

Title	Epitaxial Growth and Electrical Properties of the Artificially Layered (Ca, Sr, Ba) CuO <sub>2</sub> Thin Films
Author(s)	李, 效民
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38856">https://hdl.handle.net/11094/38856</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	李 效 民
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 2 1 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 6 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Epitaxial Growth and Electrical Properties of the Artificially Layered (Ca, Sr, Ba) CuO <sub>2</sub> Thin Films (Ca, Sr, Ba) CuO <sub>2</sub> 系人工格子のエピタキシャル成長と電気的特性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 河 合 七 雄 (副査) 教 授 松 尾 隆 祐 教 授 金 丸 文 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

高温超伝導体の母体とも言われる (Ca, Sr) CuO<sub>2</sub> は、CuO<sub>2</sub> 層とアルカリ土類金属が交互に積み重なった構造でいわゆる酸素欠損ペロブスカイト構造である。高温超伝導体は全てこの物質と他の層との組み合わせで実現している。従って、この物質を層成長させそして特性を調べることは高温超伝導体を人工的に構築するために非常に重要な役割を持っているし、酸化物薄膜の層成長過程を調べる上でも興味深いことである。本研究は、レーザー MBE 法を用いた (Ca, Sr, Ba) CuO<sub>2</sub> 薄膜の成長過程及びその特性を調べるために行った。

薄膜の成長過程に関しては、(Ca, Sr) CuO<sub>2</sub> と格子整合性の良い SrTiO<sub>3</sub> (100) 基板を選び、その最表面を SrO 積層によって refine する効果を見出した。そして、反射高速電子線回折 (RHEED) の強度振動及び回折パターンの変化をモニターすることによって、Ca<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CuO<sub>2</sub> のアルカリ土類組成比を Ca, Sr, Cu を逐次に供給する原子層成長の手法で制御し、広い Sr 組成 (x=0.2-1.0) をもつ薄膜が得られた。その中で、成長温度の違いによる二種類の膜成長過程について考案した。

Ca<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CuO<sub>2</sub> 人工格子の物性については、異なる成長温度で Sr の割合 (x) が 0.6-1.0 の試料では、抵抗の減少に伴う反磁性転移が観測された。しかし、その量が少ないこととホール係数測定の結果とを併せて考えると、伝導をになうキャリア (正孔) が不足していることが判った。キャリアを導入するため、一価の Na で二価の Ca と Sr を置換することを試みた。他の作製法による Na の置換は難しく成功の例がなかったのに対し、Na が Ca<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CuO<sub>2</sub> 結晶に入ることによって膜の伝導率が上がり、反磁性転移を示す組成範囲も広がった。

さらに、同じ結晶型をもつ CaCuO<sub>2</sub> と BaCuO<sub>2</sub> を交互に積層することにより、層状構造をもつ (CaCuO<sub>2</sub>)<sub>1</sub> / (BaCuO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 超格子を構築した。この新しい物質は、T<sub>c(onset)</sub> が 70-80K、T<sub>c(zero)</sub> が 30-38K の超伝導物質であることを見出した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、金属酸化物、特に銅イオンを含む金属酸化物の Layer-by-layer の成長と、それに基づいて作製した人工超格子の作製、並びにそれらの薄膜の超伝導特性と超伝導を示す原因を探ることを目的とした。

複雑な化学組成と構造を持つ金属酸化物の薄膜を Layer-by-layer に成長させるために、新しい膜作製の手段であるエキシマレーザーアブレーション法を用いた。対象物質として、構造が2次元性を持ち、その結晶構造が酸化物超伝導体のそれと強い関連性を示す  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$  とその超格子を取り上げた。

Layer-by-Layer の成長に関しては、RHEED 反射強度の周期的振動の観察から、それぞれの構成元素、Ca, Sr, Cu を逐次供給し、さらに可能な限り低い温度で膜作製を行うことによって始めて成功した。一方、成長の過程を RHEED パターンの変化を観察することによって、2次元成長は膜表面の電荷と  $\text{CuO}_2$  面内結合の2次元性によることを明らかにした。また、Ca に対する Sr の組成比を大きくすると、超伝導性を示すようになる。これは、イオン半径の大きい Sr が固溶すると、余分の酸素が格子内に取り込まれ、5配位の Cu の2次元層が形成されることに基づく。この立場にたって、常伝導領域の電気伝導とホール常数、言い替えればホール濃度との関連を示した。この推定を確かめるため、人工超格子  $(\text{BaCuO}_{2+x})_3(\text{CaCuO}_2)_1$  を Layer-by-layer の方法を用いて作製し、超伝導性を示すことを確かめた。この超格子は  $(\text{BaCuO}_{2+x})$  と  $(\text{CaCuO}_2)$  の界面で5配位の銅からなる2次元層が形成され、これが超伝導性を発現する結晶構造上の原因である。

以上の成果は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。