

# 第1章 序論

## 1. 1 はじめに

1986年の酸化物超伝導体の発見以降<sup>1)</sup>、様々な新しい超伝導物質の発見や、その他ペロブスカイト型酸化物を中心とする電子強相関物質に関する研究が発展して来た<sup>2)</sup>。酸化物超伝導体は液体窒素温度を越える高い臨界温度( $T_c$ )に加えて、従来の金属系超伝導体よりも高い臨界磁場( $H_{c2}$ )と臨界電流密度( $J_c$ )を有することから、発見当初より物性研究とともに実用化に向けた応用に関する研究も盛んに行われている。特に高周波用フィルター、ジョセフソン素子、単一磁束量子素子などのエレクトロニクス分野と、シース線材やテープ線材を用いた高磁界マグネット、電力ケーブルなどの電力分野への応用が期待されている。それらの応用分野に共通して必要とされるのが酸化物超伝導体の薄膜作製技術である。そのため、酸化物超伝導体が発見された直後から薄膜作製の研究は行われ始め、現在でも各々の応用分野に必要な性能を満たす、高品位の薄膜作製を目指した研究が続けられている。ここで高品位と言うのはただ単にバルク並の高い $T_c$ や $J_c$ を持つ事だけを意味するのではなく、積層型デバイス応用では平坦な薄膜表面や急峻な積層界面を持った薄膜が必要であり、高周波用フィルターやテープ線材、薄膜限流器などでは大面積にわたって膜厚や超伝導特性の揃った均一性の高い薄膜が必要とされている。また、酸化物超伝導体は異方性の強い物質であるため、コヒーレンス長( $\xi$ )や磁場侵入長( $\lambda$ )が結晶軸の方向により大きく異なっている。そのため、デバイスの種類によって配向面、接合面の方向を制御した薄膜を作製する必要がある。

上記の様な酸化物超伝導体を単体で使用するデバイスに加え、近年、他の物質と組み合わせることにより新たな機能を有したデバイスを開発する研究が行われ始めている。酸化物超伝導体の発見以後、研究が急速に発展した電子強相関系酸化物であるペロブスカイト構造を有した酸化物群には、超伝導に加え、強誘電体、強磁性体など様々な物性を示す物質が存在する<sup>3)</sup>。これらの物質はペロブスカイト構造を基本とする結晶構造であることから、格子マッチングの比較的良好な物質の組み合わせが選べ、今までのデバイスにはなかった総てがエピタキシャル成長した積層膜、接合が作製可能である。超伝導体や強磁性金属などは半導体に比べキャリア濃度が高いことから、3端子素子を作製する場合に重要なパラメーターであるスクリーニング長が短くなるため、接合界面をその長さのレベルで制御することが必要となってくる。この時、エピタキシャル成長した積層膜が作製可能な酸化物の接合は、界面での乱れが少ない点で有利であり、界面の乱れが接合特性に与える影響を取り除いた接合本来の特性を引き出せる可能性をもっている。このような観点から、近年、総てを酸化物で作製した酸化物エレクトロニクス素子の研究が盛んに行われるようになった。

この様な応用研究に加えて、酸化物超伝導体を用いた薄膜、積層膜は多くの物性研究にも利用されている。実際の例としては、超格子や極薄膜を用いた次元性と超伝導特性の関係を調べる研究などがある<sup>3,7)</sup>。この様な研究では試料サイズを $\xi$ や $\lambda$ のオーダーで制御することが難しいバルク試料では出来ない研究であり、薄膜試料ならではの研究

と言える。また、接合角度を制御したトリクリスタル基板上に作製した薄膜において、粒界面に自発的に誘起される磁束の大きさを測定することで、酸化物超伝導体のペアポテンシャルの対称性がd波であること確認する研究なども行われている<sup>8)</sup>。その他にも、d波対称性に起因する特異な表面状態などが議論されているが<sup>9,10)</sup>、積層膜を用いたトンネル接合はその様な表面状態の研究に有用な試料として用いられている<sup>11-16)</sup>。ここで、積層膜を用いた実験では対向電極や絶縁層の特性を積層物質の選択により制御できることや、接合の面積を制御できるなど、STMを用いたトンネル測定では困難な実験が行える点で有利である。このように酸化物超伝導体の薄膜、積層膜試料は物性研究においても重要な役割を果たすようになって来ている。

以上のように酸化物超伝導薄膜及びその積層膜は応用研究のみならず物性研究でも有用な試料である。そこで、本研究では薄膜作製技術と微細加工技術を利用して作製した酸化物超伝導薄膜及び積層型接合を用い、薄膜試料の特長を活かした物性研究を行うことを目的とした。薄膜試料の特長をまとめると、1. 単結晶作製に比べ比較的簡単にエピタキシャル成長した大型の試料が得やすい、2. 膜厚制御、微細加工により試料を任意のサイズ、形状に制御できる、3. 積層膜、超格子作製技術により異なった物性材料とのヘテロ接合が作製可能などが挙げられる。ここでは、まず2の特長を利用して、酸化物超伝導薄膜の磁場中での輸送特性（電流-電圧特性）で観測される磁束グラス-液体転移について、薄膜の膜厚方向のサイズ依存性を調べる研究をおこなった。次に、3の特長である酸化物超伝導体と酸化物強磁性体のヘテロ接合を作製し、トンネル特性の測定により界面、表面電子状態を調べる研究と、その接合の素子応用の可能性を調べる研究を行った。また、それらの物性研究に先だって、実験に使用する薄膜の作製技術に関する研究を行った。本研究では、使用する酸化物超伝導体として  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) を選択した。YBCOは現在までに最も盛んに薄膜作製の研究が行われている物質であり、他の酸化物超伝導体にくらべエピタキシャル性が良くバルクに近い  $T_c$  を有する薄膜が作製されている。ここでは YBCO 薄膜を共蒸着法の1つである分子線エピタキシャル (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法とレーザーアブレーション法の2つの手法で作製し、まずは各々の手法において高品位の YBCO 薄膜を作製するための作製条件の最適化を行った。

## 1. 2 本論文の構成

第1章「序論」では、既に示したように、酸化物超伝導体薄膜が応用研究と物性研究で果たす役割を述べ、薄膜作製技術と微細加工技術を利用して作製される酸化物超伝導体薄膜及び積層型接合を物性研究で用いる場合の利点について述べる。

第2章「オゾンを用いた MBE 法による YBCO 薄膜作製」では、酸化物超伝導薄膜作製に有効な酸化源であるオゾンを用いた MBE 法による YBCO 薄膜作製について述べる。ここでは、MBE 法により YBCO 薄膜など酸化物薄膜を作製する場合に重要となってくる薄膜作製可能な最低圧力限界を明らかにすることを目的として、基板に入射する金属元素フラックスとオゾンフラックスの比に注目して、その作製圧力限界の決定要因に

ついて議論する。

第3章「レーザーアブレーション法による酸化物超伝導薄膜の作製」では、レーザーアブレーション法によりバルク並の高い  $T_c$  と高い  $J_c$  を有する高品位の YBCO 薄膜を再現性良く作製するために、薄膜特性に大きく影響を与える作製条件パラメーターの明らかにし、作製条件の最適化方法について述べる。ここでは、作製条件パラメーターの中でも特にレーザーエネルギーとレーザー光をターゲット上に集光するレンズの焦点が重要であることを示し、それらの条件の最適化法について述べる。

第4章「YBCO 薄膜における磁束ガラス—液体転移の膜厚依存性」では、試料のサイズを制御できるという薄膜試料の特長を利用して、磁束ガラス—液体転移に及ぼす膜厚方向のサイズ効果を明らかにする。ここでは、超伝導体の特徴的な長さの一つである磁場侵入長よりも膜厚を薄くした薄膜において、電流—電圧特性の測定結果を磁束ガラス—液体転移のスケーリングにより解析することで磁束の運動機構と次元性の関係を考察する。

第5章「LSMO/YBCO 接合のトンネル特性とスピン偏極準粒子注入素子」では、薄膜試料の特長の1つであるヘテロ接合を用いた研究として、酸化物強磁性体/酸化物超伝導体接合のスピン偏極準粒子注入素子への応用の可能性と、酸化物超伝導体のスピン偏極トンネル特性について議論する。ここでは酸化物強磁性体の LSMO と YBCO をエピタキシャルに積層した綺麗な界面構造をもつ LSMO/YBCO 接合を作製し、その接合のトンネルスペクトルに見られるゼロバイアスコンダクタンスピーク (ZBCP) の磁場応答に注目した。その ZBCP の磁場応答を理論計算と比較することでトンネル準粒子のスピン偏極率を見積もれること示し、また極低温での ZBCP の磁場応答の測定結果から YBCO 表面の特殊な電子状態が誘起されている可能性について議論する。

第6章「結論及び今後の展開」では本研究で明らかになった事を総括し、今後の研究課題について述べる。

## 参考文献

- 1) J. G. Bedoncz and K. A. Muller, Z. Phys. B 64 189 (1986).
- 2) レビューとして ; M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- 3) T. Venkatesan, A. Inam, B. Dutta, R. Ramesh, M. S. Hedge, X. D. Wu, L. Nazar, C. C. Chang, J. B. Barner, D. M. Hwang, and C. T. Rogers, Appl. Phys. Lett. 56, 391, (1990).
- 4) J.-M. Triscone, Ø. Fisher, O. Brunner, L. Antognazza, and, A. D. Kent, Phys. Rev. Lett. 64, 804 (1990).
- 5) D. H. Lowndes, D. P. Norton, and J. D. Budai, Phys. Rev. Lett. 65, 1160 (1990).
- 6) T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama, Phys. Rev. Lett. 67, 1362 (1991).
- 7) H. Obara, A. Sawa, and S. Kosaka, Phys. Rev. B 49, 1224 (1994).

- 8) C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, Lock See Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, and M. B. Ketchen, *Phys. Rev. Lett.* 73, 593 (1994)
- 9) Y. Tanaka and S. Kashiwaya, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3451 (1995).
- 10) S. Kashiwaya, Y. Tanaka, H. Takashima, M. Koyanagi, and K. Kajimura, *Phys. Rev. B* 51, 1350 (1995).
- 11) J. Lesueur, L. H. Greene, W. L. Feldmann, and A. Inam, *Physica C* 191, 325 (1992).
- 12) M. Covington, M. Aprili, E. Paraoanu, L. H. Greene, F. Xu, J. Zhu, and C. A. Mirkin, *Phys. Rev. Lett.* 79, 277 (1997).
- 13) S. C. Sanders, S. E. Russek, C. C. Clickner, and J. W. Ekin, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2232 (1994); *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5, 2404 (1995).
- 14) J. W. Ekin, Y. Xu, S. Mao, T. Venkatesan, D. W. Face, M. Eddy, and S. W. Wolf, *Phys. Rev. B* 56, 13746 (1997).
- 15) M. Aprili, E. Badica, and L. H. Greene, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4630 (1999).
- 16) R. Krupke and G. Deutscher, *Phys. Rev. Lett.* 83, 4634 (1999).