

氏名 照井通文

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第45号

学位授与の日付 平成5年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 Preparation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ Thin Films by Atomic
Layer-by-Layer Vacuum Deposition

論文審査委員 主査教授 薬師久彌

教授 丸山有成

助教授 磯邊清

助教授 鎌田雅夫

教授 関一彦（名古屋大学）

論文内容の要旨

酸化物高温超伝導体の薄膜に関する研究は、固体物理・化学の基礎研究及びエレクトロニクスへの応用といった両面から進められている。エレクトロニクス分野における超伝導の応用は、薄膜作製技術の上で成立している。また、新しい超伝導を応用したデバイスは、新しい超伝導材料の発見と共に開発される。また逆に、デバイスの開発のための新しい薄膜作製技術が新しい超伝導体の発見のきっかけになるとも考えられる。一方、物質開発の点で薄膜はバルクでは安定化できない準安定相の固定化、あるいは原子レベルでの物質設計の可能性などを持っている。バルクでは得られない組成、構造を持った物質の中には、既存の物質よりも高い超伝導転移温度を持つ物質が存在する可能性があり、薄膜の特徴を利用することによってその合成が可能であると考えられる。また薄膜作製の際、構造を系統的に変化させ、対応する物性変化を研究することによって、超伝導発現機構の解明のヒントが得られる可能性がある。この研究の目的は上に述べたような基礎・応用両面からの薄膜の可能性を探ることにあり、原子の配列を制御する事を目指して、多元電子銃蒸着装置(Multi EB-Guns Evaporation System)による薄膜作製を行った。

第1章ではまず酸化物高温超伝導体を含む超伝導に関する研究の概説をおこない、つづいて、この研究以前の酸化物高温超伝導体薄膜の研究に関する背景を示すことで、本研究の位置づけを行っている。

第2章では、この研究における薄膜作製の手法と装置について説明している。銅系酸化物高温超伝導体はペロブスカイト構造を基本とした層状構造を持っており、1原子層づつ制御し各元素を積層する逐次蒸着法は、このような2次元構造物質の作製には有効な手段であり、またドーピングによるキャリア数の制御などにも有効である。薄膜作製には多元電子銃蒸着装置を用い、以下に述べるような逐次蒸着法を行うための装置を製作している。電子銃蒸着装置の各EB-Gunは、それぞれシャッターと膜厚計によって独立に制御する。蒸着速度は各EB-Gunについた膜厚センサーによりモニターし、一定になるように出力制御する。各膜厚計はコンピューターにより監視し、自動的に積層蒸着を行う。また、蒸着中は差動排気しつつ金属を酸化するガスを基板まわりに導入する。導入ガス量は流量計により一定になるよう制御する。基板はSiCヒーターにより800℃まで加熱することができる。作製した薄膜については、ICP発光分光分析法、X-Ray Micro Analysis (XMA) 法による組成分析を行い、粉末X線回折法、走査型電子顕微鏡 (SEM)、走査トンネル顕微鏡 (STM) により構造評価を行っている。

第3章では La_2CuO_4 薄膜の作製について述べている。 La_2CuO_4 は絶縁体であるが、La系酸化物高温超伝導体の構造をもつを基本的な物質である。 La_2CuO_4 は3層からなるペロブスカイト型構造を持ち、La 2層、Cu 1層の繰り返しが基本骨格となっている。まず La_2CuO_4 薄膜作製の条件を把握するために、基板加熱をせずに逐次蒸着し、成膜後に熱処理を行う方法 (post-sintered) で作製を行った。後熱処理の温度による La_2CuO_4 薄膜の結晶性の変化をX線回折法で調べた結果、後熱処理温度が720℃で La_2CuO_4 相が主な相として生成していることがわかった。この事から後熱処理なしで La_2CuO_4 薄膜を得るための基板温度について知見を得ることができた。

第4章ではこの論文の中心をなす超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の薄膜作製について述べている。基本的な方針として、成膜後熱処理をしない方法 (as-deposited) で $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜を得る事を目標として膜作製条件の探索を行った。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は La_2CuO_4 の La を一部 Sr に置き換えたもので、その構造は基本的に La_2CuO_4 と同じである。従って、蒸着の条件も2元と3元の違い以外はかなり似かよったものと考えられるので、基板温度、酸化ガス、及び蒸着源物質の三点を中心にそれらの条件の薄膜生成への影響の詳細を調べた。一般に薄膜作製において、基板温度は良質の薄膜を得る上で、最も重要な条件の一つである。後熱処理を行った La_2CuO_4 薄膜の結果をもとに、 $680\sim 800^\circ\text{C}$ の基板温度範囲で薄膜を作製し、薄膜の組成とその結晶性の基板温度依存性を調べた。また酸化物高温超伝導体薄膜の作製においては、La系に限らず蒸着源をいかに酸化させるかということ、つまり蒸着中に導入するガスが問題になっている。そこで、導入ガスに O_2 、 N_2O 、そして NO_2 を用い、その違いによる薄膜の組成及び結晶性の変化を調べた。さらに、蒸着源として純金属あるいはその酸化物を用いたそれぞれの場合について比較を行った。その結果、 La_2O_3 、 SrO 及び Cu を蒸着源とし、 O_2 ガスを導入しつつ、 720°C に加熱した SrTiO_3 (100) 単結晶基板上に作製した薄膜において、ほぼ単相の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜が生成することを見出した。さらにX線回折法により基板に垂直な方向に c 軸配向していることを確認している。またSEMによる表面観察から、この薄膜の結晶子の大きさは数十 nm である。この値はX線回折図形の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のピークの半値幅より求めた値と矛盾しない。さらにSTM観察により $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の Cu-O 層に対応する秩序だった原子の配列を観測している。また電気伝導度などの物性測定も行っている。

逐次蒸着に対し、同時蒸着での薄膜作製も行った。逐次蒸着であるか、同時蒸着であるかの違いだけで、他の条件は全く同じ作製条件で蒸着を行った。その結果、同時蒸着では、逐次蒸着の場合のような単相の薄膜は得られなかった。

第5章はまとめである。多元電子線加熱蒸着装置を使用した逐次蒸着法により、c 軸に配向した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜を as-deposited の条件で作製する条件を確立したことがこの論文の結論である。また逐次蒸着と同時蒸着を比較した結果から、逐次蒸着法による薄膜作製は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のような層状構造物質に対して、より有効な手段であることを明らかにすることができた。

論文の審査結果の要旨

本論文は、学術的にも応用科学的にも大変興味深い銅酸化物高温超伝導体の薄膜作成法に関するもので、特に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の薄膜を原子層レベルで制御された真空交互蒸着法を用いて作成するための諸条件の確立をめざしたものである。

上記の目的を達成するために、まず各成分元素 (La, Sr, Cu)を独立に蒸着でき、かつその厚さを一原子層レベルで制御できる多元蒸発源高真空蒸着装置を設計し、その組立て及び動作立ち上げを行っている。具体的には、三元の電子銃蒸発源の動作を、それぞれのモニター膜厚計の出力によって独立に制御し、それとシャッターの開閉とも連動できるようにされている。また、これら三つの独立した動作を一つのコンピューターによって連係できるようにプログラム化も行われている。又、このようにして得られた膜の評価は、ICP発光分光分析法、X線マイクロ解析法、X線回折法、SEM, TEM, STMなどにより行なわれている。

これらの実験によって、蒸着時の基板温度、蒸発源物質、酸化ガス、蒸着速度などの条件を最適化すると、C軸方向に配向した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単相の単結晶性薄膜が上記方法により作製できることが示されている。まだ最終的に良質な（導電性から超伝導を示す）膜を得るまでには至っていないが、原子層交互蒸着法を用いてランタン系銅酸化物薄膜を作製することに初めて成功した例として重要な結果であると考えられる。又、数多くの困難な問題点を綿密な実験の積み重ねによって解決していった努力も評価できる。又、この方法は他の物質系にも適用できる極めて一般的な”物質づくり”の方法と考えられ、その端緒を拓いたという点も評価できよう。

以上の結果より、本論文は、総合研究大学院大学の博士学位論文に値するものと判断された。