

## 《様式B》

研究テーマ 「 可変格子を持つ金属基板上の結晶成長技術の開発 」

研究責任者 所属機関名 名古屋大学

官職又は役職 助教

氏 名 土屋 雄司 メールアドレス [tsuchiya@nuce.nagoya-u.ac.jp](mailto:tsuchiya@nuce.nagoya-u.ac.jp)

共同研究者 所属機関名 名古屋大学

官職又は役職 教授

氏 名 吉田 隆

共同研究者 所属機関名 名古屋大学

官職又は役職 准教授

氏 名 一野 祐亮

(平成 28 年度募集) 第 29 回 助成研究 完了報告書

### 1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

2014 年のノーベル物理学賞をかざった青色発光ダイオードの発明に代表される半導体分野を筆頭に、薄膜材料は日本の研究開発力の重要な一画を担っている。近年では、半導体分野で培われた成膜プロセス技術をもとにして、次世代デバイス応用にむけて有機半導体、熱電変換、超伝導、マルチフェロイック、グラフェン・ナノカーボン材料など多岐にわたる機能性薄膜材料の研究開発が精力的に行なわれている。機能性薄膜材料は、材料と基板との結晶のマッチングが重要である。

本研究では、金属板上に酸化物配向膜を設けた基板の上に、気相成長法を用いて機能性薄膜材料を結晶成長させる技術の開発を行った。機能性薄膜材料の格子への影響を評価するため、1 軸方向から基板に対する曲げ歪みを印加することにより、機能性薄膜の格子定数を制御した。機能性薄膜材料の作製に際し、申請者の研究グループが世界に先駆けて構築してきた高温超伝導薄膜の作製技術を応用した。

超伝導機器は、低損失、大電流通電という特長から、送電ケーブルや強磁場電磁石への応用が期待されている。また、高温超伝導体は、従来の超伝導体と比較して臨界温度や電流容量が高いという特徴をもつ。そのため次世代の超伝導材料として期待されている。そこで本研究では、高温超伝導薄膜の低温における超伝導特性の向上及び不純物を導入した高温超伝導薄膜のひずみ特性の新たな知見を得ることを目的として、高温超伝導薄膜の作製、低温における高温超伝導薄膜の超伝導特性及びひずみ特性の評価を行った。

結果として、高温超伝導薄膜の特性は、格子ひずみに対して極大値を持つことが明らかになった。また、ピークを示すひずみの値は、低温ほど圧縮側に变化した。一方、不純物を導入した高温超伝導薄膜において、ピークを示すひずみは温度によらないことが明らかになった。さらに、高輝度 X 線による測定の結果より、高温超伝導薄膜の薄膜化にともなうひずみは、引っ張り残留応力があるのに対し、不純物の導入によって非常に小さいひずみが存在することが明らかになった。

以上の結果から、高温超伝導薄膜において、基板からの薄膜への格子ひずみへの影響が、マイクロおよびマクロな視点から明らかになった。特に、従来では液体窒素など温度を固定した上で測定されていたのにたいし、温度を変化させた測定は報告例が少ないため重要である。本研究において、機能性材料の代表として高温超伝導薄膜を選択したが、同手法を他の機能性材料への適応することで、格子ひずみが材料の特性へ与える影響、最適な特性を表すひずみの解明につながると考えられる。

## 2. 実施内容および成果の説明

### 研究の背景

2014年のノーベル物理学賞をかざった青色発光ダイオードの発明に代表される半導体分野を筆頭に、薄膜材料は日本の研究開発力の重要な一画を担っている。近年では、半導体分野で培われた成膜プロセス技術をもとにして、次世代デバイス応用にむけて有機半導体、熱電変換、超伝導、マルチフェロイック、グラフェン・ナノカーボン材料など多岐にわたる機能性薄膜材料の研究開発が精力的に行なわれている。機能性薄膜材料は、材料と基板との結晶のマッチングが重要である。特に、高温超伝導材料は、薄膜化することで電流容量である臨界電流密度が飛躍的に向上し、基板を用いない場合の1000倍以上の特性を発現する。我々の研究グループでは世界に先駆けて、機能性材料としての高温超伝導薄膜の作製技術開発に着手しており、本研究ではこの技術を応用することにより効率的に研究をおこなった。

### 研究の目的

機能性薄膜材料は、材料と基板との結晶のマッチングが重要である。本研究では、金属基板上に酸化物配向膜を設けた基板上に、気相成長法を用いて機能性薄膜材料を作製し、その特性評価を行った。機能性薄膜材料の格子ひずみへの影響を評価するため、1軸方向から基板に対する曲げ歪みを印加することにより、機能性薄膜の格子定数を制御した。機能性材料の代表として、高温超伝導薄膜を選択し、格子ひずみの超伝導特性に与える影響について、明らかにすることを目的とした。

### 研究の方法

本研究では、パルスレーザー蒸着法を用いて高温超伝導薄膜  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  を作製し、ひずみを印加しながら超伝導特性を測定することで、格子ひずみが機能性材料としての高温超伝導薄膜へ与える影響について検討した。以下に、パルスレーザー蒸着法、不純物添加方法、評価方法について述べる。パルスレーザー蒸着法は、物理気相蒸着法の一つであり、図1に示すように、パルスレーザー光を集光し真空チャンバー内の酸化物の焼結体ターゲットに照射すると、ターゲット構成原子が

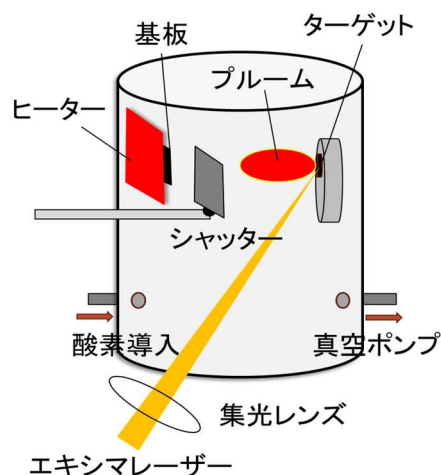


図1. パルスレーザー蒸着法の模式図。

プラズマとして放出される。この原子が基板に到達し堆積することで薄膜を作製する手法である。レーザー光源には、KrF エキシマレーザー(波長 248 nm)を用いた。配向層付き金属基板上に薄膜の作製を行った。薄膜作製には、我々のグループ独自の手法である低温成膜法を用いた。この手法は、従来の温度で作製した種層の上に、低温で上層を作製する手法である。薄膜には、不純物として、BaHfO<sub>3</sub> ペロブスカイト型酸化物を導入した。

透過配置での高輝度 X 線回折測定を行った。測定には、試料を透過する為に、高いエネルギーの X 線が必要である。X 線回折測定とともに、外部から応力を印加し、試料にひずみを加えた。試料内の結晶の格子ひずみを印加するため、対荷重 1t ほどの大型装置が必要となる。図に、高輝度 X 線回折測定装置の写真を示す。

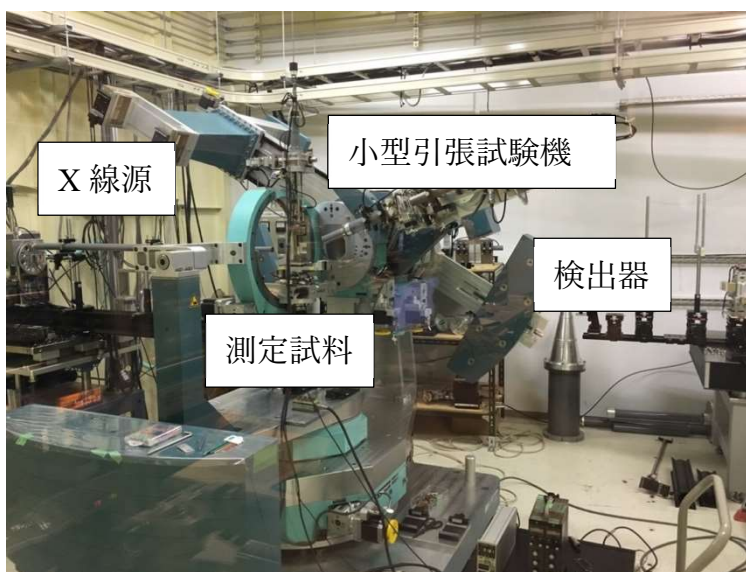


図 2 高輝度 X 線回折装置の外観図。

試料の超伝導特性を、直流四端子法を用いて測定した。超伝導特性測定時には、2種類の方法で格子ひずみを印加した。ひずみは、Goldacker 型曲げ試験法および 4 点曲げ試験法を用いて印加した。図 3 に、Goldacker 型曲げ試験機の外観を示す。この試験法は、圧縮および伸長の両ひずみを印加可能である利点がある。一方、測定装置が大型であるため液体窒素温度でのみ測定が可能であり、測定条件が限られている点が欠点である。

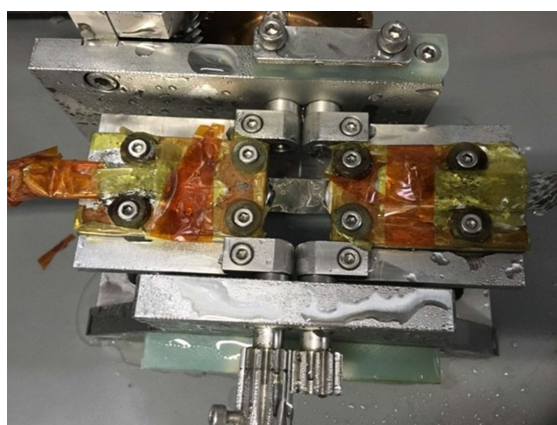


図 3 Goldacker 型曲げ試験機の外観。

図 4 に、4 点曲げ試験機の模式図を示す。4 点曲げ試験機は、試料に下に硬い Cu-Be 板を設け、下地基板を曲げることで試料にひずみを印加する手法である。この手法は、試験機の大きさが小さいため、磁場中や極低温など極限環境での測定が可能である点が利点である。一方、印加できるひずみの範囲が狭いことが欠点である。

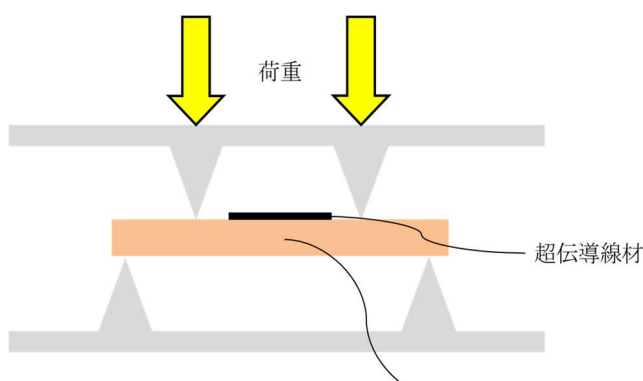


図 4 4 点曲げ試験機の模式図。

## 研究の成果

図 5 は、高輝度 X 線を用いて測定したひずみ印加時の結晶格子のひずみを示す。赤線で示した領域では、印加ひずみと結晶のひずみが比例しており、格子が伸長していることがわかる。0.5%以上の印加ひずみでは、この比例関係からずれが生じている。これは、結晶に微細な割れ(クラック)が生じたため、格子のひずみが緩和されていることを示唆している。この結果から、ひずみ印加装置によって、0.5%ほどのひずみを格子に与えられることが明らかになった。

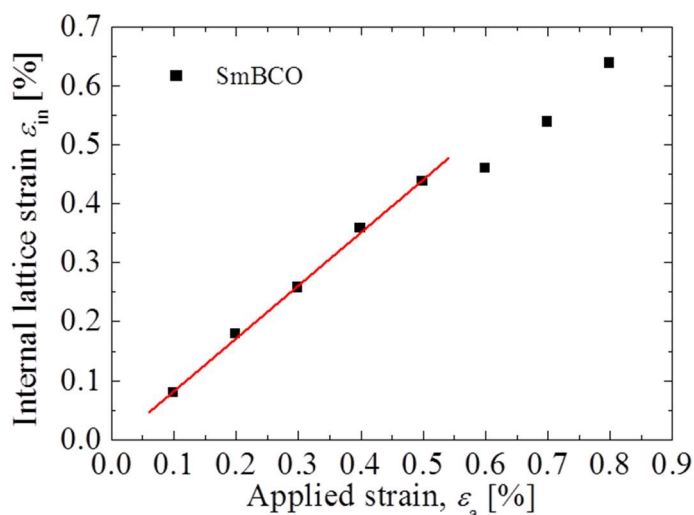


図 5 試料全体の印加ひずみと結晶格子。

図 6 は、4 点曲げ試験装置を用いて、温度 20-83 K で測定した超伝導特性のひずみ依存性を示している。超伝導特性は、ひずみ印加に対して二次関数的振る舞いを示した。このときの極大値となるひずみをピークひずみ、比例係数をひずみ感受性と呼ぶ。無添加試料においては、低温ほど、ピークひずみは負に移動し、通常ピークひずみの移動は、熱膨張の違いにより生じる残留ひずみで説明される。4 点曲げ試験法を用いた時、Cu-Be と超伝導層の熱膨張の違いによって温度による残留ひずみの変化が決定される。Meingast らによる報告から低温における高温超伝導材料の熱膨張を、Beenakker らによる報告から低温における Cu-Be の熱膨張を参

照した。これらの報告より、Cu-Beの熱膨張は高温超伝導薄膜の熱膨張よりも大きいため、圧縮残留ひずみは温度とともに大きくなると考えられる。値としては、83 K-20 Kの温度範囲において、約-0.01%の圧縮熱ひずみがかかると考えられる。これは、ピークひずみの値は低温ほど引張側に移動することが予想される。しかし、温度が下がるにつれて圧縮側に移動している。これはピークひずみが残留ひずみでは決まらないことを示している。

一方で図7右に示すように不純物を添加した超伝導線材は、温度によらずピークひずみの値は一定であった。これは、超伝導の結晶粒の内外の超伝導性への寄与から説明される。不純物を導入したことにより結晶粒の間での超伝導特性が低下し、巨視的な超伝導特性への寄与する割合が大きくなったことが、ピークひずみの値を決定する支配的要因になった可能性が示された。以上の結果は、不純物の導入によって格子ひずみの効果を制御可能であることを示した点が重要である。

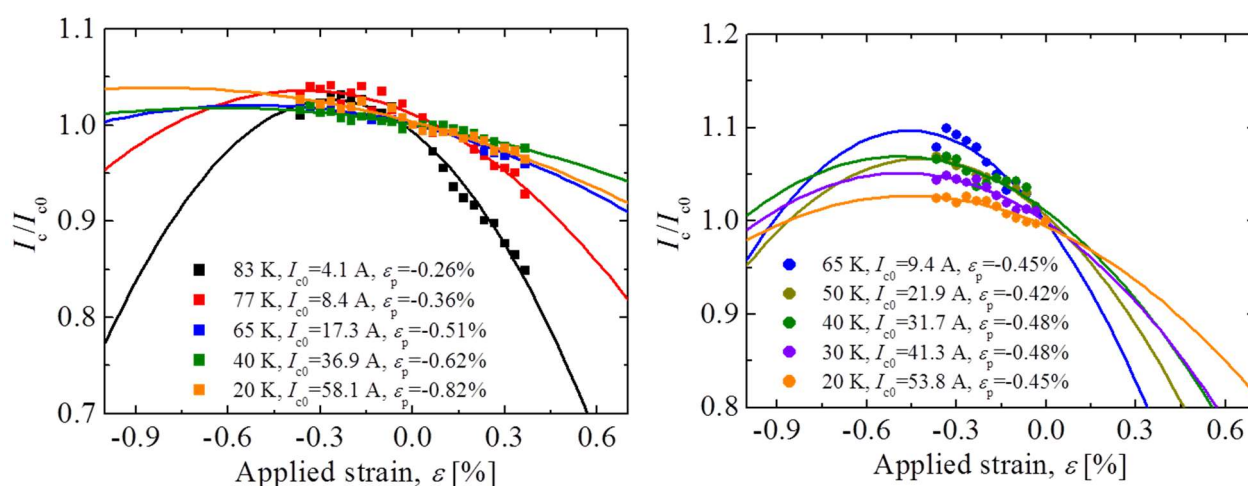


図7 4点曲げ超伝導特性のひずみ印加依存性。(左)無添加(右)不純物添加試料。



## まとめと今後予想される効果

機能性薄膜材料として高温超伝導薄膜を作製し、機能性薄膜材料の特性の格子ひずみへの影響を評価するため、1 軸方向から基板に対する曲げ歪みを印加することにより、機能性薄膜の格子定数を制御した。薄膜はパルスレーザー蒸着法を用いて作製し、高輝度 X 線、2 種類の低温中ひずみ印加試験法を用いて、外部ひずみからの格子ひずみおよび超伝導特性への影響を調べた。高輝度 X 線回折測定の結果、 $\pm 0.5\%$ までのひずみの範囲で格子ひずみを制御可能であることが明らかになった。低温ひずみ印加試験測定の結果、超伝導特性はひずみによって約  $\pm 20\%$  変化することが明らかになった。また、もっとも特性の高くなるひずみは圧縮側に存在し、そのピークを得られるひずみは温度によって異なることが明らかになった。

以上の結果から、高温超伝導薄膜において、基板からの薄膜への格子ひずみへの影響が、マイクロおよびマクロな視点から明らかになった。特に、従来では液体窒素など温度を固定した上で測定されていたのに対し、温度を変化させた測定は報告例が少ないため重要である。本研究において、機能性材料の代表として高温超伝導薄膜を選択したが、同手法を他の機能性材料への適応することで、格子ひずみが材料の特性へ与える影響、最適な特性を表すひずみの解明につながると考えられる。