5：測定電流の分布範囲を試料全体、第1層のみとした場合、電流密度は、それぞれ、数百 A/cm<sup>2</sup>、数千 A/cm<sup>2</sup>であるので自己磁場下では超伝導臨界温度等への影響は殆どないと考えられる。

Q6：成長温度が低減されたこと、及び、材料面の具体的メリットは何か。  
A6：成長温度約500 °C程度で、70 K級の臨界温度が得られる超伝導薄膜材料の報告は極めて少ない。酸化性雰囲気中での必要温度が500 °C台であるため、加熱機構の材質、耐酸化性に関する制約が大幅に緩和される。また、エピタキシャル成長のためのバッファ層が成長させられれば、ガラス等の低融点材料の使用可能となる。この系はレアアースを含まない資源面でのメリットに加えて、蒸気圧の高い元素を含まないことから、薄膜作製時の組成制御が容易である特徴を持つ。

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こととで意見が一致し、博士（工学）の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。