



Figure 4.27: 初期の研究段階での典型的 RHEED 像。変調構造などの細かい構造は観察できていなかった [73]。

#### 4.4 面内方向の構造制御

4 章 3 節では積層方向の構造制御として、超薄膜に注目した実験を行なった。それに対して本節では面内方向の構造制御についての試みを行なう。具体的には基板とのエピタキシーの問題を双晶構造の発生と関連づけて議論することを目的とする。BSCCO 系は 4-1-1 節で説明したように斜方晶の構造を有しており、 $ab$  軸方向を考えた場合  $b$  軸方向に波状の格子非整合な超周期構造が存在する。(実際の超周期ベクトルには  $c$  軸成分も混じることがここではその  $ab$  面内における  $a$  軸と  $b$  軸方向の異方性について論じるだけなので、以下超周期構造は  $b$  軸方向に走っているとする。) 従って、 $a$  軸と  $b$  軸は対等ではなくこれが基板とのエピタキシーに大きく関わる。最も一般的に用いられる立方晶  $\text{SrTiO}_3(001)$  面 (正方対称) を基板とした場合、必然的に双晶構造を有する薄膜結晶が成長する。真の意味での単結晶を作製するには面内方向の双晶構造までも制御しなければならず、ここでは従来なかった方法として、斜方晶基板 (長方対称面を利用) の使用を提案し、それが非双晶化への一つの解決策となり得ることを示す。

まず従来報告されているエピタキシーも含めて背景として正方対称基板におけるエピタキシーについて解説し前節を補う。次に、本研究によって初めて明らかになった長方対称基板上の成長について詳しく解説する。ここでの鍵となる材料は  $\text{Nd:YAlO}_3(001)$  基板であり、材料そのものについては 3-2 節で紹介済である。最後に、超周期構造の制御という観点で従来用いられてきた斜め研磨基板上の成長を、長方対称基板上における両者の競合という興味から調べた結果を示す。そして、これらの総合的な評価から BSCCO 系の超周期構造の発生メカニズムについて考察する。

##### 4.4.1 背景

##### 正方対称基板-ジャスト面

BSCCO 系超伝導体の薄膜成長は、これまで殆ど全てが正方対称をもつ結晶面を基板として行なわれてきた。その代表格ともいべき基板が  $\text{MgO}$  と  $\text{SrTiO}_3$  である。BSCCO 薄膜のエピタキシャル成長の歴史を振り返ると、その大多数が  $c$  軸配向膜に限られる。YBCO ではしばしば行なわれる 110 配向膜を作製する試みは、BSCCO 系の場合ごとく失敗に終わったのである。中には  $\text{SrTiO}_3(110)$  面を用いた (11) 配向膜 ( $l=5,7,9$ ) の成長例もあるが、詳しく研究されているわけではない [105, 106]。そこで、 $c$  軸配向膜の成長報告だけが行なわれるようになってきた。

これらの  $c$  軸配向膜における初期の成長例では双晶構造について言及するものは存在しなかった。その

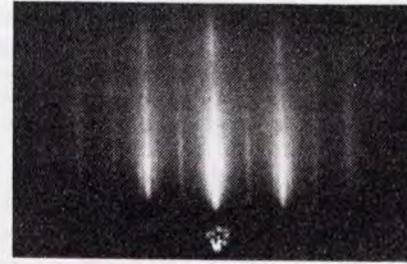


Figure 4.28: BSCCO 系の超周期構造を RHEED で初めて観察した例 [52]

もっとも大きな理由は、当初 RHEED で表面を観察できない手法、つまりスパッタリング法やレーザーアブレーション法での作製が進み、一方 MBE 法の少なくとも  $10^{-3}$  Pa 以下の圧力下で成長した場合決してよい結晶が得られなかった点にある。双晶構造の有無を RHEED で観察する場合、超周期構造が十分に成長していなければならない。一例として、本研究で用いた装置の最も初期的なデータを Fig. 4.27 に示す [73]。これは 2212 相の表面を RHEED で観察したものである。表面における  $2.7\text{\AA}$  周期の主ストリークは観測できるものの、超周期構造由来のストリークは一切観測できていない。

BSCCO 系ではっきりと超周期構造を RHEED で確認したのは、イオンビームスパッタリング法によって作製された 2212 相がおそらく最初である [52]。イオンビームスパッタリング法の詳細は省くが、成長室の圧力を下げられる手法で RHEED によるその場観察が可能である。Fig. 4.28 に  $\text{MgO}$  上に成長した 2212 相の RHEED 像を示す。この報告以降別の手法で作製した膜でも超周期構造が確認され始めた [107, 127]。本研究における結果は 4 章 2 節で紹介したものと同様である。ここで得られた結果は、作製方法および作製した相の違いによらずに基本的に共通したものとなっている<sup>13</sup>。

そこで基本となる RHEED 像の理解を助けるために超周期構造によるサテライトストリークの現れ方を考察する。Fig. 4.29 に BSCCO 系の結晶の  $\text{BiO}$  面の構造から、それを逆格子空間に変換した模式図を示す。 $b$  軸方向の超周期構造が格子定数の約 4.76 倍のところを 5 倍に近似している。これは実格子における表面の  $2.7\text{\AA}$  周期からすれば、約 10 倍の超周期構造があることに相当する。従って超周期構造によって逆格子空間では主逆格子点の間を約 10 等分する箇所にサテライトの逆格子点が現れる。一方  $a$  軸方向に関しては実格子に  $5.4\text{\AA}$  周期が現れるために、主逆格子点の間にサテライトの逆格子点が現れる。従って RHEED で  $[100], [110], [010]$  方向から観察した場合、それに対応する像はそれぞれ異なったものとなる。

それを踏まえた上で再び Fig. 4.28 に代表される RHEED 像を眺めると、実際の像は  $[100]$  方向からの観察像と  $[010]$  方向からの観察像の重ね合わせであることが判明する。つまり実空間の  $2.7\text{\AA}$  周期に対応した主ストリークの中央に  $a$  軸方向にのみ存在する  $5.4\text{\AA}$  周期によるストリークと、主ストリークの左右に  $b$  軸方向にのみ存在する超周期構造によるストリークが両方同時に回折像に見られている。このことの意味するのは、BSCCO の結晶として電子線に対して  $a$  軸が平行な領域と  $b$  軸が平行な領域が混在している、ということである。従って薄膜全体 (正確には RHEED の電子線の照射面積) にわたり  $c$  軸は膜に垂直であるものの  $a$  軸 ( $b$  軸) の方向として 2 種類の構造があることを示す。つまり薄膜は「双晶」である。これは正方対称の基板を用いたため、正方対称の構造の上に長方対称の結晶をエピタキシャル成長する場合必然的に双晶になる。上記の  $\text{MgO}$  の場合は  $\text{MgO} [110] \parallel \text{BSCCO} [100], [010]$  のエピタキシャル関係で成長している。

面内方向のエピタキシャル関係は、しかし基板によって多種多様である。正方対称面を持つ基板結晶でもプロブサイト構造を持つ材料は、基本的に BSCCO 系超伝導体と格子定数が非常に近いので、一般に

<sup>13</sup>正確に言えば超周期構造の周期が相によって少しずつ異なるためにその像は完全に同一ではありえない。

$$\text{ABO}_3[110] \parallel \text{BSCCO} [100] \text{ or } [010], (\text{ABO}_3(001) \parallel \text{BSCCO}(001)) \quad (4.1)$$

一方ペロブスカイト型酸化物以外に目を向けた場合は、その他のエピタキシャル関係も報告されている。その詳細については文献に譲る [52, 164, 184]。しかしながら、双晶構造を取り除くことに成功した例は皆無であった。この状態に対する突破口となったのが、斜め研磨という工夫であった。

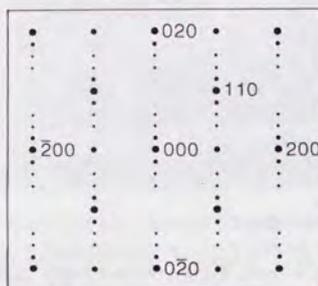


Figure 4.29: BSCCO 系における BiO 表面の逆格子空間の回折点の配置。RHEED の場合、この各格子点状にのびるロッドとエバルト球との交点を観察することになる [188]。

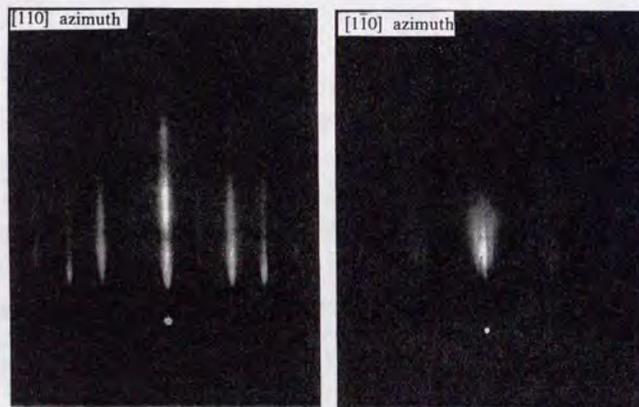


Figure 4.30: 微傾斜 SrTiO<sub>3</sub> 基板上に成長した Bi2223 相の RHEED 像。[110] 方向からと [1 $\bar{1}$ 0] 方向からの像は明らかに異なり、変調構造の方向が 1 方向に限定されているのがわかる [107]。

#### 正方対称基板-斜め研磨基板

高配向薄膜から単結晶薄膜への脱皮のためには、どうにかして双晶構造を取り除くことが必要である。ただ Y123 系には *ab* 軸間の異方性が大きいとは考えられていない BSCCO 系では、比較的単結晶に対する要求が弱かったのかその方向への研究は遅かった。事実初めて非双晶化に成功した斜め研磨基板上の成長は [107]、その論文の著者自身が予期した結果ではなく、たまたま基板の研磨面が少し傾いていた、つまり品質の悪い単結晶基板を用いたがために発見されたというエピソードも、その要求度の低さを物語っている。

この初めての非双晶化に成功した実験は、MBE 法で SrTiO<sub>3</sub> 上に Bi2223 相を成長した場合のエピタキシャル成長の様子を RHEED によって確認したものであった [74]。基板の [110] 方向から観察した像と [1 $\bar{1}$ 0] から観察した像が全く異なるものであったのだ。その様子を Fig. 4.30 に示す。基板は SrTiO<sub>3</sub> (001) 面が 4° 程度 (1 $\bar{1}$ 0) 方向に傾いている。従って基板表面には (110) 方向にステップエッジが走っている。このステップエッジの方向が Bi2223 相の *a*, *b* 軸の方向を一方に限定するのである。RHEED 像から決定されるエピタキシャル関係は以下の通りであった。

$$\text{step edge} \parallel \text{Bi2223 相 } [100]. \quad (4.2)$$

この発見は基板面の対称性を 4 回対称からそれ以下に下げることが結晶の非双晶化の鍵であることを示していたが、なぜ Bi2223 相の *a* 軸がステップエッジに平行になろうとするかについての考察はなされていなかった。この後次々に同様の結果が Bi2212 相 [185]、そして Bi2201 相 [186] でも報告されたが、やはり非双晶化のメカニズムにまで立ち入った議論はなされていなかった。

斜め研磨による非双晶化は一見成功をおさめたかの様に考えられた。しかし、真の単結晶作製という立場から見た場合、重大な欠点を有するものであった。それは Bi2201 相の場合に報告された断面 TEM 像が雄弁に物語る。Fig. 4.31 に SrTiO<sub>3</sub> (001) 面の斜め研磨基板上に Bi2201 相を数層積層し、それをバッファ層として上に更に Bi2212 層を成長させた薄膜の断面 TEM 像を示す [182]。一見してわかるように、基板のステップのところでは直上の Bi2201 相も同じ高さだけずれて成長している。つまりここでは勾配方向の CuO<sub>2</sub> 面の連続性が断たれているのである。このステップ影響は Bi2201 相 4 層程度まで消えずに現れている。この結晶内に発生した欠陥構造は、本質的に膜が単結晶でないことを示している。結局非双晶ではあるが、単結晶というに不完全なものでしかない。つまるところ、斜め研磨基板を用いた場合は必然的にこの種の構造欠陥を有する薄膜にならざる。

別の観点からこの斜め研磨基板上の結晶は、*ab* 軸方向の異方性の測定に対しても不利である。例えば抵抗率の異方性を測定する場合、試料として数 mm 程度の長さは必要である。ところが、斜め研磨基板上の結晶では Fig. 4.31 からわかるように、基板上のテラス面 (つまり (001) 面) に平行に BSCCO 結晶の *ab* 軸が成長する<sup>14</sup>。従って数 mm というスケールで試料を切り出した場合、ステップエッジに平行な方向を測定電流方向にとると *a* 軸方向の抵抗率が測定できる。ところが勾配方向に測定電流方向にとると、決して *b* 軸方向の抵抗率は測定できない。必ず *c* 軸方向の抵抗成分が加わってしまうのである。Fujita *et al.* による両方向の抵抗率を測定した結果を Fig. 4.32 に示す [185]。明らかに抵抗率にして 2 桁の差を生じていることがわかる。この測定例は *ab* 軸方向に異方性がないことを仮定して、逆に *c* 軸方向の抵抗率を評価するという意味で優れた実験なのであるが、*ab* 軸の異方性を測定することは不可能である。

従って非双晶化から単結晶化への次なるステップは、平坦な基板でかつ基板面内の対称性は 4 回対称以下に下げることが認識されてきた。それがこの節の実験の大きな背景であり、Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 面の使用を考えるに至った理由である。

<sup>14</sup>断面 TEM では 2201 相の観察例しかないが、いずれの相でもテラスの法線方向と BSCCO の *c* 軸が平行であることは、RHEED 像の傾きから確認されている。

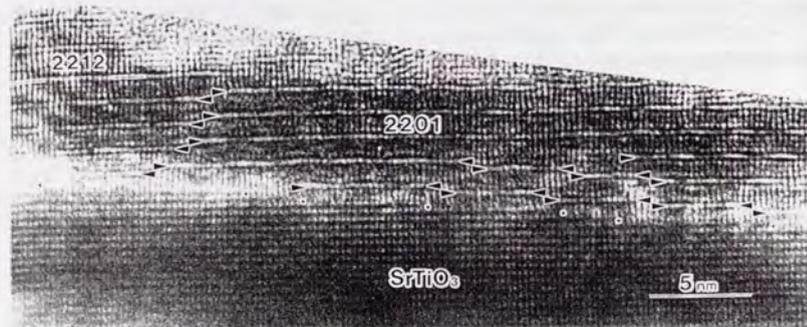


Figure 4.31: 微傾斜 SrTiO<sub>3</sub> 基板上に Bi2201 相をバッファ層として用いて Bi2212 相を成長させた薄膜の断面 TEM 像。基板のステップは 2201 相にそのまま残っているのがわかる。一方 2212 相では途中で吸収されて最表面でのステップ高さが Bi2212 相の単位高さに変化している [182]。

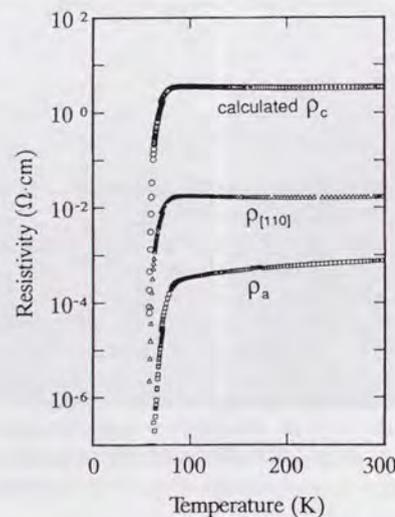


Figure 4.32: 微傾斜基板上的 Bi2212 相の抵抗率の異方性の様子。傾斜方向の測定では c 軸方向成分が加わり、抵抗率がそれと垂直な方向に対して 2 桁程度大きくなる [185]。

#### 4.4.2 長方対称基板の場合

3-2 節で詳しく説明した酸化物単結晶基板材料は、立方晶ペロブスカイト構造か、それが少し歪んだ結果斜方晶になったものがほとんどである。ところが、この節で中心的役割を果たす Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 面は、異方性の大きい長方対称を有しており、その異方性の増大が非双晶 BSCCO 薄膜の成長に対して有効となった。以下に実際の実験結果を示すが、ここで示す薄膜はいずれも基板温度、オゾン圧、オゾン停止温度等の諸条件は 4 章 2 節で説明したものと同一である。

まず単相の薄膜が非双晶に成長する様子を示す。Fig. 4.33 に Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上に成長した 2201 相の RHEED 像を示す [187, 188]。一見してわかることは Fig. 4.29 に模式的に示した BSCCO [100] 方向と [010] 方向からの観察による像の違いが実際に観測されている。Fig. 4.33(a) 図が Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] 方向から電子線を入射した場合の像であり、それが BSCCO [010] 方向からの観察像と一致する。逆も当然成り立ち Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] 方向から電子線を入射した場合は BSCCO [100] 方向からの観察像になる。

結果として Bi2201 相の Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上におけるエピタキシャル関係が以下の通りに決定された。

$$\text{Bi2201}[100] \parallel \text{Nd:YAlO}_3[100], (\text{Bi2201}(001) \parallel \text{Nd:YAlO}_3(001)). \quad (4.3)$$

このエピタキシャル関係から、基板の異方性が少なくとも Nd:YAlO<sub>3</sub> の ab 軸間の差程度存在すれば、Bi2201 相はその異方性の影響を受けて超周期構造の方向を一方向に限定してしまうことがわかる。

次にこのエピタキシャル関係が相の違いによって影響を受けるのかを調べた [188, 189, 190]。単相薄膜結晶で RHEED により超周期構造が明瞭に観察できるのは現状では他に Bi2212 相および Bi2223 相だけなのでこの両相を同手段で Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上に作製し RHEED 観察を行った。その結果を Fig. 4.34, Fig. 4.35 に示す。いずれの場合も Bi2201 相の場合に得られたエピタキシャル関係と同一の関係が保たれていることがわかる。つまり相を違える効果 (単位胞の厚さを CuO<sub>2</sub>-Ca ブロックの挿入により長くする効果といってもよい) が超周期構造の方向に対しては影響を及ぼさない。

さらにこの共通性は超格子構造を組んだ場合にも保たれる。Fig. 4.36 に Bi2201 相と Bi2223 相の超格子構造を組んだ場合の RHEED 像を示す [188, 189]。一例として示す RHEED 像は、超格子の単位として 1 層の Bi2223 相を 4 層の Bi2201 相で挟み、基板面から順に 2201/2201/2223/2201/2201 の順番で積層したものである。従って RHEED で観察しているのは、直接的には最表面の Bi2201 相の BiO 面になる。Fig. 4.33 ~ Fig. 4.35 で示した単相薄膜の RHEED 同様この超格子薄膜も非双晶になっている。従って、Bi2201 相と Bi2223 相の微小な格子定数の違いは、途中のエピタキシャル関係に大幅な影響を与えておらず、少なくとも超周期構造の方向は基板界面の層から Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] 方向に保たれたまま成長が続いていることが示唆される。この結果は当然の結果であり、従来から報告のある BSCCO 系の超格子薄膜が異なる相の界面で超周期構造の向きを保っていることが断面 TEM の観察結果から確認されていることと矛盾しない [182]。

以上の結果から相によらない BSCCO 系に関する普遍的なエピタキシャル関係が導かれる。(Fig. 4.37 参照)

$$\text{BSCCO}[100] \parallel \text{Nd:YAlO}_3[010], (\text{BSCCO}(001) \parallel \text{Nd:YAlO}_3(001)). \quad (4.4)$$

この共通性は BSCCO 系の Nd:YAlO<sub>3</sub> 上の面内のエピタキシャル関係が Bi-O ブロック (あるいは Bi-Sr-O<sub>2</sub> ブロックといってもよい) の構造にのみ依存していることを示唆する。つまり、超周期構造そのものと Nd:YAlO<sub>3</sub> の ab 軸との間に何等かの強い関係が存在する様に見える。ここまでの実験ではこのエピタキシャル関係は格子のミスマッチによる評価しかできない。3-2 節における Table 3-2-2 において 2201~2223 相と Nd:YAlO<sub>3</sub> との格子のミスマッチを評価したが、実験的に得られた結果を解釈すると、「b 軸方向の超周期構造がより大きな格子の不整合を吸収する」ように見えるということになる。

超周期構造の動的な発生の様子が Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上の成長だけではわからないために、これ以上のことを推論することが不可能である。ところが、もう一つの非双晶化の手段であった斜め研磨基板の成長の結果を注意深く検討すれば超周期構造について、その成長速度に関して重要な知見が得られる。この章の最後では、その観点から改めて Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上の成長について考察する。

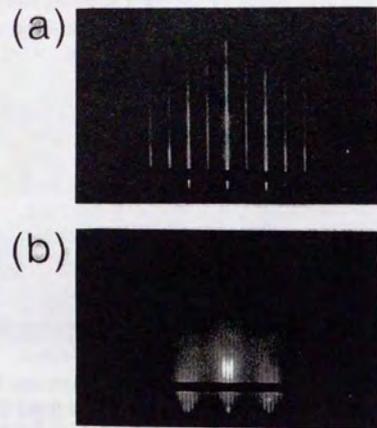


Figure 4.33: Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶 Bi2201 相の RHEED 像 [188]。 (a) Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] || 電子線の場合。 (b) Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] || 電子線の場合。

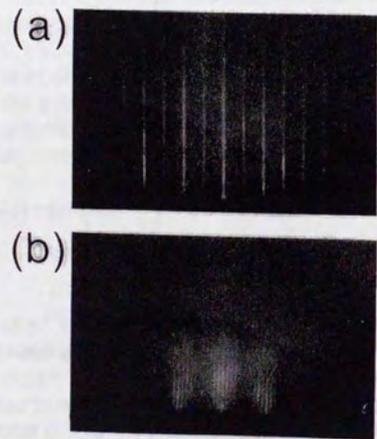


Figure 4.34: Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶 Bi2212 相の RHEED 像 [188]。 (a) Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] || 電子線の場合。 (b) Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] || 電子線の場合。

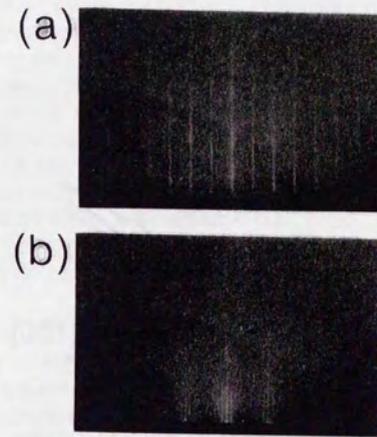


Figure 4.35: Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶 Bi2223 相の RHEED 像 [188]。 (a) Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] || 電子線の場合。 (b) Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] || 電子線の場合。

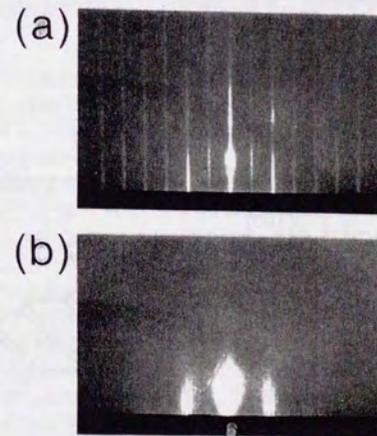


Figure 4.36: Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上に成長した非双晶超格子薄膜の RHEED 像 [188]。 超格子は 2201/2201-/2223/2201 を 1 周期としたもの。 (a) Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] || 電子線の場合。 (b) Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] || 電子線の場合。

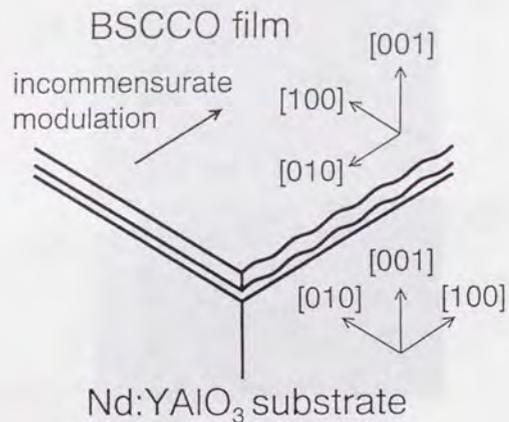


Figure 4.37: BSCCO 系薄膜の Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上成長におけるエピタキシャル関係の概念図 [188]

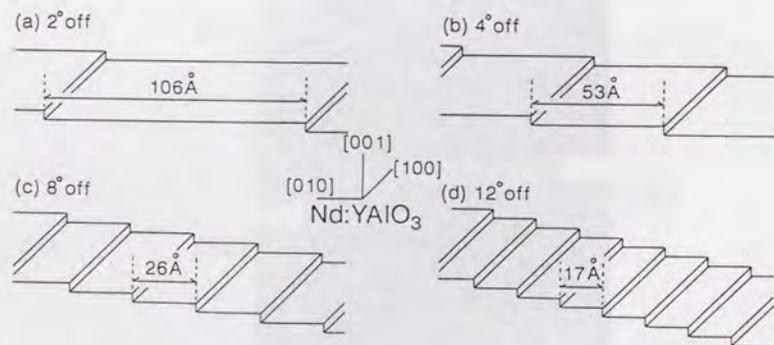


Figure 4.38: 斜め研磨した Nd:YAlO<sub>3</sub> の概念図。基本ペロブスカイト高さのステップと研磨角度からおおよそのテラスの幅が見積もられている [188]。

#### 4.4.3 斜め研磨基板の場合—長方対称基板における競合

Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上の成長は BSCCO 結晶の非双晶化に 2 番目の道を開いた。ところが「斜め研磨」の効果は 4 回対称性を消失させる事が本質なのか、それともステップを作る事が本質なのかは定かではない。また結晶成長のダイナミクスを考えた場合、Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) の長方対称性がどのように関わってくるのかもはっきりしていない。わかっているのは、BSCCO の *ab* 軸がステップの方向や Nd:YAlO<sub>3</sub> の *ab* 軸に対して向く方向だけである。そこで、その両者の影響を同時に受ける状態を作り、成長のダイナミクスに関するより踏込んだ情報を引き出すことを試みた。

そのためには、Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 面をさらに斜め研磨すればよい。ただその研磨方向によって 2 通りの状況設定が考えられる。つまり BSCCO の *ab* 軸方向を「同じ」方向にそろえようとする場合と、「90°」異なる方向にそろえようとする場合である。前者の場合は、その上に BSCCO を成長させたとしてそのエピタキシャル関係は自明のものと思われる<sup>15</sup>。つまり、この状況は Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 面上で [010] 方向にステップが走るようにすることで実現され、

$$\text{Nd:YAlO}_3[010] \parallel \text{stepedge} \parallel \text{BSCCO}[100] \quad (4.5)$$

なるエピタキシャル関係がみられるであろう。しかしこの結果は新しい情報を何も語らないであろう。

では両者の効果が競合する方向にステップを設けると何が起るであろうか。斜め研磨のその角度は基本的に表面におけるステップの密度と 1 対 1 の関係にあり、角度を増していくことでステップの効果を相対的に強めることになる。予想される結果として 3 つの可能性があげられる。

1. 長方対称の効果が支配的で、ステップ密度を上げても変化無し。
2. 途中で長方対称が支配するエピタキシャル関係だけでなく、ステップが支配するエピタキシャル関係も現れて、両者が共存する。
3. 途中で長方対称が支配するエピタキシャル関係からステップが支配するそれになり、長方対称の効果は消失する。

研磨角度 0° の場合は明らかに長方対称によって支配されるエピタキシーが実現するので、最初からステップによる効果がみられることはあり得ない。この場合、どちらの結果になってもより詳しく超周期構造に関する情報が得られるであろう。そこで実験は両者の影響が競合する方向にステップを設けた場合に絞って面内方向のエピタキシャル関係を調べることにした。

用意した基板の概略図を Fig. 4.38 に示す [188, 190]。Nd:YAlO<sub>3</sub> 基板の研磨はその [100] 方向にステップが揃う様に、(001) 面を [010] 方向に傾けて研磨した。この研磨工程は基板結晶の製作元である TOKIN (株) に依頼した。用意した基板は研磨角度の異なるもので 4 種類、角度の小さなものから順に 2°, 4°, 8°, 12° であり、ペロブスカイトユニットの高さのステップが出来ることを仮定しておおよそのテラス幅を計算したものを同時に示す。もちろん実際の基板表面は角度に誤差があり、テラス間隔が等間隔であることは保証されないし、ステップのバンチング等の現象も起こっていることが予想される。しかし、一応のステップ間隔つまりテラス幅の目安となるであろう。

実験に用いた基板のおおよその研磨角度は成長前に RHEED 観察で確認し、研磨方向は成長後の基板の端面 (10 × 0.5 mm<sup>2</sup>) の X 線回折により確認した。斜め研磨された結晶表面の RHEED 像が一般的にどのように見えるかの解説は GaAs や Si における詳細な研究 [72] が存在するのでここでは詳しくは述べないが、ここで用いた Nd:YAlO<sub>3</sub> の場合、片面のみ研磨されているがその背面も同じ角度で原料単結晶から切出されたものなので、RHEED 電子線との位置関係が Fig. 4.38 のとおりになる。この場合電子線はステップエッジと平行に入射する配置を必要とする。この時結晶の (001) 面 (つまりテラス面) が研磨角度分だけ水平からずれることに対応して、RHEED のストリークが垂直方向からその角度だけ傾く。実際に行なった確認というのは、つまりストリークの傾き角度を調べた、ということである。

<sup>15</sup>この点については超周期構造の発生のメカニズムによっては予想されるものと異なる結果になる可能性は否定出来ない。しかし、この後の考察によって示されるメカニズムの範囲内ではそのエピタキシャル関係は自明と考えられる。

本来ならばこのストリークの内部に RHEED 像の中では垂直方向に相当する方向に延びた別のストリークが見えるはずである [72]。これはステップの間隔に対応して RHEED 像では非常に短い間隔でならんだ強度の弱いストリーク（垂直方向）が斜に傾いた (001) 面のストリークとの交わる部分でのみ観測できることによる。SrTiO<sub>3</sub> の場合には実際にきれいに RHEED でこの様子が観測されている [186]。今回用いた Nd:YAlO<sub>3</sub> ではそれが明瞭に観察されなかった。つまり斜め研磨においてステップ間隔にばらつきがあることが示唆される。

斜め研磨基板上におけるエピタキシャル成長は Bi2201 相に限って調べた。その理由は、平らな Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上での成長で相に依存しないエピタキシャル関係を確認しているため、Bi2201 相における結果が BSCCO 全体を代表すると考えられるからである。また、Bi2201 相だけ構成元素が 1 種類少なく基本的な構造であり、この実験には最適と考えられる。成長初期過程を観察して直接基板界面附近の情報を得るためには超薄膜の状況が必要とする。そこで Bi2201 相を 2 層、つまり疑似斜方晶とみなした時の c 軸厚さ分だけの薄膜で調べた。ただし、この実験では更にカバー層として余分の Bi-Sr-Cu 層を上に加えている。その理由は、BSCCO 系の場合に Bi 原子の付着率は他の原子に比べて低く常に表面からの再離脱を考慮しなければならないからである。通常の 100 Å 以上の膜厚の場合にはその影響が RHEED 像には現れ難いに対し、超薄膜の場合でかつ BiO 面由来の超周期構造を観察する場合多大に影響をうける可能性があるためにカバー層を加えたのである。しかし通常の格子の順序を大幅にくずせば、今度はそのために超周期構造が影響を受ける可能性があり Bi-Sr-Cu の順 (3 層目の途中までといってもよい) で積層した。余分な層は多少の組成ずれからくる表面の凹凸を補填する役割を果し、かつ RHEED の電子線による酸素の離脱等が超周期構造に影響をおよぼす可能性を少しでも減らすと考えられる。

以下に RHEED 観察の結果をまとめる。まず通常の成長温度である 790°C の結果を示す [188, 190]。Fig. 4.39 に 4 種類の角度の異なる基板における RHEED 像を並べる。電子線の入射方向はすべて Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] 方向であり、ストリークの傾きが基板研磨角度に対応する状態での観察である。するとまず全体として角度によって超周期構造の方向が変化したことが判る。それを角度の小さい方から詳しく見てみよう。

角度の小さい 2° の場合、RHEED 像は傾いているがこの像は電子線は 2201 相の [010] 方向から入射している時に観察されるものである。つまり BSCCO [010] || Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] のエピタキシャル関係が保たれており、斜め研磨の効果は特に見えていない。

次に研磨角度を 4° にした場合、RHEED 像は双晶になった場合のそれに变化する。この場合、Bi2201 相薄膜は超周期構造の方向が Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] および [010] に平行な 2 種類の領域からなっていることが判る。このことは長方対称の効果に交じってステップの影響が見え始めていることを示している。

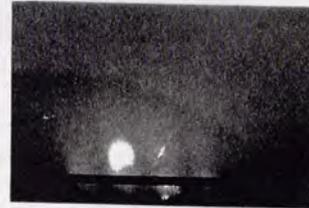
更に角度を増して行くとき長方対称による効果がほぼ完全に失われる。8, 12° の場合、もはや Bi2201 の [010] 方向から観察した場合の RHEED 像は得られなくなって、かわりに Bi2201 の [100] 方向から観察した像だけが更に研磨角度に応じた分だけ傾いて現れる。この場合はほぼ完全にステップが膜全体のエピタキシャル関係を支配すると考えられる。

以上の変化は最初に考えた可能性の内 3 番目のものに相当する。つまり、一種の臨界角度が存在しそれを境にしてエピタキシーを支配する原因が交代し、かつどちらか一方が結晶全体のエピタキシーを決めてしまうのである。この結果はステップの影響が本質的に強いことを示唆しており、逆に長方対称基板において非双晶 BSCCO 薄膜を成長させる場合、(001) 面からの研磨ずれに注意する必要があることを意味する。臨界角度にあたる 4° の場合、勾配方向に見た場合、平均で 53 Å 毎に 1 本ステップが存在することになる。従って前節の実験で用いた Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) の場合、逆に非双晶薄膜が成長したということが、表面のステップ密度が 4° 研磨基板の場合よりも少ないことを間接的に保証するといつてよいだろう。

しかし、4° 研磨基板上の非双晶薄膜では、各々の領域の配置については多少問題が残る。当初は斜め研磨基板の場合、基板上でステップフローが起こることを予想していた [191]。つまり、飛来した原子が表面マイグレーションを経てステップに捉えられ、その結果ステップとの相互作用で特定のエピタキシャル関係が決定されるものと考えられたからである。この仮定で 4° 研磨基板上での両者の領域を描いてみると、Fig. 4.40(a) の様になる。この図はステップ下からテラスの中程まではステップにエピタキシーを支配され、残る部分が長方対称性に支配される。

一見するとこれでよい様に見えるのであるが、実はこの配置では双晶の RHEED 像はえられないであら

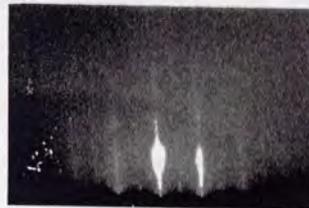
12° off



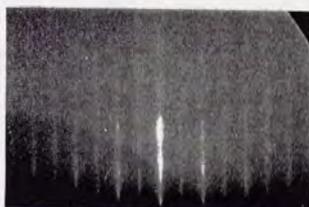
8° off



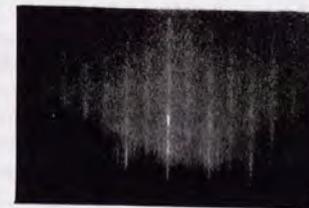
4° off



2° off



Tsub=790°C



Tsub=720°C

Figure 4.39: 基板温度 790°C, 720°C で成長した Bi2201 相超薄膜の RHEED 像。研磨角度によって面内の配向方向に変化が見られる [188]。

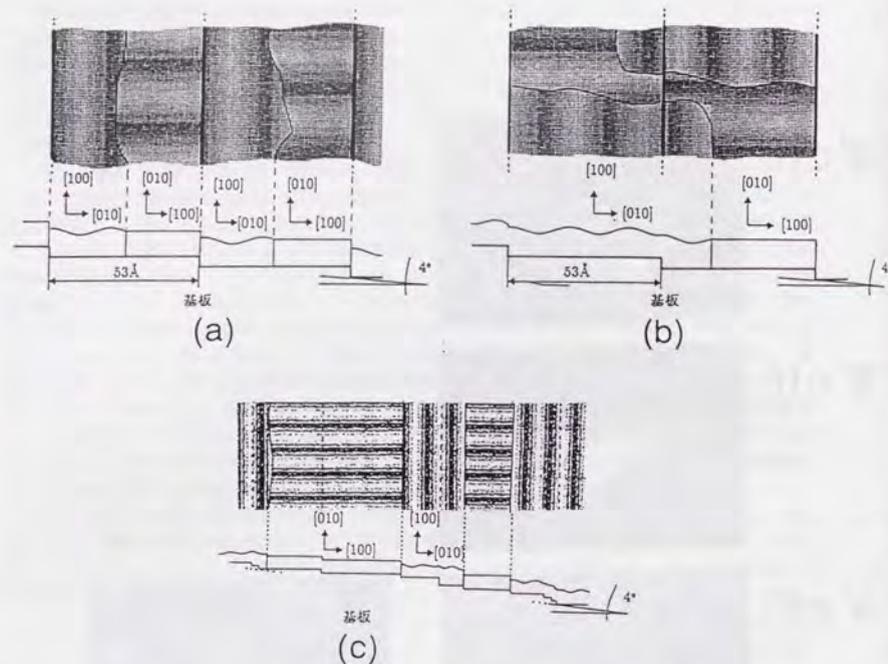


Figure 4.40: 斜め研磨 Nd:YAlO<sub>3</sub> 上で双晶構造となった Bi2201 相超薄膜の構造に対して考えられる幾つかの可能性。

うことが判る。RHEED の原理から考えて、像が見えるためにはある一定面積の結晶構造がコヒーレントな状態であることを必要とする。言うまでもなく回折現象を起こすための最低基本条件である。Fig. 4.40(a) を見ると、ステップ直下から成長する領域はその条件を満たさないことがわかる。基板の長方対称によって支配される方の領域は Bi2201 相の超周期構造の方向がステップに平行で充分長い距離まで続いている。ところがステップ下から勾配方向に超周期構造がのびている今一つの領域は、超周期構造の周期 ( $\approx 26\text{\AA}$ ) と同程度の長さしか領域が広がっておらず、この状況では決して RHEED に超周期構造が表れないはずである。一方実際の RHEED 像には (Fig. 4.39) 勾配方向へ発達した超周期構造によるストリークも表れている。これは Fig. 4.40(a) の状況が正しくないことを意味する。

それを確かめるには STM 等による微視的な観察を必要とするが、基板の絶縁性を改善する方法が今のところ存在せず、超薄膜では STM 観察可能なまでに抵抗値が高いので確認は行なえない。しかし、後の考察を考慮して、現段階で考えられる状況はおよそ Fig. 4.40(b) に示すような配置と考えられる。ステップに支配される領域は最低でも数ステップ分勾配方向にその領域が連続し (基板ステップによるずれは存在するであろうが、そこで超周期の位相のずれが起きないものと仮定)、一方では長方対称に支配される領域も同程度の大きさまで広がっているとするとするものである。これについては後の考察の段階で、もう一度検討する。

先程ステップフローについて言及したが、これが実際に起こっているかどうかを確認する手段の一つとして、基板温度依存性をみる方法がある [191]。すでに斜め研磨した SrTiO<sub>3</sub> 上の成長ではステップフローが起こっていると主張する報告があるが、直接的な確認が行なわれている訳ではない。ステップフローを直

接確認する手段としては、RHEED 振動を用いるのが一般的である。RHEED の電子線をステップに平行に入射して RHEED 振動が見られる状態を確認した上で、基板温度を上げて RHEED 振動が消えるところを探す。この RHEED 振動が消えるのがステップフロー状態の証拠となる。基板温度を上げるのは表面マイグレーションを促進することでステップによる原子の捕獲確率をあげることが目的である。つまり基板上に到達したすべての原子が、原子どうしてテラス上の成長核を形成する前にステップに捕獲される状況がステップフローである。

この概念を斜め研磨 Nd:YAlO<sub>3</sub> 上の 2201 相の成長に当てはめてみよう。すると RHEED 振動を観察しなくてもステップフローの状況証拠が得られる可能性に気付く。まず、一般的なステップフローが起こると仮定しよう。すると基板温度が低い場合 (表面マイグレーションの距離が短い場合) ステップに捕獲される確率が少ないので、原子はテラス上で成長核を作りそこを中心として成長するだろう。その場合のエピタキシーは長方対称性で支配されるべきである。基板温度を上げてステップによる捕獲確率を上げると、徐々にステップにエピタキシーを支配された領域が増加するであろう。両方の領域が共存する基板温度では、テラス長より表面マイグレーションの長さがやや短い状況となり、半数くらいの原子はステップに捕獲され、残りはテラス上で成長核を作っていると考えられる。つまり RHEED 像で双晶となる臨界角度が直接に表面マイグレーション距離に関する目安を与え、この臨界角度の基板温度依存性を見れば逆にステップフローが起こっているかどうかの状況証拠となるであろう。

以上の予想のもとに基板温度依存性を調べてみたところ、意外な結果に終わった [188, 190]。790°C という温度はかなり Bi の再蒸発温度に近いので、基板温度を低くした成長と比較することにし、720°C で成長を行なった。Fig. 4.39 に 4° までの RHEED 像を 790°C の場合と比較して示すが、臨界角度が 4° から 2° に変化したのが判る。この結果はステップフローから予想されるものとは逆である。つまり基板温度を下げればその分表面マイグレーション距離が短くなり、その結果として臨界角度が大きくなることが予想されるにもかかわらず、実験結果はその逆の状況を示している。720°C の場合、4° 研磨基板では既にステップに支配される領域だけとなり、RHEED では 2201 の [100] 方向から観察した像しか表れていない。720°C でも斜め研磨していない (001) 面では非双晶となり、しかもそのエピタキシーは長方対称性が支配しているので、基板温度の低下によって長方対称性の効果がなくなった訳ではない。

では一体どのようにこの結果を解釈すればよいのであろうか。そこで超周期構造の起源も併せて考えながら、以下に考察を加えることにする。

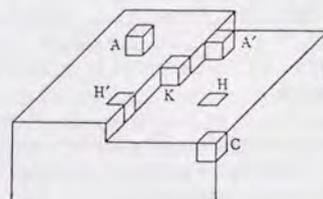


Figure 4.41: 一般的な結晶表面における種々のサイト。A の位置より K (キンク) サイトの方がエネルギー的に安定である。[192]

#### 4.4.4 考察

これ以降の議論を進めるにあたって、最初にはっきりさせておかなければならない点がある。それは、逐次成長させた場合に、超周期構造がどの段階で形成されるのか、ということである。平らな Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 基板上では 4.2 節でみたとおり、最後の Bi 層が供給された時である。では斜め研磨した基板の場合でも同じなのであろうか。

超周期構造の形成を見るには前節までの実験結果同様 RHEED が強力な武器となる。Figure 4.42 に Bi から成長を始めた場合の RHEED 像の変化を示す。基板は Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) を 12° の傾斜角度で研磨したもので、成長させたのは Bi2201 相である。全体で Bi2201 相を 2 層分積層し、かつその上に保護層として Bi-Sr-Cu の順に供給した時のものである。電子線の入射方向は Nd:YAlO<sub>3</sub> [110] 方向であり、基板の傾斜方向に対して斜めかつ下側からの入射としている。従って Fig 4.42 のように斜めの曲線上にスポットが並ぶ。このスポットは電子線がステップの下側から電子を入射することによる透過像を表している。さらにこの回折像が画面上のかなり上の位置に結像している点は、電子線が傾斜方向に対して下側から侵入しているためであり、Nd:YAlO<sub>3</sub> [110] 方向からの入射では逆に画面上で低いところに結像する。

ここに Bi を 1 層だけ供給した時の様子が Fig 4.42 (b) である。この時像としての基本パターンには何等変化が見られない。ただ若干スポットの輝度が増した感じになり、これは Bi によりクリーニング効果として従来から知られているものと関係あると思われる。<sup>16</sup> ここから Sr, Cu, を積層過程で徐々に像のスポットがぼやけ始める。そして 2 枚目の Sr を積んだ段階での RHEED 像が Fig 4.42 となる。像は全体としてぼやけ、かつスポットの強度が弱くなる。しかし重要なことはここでも基板のスポットが Fig 4.42 と同じ場所に見られる点であり、Bi2201 結晶によるステップ壁面の被覆が不完全であると判断される。

この状態に 1 層目の終りとなる Bi を積層した段階で RHEED 像が極端に変化する。まず画面上の下側にぼんやりしたストリークが現れる。この時の RHEED パターンは最終的に成長を終えた段階での RHEED パターンとほぼ同一で、Bi2201 相の超周期構造の存在によって表われるパターンである。つまり Fig 4.42(c) までの段階では決して Bi2201 の構造が形作られることはなく、最後の Bi を供給した段階で初めて形成されることがわかる。この後の RHEED パターンは質的な変化はほとんどなく、ただ (d) の段階で表われた超周期構造のパターンの強度が徐々に増していくだけである。更に判ることは、基板結晶によるスポットがほぼ完全に消失した点である。これは基板表面およびステップの単面が露出しなくなったことに対応するもので、Bi2201 結晶による基板の被覆が完全になったことを表わしている。

これらの結果は斜め研磨基板上における Bi2201 結晶の成長様式の特徴を示す。そこでこの像の変化から考えられる成長様式の模式図を以下に示す。Figure 4.43(a) の段階ではおそらく供給された元素は一応その順番を大体保ちながらも、はっきり特別な結晶を構成する事なくその結果として RHEED には基板のスポットしか見えない状態を保持する。おそらくこの段階では明確にステップフローのメカニズムは起こっていないであろう。むしろそれが起こってれば基板のステップが隠されるために基板の透過スポットがこの段階で消失してよいと考えられるからである。そこに一旦 Bi が供給されると、基板表面全体に渡り Bi2201 構造がはっきり形成され、基板表面の被覆を完全ににする。このことは、基板の透過スポットよりもより低いところに Bi2201 のストリークパターンが表われていることから裏付けられ、RHEED 像が 1 層分だけの Bi2201 によって決められてしまっていることを示す。

従って、以下の議論の前提として、逐次蒸着を行なったとしても 1 層分の原料供給があつて初めて Bi 系超伝導体としての結晶構造を形成し、超周期構造もその段階で初めて発生することがわかる。その前提に立って改めて Fig. 4.42 (d) を見ると、ステップの存在によって非双晶構造になる過程も、1 層分の原料供給が為された時に初めて発生することを示す。これは超周期構造の発生メカニズムを考えるに際し、逐次蒸着の手法を用いたとしても共蒸着法により原料供給をした場合と同一に議論できることになる。そこで、以下の議論では各原子層毎ではなく、単位胞厚さ 1 層分のユニットの成長様式を考察していくことにする。

以上の前提をもとに前節までの実験結果について考えてみよう。なぜ特別なエピタキシャル関係が BSCCO と Nd:YAlO<sub>3</sub> の間に存在するのであろうか。また、なぜステップエッジに垂直な方向に超周期構造が走るのであろうか。単純に考えただけではステップと長方対称性の間には、直接的な共通点があるように思えな

<sup>16</sup> Bi によるクリーニング効果とは、Bi を酸素またはオゾン雰囲気下で基板表面に飛ばすと表面の炭素由来のごみが除去できることを指す。[17]

い。そこで、まず SrTiO<sub>3</sub> でも観測されるステップの効果からもう一度考えてみよう。その結果が Nd:YAlO<sub>3</sub> にもあてはまるかどうかをその後で考察することにする。

前節でも触れたがステップの大きな役割として、原子の捕獲サイトとしての働きがある。一般に原子はテラス上のよりはステップのキックサイトの方がエネルギー的に安定である (Fig. 4.41 参照) [192]。そこでステップの存在する基板上では、結晶はステップを核として成長しやすい<sup>17</sup>。ここでステップの形態を考えてみる。勾配のある特定方向にして斜め研磨した場合のステップは勾配と垂直な方向に 1 次元的に延びている。そのためステップが成長核となる状況での結晶の成長初期過程を考えると、それはステップに沿って 1 次元的に成長していく。つまりステップに沿った方向の成長速度がステップに垂直な方向より相対的に速いということになる。

この成長速度の違いを BSCCO 系の結晶に当てはめると、超周期構造に平行な方向と垂直な方向の成長速度に本質的な違いが存在するのではないかと考えにつきたる。つまり、結晶のもつ本来の性質として BSCCO の [100] 方向の成長速度が [010] 方向の成長速度より速いのではないだろうか。斜め研磨の意味は、BSCCO にとって面内方向で外的に成長速度の異方性を付加することに他ならないのではないかと、この発想は他の実験結果から実は示されていたのである。

まず Han et al. による 2212 相単結晶の偏光顕微鏡の観察結果を考えてみる [193]。Fig. 4.44 に彼等の観察による双晶部分の偏光顕微鏡写真とその各領域における電子線回折の結果を示す。真ん中の成長核を中心として 2212 結晶がピラミッド状に成長した部分が観察できる。この構造は Y123 系のスパイラル成長と似ているが、Y123 系の場合 [100] 方向と [010] 方向の成長速度は差がない (成長温度で YBCO は正方晶) ために辺が丸いスパイラルとなる。一方 Bi2212 相単結晶にみられるピラミッド構造は [100] 方向と [010] 方向の成長速度が大きく異なる場合に生じる構造である。つまり成長速度の速い方がピラミッドの辺に平行になる形で成長したものである。そこでこの場合 [100] と [010] のどちらが辺に平行であるかが問題となる。それを決定しているのが電子線回折の写真であり、この TED 像は Bi2212 相の [100] 方向が辺に平行であることを示している。つまり Bi2212 相の [100] 方向の成長速度は、[010] 方向 (超周期構造の方向) に比較して速いことが如実に表れている。これはステップのある基板上の成長結果と見事に整合する。

更に、最近の STM による成長初期過程の研究から大切な事実が示される。Fig. 4.45 に Koguchi et al. による Bi2201 相の成長初期過程の STM 観察の結果を示す [194]。これは Nb をドーブル伝導性を持たせた SrTiO<sub>3</sub> 上に Bi2201 相の超薄膜を成長し、真空をやぶることなく STM 観察したものである。ここでは原子レベルの分解能ではなく超周期構造がほどよく見やすいレンジで観察している。ここで注意すべきなのは、所々島状になっている部分の超周期構造の方向と島の形状である。方々にみられる島は正方形ではなく長方形をしている。その長方形の島で超周期構造はほぼ例外なくその短い辺の方向にのみ走っている。成長途上の島は [100] 方向に長く [010] 方向に短い構造を有している。この長方形の構造は成長速度に明らかに異方性が存在し、その長手方向に速い成長速度を持つことを示唆する。すなわち、ここでも Bi2201 相の成長速度は [100] の方が [010] に比べて速いという結論が導きだせる。用いられている基板は正方対称であるので、島が長方形になるのは結晶本来の性質であると言える。

以上の考察を一言でまとめると、以下のとおりになる。

BSCCO 系の成長速度は [100] 方向の方が [010] 方向より速い

この関係は斜め研磨基板上の成長の RHEED 観察、単結晶の双晶構造の偏光顕微鏡観察、STM による成長初期過程の観察、の 3 つの独立な手法で裏付けされており真実と思われる。またその他にも Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上の成長初期過程を AFM で観察したところ、長方形の島構造が観測されたという報告 [140] もあり<sup>18</sup>、積極的にこの結論を否定するデータはない。そこで、改めて Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上の長方対称性の効果に立ち戻ってみよう。実験結果のところでは、超周期構造の方向に mismatches が大きくなるように成長するように見えることを指摘したが、今までの考察において成長速度の異方性との関連を議論してきた。つまりところ、Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上でも何等かの形でその長方対称性が BSCCO 膜の面内成長速度に異方性を与えていると解釈される。これは直接的には前述の AFM 観察の結果によって支持される。

<sup>17</sup> 必ずしもステップフローを起こさなくてもよい。

<sup>18</sup> 但しこの実験では [100][010] 方向の特定がなされていない

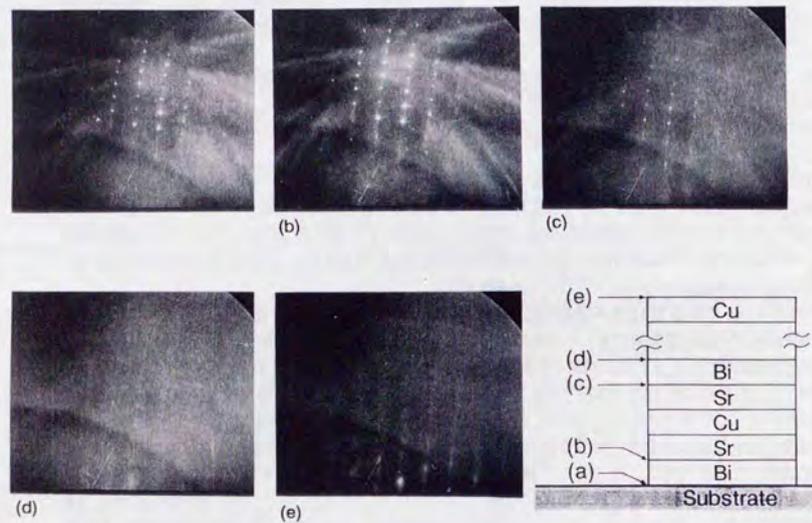


Figure 4.42:  $12^\circ$  研磨の  $\text{Nd:YAlO}_3$  (001) 上に  $\text{Bi2201}$  を成長させた場合の各原子層での RHEED 観察の結果。この場合 Bi から成長を開始しており、(c) の Sr の積層した段階でも超周期構造の形成が見られなかったのに対し、(d) の Bi まで積層した段階で RHEED 像が極端にぼやけスポットが消失し、かわりに超周期構造由来のストリークが形成し始めているのがわかる。

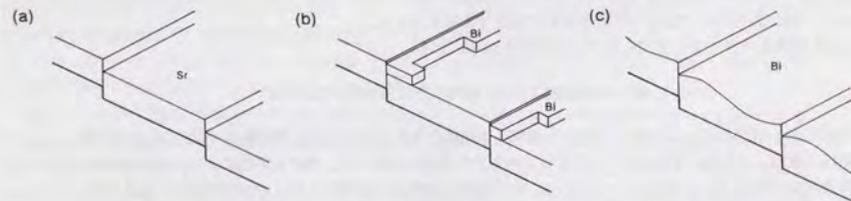


Figure 4.43:  $\text{Bi2201}$  結晶の逐次蒸着過程での斜め研磨基板上的成長過程の模式図。  
(a) Bi-Sr-Cu-Sr まで積層した状態。(b) そこに Bi が蒸着されていく様子。(c) Bi が 1 層蒸着された段階で超周期構造が出現する。

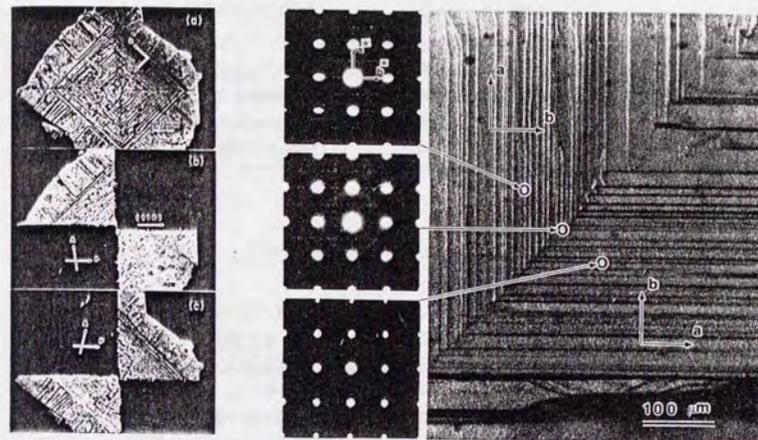


Figure 4.44:  $\text{Bi2212}$  相単結晶の双晶領域における偏光顕微鏡と電子線回折の観察 [193]

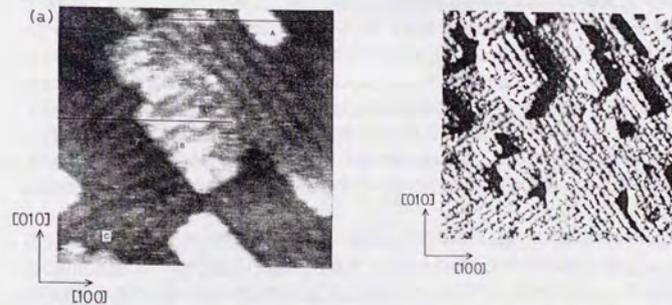


Figure 4.45:  $\text{Bi2201}$  相薄膜成長初期過程の STM 観察 [194]

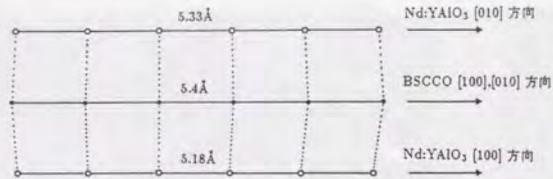


Figure 4.46: Nd:YAlO<sub>3</sub>とBSCCOの格子整合の様子。

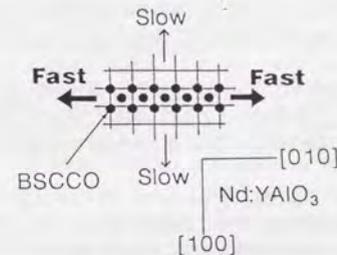
次の議論の中心はNd:YAlO<sub>3</sub> (001)上で、何がBSCCO薄膜の成長速度に面内異方性を付与するか、という点になる。この点を格子整合の問題と併せて考えてみることにする。まず格子整合の様子を見易いようにするために、Fig. 4.46にBSCCOとして5.4Åの格子定数を仮定してNd:YAlO<sub>3</sub> [100]方向、及び[010]方向との格子の並びの概略図を示す。格子のミスマッチはBSCCOのab軸を5.4Åと仮定して、Nd:YAlO<sub>3</sub> [010]方向で約1.9%、Nd:YAlO<sub>3</sub> [100]方向で約4.2%となる。そこで成長時の原子配列を考えると、おそらくNd:YAlO<sub>3</sub> [010]方向の原子間隔がBi2201相の本来の値に近いのに対し、[100]方向では原子はかなり密に並ぶことを強要されると考えられる。簡単に言えば「きゅうくつ」である。従って数原子が集まって初めて成長核を作る段階で、成長核がNd:YAlO<sub>3</sub> [010]方向に伸びた形になると予想される。すなわち、成長速度がNd:YAlO<sub>3</sub> [010]方向に速く[100]方向に遅い状況が作られる。従って、強制的な成長速度の異方性が存在した時に、超周期構造がそのものの性質として速度の遅い方に形成されて行くのであれば、Nd:YAlO<sub>3</sub> (001)上で非双晶結晶ができることになることは想像に難くない。

では長方対称をもった基板表面であれば必ずこの様になるのであろうか。この疑問に対しては今のところ答えは「否」である。つまりNd:YAlO<sub>3</sub>だからこそ非双晶になった、と考えている。その理由は実際に別の長方対称性を持った基板上に2212相を成長させた結果が初期的ながら存在し、それが非双晶とはならないからである[195]。そこで用いた基板はNdGaO<sub>3</sub> (001)面である。NdGaO<sub>3</sub>のab軸長は順に5.428Å, 5.499Åである。従ってBSCCOより少し長い、Nd:YAlO<sub>3</sub>の場合よりも格子整合は良い。また、ab軸の差は0.071ÅでNd:YAlO<sub>3</sub>の0.149Åに対して短い。このNdGaO<sub>3</sub>(001)上では、今のところ2212相が非双晶にはならず双晶構造をもった薄膜しか成長しない。2212相はNdGaO<sub>3</sub>のこの2つの軸長差を感じできなかったと言えよう。Nd:YAlO<sub>3</sub>の場合恐らくは5.18Åというa軸長が極端に短いために1軸的な成長が起こったと考えられる。従ってBSCCOの成長速度を極端に遅くする基板格子間隔が存在する可能性がある。目下それを連続的に調べる良い基板材料は存在しないが、高温超伝導で培われた固溶系で連続的に格子定数の異なる酸化物結晶を作る技術を応用して、適当な範囲の格子定数を有する基板材料が開発できれば、精緻な研究が可能になるであろう。

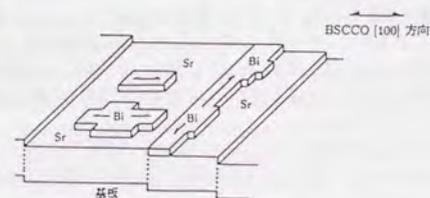
次にNd:YAlO<sub>3</sub> (001)を斜め研磨した場合の結果について考えよう。斜め研磨した場合に、テラス上の成長については平坦な(001)面の議論がそのまま適用できるとすると、実験の状況はまさしく成長方向の競合が起きていることになる。しかしテラス上でステップのふもとに近い方と遠い方で両方の領域が住み分けられていると考えるのは、RHEED像で両領域が観測可能であることに反する。では、どのように両領域が分離しているのであろうか。

先程の議論でも出てきた成長核に立ち戻ってその成長初期過程を考える。今、成長核の出来る確率はステップとその他のテラス上で同じと仮定する。それぞれの成長核はステップおよび長方対称性に支配される向きに超周期構造の方向を定めるであろう。その状況のもとで成長核を中心に領域を広げていった状態を概念的に表したFig. 4.47(a)である。つまり、ステップにかかっている領域でも元来の成長核がそこに無ければ長方対称の方に支配され、逆にテラス上でもステップのところに成長核があった領域についてはス

テップに支配されるエピタキシーが起こるであろう。従って、基板温度は成長核のできる位置をステップにするかテラス上にするかを決定しているといつてよく、臨界角度においてはその両者の確率がだいたい同じになったために双晶構造となったとみなせる。この立場にたつと、「それならば、必ずステップに成長核を持つ領域は常に存在するので、臨界角度以下でも本当は非双晶にはなっていないはずである。」という可能性が指摘される。それに対してはRHEED像の結果からは判断出来ない。もしもステップのふもと付近の極めて狭い部分がステップに沿って細長く成長した場合、その幅が超周期構造の周期より狭ければもはやその領域の存在をRHEEDで観察することは不可能である。ゆえに、本当の結論は別の手段、例えばTEMやSTMによる平面構造の観察などによって導かなければならない。



(a) ステップ間隔が理想的な等間隔の場合、同一テラス上で両方向に成長。



(b) ステップ間隔にばらつきがある場合、広いテラスと狭いテラスで異なる方向に成長。

Figure 4.47: Bi2201相超薄膜のNd:YAlO<sub>3</sub>上成長における成長初期過程の概念図 [188]

さて、ここまでの議論はステップがほぼ等間隔に並んだ理想的な状況を想定しての議論である。ところが、以前にも指摘したように現実の基板ではステップが理想的に等間隔となっていないとは考えにくい。ステップ間隔にばらつきがあった場合、先程の議論とは事情が異なってくるのが予想される。この立場からもう一度双晶膜における領域配置の問題を考え直してみる。そうすると議論はむしろ単純になる。今ある基板温度においてステップ間隔がある一定長さ以上ある場合はテラス上で成長核を形成するものと仮定する。現実の基板ではステップ間隔のばらつきがあるために、あるテラステラス上で成長核を作るに十分な幅があり、別のテラスでは幅が狭くて原子がすべてステップに捉えられるであろう。その結果起こるのはやはり薄膜の双晶化である。では、本当にその様な場合に RHEED で観察可能なのか。790°C での成長の時の臨界角度は4°であった。平均のステップ間隔が約53Åである、従ってぎりぎり超周期構造が2周期分はある長さである。これは回折の起こる最少長さであることから、ステップ間隔がこれより長いテラスでは長方対称に支配される領域が存在した場合、RHEED でその存在を確認できるはずである。この立場で描いた双晶の概念図を Fig. 4.47(b) に示す。ここではテラス幅の分布に対して特定のモデルを考えてはいない。

結局のところ Fig. 4.47(a) が正しいのか Fig. 4.47(b) が正しいのかについての結論はここでは出せない。しかし AFM による Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 面の観察によると、たまたま斜め研磨されていた面ではステップが等間隔に並ぶことはなく、そのテラス幅には分布が生じているので、おそらく Fig. 4.47(b) の状況が現実に近いと考えている。

最後に、その臨界角度の奇妙な基板温度依存性について考察を加える。臨界角度は基板温度を720°C に下げた場合、予想に反して低角側にずれた。これは前述したように、単純なステップフローが起きていないことを示しているようにみえる。では実際には何が起きているのであろうか。今のところいくつかの可能性を提示することしかできない。

最初の可能性は、基板温度の低下に伴って成長速度が遅くなるのが、特に(001)面テラス上で顕著だったとする考えである。成長速度の異方向性が超周期構造の形成と直接結び付くということは前に議論したが、(001)テラス上での成長速度が遅すぎて大きい領域を形成する前に比較的成长速度が早い(と考えられる)ステップエッジに沿って伸びる領域がそのテラス上の領域を飲み込んでしまうと、結果的にステップに支配される領域が薄膜全体を覆うであろう。この場合はテラス上での成長速度に劇的な速度低下を要求せざるを得ない点に難点がある。

次の可能性としては、基板の方に表面の再構成が起こった場合が考えられる。つまり基板温度を上げることでステップのバンチングが顕著になり、結果的に計算値より広いテラスを有する様になったとする[192]。一見基板温度が高いほど長方対称性に支配される傾向が強くなる様に見える。この場合は Nd:YAlO<sub>3</sub> 基板だけを温度を変えてアニールし、その表面を AFM 観察すれば実際にテラスの広さに変化があるか否かが判明する。難点は、それを系統的に調べた例が無いことであり将来的に確かめるべき課題である。

現段階では上記の可能性のどれかに絞り込む事はできない。その大きな理由は、広い範囲で実空間像として双晶構造を確認できる手段が無いことにある。Han 等の単結晶における双晶の観察は、偏光顕微鏡を用いたものであるが[193]、ここで問題にしている双晶の一つ一つの領域はそのテラス幅から考えて非常に小さいことが予想される。事実偏光顕微鏡観察を行ったものの双晶構造を確認することはできなかった。その理由にはもう一つ超薄膜であったこともあげられるが、この点にしても成長初期過程こそが重要であるこの議論においては、避けられない点でありやはり困難に陥ってしまう。結果的には広範囲を走査できる AFM 以外に今のところいい測定手段がないが、その場合縦方向の精度を超周期構造が観測できるまであげる必要があり、非常に難しいことが予想される。

酸化物薄膜の成長の研究はある意味でまだ端緒についたばかりであり、今後研究が進むに従ってこのような難点も徐々に克服されていくであろう。その折りに上記の様な問題が再び議論されるであろう。

## Chapter 5

# Bi 系層状コバルト酸化物薄膜の成長

前章では超伝導体として今なお研究が盛んな Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物薄膜について、成長様式を中心に述べてきた。本章ではその Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の銅を同じ 3d 遷移金属であるコバルトで置換した構造とみなされる Bi-Sr-Co-O 系酸化物薄膜の成長について述べる。この物質の研究の端緒は、なぜ銅酸化物のみ高温超伝導が発現するのか、という問に対する答えを他の 3d 遷移金属酸化物との比較の中に求める一連の流れがあり、その中でも特に2次元性が強い物質で超伝導がみられる可能性が論じられた点にある。本研究では、この物質を将来的に Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導体と組合せて各種接合(トンネル接合、ジョセフソン接合)の作製に用いようとする立場から取上げた。結果的に、銅イオンと異なりその価数が変化するコバルトイオンの酸化物では、銅酸化物の場合と成長様式が異なることなどが判り、酸化物の MBE 成長に新しい側面を見出すこととなった。ここまで得たデータを基に現在も各種接合の作製・評価が鋭意進行中であり、そこで得られた結果からも Bi-Sr-Co-O 系を選択した利点が明らかになってきており研究の先見性を裏付けている。しかし、その内容はいずれ異なる形で発表されるであろうので、本論文の対象からははずす。

## 5.1 背景

### 5.1.1 結晶構造

1988年のBi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体の発見以降、この物質の銅イオンを他の3d遷移金属イオンで置き換える研究が精力的に行なわれた。La<sub>2</sub>MO<sub>4</sub>型の結晶構造を持つ3d遷移金属酸化物は比較的多く知られていたが、Bi-Sr-Ca-Cu-O型構造はこの超伝導体の発見によって初めて構造が知られるようになったものであり、他の酸化物はそれまで知られていなかった。

1989年には、早くもこの物質の銅を他の3d遷移金属で置換する研究の中からBi-(Sr,Ca,Ba)-M-Oの組合せで安定に存在する物質としてM=Mn,Fe,Coの3種類の存在が確認された。米Bell-Core研究所のTarascon *et al.* のグループによる一連の新物質探索から見つかった新酸化物をTable 5.1にあげる[196, 197, 198, 199, 200]。併せて銅酸化物の無限層構造にあたるSrMO<sub>3</sub>についてもせる[201, 202, 203, 204]。

まずは3d遷移金属イオンの価数の変化についてみてみよう。Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導体の場合、Bi2201構造からCuO<sub>2</sub>面の枚数を増やして行って、Bi2223構造からさらに無限枚まで増やした無限層SrCuO<sub>2</sub>にいたるまで、Cuイオンの基本価数は+2価のまま変化しない。後で詳しく議論するが、この性質が原子層成長がこの物質で比較的容易であった理由の一部をなしている。

一方他のMn,Fe,Coの場合は元来これらのイオンが+2価以上の価数も取り得ることを反映して、MO<sub>2</sub>面(M=Mn,Fe,Co)の枚数を増やすにつれてMイオンの価数が増えるのが特徴的である。これは無限層に相当する構造にCuとCu以外の酸化物で大きな違いがあるからである。つまり、SrCuO<sub>2</sub>と他のSrMnO<sub>3</sub>~SrCoO<sub>3</sub>を比較すれば、酸素数が1だけ異なることがわかる。SrをAサイトカチオンとするペロブスカイト型酸化物は、電気的中性条件から通常Bサイトに+4価のイオンを要求する。従って、3d遷移金属イオンの中で+4価を取り得るものだけがSrMO<sub>3</sub>型の構造を取り得る。その意味ではMnより軽いTi,V,Crにおいてもこの構造が安定であるのが知られている[205]。逆にNi,Cuにおいては目下SrMO<sub>3</sub>型の構造は知られていない。酸素欠損が必ず付随する。

Cuの場合はSrO層から酸素を欠損させたSrCuO<sub>2</sub>構造が存在する[206]。この場合同一構造をとり、Sr層より酸素欠損しやすいCa層に置き換えたCaCuO<sub>2</sub>も合成しやすく、初めて無限層構造として見出されたCa<sub>0.86</sub>Sr<sub>0.14</sub>CuO<sub>2</sub>はCaの比率が大きい[19]。この構造はCuの場合に限っての特殊な例であり、Niにお

Table 5.1: Table Mn, Fe, Co による層状酸化物

3d 遷移金属	組成式	結晶構造	イオン価数
Mn	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{MnO}_{6.5}$	2201	+2.5
	$\text{SrMnO}_3$	$\infty$	+4.0
Fe	$\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_9$	2212	+3.0
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{11.5}$	2223	+3.0
	$\text{SrFeO}_3$	$\infty$	+4.0
Co	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6.25}$	2201	+2.5
	$\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$	2212	+3.0
	$\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$	2212	+3.0
	$\text{Bi}_2\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_9$	2212	+3.0
	$\text{SrCoO}_3$	$\infty$	+4.0

いて  $\text{SrNiO}_3$  構造は知られていない。

さて、このような結晶構造はそれでも Bi-Sr-Ca-Cu-O と同様のバリエーションを示し、一種のホモログス群をなすもので、興味深い。しかも劈開性のある  $\text{BiO}$  面を持つことから、電気的特性は極めて 2 次元性であることが期待される。2 次元性の強い 3d 遷移金属酸化物は非常に重要な位置を占めると共に、新たな超伝導物質探索の対象としても面白い。

Co 系酸化物だけを対象に選んだ理由は、装置に対する制限にある。もともと MBE 装置には抵抗加熱セル (e 型電子銃) を設置できるサービスポートが計 6 箇所にも備えられていた。その内 1 つがオゾン導入用のノズルに当てられているので、残り 5 つをどう使うかで対象物質に制限が加えられる。その内 4 つがすでに Bi, Sr, Ca, Cu で占拠されているので、新たには 1 つしか使えない状態であった。Mn か Fe か Co のどれか 1 つを選択するにあたって、以下の 2 点を指針とした。

- 2201 ~ 2223 構造の中から複数の構造が可能な物質を選び、BSCCO 超伝導体と超格子を組む場合における構造の種類を数多く選択できるようにする。
- その構造変化に伴い電気伝導特性が絶縁体からなるべく金属にいたるまで幅広く選択できるようにする。

最初の条件から 2201 構造しかない Mn 酸化物を除外し、2 番目の条件から Fe 酸化物より Co 酸化物が有利と判断した。Bi-Sr-Fe-O 酸化物の場合、2212 構造の場合でも 2223 構造の場合でも共に絶縁性の高い物質であるのに対し、Bi-Sr-Co-O 酸化物の場合、2201 構造が 0.2eV 弱のエネルギーギャップを持つ絶縁体であるのに対し、2212 構造は室温の抵抗率が  $10\text{m}\Omega\text{cm}$  以下の金属にかなり近い特性を持つ。また無限層に相当する  $\text{SrCoO}_3$  は、かつて高温下で使える電極材料として研究されていた金属であり、超伝導体との組合せに幅を持たせることが可能である点を重視した。

しかし、それらの構造の間関係は単に  $\text{CoO}_3$  面を増やしただけではなく、2212 構造である  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  は  $ab$  軸長が 2201 構造や無限層の場合に比べて 1 割程度短くなっていることが後でわかる。この現象は Co 系酸化物の 2212 構造においてのみ特異的にみられ、他の Mn 系酸化物や Fe 系酸化物においては知られていない。これは将来 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超伝導体とヘテロエピタキシャル成長を行なう場合に格子整合の点から不利になるであろうことが予想される。

Fig. 5.1 に  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6.25}$  および  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  の結晶構造を示す。以下簡単のために前者を Co221、後者を Co232 とよぶことにする。いずれも Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の Cu イオンを Co イオンで置き換えた構造を基本としている。Co221 の方は、Bi2201 と比較して酸素量が多いことを反映して、超周期構造の  $b$  軸方向への周期が格子整合 (commensurate) したものになり、 $b$  軸長の 4 倍となり Bi2201 より短くなっている [200]。また  $\text{Co}^{2+}$  イオンのイオン半径 (0.75Å) が  $\text{Cu}^{2+}$  の 0.73Å より大きいことを反映してか [207]

Table 5.2: Bi-Sr-Co-O の結晶構造 [196, 198, 202]

n	組成式	a[Å]	b[Å]	c[Å]	結晶系
1	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6.25}$	5.4615(8)	5.459(1)	23.450(4)	Orthorhombic
2	$\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_9$	—	—	29.83	Monoclinic
$\infty$	$\text{SrCoO}_3$	3.840	—	—	Cubic

、 $ab$  軸長が少し延びている。一方  $c$  軸長は Bi2201 に比して短くなる。実際の数値は Table 5.2 に Co232 と併せてのせる。

Co232 には詳細な構造解析の結果がない。Tarascon *et al.* による格子定数の決定は  $\text{Bi}_2\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  に対してのみ行われており [198]、その場合斜方晶で  $ab$  軸長がそれぞれ 4.89Å と 5.06Å であることが報告されている。Co232 については単結晶の X 線回折の結果から  $c$  軸長が 29.85Å であることだけが調べられていて、 $ab$  軸長についての報告はなかった [198]。そこでこの相についてはバルク単結晶および多結晶を製作し、X 線回折の結果から  $ab$  軸長として約 5.0Å という値を得ている [208, 209]。

結晶対称性に関しては断面 TEM の観察結果から単斜晶と報告されている [198] (Fig. 5.2)。また Co232 についても超周期構造が存在するが、BSCCO 系と異なり 2 種類の超周期構造が独立に存在する。透過電子線回折の結果から見える超周期構造は、incommensurate なものとして約  $a^*/11.3$  という周期のもの、commensurate なものとして  $(3a^*+b^*)/18$  が報告されている [198]。

このことからわかるように、Co232 は Cu-2212 と比較した場合完全に isomorphic というわけではない。Co221 の方は Cu-2201 に対して isomorphic といって差し支えない構造である。Co232 において Cu 系と比べて  $abc$  軸すべてが短いのは主に  $\text{Co}^{3+}$  イオンのイオン半径に起因するものと考えられる。Co232 は Tarascon *et al.* による帯磁率の測定結果から  $\text{Co}^{3+}$  イオンが低スピン状態にあることが示唆されており [198] (Fig. 5.3)。これは 6 個の 3d 電子が  $d_e$  軌道を完全に占有した状態でイオン半径が約 0.56Å と  $\text{Co}^{2+}$  状態の 0.75Å に比べて約 0.2Å も短い。この短いイオン半径は  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ 、そして  $\text{Co}^{3+}$  の高スピン状態では実現されず [207]、その意味で Co232 は  $\text{CoO}_2$  面を持つ物質の中で極めて短い Co-O-Co ボンド長を持つ特異的な存在といえよう。

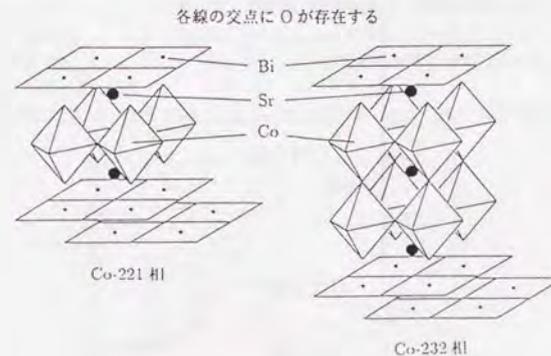


Figure 5.1: Co221 相および Co232 相の結晶構造。

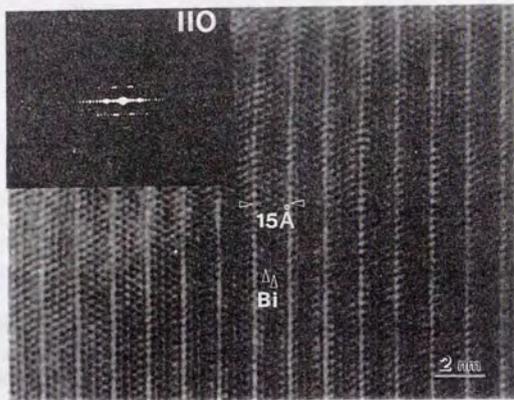


Figure 5.2: Co232 相の 110 断面の高分解 TEM 像 [198]

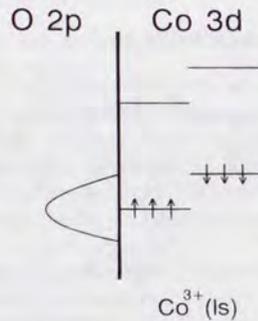


Figure 5.3: 低スピン状態での  $\text{Co}^{3+}$  イオンのスピン配置

### 5.1.2 物性

前述のイオン価数の違いを反映して Co221 と Co232 はかなり異なる性質を示す。ここでは輸送特性や磁気特性等について簡単にまとめる。

#### Co221

Co221 は室温で  $1\Omega\text{cm}$  以上の抵抗率をもつ絶縁体である。多結晶体の抵抗率の温度依存性は熱活性型でありその傾きからエネルギーギャップの大きさは  $0.3\text{eV}$  前後と見積もられている。しかしその結晶構造から異方性が大きいことが予想されるこの結晶では単結晶で評価すべきで、低温の  $\rho_{ab}$  は Pb をドーブした単結晶で  $0.32\text{eV}$  という測定結果が得られている [199]。

帯磁率は 2 次元の Co イオンの持つスピン秩序に関する興味から測定されており、150K にネール温度を持つ反強磁性体であることがわかっている。Tarascon *et al.* によるそれぞれの測定結果を Fig. 5.4 に示す [197]。この結果でネール温度以上の帯磁率で 300-400K 間の温度依存性を Curie-Weiss 則に従うとして  $\mu_{eff} = 3.01\mu_B$  という値を出している。これは  $\text{Co}^{2+}$  の高スピン状態 ( $S=3/2$ ,  $\mu_{eff} = 3.87\mu_B$ ) や  $\text{Co}^{3+}$  の高スピン状態 ( $S=2$ ,  $\mu_{eff} = 4.90\mu_B$ ) の値より小さいが、 $\text{Co}^{2+}$  の低スピン状態 ( $S=1/2$ ,  $\mu_{eff} = 1.73\mu_B$ ) や  $\text{Co}^{3+}$  の低スピン状態 ( $S=0$ ,  $\mu_{eff} = 0\mu_B$ ) より大きい値である。これは過剰酸素によって Co のイオン価数が厳密には 2+ より少し 3+ の方へずれているとすると説明可能である。

Co221 については単結晶の帯磁率の異方性も報告されている。2 種類の結果を Fig. 5.5 に示すが [197]、Tarascon *et al.* による結果と Shi による結果は同様の異方性を示している [210]。磁場を *ab* 面内に向けた場合に大きな帯磁率を観測しており、いずれも Co の局在スピンのほぼ *ab* 面内に向いていることを意味する。Tarascon *et al.* は 150K のネール点のピーク以外に 100K に小さなピークを観測しており、不純物によるものか結晶に本質的なものかの断定を避けているが、Shi の試料では 100K のピークを観測しておらず本質的なものとは考えにくい。Shi による帯磁率のフィッティングからは Co イオンの  $\mu_{eff}$  は  $2.1\mu_B$  と見積もられており、この場合は  $\text{Co}^{2+}$  の低スピン状態の理論値 1.73 にかなり近くなっている。Tarascon *et al.* の結果とかなり異なる値であるのは主に試料依存性が大きいためであると考えられ、特に酸素量が局在スピンの有効ボーア磁子の大きさに強い影響を与えると思われる。

#### Co232

Co232 に関しては Co221 ほど報告例が多くはない。この物質については奇妙なことに単結晶作製の例だけ報告されている [198]。この理由は後にわかったことであるが、多結晶を作る場合 Co221 相の混入を防ぐことが当初困難であったのに対して、自己フラックス法による単結晶作製は容易に単一相作製が可能であったことによるものと思われる。

Co232 の場合物性は Bi-M-Co-O ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) の 3 種類をまとめて論じられる場合が殆どである。抵

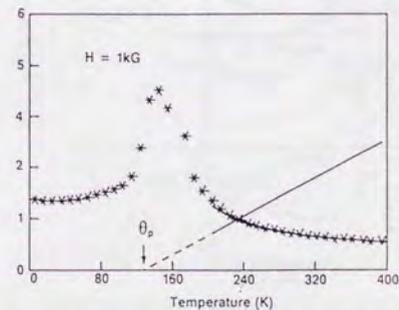


Figure 5.4: Co221 相バルク単結晶の帯磁率温度依存性 [197]

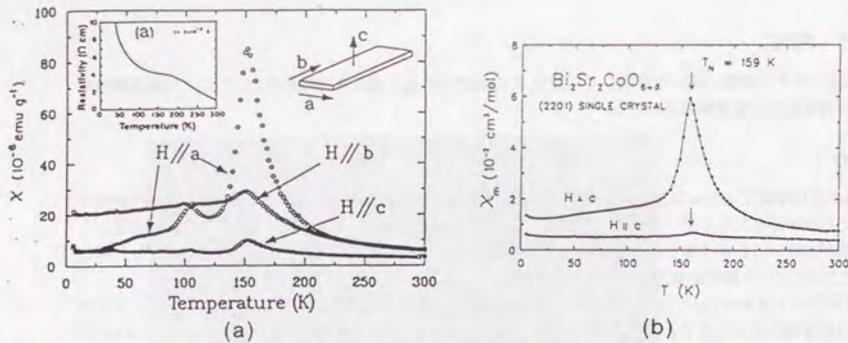


Figure 5.5: Co221 相バルク単結晶の帯磁率の異方性。(a)Tarascon *et al.* の結果 [197]。(b)Shi *et al.* の結果 [210]。

抗率はアルカリ土類金属を Ca, Sr, Ba と変えるに伴って減少する (Fig. 5.6) [198]。Co232 (Sr 相) の抵抗率の温度依存性は半導体的であり、室温で  $4\text{m}\Omega\text{cm}$  程度であることが報告されている。この温度依存性は室温から  $4.2\text{K}$  までの間で熱活性型とみなせる領域はなく、2次元のバリアブルレンジ・ホッピングでよくあうとされている。しかしバルク単結晶や後述する薄膜の  $\rho_{ab}$  の測定結果では室温から  $80\text{K}$  前後まで温度の減少と共に抵抗率の減少がみられており [208, 211]、Tarascon *et al.* の報告した結果より金属的であると思われる。ただ低温で  $T^{1/3}$  の温度依存性を示しており、2次元のバリアブルレンジ・ホッピング領域が存在する点では一致する。この結晶における  $\rho_c$  は  $\rho_{ab}$  にくらべ約 4 桁も高い値を持っており、Co221 や BSCCO 系超伝導体と同様に異方性の強い系と考えられる。

帯磁率は Co221 の場合と異なり  $4.2\text{K}$  まで磁気的な長距離秩序の発達に伴う異常は見られない。Tarascon *et al.* による単結晶の測定の結果を Fig. 5.7 に示す [198]。磁場は  $c$  軸に平行にかけたものでありデータは小さな常磁性を示している。低温 ( $50\text{K}$  以下) の帯磁率の上昇は Curie-Weiss 則に従い、主に不純物によるものとみなされている。絶対値が  $10^{-7}\text{emu/g}$  という非常に小さな値をとっている理由は  $\text{Co}^{3+}$  イオンが低スピン状態をとっているためと思われ、室温以上にネール温度を持つ反強磁性の可能性は異方性の測定から否定されている。 $\text{Co}^{3+}$  が低スピン状態であることは光電子分光の結果からも支持されている [198] (Fig. 5-8)。

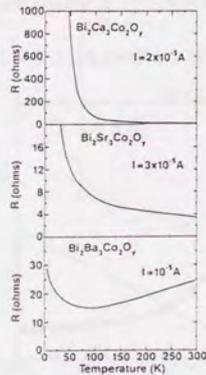


Figure 5.6:  $\text{Bi}_2\text{M}_3\text{Co}_2\text{O}_9$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) の抵抗温度依存性 [198]

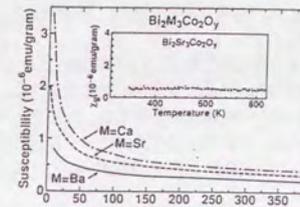


Figure 5.7: Co232 バルク単結晶の帯磁率温度依存性 [198]

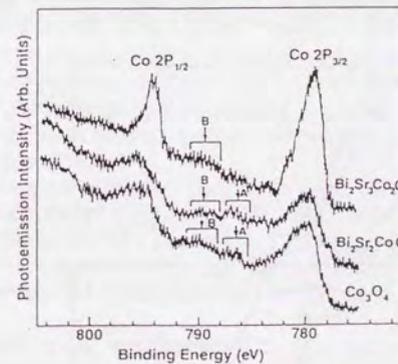


Figure 5.8: Co232 バルク単結晶の Co 光電子分光 [198]

## 5.2 Co 金属の酸化

### 5.2.1 背景

銅酸化物超伝導体の MBE 成長で当初問題となった酸化剤の選択は、主に Cu を 2+ イオン状態にできるかどうか基準となった。本研究で採用したオゾンは前章でみたようにこの条件を満たすものであった。本章で扱う Co に関しては MBE 装置でそれを酸化する試みは従来存在せず、従ってまずは Co 金属単体の酸化から調べる必要があった。Co は Co, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>4+</sup> の 4 種類の状態を取ることが知られている。一般に知られている Co 酸化物も CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 種類があり、熱平衡条件に応じて安定な状態が異なることが知られている [212, 213, 214, 215, 216]。

本研究で Co を元に作製しようとしている物質の酸化数は、5-1 節で述べたように Co221 で 2+, Co232 で 3+ と考えて良い。そこでさしあたって Co を 3+ にまで酸化する条件を調べた。そのために、オゾン圧力と基板温度を変えながら Co だけを堆積させその結晶構造を調べる。その際のオゾン圧は前章で示した Bi-Sr-Ca-Cu-O が成長可能な範囲でのみ調べる。その理由は将来的にヘテロ超格子を作製する場合に、あまりに条件が異なると片方の成長中にもう一方が分解するなどの現象が起こり実用には耐えないと予想されるからである。

まず Fig. 5.9 に従来知られている Co 金属の高温酸化の相図を示す (白丸、実線はそれを延長したもの) [212, 215]。これは薄膜ではなくバルク金属の酸化を熱天秤を用いて調べた結果をもとに関心のある領域を中心とした図に作成しなおしたものである。作成にあたり一つ問題が生じた。それは Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の酸化数をどのように評価するかである。Co に注目した場合この物質の酸化数は平均で 8/3 ≈ 2.7 であり、CoO の 2+ と Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3+ の中間をとる。この一見中途半端な酸化数は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> がスピネル構造を取ることに由来する。スピネル構造中で Co イオンには 2 箇所の非等価なサイトがある。それ故に局所的に酸化数の異なる Co イオンが同居していると考えねばならない。この価数の分配がやっかいなことに文献によって 2 通りの流儀に分かれる。一つは Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> あたり 2 箇所ある 6 配位 Co イオンが 3+ の価数を取り、1 箇所ある 4 配位 Co イオンが 2+ であるとするもので、今一つが 6 配位 Co が 2+ 状態で 4 配位 Co が 4+ 状態であるとするものである。今回は前者の立場をとることにして、2+ と 3+ の境界を評価することにした。その理由は後者の立場は 3+ 状態がなくなると 2+ と 4+ 状態だけを仮定するものであり非常に不自然に感じることに、配位数の少ない Co イオンの方に大きな酸化数を要求するのともまた不自然であるからである。前者の立場をとった場合、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ができる条件で Co は 3+ と考えてよいであろう。以降一貫してこの立場をとる。

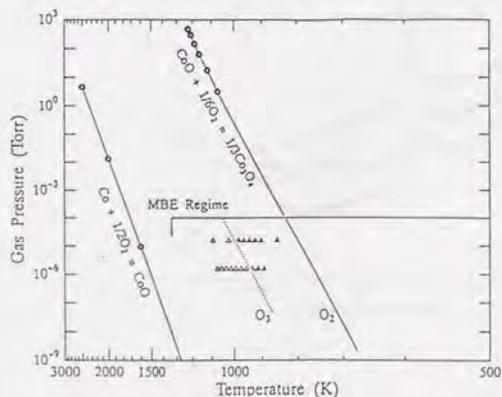


Figure 5.9: Co 金属の温度・酸素圧相図 [212, 215]

### 5.2.2 オゾン雰囲気下の CoO と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Co のオゾンによる酸化は 2 種類の基板上で調べた。一つは Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) で Bi-Sr-Co-O を成長させる時に主に使用する基板である。もう一つは MgO(100) であり、これは意図的に CoO と極めて格子整合のよい基板をつかった場合に Co<sup>2+</sup> と Co<sup>3+</sup> の境界が移動するかどうかをみる目的で使用した。

#### MgO 上の Co の酸化

まず MgO(100) 上における結果から見てみる。Fig. 5.10 にオゾン圧をかえた時の薄膜の RHEED 写真を示す。基板温度は 720°C に固定し、Co の蒸発温度は 1380°C、蒸発レートに換算して約 0.2 Å/s である。堆積時間は 30 分、従って 400 Å 弱の厚みの薄膜となる。オゾンを導入しないで Co だけを MgO 上に堆積した場合 (Fig. 5.10(a))、成長するのは Co 金属の結晶である。RHEED は MgO[110] 方向からの観察であり、その像は β-Co の結晶の透過像を表している。

BSCCO を成長させる場合に実用下限のオゾン圧である  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa で堆積させた場合 (Fig. 5.10(b)~(d)) RHEED 像は一変する。透過像であることには変わり無いのであるが、回折点の間隔が短くなり、室温ではさらにメインスポットの間にサテライトスポットが表れている。メインスポットの間隔は CoO によるものである。CoO は岩塩型構造をとり MgO と格子定数が殆ど変わらないので [218]、この構造は x 線回折では基板のピークに CoO のピークが隠れて判別できず、実際の x 線回折の結果もそれを裏付けるものであった。従って RHEED から構造を CoO の (100) 配向結晶であると判断した。圧力を BSCCO 成長時に通常用いる  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa に設定した場合と同じく室温で CoO(100) 配向の透過スポットとサテライトスポットの組合せが観察された (Fig. 5.10(e))。

ここで成長させた条件を Fig. 5.9 に重ねた場合、一つ面白いことがわかる。基板温度が 720°C でオゾン圧が  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa という条件は、CoO ができてしまわない。しかし室温まで下げる過程で相図上では Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に変化する可能性がある。では実際に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はできたのか。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> はスピネル型の酸化物で格子定数が 8.08 Å である。この場合どのような配向であっても x 線回折で MgO と重なるピークがないために判別可能なはずである。ところが Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に相当するピークは現れておらず、RHEED の結果もメインスポットに関しては CoO から変化していない。つまり基板とのエピタキシーが熱平衡条件を凌駕したということであり、CoO と MgO の結合エネルギーが極めて強いことを示唆する。

では Co<sup>3+</sup> 状態は MBE では実現不可能なのであろうか。それを考えるために MgO 上の CoO で観測されたサテライトスポットの意味を考えてみる。このスポットの原因は 2 つの可能性が考えられる。一つは結晶は完全に CoO であり MgO 上に成長することでバルク結晶には存在しない歪 (例えば熱膨張係数の違い等によるもの) の為超周期構造が発生する可能性で、もう一つは熱平衡条件から Co<sup>3+</sup> の方が安定であるために CoO が過剰酸素を取り込んで Co<sup>3+</sup> 状態を部分的に作り、その結果として超周期構造を生み出した可能性である。どちらが正しいかの決定的な答えは光電子分光等の直接価数を調べる手段によらねばならないが、当面可能な検討を加えてみよう。

このサテライトスポットをその場観察すると、面白いことに 700°C 以上で成長している時は表れていない (Fig. 5.10(b)) [217]。室温まで冷却する過程で途中から表れ始めるのである (Fig. 5.10(c))。冷却過程は成長時と同じオゾン圧を保持しているため、Fig. 5.9 の相図上では成長点から水平に右に移動していくことに相当する。すると条件としては途中で Co<sup>2+</sup> から Co<sup>3+</sup> 状態へ変化するはずで、その境界に相当するところでサテライトスポットが表れてくるのであれば、何等かの形で Co の価数の変化を反映したものであるといえよう。

仮に価数の変化と対応するならば、それは熱平衡条件によって決定されるべきものであるから、成長した CoO 結晶の方位や形態にはよらないはずである。その点を確かめるためにさらに成長速度を落として (0.1 Å/s) CoO を成長させ、さらに基板温度の下げる速度を約 1/2 にした条件でもう一度 MgO 上の CoO の様子を RHEED 観察した (MgO[100] 方向からの観察)。その結果を Fig. 5.11 に示す。

まず成長速度を押さえた効果が RHEED 像がスポット状だったのがストリーク状になったことに表れた。これは薄膜結晶の表面の平坦性が向上したためと考えられる。両者の格子定数の微妙な差を反映して MgO(100) 面に対して約 4 度傾いたストリークが現れており、これから計算される CoO の格子定数は約

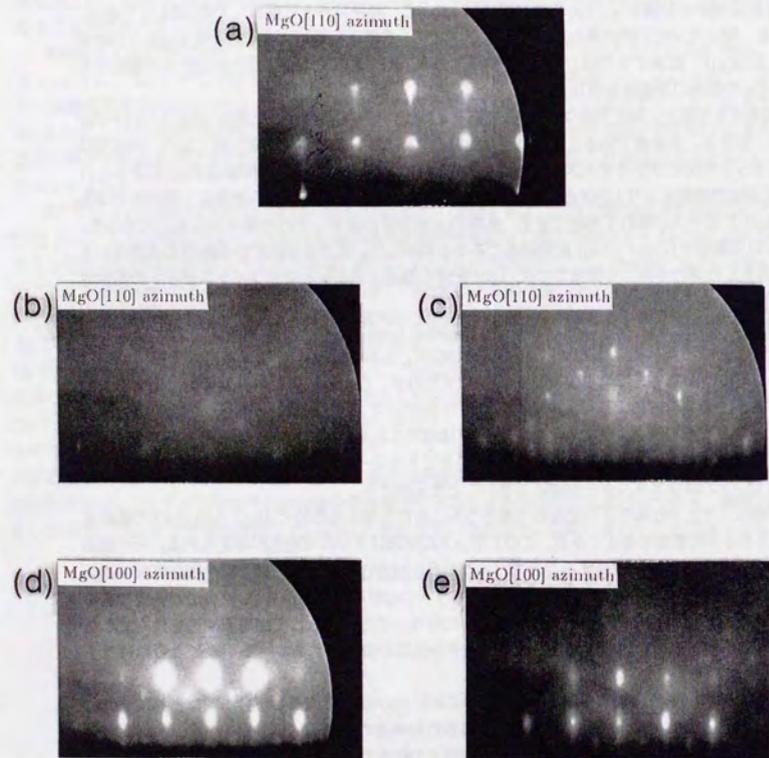


Figure 5.10: MgO(100) 上に Co を堆積した時の RHEED 像。(a)MgO[110] azimuth, O<sub>3</sub>なし, 室温観察、(b)MgO[110] azimuth, オゾン圧  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa ( $3.0 \times 10^{-6}$  Torr)、基板温度 700°C、(c)MgO[110] azimuth, オゾン圧  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa ( $3.0 \times 10^{-6}$  Torr)、室温観察、(d)MgO[100] azimuth, オゾン圧  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa ( $3.0 \times 10^{-6}$  Torr)、室温観察 (e)MgO[100] azimuth, オゾン圧  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-5}$  Torr)、室温観察。

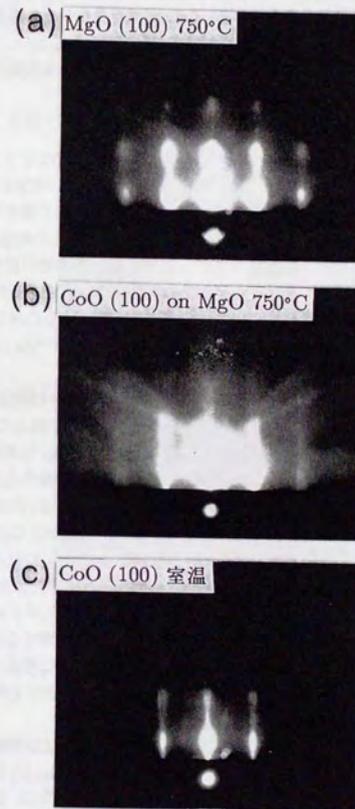


Figure 5.11: MgO 上の CoO の RHEED 像。成長速度と基板温度降下速度を下げた場合の温度変化を示す。MgO[100] azimuth, オゾン圧は  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-5}$  Torr) である。[217]

4.22Åであり、バルクでの値4.26Åと比較した場合若干縮んでいるが、この理由はMgOからの格子緩和が完全に終了していないためと思われる。

しかしそれ以上に重要なことは、ゆっくり基板温度を下げた場合Fig. 5.10(c)~(e)にみられたサテライトスポットが見られなくなった、ということである。基板温度の下げる速度は直接的には格子定数の温度変化の速度に対応しており、速度によってサテライトの出現に差が現れるということは、Fig. 5.10(c)~(e)でみられたサテライトスポットがCoOに過剰酸素が取り込まれて超周期構造を作ったのではなく、むしろ基板格子との熱膨張の関係で表れたものであることを強く示唆する。もしも過剰酸素の取り込によって超周期構造が現れるのであれば、結果は基板温度を下げる速度にはよらないはずである。

従って、結論としてMgO上のCoの酸化をまとめると、CoOがエピタキシャル成長し、しかもCoO以外の形態つまりCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は熱平衡条件としてCo<sup>3+</sup>が安定な領域においてさえ生じない、となる。これは酸化物のエピタキシャル成長が完全に熱平衡条件にのみ支配されるわけではないのを確認したことになる。

#### Nd:YAlO<sub>3</sub>上のCoの酸化

MgO上のCo酸化物の成長はそれ自身興味あるものであるが、このままではオゾンの有効性を評価することが不可能であり、CoOもしくはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のどちらかだけに格子整合がよい基板を使わずにCoのオゾンによる酸化を調べる必要性が出てきた。そこで、CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のどちらとも格子整合が良いとは考えられないNd:YAlO<sub>3</sub>(001)面で同様の実験をおこなった。結論から言うと、MgO上の成長と異なりCoOからCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への状態変化が見られ、その境界のオゾン圧依存性から熱平衡条件が両者の成長を支配していることがわかった。同時にその結果は酸素に対してオゾンの有効性も実証するものであった。

実験方法はMgOの場合と同様で、基板温度を800°C以上にした状態で設定したオゾン圧のもとでCoOを成長させ、基板温度を下げる過程でRHEED観察を行う。オゾン圧は $2.0 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-5}$  Torr) と  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-6}$  Torr) の2種類で調べた<sup>1</sup>。

Fig. 5.12にNd:YAlO<sub>3</sub>上にCoをオゾン圧 $2 \times 10^{-3}$  Paで成長させた場合のRHEED像の変化を示す。電子線の入射方向はNd:YAlO<sub>3</sub> [110]に平行に固定した。まず成長温度を800°C以上に設定してCoOのみ成長させる。Figure 5.12(b)は基板温度が750°Cの時の像である。Figure 5.12(a)の基板そのものの像と比較した場合、単純なエピタキシャル関係ではない。また像そのものもMgO上の場合と違い像は非常に複雑なものとなる。しかしCoOであることは格子定数の見積りからわかる。特に弱いながらみえているストリーク(約11°傾いている)に注意すればCoOの配向の様子もわかる。この像からCoOは主に(105)配向していることがわかり、その場合の格子のミスマッチは0.05%程度であるCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は前述の様に正スピネル構造を有し格子定数が約8.084Åであるが、それに相当するRHEEDの回折点は見当たらない。

この状態から基板温度だけ下げていくとある温度を境にRHEED像に新たなスポットが現れ始める[217]。その様子をFig. 5.12(c)に示す。像としてはより複雑になって行くので注意を要するが、特徴的なのは矢印で示したスポットで、これがCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に起因するものである。この場合は完全に透過パターンになっており、ストリーク状の回折像は見られない。Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が出現する温度は710°Cと750°Cの間であり、710°Cから低温にむかってこの回折点はよりはっきりして来る。

境界の温度はオゾン圧を下げるとそれに依って低温側にずれる。同様のRHEED観察をオゾン圧を1桁下げて $2.0 \times 10^{-4}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-6}$  Torr)に設定した場合に行った結果をFig. 5.13(b),(c)に示す。この場合はFig. 5.12の場合と異なり電子線の入射方向がNd:YAlO<sub>3</sub> [110]に平行に設定したので、RHEED像は同一の構造に対して左右逆になる。その点に注意すれば高温側と室温での像はFig. 5.12と同一である。この圧力下でCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が現れ始めるのは、基板温度にして640°Cと660°Cの間であり、 $2.0 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-5}$  Torr)の場合に比べて低温側に約80°C移動した。

この2種類の圧力で得られた結果を温度・圧力相図上にプロットし、その境界でもってオゾン(O<sub>3</sub>)雰囲気下におけるCoO ↔ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の相境界を求める。その様子を既知のデータから外挿された酸素(O<sub>2</sub>)雰囲気下の相境界と比較した図を先程示したFig. 5.9に重ねてみると酸素に対するオゾンの有効性が顕になる。BSCCO結晶やこの後で述べるBi-Sr-Co-Oの成長時のオゾン圧である $2.0 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-5}$  Torr)

<sup>1</sup>本論文は圧力の単位をPaで統一しているが、Coの酸化に関してはCuの場合のオゾンの優位性を示した同様の相図に合わせてTorrで相図を書いた。

前後で比較した場合、境界は高温側に約150°C強移動する。また同一温度軸上で比較すると圧力で4桁低い状態でCo<sup>3+</sup>状態を実現できる。

BSCCO薄膜を製作する場合、オゾンによる装置系に対する安全性から上限圧力として $2 \times 10^{-5}$  Torr ( $\approx 2.6 \times 10^{-3}$  Pa)を設定している[3]。またBSCCOにおける基板温度はおおよそ1100K(820°C)以下である[97]。Fig. 5.9をみるとちょうどその領域にCoOとCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の境界、すなわちCo<sup>2+</sup>とCo<sup>3+</sup>の境界が存在することになる。この結果は重要で、将来的にBSCCOとBi-Sr-Co-Oのヘテロ積層構造を製作する際の条件として、Co221相もCo232相も共に材料として用いることができることを意味する。別の言葉でいえば、Cu<sup>2+</sup>イオン状態とCo<sup>2+</sup>イオンとの超格子構造もCo<sup>3+</sup>イオンとの超格子構造も両方作製できる可能性を示しているといえる。

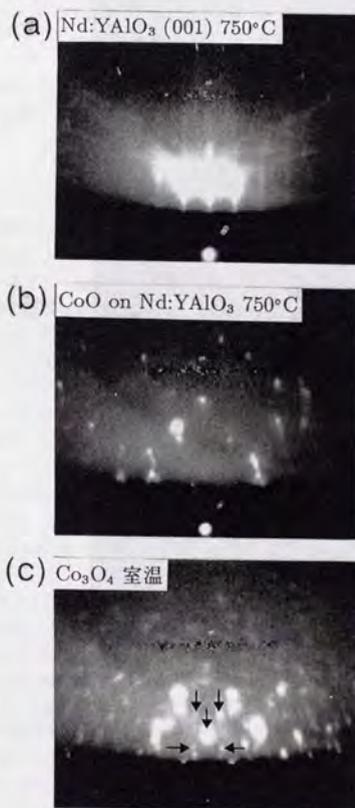


Figure 5.12: Nd:YAlO<sub>3</sub>(001)上にCoを堆積した時のRHEED像。オゾン圧を $2.0 \times 10^{-3}$  Paに固定し、基板温度を下降させた時の温度変化の様子を示す[217]。

そこで次に問題となるのは、シャッター制御して Co221 相と Co232 相を作製する場合、ここで得られた結果と作製条件がどのように関係するかである。次の節ではこの章の本题である Bi-Sr-Co-O の成長について詳しく述べる。

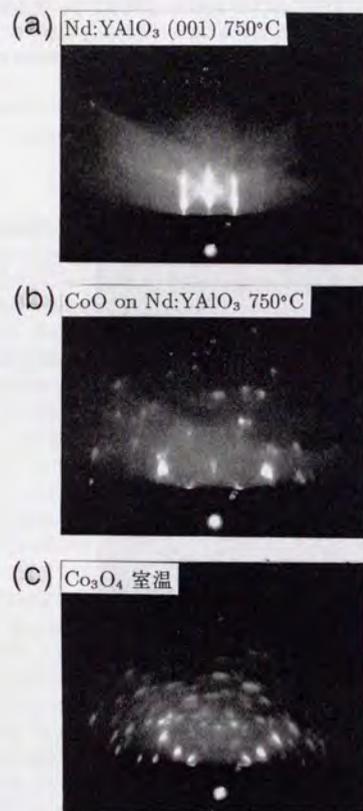


Figure 5.13: Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上に Co を堆積した時の RHEED 像。オゾン圧を  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa に固定し、基板温度を下降させた時の温度変化の様子を示す。

### 5.3 積層方向の構造制御

この節では本章の中心となる Bi-Sr-Co-O の成長について論じる。BSCCO と同様の層状構造をとる Bi-Sr-Co-O でも逐次蒸着の手法を用いるのが自然と考えられる。ところが、実際の成長において BSCCO 系と Bi-Sr-Co-O の本質的な違いが逐次蒸着そのものの成否にまで影響を及ぼすことがわかってきた。これはむしろ酸化物薄膜結晶の成長において普遍的にあてはまるであろう問題であり、逆に銅酸化物の場合の特殊性が改めて認識されたと言っても良い。積層方向の構造制御は「酸化数の変化の有無」と密接に関係する。この節では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{n+1}\text{Co}_n\text{O}_y$  ( $n=1,2$ ) の成長を通してこの問題を浮き彫りにし、一般的な酸化物薄膜成長の指針を得る。

#### 5.3.1 熱平衡条件下の成長

5-1 節で説明したように、Co221 と Co232 の間には Co のイオン価数の差が存在する。しかし、逐次蒸着の手法は一種の非平衡条件もしくは準熱平衡条件下での成長であることから、価数の違いが存在したとしても目的とする構造はシャッター制御で作製可能であるという予想のもとに実験を始めた。また時間的経緯からすると、元々 Co232 相の成長を先に行っていたのであるが、その途中である条件では Co221 が成長してしまうという問題に突き当たり、Co221 相の成長から実験をやり直したので、Co221 相の成長から話し始める。

#### 逐次蒸着 1—Co221 のパターンで

まず最初に逐次蒸着におけるシャッターの開閉パターンを Co221 相に合わせ、その状態で成長が可能かどうかをオゾン圧と基板温度をパラメータとして調べた。

Fig. 5.14 にオゾン圧を一定にして基板温度を変化させた一連の薄膜の X 線回折の結果を、Fig. 5.15 に対応する薄膜の RHEED 観察の結果を示す [217]。オゾン圧は通常の BSCCO 結晶を成長する場合と同様の  $2.0 \sim 2.2 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \sim 1.7 \times 10^{-5}$  Torr) に固定し、基板温度を  $680 \sim 870^\circ\text{C}$  の間で変化させた。

まず目につくのは「すべての場合に Co221 相が成長するのではない」ということである。X 線回折の結果を順に基板温度の低い方からみていくと、低い方では Co221 ではなく Co232 が成長している。Co232 相は基板温度が  $750^\circ\text{C}$  に達しても成長し、この温度までは Co221 相の片鱗すら伺えない。ところが、更に基板温度を上げて  $780^\circ\text{C}$  を越すと初めて Co221 の成長が確認される。この時 X 線回折において Co232 相は存在が確認されない。従って中途半端な組成のずれなどによって部分的に Co221 が成長した可能性はほぼ完全に排除できる。更に基板温度を上げて  $850^\circ\text{C}$  以上にすると、BSCCO で見られた分解が起こる。この原因は BSCCO の場合と同様に主として Bi 原子の再蒸発によるものと考えている。また Figs. 5.15(c)(d) は Co232 相の回折像を示しているのに対し、Fig. 5.15(a) は Co221 相の回折像となっており、X 線回折の結果と矛盾しない。

この段階で BSCCO の場合と異なって逐次蒸着の効力がなくなっている可能性が考えられ、より詳しく調べる必要が出てきた。そこで、今度は基板温度を一定にした状態でオゾン圧に対する依存性を調べた。その場合の X 線回折の結果を Fig. 5.16 に示す。低角だけを拡大して 002 反射だけに注目した図である。基板温度を変化させた場合に Co221 相と Co232 相の境界とみられた  $760 \sim 770^\circ\text{C}$  に温度を固定して、オゾン圧を  $5.0 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$  Pa ( $3.8 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$  Torr) の間で変化させた。その結果、Co221 相と Co232 相の成長領域の分離が見られた。オゾン圧を  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa ( $1.5 \times 10^{-5}$  Torr) に設定した場合主として Co232 相が成長するのに対し (Co221 相の混入が見られているが)、オゾン圧を  $1 \times 10^{-3}$  Pa ( $7.6 \times 10^{-6}$  Torr) 以下にした場合は Co221 相になる。

温度・オゾン圧相図においてより広い範囲に渡って成長領域を調べた結果を Fig. 5.17 に示す。この図からいくつか特徴的な点をあげてみる。

- オゾン圧一定の線上では低温側から Co232, Co221, 分解の順に領域が分かれる。
- 基板温度一定の線上では低圧側から Co232, Co221 の順に分かれるが、そのオゾン圧依存性は比較的小さい。両者が共に成長可能な領域は無いが、もしくはあったとしても非常に狭い。

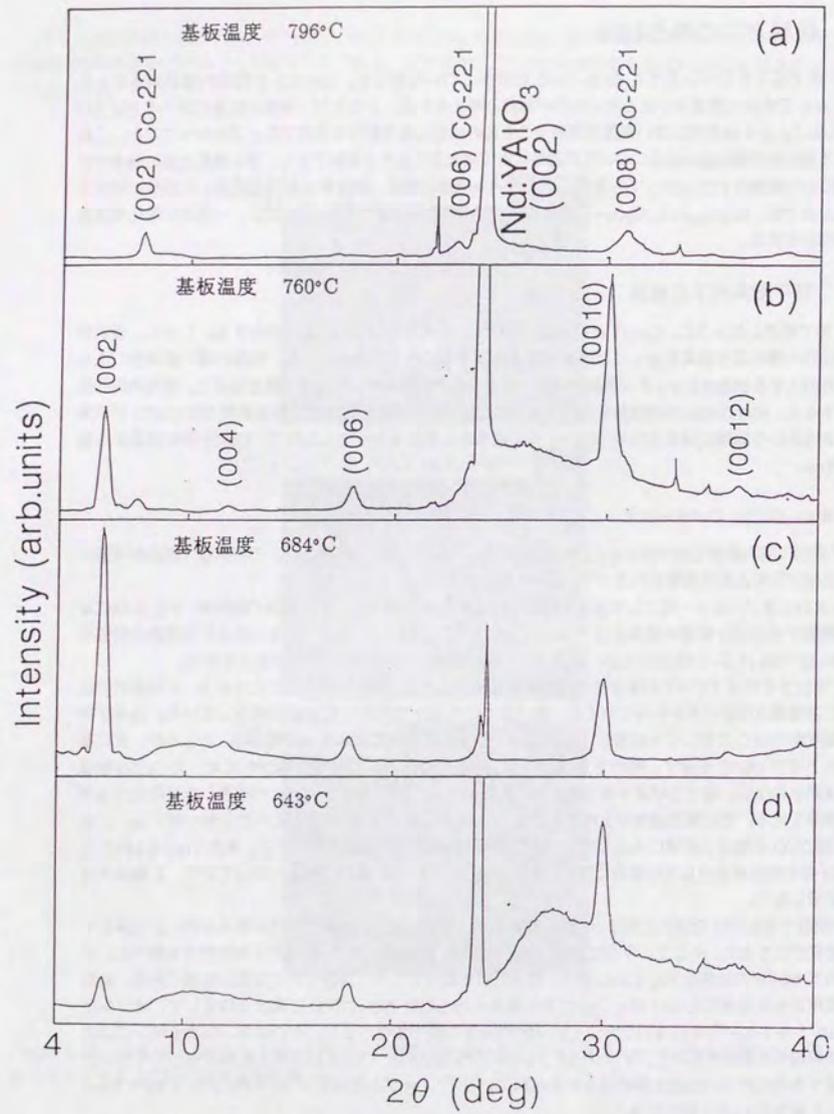


Figure 5.14: Co<sub>221</sub> 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の X 線回折の様子。基板温度による変化の様子を示す [217]。

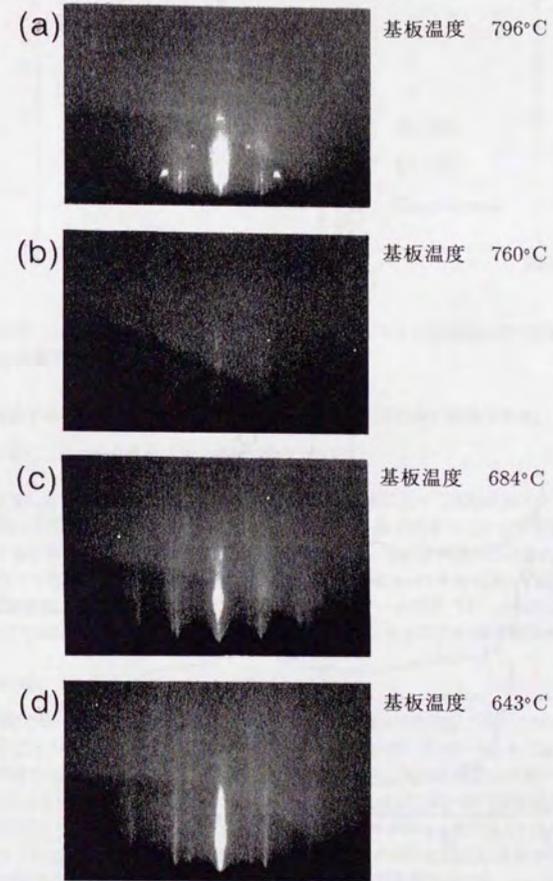


Figure 5.15: Co<sub>221</sub> 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の RHEED 像の様子。Fig. 5-14 にそれぞれ対応する [217]。

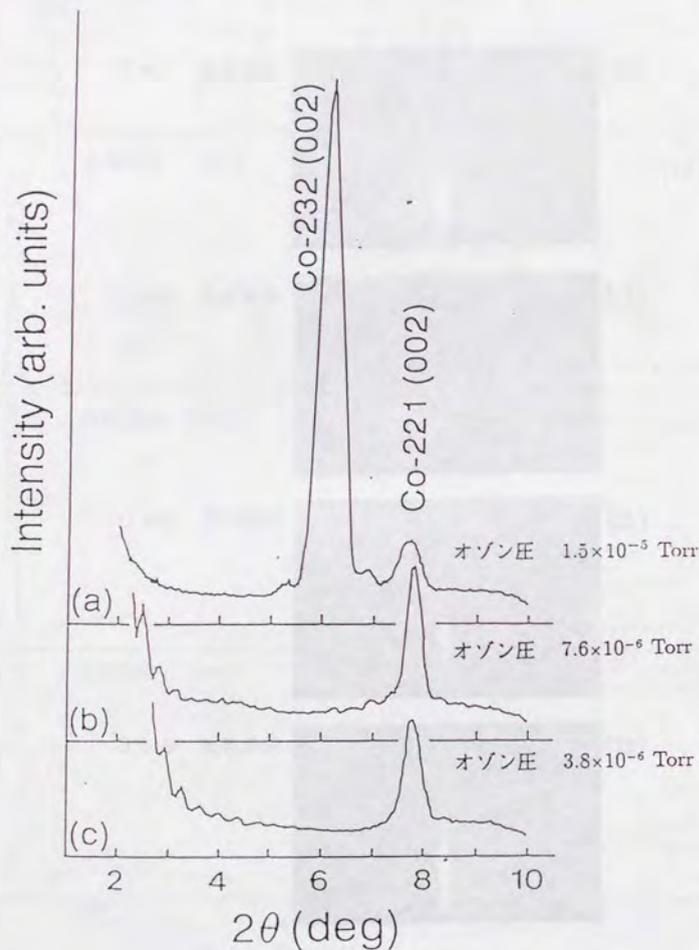


Figure 5.16: Co221 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の X 線回折の様子。オゾン圧による変化の様子を示す [217]。

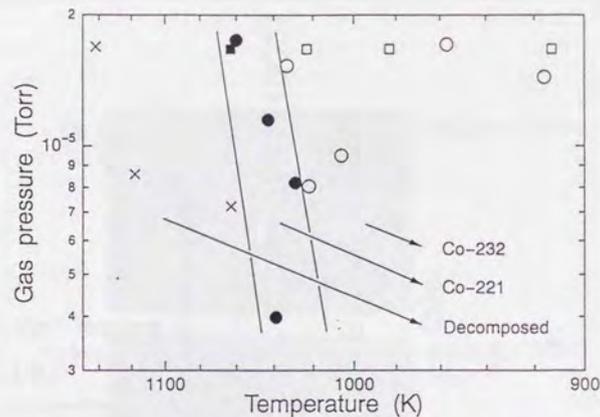


Figure 5.17: Co221 相・Co232 相の成長可能領域の相図。Co221 相の方が高温低圧側に位置し、それより更に温度をあげると結晶は分解してしまう [217]。

- Co221 相の成長する領域は基板温度の範囲にして 30°C 強の非常に狭い範囲である。
- 高温低圧にいくにつれて酸化数の小さい状態が安定である。

これらの特徴が指し示すのは、「Bi-Sr-Co-O の成長は熱平衡条件によって支配されており、シャッター制御による構造制御は不可能である」という点であり、Bi-Sr-Co-O 系の成長は BSCCO 系と大きく事情を異にする。BSCCO 系の場合、本研究では 2201 相から 2245 相まで、他の実験結果によると 2278 相まで成長可能であり、これらの作り分けはシャッター制御による逐次蒸着によって行われていた [127, 98, 128]。一方 Bi-Sr-Co-O の場合は 221 相と 232 相の作り分けでさえシャッター制御のパターンのみでは不可能である。明らかに  $\text{Co}^{2+}$  安定領域と  $\text{Co}^{3+}$  安定領域の分離に伴って、Co221 相と Co232 相の成長領域が分離した。

#### 逐次蒸着 2—Co232 のパターンで

Co221 相に合わせたシャッターパターンの場合、熱平衡条件が成長相を支配することがわかった。すると逆の立場でも同じことが起こることが期待される。つまり、シャッターのパターンを Co232 に合わせておいたとしても、同様の相図を描くことが可能であるはずである。むしろ同じ相図しか書けないであろう。

Fig. 5.18 および Fig. 5.19 にシャッターを Co232 にあわせた状態でオゾン圧一定で基板温度を変化させて成長を行った結果を示す。この場合 X 線回折では Co221 相の成長はあまりはっきり見られないが、RHEED の方で非常にはっきりと Co221 相の成長が確認できる<sup>2</sup>。Co221 相の場合と同様に低温側に Co232 相が、高温側に Co221 相が成長する領域が分離して現れた。この結果は見事に先程の相図 (Fig. 5.17) にあてはまる。シャッター制御はここでも相の作り分けに役立っていない。いずれのシャッターパターンであれ、相図上の領域に大きな変化が無いという結果は、やはり Bi-Sr-Co-O 系の成長が熱平衡条件に強く支配されていることを示唆している。

<sup>2</sup>両者の RHEED 像の違いについては詳しくは後で解説する。

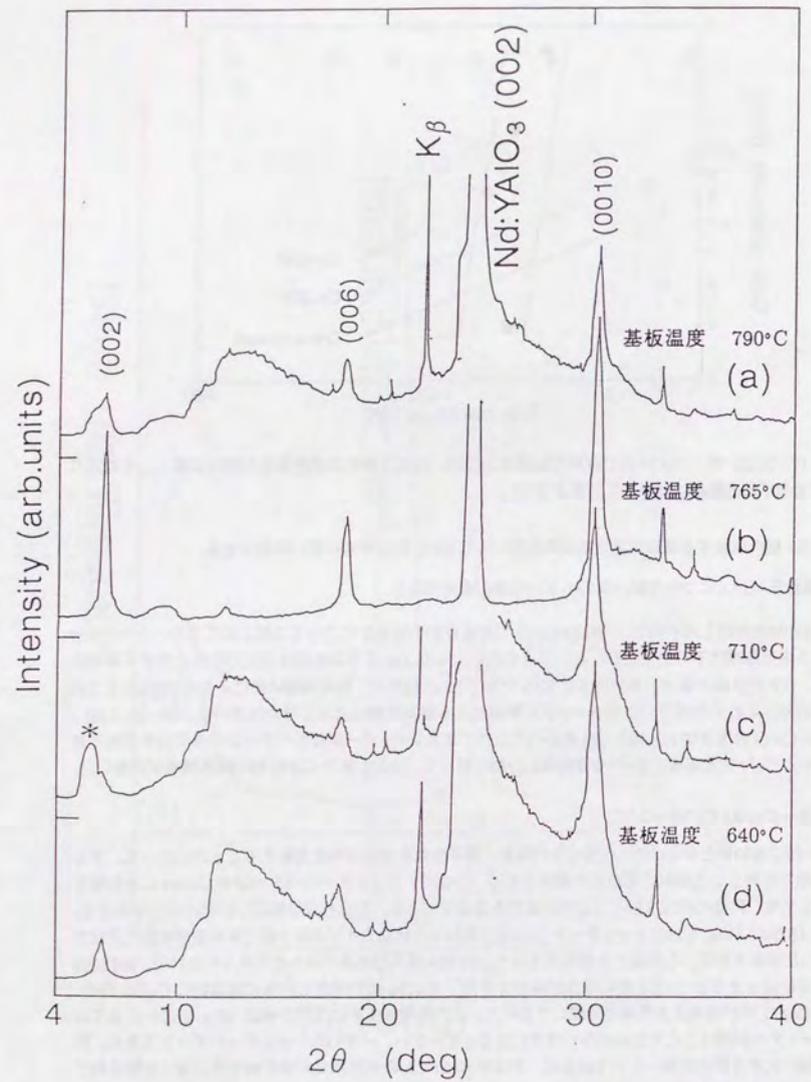


Figure 5.18: Co<sub>232</sub> 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の X 線回折の様子。基板温度による変化の様子を示す。

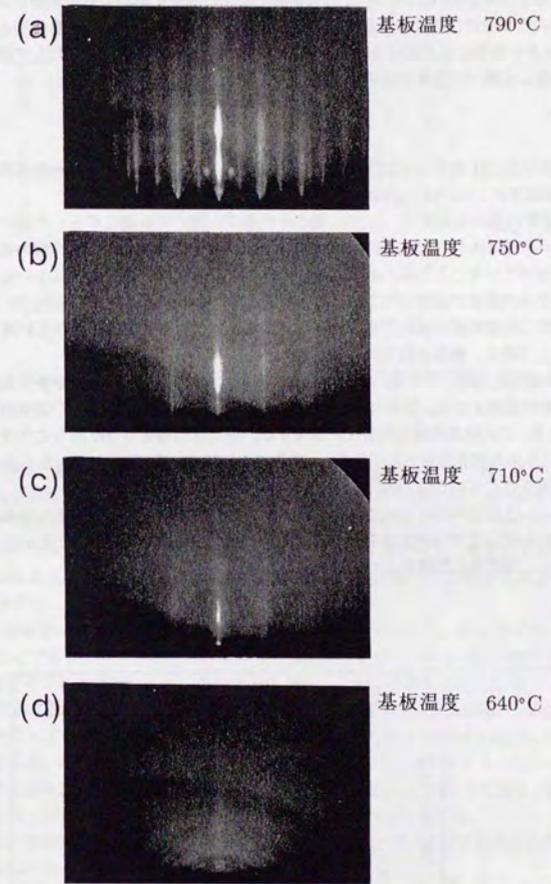


Figure 5.19: Co<sub>232</sub> 相に合わせたシャッターパターンで成長を行った時の RHEED 像の様子。Fig. 5-19 にそれぞれ対応する [217]。

### 5.3.2 結晶構造

ここまで得られた結果を逆にいうと、基板温度とオゾン圧を所定の値に保ちさえすれば望みの相が得られるとも言える。しかしシャッター制御に意味がない訳ではない。共蒸着と逐次蒸着を比較した場合、細かな組成制御ははるかに後の方が行い易い。またマイクロな結晶構造に合わせた順序で原子を供給することが、特に悪影響を与えたと考えられない。そこで、Bi-Sr-Co-Oの成長においても引き続き逐次蒸着法を用いることにした。相の作り分けはあくまで基板温度とオゾン圧によるが、その条件を目的とする相に合わせた上で、更にシャッター制御により組成を細かくすることを行った。以下、その様にして得られた薄膜結晶についてもう少し詳しく調べた結果を示す。

#### X線回折

Fig. 5.20及びFig. 5.21にCo221相とCo232相のX線回折像を示す。前述の図でも明らかな様にピークはいずれも00l反射のみ観測され、Nd:YAlO<sub>3</sub>(001)上にc軸配向の状態成長する。

Co221相のブラッグ反射の現れる位置は、Bi2201相のそれを少しだけ高角側にずらした様になる。特徴的なのは各指数のピークの強度比がBi2201相と類似しており、両者の結晶構造がその内部の各イオンの位置まで極めて非常に似通っていることの表れといえる。また002反射周りには完全ではないもののラウエ振動が見られ、意図した分の層数が積層されていることがわかり、この限りにおいてBSCCO系と結晶性や平坦性に関してほぼ同じ程度の質を確保できていると言える。ブラッグ反射の位置から計算した結晶のc軸長は約23.45±0.06Åであり、報告されている値[197]と良い一致を示した。

Co232相の場合でも本質的には同じである。Co232相も同様にBi2212相の各ピークを多少高角側にずらした位置にブラッグ反射が観測される。強度についても004から0012迄の間で0010の強度が最も強い点はBi2212相と同じであり、その結晶構造の類似性を示唆する。Co232の場合も002周りにラウエ振動が観測され、平坦性についてもある程度保証されている。c軸長については、同様に00l反射から計算した値が29.75±0.03Åとなり、報告されている値[198]よりわずかに短い結果となった。

以上の結果からBi-Sr-Co-Oは基本的にBSCCOと似通った結晶性を持ち、非常に平坦な結晶が得られることがわかる。これはBi-Sr-Co-OがBSCCO同様に2次元的に成長する結晶であることを示唆する。次にRHEEDの結果を検討し、平坦性の問題をより詳しく論じよう。

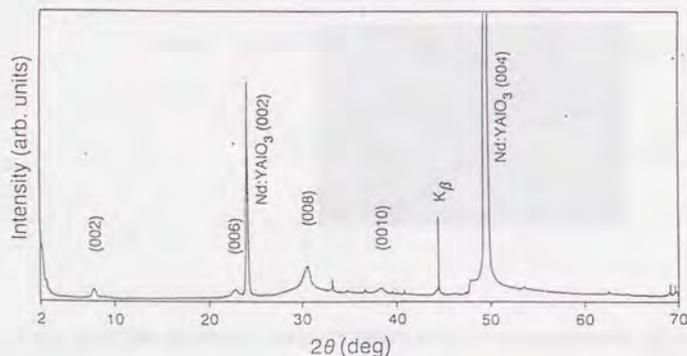


Figure 5.20: 最適条件で作製したCo221相のX線回折の様子[217]

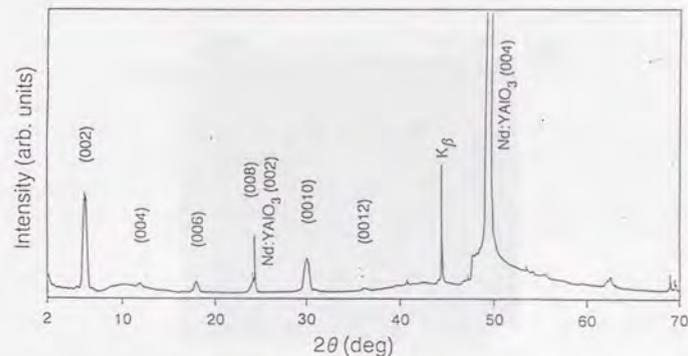


Figure 5.21: 最適条件で作製したCo232相のX線回折の様子[217]

#### RHEED観察

X線回折の結果はc軸配向のBi-Sr-Co-Oがかなり平坦性良く積層されていることを示していた。ではその表面はどの程度平坦なのであろうか。またCo232に関してはab軸長が知られていないため、RHEEDの情報からおおよその値を見積もる。

まずCo221相からみてみよう。Fig. 5.22にCo221のRHEED像を示す。基板はNd:YAlO<sub>3</sub>(001)である。RHEED像は全体としてBi2201相と非常に似た像である。しかしその詳細を見るとBi2201相とは異なる点が2つ存在する。

最初は、超周期構造の周期がBSCCOに比べて短くなったことに対応し、サテライトストリークの間隔が少し広がったことである。Co221相の超周期構造の周期は多結晶のリトベルト解析と断面TEMの観察からb軸の4倍であることが既に判っているが[197, 200]、この得られたRHEED像でもほぼメインストリークを8等分する位置にサテライトストリークが表れている。このことは薄膜化してもCo221相がバルクの超周期構造を保っていることを保証する。さらに各々のストリークの幅がBSCCOのそれに比べて少し広がった様に見える。それを詳しく示しているのがFig. 5.22(b)で、サテライトストリークはメインストリークを8等分する箇所に現れる。このストリーク幅の広がりには明らかに存在しており、BSCCOと比較して結晶性に微妙な違いがあることを示唆する。この点に関しては後で考察する。

次にCo232相のRHEED像に目を転じよう(Fig. 5.23)。Co232相の像はこれまでみてきたBSCCOやCo221相のそれとは大きく異なり、2つの特徴があげられる。

一つ目としてメインストリークの間隔がBSCCOやCo221相に比べて広がっていることがある。ついで、Nd:YAlO<sub>3</sub>[100]方向からの像とNd:YAlO<sub>3</sub>[010]方向からの像が明らかに異なっており、結晶が非双晶になっていることが示唆される。結晶が非双晶になる点については次の5章4節で改めて詳しく論じるのでここでは前者の格子定数に直接関係する特徴について考える。

メインストリーク間隔の拡大は実空間におけるab軸の長さが5.4Åよりかなり短くなっていることを意味する。RHEED像から直接格子定数を評価することは原理的に可能ではあるが、電子線の波長やスクリーンとの距離、入射角度の精度などの問題からあまり正確な値は期待できない。そこで普通取られる方法は基板上の格子定数が既知の結晶像との比較からその相対比を求めて計算する方法である。基板結晶自身との比較がもっともよく使われるが、ここではCo221とCo232が基板の狭い領域に共存する条件で薄膜を作

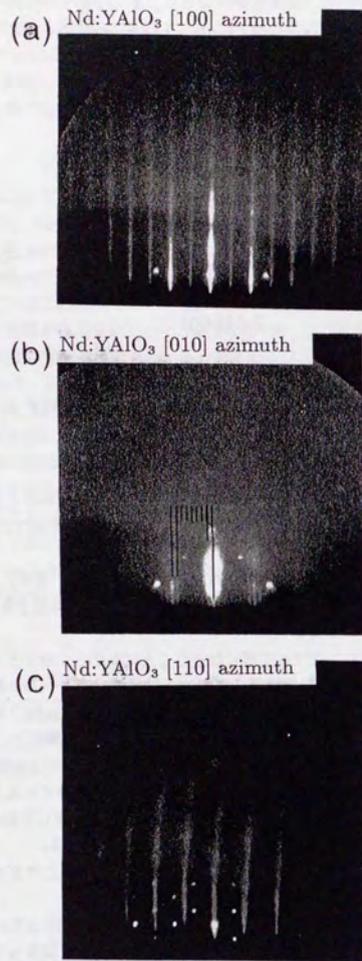


Figure 5.22: 最適条件で作製した Co221 相薄膜の RHEED 像 [217]

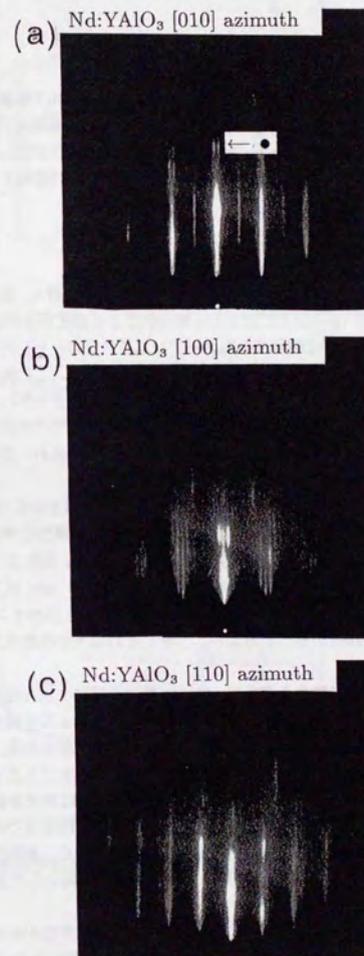


Figure 5.23: 最適条件で作製した Co232 相薄膜の RHEED 像。 [217]

製した場合の RHEED 像をもとに、Co232 の格子定数の評価を行った。その結果、Co232 の格子定数として  $5.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$  という値を得た。この値は BSCCO や Co221 の  $\approx 5.4 \text{ \AA}$  という値からすれば特異的に短い。この値は 5-1-1 節で述べたバルク単結晶および多結晶における値と一致し、従来より知られている Co232 相が薄膜化できていることを示唆する。RHEED 像による解析では  $ab$  軸の長さの差を区別できる精度はないので、今後両軸長ともを  $5.0 \text{ \AA}$  として扱う。

### 5.3.3 物性

結晶構造の評価からは、Co221 相・Co232 相共に基本的には報告されているバルク結晶構造と同じ構造を有する薄膜が得られることがわかった。次に抵抗率の温度依存性、ホール効果の評価を行う。なお、抵抗率測定に関しては矩形に切り出した薄膜試料 ( $2 \times 8 \text{ mm}^2$ ) を用いて 4 端子法により測定し、ホール効果については湿式エッチングによる 6 端子の形状に加工した試料 (形状・大きさについては 3 章参照) でおこなった。

#### 抵抗率

Fig. 5.24 に Co221 相の抵抗率  $\rho_{ab}$  の温度依存性を示す。室温での値が  $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  を越え、低温にかけて抵抗率が上昇していく。測定系の問題で抵抗値が  $10^7 \Omega$  以上になると 4 端子法による測定が不可能なので、200K 前後までしか測定していない。この抵抗率の上昇を評価するためにアレニウスプロットしたところきれいに直線にのる結果となった。したがって、Co221 は典型的な熱活性型の半導体である。この直線の傾きからエネルギーギャップを評価すると約  $0.2 \text{ eV}$  となり、赤外領域にギャップがあいていることがわかる。抵抗率のエネルギーギャップについては試料間のばらつきが多少あるが 10 以上の試料についての測定から  $0.2 \sim 0.3 \text{ eV}$  の間におさまっている。このばらつきは、抵抗率の測定において結晶の質 (格子の乱れ・欠陥・双晶境界等の外的な因子) に依存するために現れて来るものであると考えられる。

一方 Co232 の抵抗率の温度依存性は複雑である。Fig. 5.25 に Co232 相の抵抗率を示す [211]。室温では  $4 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  を下回る比較的低い値をとり、室温から 80K 前後までは  $d\rho/dT > 0$  と金属的伝導の温度依存性を示す。しかし、更に低温にすると抵抗率は上昇に転じ 4.2K にかけて発散していく。80K 以下の温度依存性は温度  $T$  の単一のべきで合わせることはできない。その様子を詳しく見るために、80K 以下の領域で抵抗率の対数を  $T$  の  $-1$ 、 $-1/3$ 、 $-1/4$  乗の各べきに対してプロットした図を示す (Fig. 5.25 のインセット)。80K 直下から 20K 程度までは、 $-1$  乗の場合の直線性がもっともよい。しかしそれ以下の温度域でアレニウスプロットからのずれが顕著になって来る。

結晶構造および単結晶における抵抗率の異方性から考えて、Co232 相は非常に 2 次元性の強い物質と考えられる<sup>3</sup>。その場合低温で抵抗率の上昇があるとバリアブルレンジホッピングによる伝導が支配的になる可能性がある。その観点から  $T$  の  $1/3$  乗に対して  $\log \rho_{ab}$  が直線的に従うことが予想される。それがみられるのは 15K 以下の領域である。しかし、この温度域における測定精度の点から確実に 2 次元のバリアブルレンジホッピングが起きていることを主張するのは問題がある。この点に関しては測定方法の問題として He ベッセルにディッピングする形の試料冷却方法では温度安定・均一性に対して精度面での不安があるので、詳しい議論のためには He クライオスタットを使用した測定が必要と思われる。本研究ではその物性評価を中心課題においていないので詳しい解析はおこなっていないが、今後の課題として調べる必要があるであろう。

Co232 の場合、バルク単結晶における測定では室温からすでに絶縁体的温度依存性が報告されていたのに対して、薄膜試料で金属的溫度依存性を示すようになったことは、なんらかの意味で Co-232 相にはキャリアのドーピングが可能であるように思われる。その場合電子相関の強い 2 次元金属としての特異な物性が期待できる。そこで、作製された薄膜に後からキャリアを加える試みとして高圧酸素によるアニールを行なったが、特に大きな変化はみられなかった。酸素を増やすことでキャリアを増やそうと試みたのは、話が前後するがこの次のホール効果の実験からキャリアがホールであるからである。この時の条件は 50 atm、 $400^\circ \text{C}$  で 24 時間アニールというものである。高圧アニールやその他の方法でキャリアをより多くドーピングする研

<sup>3</sup>  $\rho_c/\rho_a \approx 10^4$  程度であり、BSCCO と同程度と考えられる。

究は、現在も単結晶・多結晶・薄膜結晶で総合的に進めているが、今のところめだった結果を得るにはいたっていない。

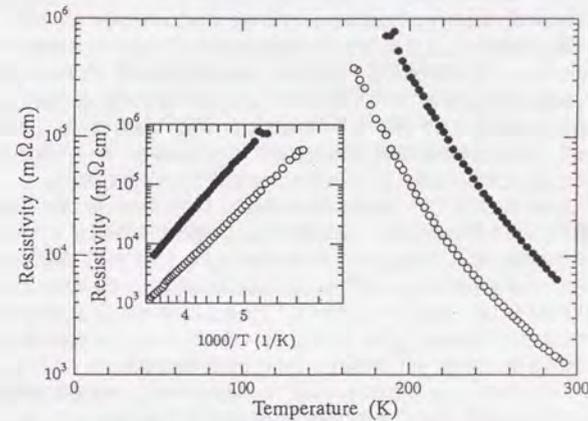


Figure 5.24: Co221 相薄膜の抵抗率温度依存性の例 [217]

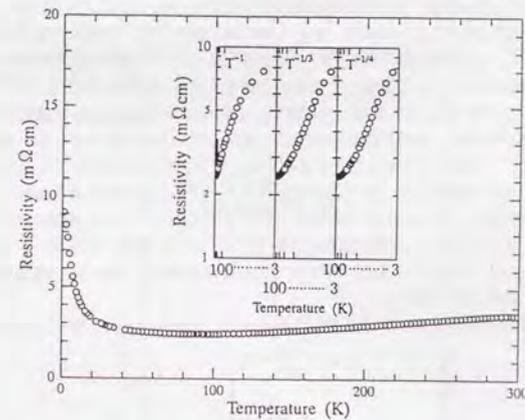


Figure 5.25: Co232 相薄膜の抵抗率温度依存性の例。低温側の発散を  $1/T, 1/T^3, 1/T^4$  に対してプロットした結果を併せて示す。

### ホール効果

Bi-Sr-Co-O 系に関してホール効果をとったという報告は研究開始時から今にいたるまで存在していない。しかし、Co232 相の金属的伝導はそれなりの量のキャリアが存在することを示唆するもので、その符号を含めてホール効果の測定が重要となってくる。またべつ観点からは、この系のバンド構造に対する興味がある。Co232 相における Co イオンの状態が  $Co^{3+}$  の低スピン状態であるならば、そのスピン配置は結晶場により  $d_{xy}$  軌道と  $d_{z^2}$  軌道に分裂した状態でエネルギーの低い  $d_{z^2}$  に 6 個の電子が詰った状態である。そこで酸素軌道との混成を考えた場合このままではキャリアが存在しない状況、つまり  $La_2CuO_4$  等と状況が似ているといえる。従って、化学組成その他の要因でキャリアがドーピングされる場合、ホール・電子の双方の可能性が存在する。また Co221 に関しては低スピンか高スピンかの決定すらなされていない。

そこで、Co221 相と Co232 相に対してホール効果の測定を試みた。しかし Co221 相に関しては試料の抵抗が高い上に測定用端子における接触抵抗も高く、測定電流 2mA 迄の範囲では信頼に足るデータがえられなかった。従ってここでは議論しない。Co232 相に関する測定結果を Fig. 5.26 に示す。室温から 77K までを測定した。室温でのホール係数の値は約  $4.0 \times 10^{-3} cm^3/C$  で高温超伝導体のほぼ 2 倍程度となっている。また支配的なキャリアの符号は正、つまりホールがキャリアであることが示される。温度依存性はほとんどないが、強いて言えば温度の低下と共に  $R_H$  は小さくなっていく様に思われる。この温度依存性は高温超伝導体の場合とは逆の傾向を示している。例えば BSCCO のホール係数の測定結果と比べると (Fig. 4.7) BSCCO の場合は温度を下げるにつれて  $R_H$  の値は大きくなる。この温度依存性は p 型高温超伝導体に共通のもので、その起源がいまだにはっきりしないこと自体高温超伝導研究の中でも難問となっているが、それと比較して全く異なる傾向に出たのは興味深い。

この特徴的な温度依存性はバルク単結晶における測定結果とも一致する。Fig. 5.27 に (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> バルク単結晶の抵抗率の温度依存性を測定した結果を、Fig. 5.28 に同じ試料でホール係数の温度依存性を測定した結果を示す [208, 209]。バルク単結晶の場合そのまま Bi:Sr:Co=2:3:2 の比率では絶縁体であるので、意図的に  $Bi^{3+}$  イオンを一部  $Pb^{2+}$  イオンで置換して金属的伝導を実現した試料を用いた。サンプル A が Pb で 20% 置換した試料、サンプル B が 35% 置換した試料で、これらは共に as-grown 状態のものである。これらは比較的キャリア数が少なく、それが抵抗率の方にも反映しているのがわかる。ホール係数の符号はすべて正であり、キャリアがホールであることを示唆する。サンプル A よりサンプル B の方が抵抗率が低いが、これは  $Bi^{3+}$  を  $Pb^{2+}$  で置換したことによりホールがドーピングされた結果と考えられる。それはホール係数のデータにも現れており、サンプル B の方がサンプル A に比べてホール係数の値が小さくキャリア数が多い。このうちサンプル B を 40 気圧酸素ガス中でアニールした場合、抵抗率、ホール係数ともに増大しキャリア数が減少した。やはりホールがキャリアであり酸素を増やすとホールが増加し酸素を抜くとホールが減少することと定性的に一致する。

薄膜での Co-232 相は抵抗率の絶対値はサンプル B を高圧酸素処理した試料に近く、ホール係数の絶対

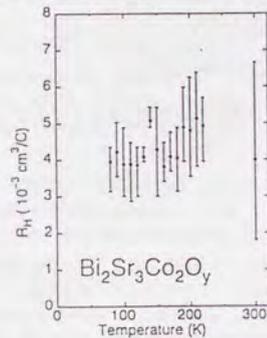


Figure 5.26: Co232 相薄膜のホール係数の温度依存性

値は as-grown 状態でのサンプル A とサンプル B の中間の値をとっている。つまり Pb を加えないでも Pb を 20~35% 置換した Co-232 結晶と同程度までキャリアがドーピングできていることになる。その起源については次の節で議論する。

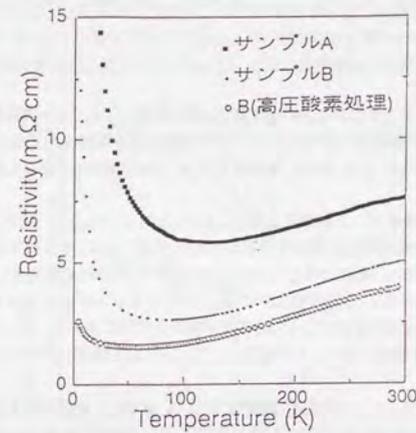


Figure 5.27: Co232 相バルク単結晶の面内抵抗率温度依存性。Bi<sup>3+</sup> サイトを Pb<sup>2+</sup> で置換した (40%) 試料で金属的な振る舞いを実現したもの [208]。

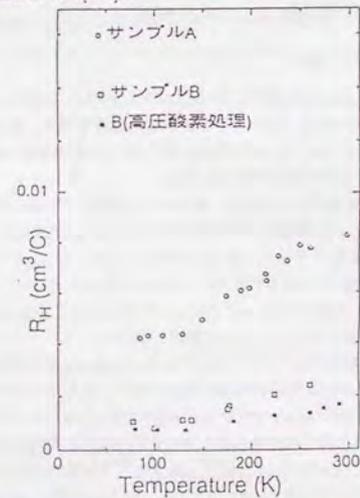


Figure 5.28: Co232 相バルク単結晶の面内ホール係数の温度依存性。Fig. 5-28 と同一試料による結果 [208]

### 5.3.4 考察

積層構造の制御は、Bi-Sr-Co-O の場合 BSCCO と異なりシャッター制御では Co221 と Co232 の作り分けができない結果となった。これは Co イオンの価数の違いに由来すると考えられ、改めて酸化物成長における 3d 金属の酸化の重要性を浮き彫りにした。そこで、Cu の酸化、Co の酸化、Bi-Sr-Co-O の酸化の問題を詳しく考察する。

#### Co の酸化におけるオゾンの有効性

BSCCO の成長の時、ガス圧を高くできない MBE 法では O<sub>2</sub> ガスを用いても Cu<sup>2+</sup> 状態の実現が困難であったために、各種の活性化酸素源が開発され中でもオゾンの有効性は広く認められるところとなっている。Co の場合にもその効果は認められた (Fig. 5.9)。その有効性は、Co の場合 Cu よりもさらにはっきりとしたものであった。

Fig. 5.29 に Cu の場合に調べられたオゾンと酸素による Cu<sub>2</sub>O + 1/2O<sub>2</sub> (1/3O<sub>3</sub>) = 2CuO の相境界を示す [164]。この図において BSCCO の典型的な成長温度である 700°C 前後で CuO を生成するのに必要なオゾン圧は酸素の場合に比べて約 3 桁低い。それに対して Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を生成する場合に必要なオゾン圧は酸素のそれと比べて 4 桁低くなった (Fig. 5.9)。これは明らかに Co の場合にオゾンがより有効であることを意味する。さらに Cu の場合温度をさげるとオゾンと O<sub>2</sub> の差が縮まる傾向にあるが、Co の場合はオゾンによる境界と酸素による境界があまり接近しない。その結果として Co<sup>3+</sup> 安定領域が広がっているのが特徴的である。

もしも Co221 だけを作製するならば、オゾンの使用は必須ではない。BSCCO を成長する場合の基板温度の下限はおよそ 600°C であるが、その理由は Bi の酸化がその温度以下では困難だからである。Bi-Sr-Co-O の場合も温度下限は同様だと考えられるが、その場合 Fig. 5.9 の MBE 領域から判断すると基板温度 600°C 以上では酸素でも Co<sup>2+</sup> 状態を実現できる。従ってオゾンの本当の有効性はあくまで Co232 をも作製可能にした点にあると言える。そこで次にこの点を論じる。

#### Co 単体の酸化と Bi-Sr-Co-O における Co の酸化

Co 単体における CoO + 1/6O<sub>2</sub> = 1/3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の境界と Bi-Sr-Co-O における Co221 と Co232 の境界は完全には一致しない。その様子を Fig. 5.30 に示す。しかしその境界線はほぼ平行で、温度差にして約 80K (10<sup>-5</sup>Torr 領域) である。従って、この差は Co<sup>2+</sup> と Co<sup>3+</sup> の差を表しているのは間違いない。何が原因でこの差が出てきたかという点については 2 つの可能性が考えられる。

最初の可能性としては、周りの原子の環境の違いである。単体の Co を酸化する場合は Co と O の反応だけを考慮すれば良いのに対して、Bi-Sr-Co-O の場合当然他の原子の存在が Co の酸化に影響を与えるであろう。BSCCO 系や Bi-Sr-Co-O の単結晶をフラックス法で成長させる場合、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がフラックスになっている。これは CuO の融点が真空中で 1083°C であるのに対し、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれが 820°C であることから予想できる。Bi-Sr-Co-O 薄膜成長の場合にも Bi がフラックスに近い状態になっていることは予想できる。従って其の状況の違いからこのような差が出てきたとしても不思議ではない。

もう一つの可能性としては、基板との相互作用の大きさの違いがある。Bi-Sr-Co-O 系の特徴として Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 面における壁間性があげられるが、これは 2 枚の BiO 面間の結合力が弱いことのあらわれである。それに対して Co だけを基板上にした場合はかなり強い結合が見られる。MgO 上の CoO はその典型例であるといえよう。Nd:YAlO<sub>3</sub> 上で CoO から Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> への相転移が見られたからといっても、基板の影響は無視出来ない。Fig. 5.12、Fig. 5.13 からわかるように、CoO は Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上でも完全な多結晶薄膜となる訳ではない。また相転移後の Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の RHEED も多結晶のそれではない。(多結晶の場合 RHEED 像はリング状になることが知られている。) 従って、Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 上の CoO + 1/6O<sub>2</sub> = 1/3Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 境界は、純粋な熱平衡条件下のものとは一致しなくてもかまわないと考えられる。従って Bi-Sr-Co-O の場合と比較して基板との相互作用が強い分相境界がずれる可能性は否定できない。この場合 CoO の安定領域が低温側に広がっているので、CoO と Nd:YAlO<sub>3</sub> の相互作用が強いことになる。

ここで、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の価数について補足しておこう。この章の始めでも説明した様に、本稿では Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は

Co<sup>3+</sup> 状態として扱って良いという立場で議論を進めてきた。Co だけの場合と Bi-Sr-Co-O の場合の違いは、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を Co<sup>2+</sup> として扱う立場そのものが間違っているからではないか、という指摘は当然あるだろう。しかしながら、実験で得られた結果はそれを否定する。もしも Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を Co<sup>2+</sup> と Co<sup>3+</sup> の両方を含むので Co<sup>2+</sup> と Co<sup>3+</sup> の境界としてあつかってはいけないとしよう。その場合真の境界は Fig. 5.30 でより低温側にずれるはずである。これは Bi-Sr-Co-O における Co<sup>2+</sup> と Co<sup>3+</sup> の境界からむしろ遠ざかる結果である。Co221 と Co232 では完全に Co<sup>2+</sup> と Co<sup>3+</sup> 状態が分離しており、そのために Co 単体の場合に比べて低温側に位置するのが自然である。実験結果はその逆である。従って、上記の混合価数の問題はここでは本質ではないと結論できる。

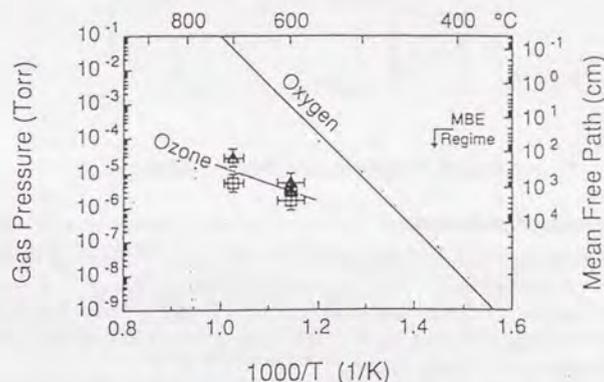


Figure 5.29: Cu の酸化における温度・酸素圧相図 [164]

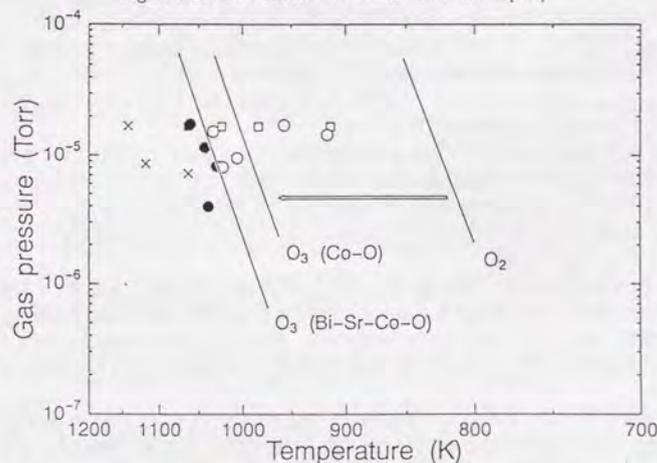


Figure 5.30: Co221/Co232 の相境界と CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の相境界の比較 [217]

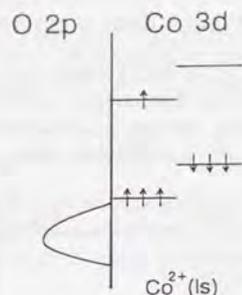


Figure 5.31:  $\text{Co}^{2+}$ イオンのエネルギー準位とスピン状態。

#### Co221 相の絶縁性と Co232 相の金属的伝導

さて、次に Co221 相の絶縁性と Co232 相の金属的伝導について考えてみる。この両者の違いは主として  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  の差からくるものと思われるが、特に Co232 相の金属的伝導は (La,Sr)CoO<sub>3</sub> や (Nd,Sr)CoO<sub>3</sub> 等の基本ペロブスカイト構造をしている物質に金属的伝導とはメカニズムを異にしている可能性がある。その機構を考えるにあたっての基礎となる部分は Co イオンと O イオンとのエネルギー準位であり、まずはそれを元に Co221 相の絶縁性について考察してみよう。

Tarascon *et al.* の報告によると Co221 相は Co イオンに局在したスピンの状態が一意に決まらない [197]。そこで得られた結果は Co イオンの有効磁気モーメントが  $3.01\mu_B$  であり、これは  $\text{Co}^{2+}$  ( $3.9\mu_B$ ) や  $\text{Co}^{3+}$  ( $4.9\mu_B$ ) の高スピン状態から期待される値よりは小さく、一方  $\text{Co}^{2+}$  ( $1.7\mu_B$ ) や  $\text{Co}^{3+}$  ( $0\mu_B$ ) の低スピン状態から期待される値よりは大きい。この測定は多結晶で行われたもので異方性の影響を完全に無視したものである。その後 Co221 相単結晶で同様の磁化率測定を行った結果が Shi *et al.* によって示され、そこでは有効磁気モーメントが  $2.12\mu_B$  であることが示された [210]。これでも上記の 4 種類の局在スピンモデルと完全に一致するものはないが、 $\text{Co}^{2+}$  の低スピン状態が主となっている。

そこで  $\text{Co}^{2+}$  が低スピン状態にあるとしてエネルギー準位図を書いてみた結果を Fig. 5.31 に示す [219, 220, 221, 222]。このモデルは Co イオンの結晶場分裂の大きさが電子相関（ここではクーロン反発力）よりも大きいという仮定で書いている。基底状態が低スピン状態であることこの仮定とは矛盾しない。また O の 2p 準位は Co の 3d<sub>γ</sub> 準位 ( $t_{2g}$ ) とほぼ同じところにあると仮定している。図中の ls は低スピン (low spin)、hs は高スピン (high spin) を表す。

$\text{Co}^{2+}$  状態が低スピン状態にある場合、7 個の電子の内 6 個は d<sub>γ</sub> 軌道を完全に占有し、d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道に 1 個電子がいる (仮に ↑ スピンとする)。これは一見すると d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道が 1/4 占有された状態、もしくは電子相関の効果がいったんとして実質 ↑ に対してだけでも 1/2 占有の状態である。従って Co イオンの状態だけに注目すれば金属になっても不思議はない。ところが Co221 相は絶縁体である。それを説明するには O2p 軌道の準位を考える必要がある。

まず Co と O の混成を考えた場合、 $\text{Co}^{2+}$ (ls) の d<sub>γ</sub> 軌道は O2p とほとんど混成しないと考えられる。rigid band 模型で考えた場合、 $\text{Co}^{2+}$  状態で O2p と混成するのは d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道が主である。CoO<sub>2</sub> 面の構造を考えた場合、電気伝導性が確保されるには Co イオンと O イオンとの混成が強いバンドが伝導帯となる必要がある。従って  $\text{Co}^{2+}$ (ls) の d<sub>γ</sub> 軌道が 1/4 (もしくは 1/2) 占有であったとしても局在性がかなり強いことが予想される。

更に、結晶場分裂により  $\text{Co}^{2+}$ (ls) の d<sub>γ</sub> 軌道が  $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{3z^2-r^2}$  に分裂したとする。電子相関の影響により更にそれぞれがハバード分裂を起こしているとすると、実は  $d_{x^2-y^2}$  がスピン ↑ に縮退していたのが解けているとみなせる。その場合  $d_{x^2-y^2}$  軌道は ↑ もしくは ↓ だけが存在し逆スピンのはいるべき軌道のエネルギー

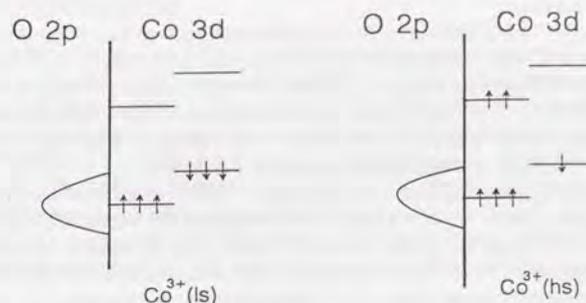


Figure 5.32:  $\text{Co}^{3+}$ イオンのエネルギー準位とスピン状態。

ギー準位は上がってしまう。その結果 Co221 の様に O<sup>2-</sup> を介した Co イオン間に反強磁性的相互作用が存在する場合、最外殻電子はそれぞれの Co イオン上に局在してしまうであろう。

このシナリオからすれば、Co221 は本質的にモット・ハバード型絶縁体である可能性がでてくる。一般に Co 系酸化物の絶縁相は電荷移動型絶縁体であるといわれているが、それは  $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$  の場合に見られる金属・絶縁体転移の場合の議論で、 $\text{Co}^{2+}$  における絶縁体では O2p 軌道の関与が遥かに少ないと考えられる。その意味でモット・ハバード型である可能性は大きい。

一方 Co232 相はなぜ金属になり得るのであるのか。その答えも同じ様に Fig. 5.32 を見ながら考える。Co232 相の場合、 $\text{Co}^{3+}$  はほぼ完全に低スピン状態であることが Tarascon *et al.* によって示されている [198]。本研究の結果として得られた 5.0 Å 前後の面内格子定数も低スピン状態で軌道が閉殻構造を取っていることを示唆している。Fig. 5.32 に描いた様に、Co の d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道は O2p 軌道とエネルギー準位がかなり近い。しかしこの状態のままでは金属になるとは考えられない。Co の 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道と O の 2p 軌道が共に完全に占有された状態であり、どこにも自由キャリアの存在する余地はない。

Co232 相のホール効果の測定により、支配的なキャリアはホールであることがわかっている。その事実と Fig. 5.32 とを突き合わせて考えると、Co の 3d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道と O の 2p 軌道の混成によってできるバンドから電子が抜けてホールとして自由キャリアの振る舞いを見せていると考えられる。CoO<sub>2</sub> 面で自由キャリアが存在するためには、Co にも O にもその波動関数が広がっていなければならないとみなののが最も自然で (現に高温超伝導体の場合も Cu と O の混成が強い軌道にホールがいると考えられている。) その場合この混成バンドが最も候補としてふさわしいであろう。3d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道における電子相関の大きさはよくわからないが、この混成バンドのホールによって少なくとも 80K 前後まで金属的な抵抗の温度依存性を示すので、それ以下の温度で初めて電子相関によるハバード分裂の効果がでたととしてもその大きさは高々 0.01 eV のオーダーと考えられる。

ではそのホールの起源はどこにあるのであろうか。バルク単結晶の場合 Co232 相にホールをドープする方法としては、1) 酸素を過剰に入れる、2) Bi<sup>3+</sup> イオンを Pb<sup>2+</sup> イオンで置換する、3) Sr<sup>2+</sup> イオンを Ba<sup>2+</sup> イオンで置換する、4) Sr<sup>2+</sup> イオンを欠損させる、等の方法が現在までに報告もしくは確認されている。この中で MBE 成長した薄膜で起こり得るであろう状況を見ると、2) や 3) の方法はそもそも MBE 装置からこれらの元素が混入する可能性は全くなく、1) は大気中で成長するバルク単結晶と比べて真空装置で成長させた薄膜の方が酸素量が上回っている可能性はほとんどない。従って 4) の Sr 欠損が最も可能性として大きいであろう。バルク多結晶の場合 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> のストイキオメトリーにおいて Sr を 3 から 2 まで減らしても単相試料ができることが確認されている [223]。その時試料は Sr の欠損量に応じて抵抗率が低下し、自由キャリアが増大していることがわかる (Fig. 5.33)。薄膜の Co232 相がバルク単結晶 (フラックス法で作製した場合ほぼ 2.3:2 のストイキオメトリーになる) より抵抗率が低く金属的であるためには、Sr

の欠損が必要と考えざるをえない。

実際に欠損しているかどうか次の問題となるが、その正確な確認はICP-AES法で行う方法が今のところ無力なので不可能である。薄膜の化学組成分析には専らICP-AES法を主として用いているが、BSCCO系やCo221相が希硝酸に可溶性を示すのに対して、Co232相だけが特異的に溶けにくい性質を示す。従ってCo232相を作製する場合のシャッター時間の決定はCo221相の組成分析の結果から1原子層分を算出してそれをCo232相に適用している。現在までのところ、希硝酸ではなく濃硝酸に一旦溶かしてからそれを水で薄める方法も成功しておらず、別の種類の酸を用いる必要があると思われる。

Co232相の金属的伝導は(La,Sr)CoO<sub>3</sub>系で見られる金属的伝導と一見似ている様に思われるが、(La,Sr)CoO<sub>3</sub>の場合Co<sup>3+</sup>状態にホールをドープして行き金属化する時に強磁性転移を伴うのが特徴的で[224, 225, 226]、金属の振る舞いを示すCo232相と同程度の抵抗率を有する試料ですでに強磁性体になっている。その点はCo232相と質的に異なっている。またその結晶構造から明らかのように電気伝導の次元性が大きく違う。Co232相はPb<sup>2+</sup>置換による金属化を施したバルク単結晶で抵抗率の異方性を測定したところ、 $\rho_c$ は $\rho_{ab}$ より4桁大きい値となっており、BSCCO系で見られる異方性の大きさとほぼ同じである。つまり少なくとも抵抗率で見ると非常に2次元性が強いと考えられる。一方の(La,Sr)CoO<sub>3</sub>は単純立方ペロブスカイト構造を取りほぼ完全に3次元金属とみなせる。別の見方をすると電気伝導性酸化物の中でもCo232相は高温超伝導体に比較的近いところに位置している。高温超伝導の本質の一つに小数キャリアの系で2次元金属である、ということが上げられる。Co232相はこの2つの条件を共に満たしているめずらしい物質であり、この物質の輸送現象やその他の物性測定は今後も続行すべきであろう。

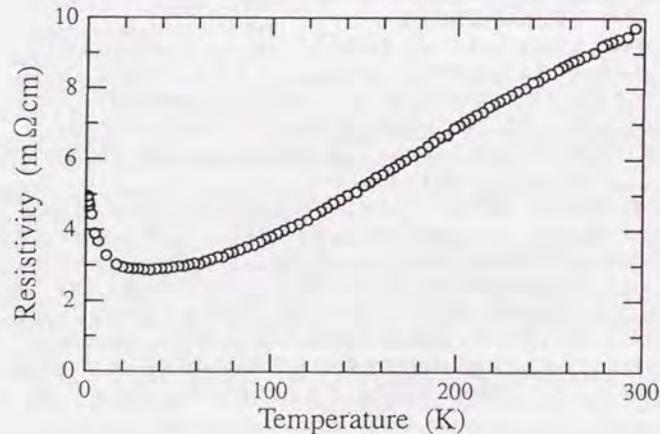


Figure 5.33: Co232相多結晶体の抵抗率の温度依存性 [223]

## 5.4 面内方向の構造制御

積層方向の成長制御はBi-Sr-Co-Oの場合Co221相とCo232相の作り分けに相当するが、そこでのシャッターの効果はあくまで2次的なものであり人工的な構造制御という立場からすれば成長制御といえるものではなかった。Co221, Co232の延長としてCo243, Co254といった構造が作製できてこそ積層方向の成長制御とよべる技術となるが、現在までこれらCoO<sub>2</sub>面を3枚以上有する構造の作製は成功していない。つまり積層方向の構造制御の点でCo酸化物はあきらかにCu酸化物とは異なる。一方面内の構造制御に関しては、Cu系酸化物の場合と同様に非双晶薄膜の成長が可能である。BSCCO系とほぼ同一の変調構造を持つCo221相の場合は、BSCCOと全く同じと思われる結果を得た[217]。Co232相の場合、その構造がCo221相の延長ではないことを反映してBSCCO系の変調構造とはやや異なる特殊な変調構造を有しているの、多少複雑な結果となる[211, 217]。そこでこの節ではBi-Sr-Co-O薄膜の非双晶化について議論する。

### 5.4.1 長方対称基板の場合

Nd:YAlO<sub>3</sub>(001)上のBi-Sr-Co-OはCo221にせよCo232にせよ変調構造の方向に関して特定の方向を向く様に成長する。BSCCO系においてNd:YAlO<sub>3</sub>(001)上の非双晶化が成功した時点で、この結果は多少なりとも予想されたが、BSCCOとの微妙な格子定数の差が反映されるのであれば、同様の結果を得られる保証はどこにもない。また、実験当初はなかなか組成の絞り込みがうまく行かないことが定かとなって双晶結晶しか得られない時期があったので、実験としてNd:YAlO<sub>3</sub>(001)上のエビタキシャル関係を確立するまでには思いのほか時間を要した。そこで、まずCo221相の非双晶化の足取りをたどってみる。

#### Co221相の場合

Co221相は、当初Co232相を目標とした成長、つまりシャッターの開閉パターンをCo232相に合わせた一連の成長を行う中で、基板温度が高かったためにCo221相に変態してしまった薄膜でその成長を確認したのが始まりであった。その時の薄膜はFig. 5.34に示す様に双晶結晶であった。この段階ではまだCo221相の組成分析からシャッター時間を決定するという方法をとっておらず、Coに関してはCoO若しくはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を成長させICP-AES法により組成分析を行ったものから、残りの元素に関してはBSCCOの組成分析の結果を援用していた。その意味でシャッター時間の条件が最適値からかなりずれた状態であったことが予想される。その状態でかつCo232相に合わせたシャッターパターンのもとでできたCo221相なので組成はBi:Sr:Co = 2:2:1からは程遠いものと思われる。薄膜結晶が非双晶にならないのはそのことが原因であると思われる。

その後の成長条件の最適化が進むにつれてCo221相も非双晶に成長することがわかってきた。そのパターンがFig. 5.22に示したものである。多少Sr過剰で成長させたせいであろうと思われるSrOの透過像が混じっていると見られるが、Co221相の基本構造部分に関しては変調構造の方向に関して2回対称、つまり非双晶の薄膜が得られていることがわかる。そこで、次に問題となるのは変調構造の方向と基板との関係である。これに関してはBSCCOの場合と同一の結果が得られた[187, 119]。Fig. 5.35にその様子を模式的に示す。Co221相の軸方向(変調構造の方向)はNd:YAlO<sub>3</sub>[100]方向と平行である。この結果はBSCCOとの構造上の類似性を考えると極めて自然であり、BSCCOとCo221相における格子定数の差がこのエビタキシャル関係に対して何等影響を与えていないことは、BSCCOの中で相の違いによってエビタキシーに変化が現れなかったという結果と基本的に同じである。

組成が大きすぎていない場合には双晶結晶になることが見出された。BSCCOの場合にも同じように双晶化する場合のみみられたのであるが、系統立てた結果が得られたわけではなかった。組成がずれてきた場合、BSCCOはc軸方向の積層構造の中でそのずれを吸収する傾向があり、nの異なる相が部分的に交じる結晶となることが多い。その場合、表面のRHEED観察によって双晶・非双晶を確認すると、双晶ではあるがどちらか一方の領域(方向)がより広く存在している、という意味では2回対称の構造を持つ薄膜になる。この点Bi-Sr-Co-O系の場合、組成がずれた場合でもnの異なる相ができるということがあり得ないので、XRDで観察する限りあくまでCo221相である。その状態で組成がずれている(Co232相にあわせ

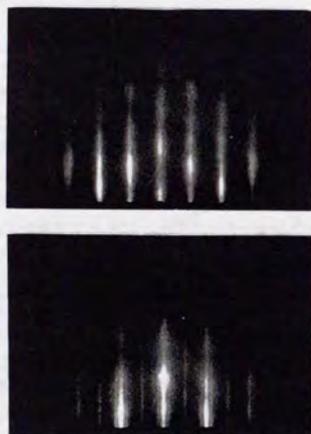


Figure 5.34: Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上の Co221 相薄膜の RHEED 像。組成がずれた影響で完全に双晶結晶となっている。

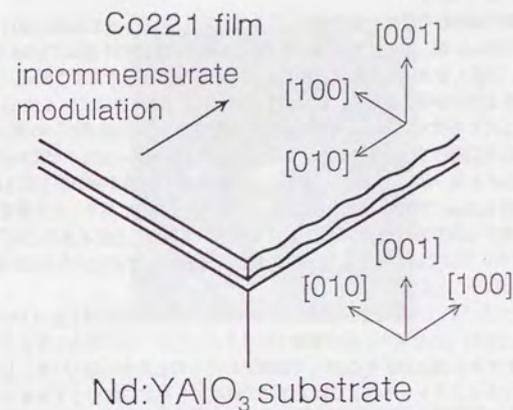


Figure 5.35: Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) と Co221(001) とのエピタキシャル関係の模式図。

ている)と双晶として2種類の領域の RHEED 強度がほぼ等しい結果になる。この点については BSCCO 系の変調構造の起源と併せて後で考察する。

#### Co232 相の場合

Co232 相の場合、面内配向の問題は格段に複雑になる。現在までに SrTiO<sub>3</sub> (100) 上の Co232 相の成長には成功しておらず、双晶薄膜の成長についてここで論じることはできない。Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 上の Co232 薄膜は例外なく非双晶構造となった [211, 217]。

問題は Co232 相の変調構造に2種類あって、そのうちのどちらか(あるいは両方) RHEED 観察によって見えているのかを決定することにある。前述のように Co232 相の変調構造として報告されているのは  $a^*/11.3$  (incommensurate) と  $(3a^*+b^*)/18$  (commensurate) の2種類である [198]。ここで  $a, b$  は Co232 結晶の逆格子の基本並進ベクトルである。以下の話の都合上前者を modu-1、後者を modu-2 とよぶことにする。

まずは報告されている modu-2 の周期がそもそも間違っているという点を指摘するところから始めよう。Tarascon 等は  $c$  軸に平行に電子線を入射した場合の TED 像から変調構造を決定しているが、彼等の基となった図(文献 [198] の Fig. 3, Fig. 5.36 に再掲)から判断すると modu-2 に相当する超周期構造の回折点は存在しない [198]。明らかに変調構造の同定を間違えていると思われる。modu-2 の変調構造はほぼ [100] 方向から [110] 方向にむけて約 40° 斜めにむいた方向に走っているが、 $3a^*+b^*$  方向とは明らかに異なる。 $3a^*+b^*$  方向であれば、[100] 方向となす角度は約 18° であり明らかに実際に観測された方向とは異なる。そこで実際にバルク単結晶を製作し電子線回折で観測した結果から modu-2 に相当する変調構造はほぼ  $(4a^*+3b^*)/18$  の周期で表されることがわかった [208]。この周期は同時に Tarascon 等の結果をも説明することができる。そこで以下  $(4a^*+3b^*)/18$  の変調構造を modu-3 という名で表す。

変調構造に関する準備が完了したところで実際の RHEED 像を詳細に検討する。Fig. 5.23 に示した RHEED 像はこの薄膜結晶が面内に2回対称しかもたないことを示している。Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] 方向からの観察と [010] 方向からの観察では像が全く異なる。そこで Fig. 5.23(a) の Nd:YAlO<sub>3</sub> [100] 方向からの観察像からみてみよう。変調構造はこの像の中に2種類見えている。一つはメインストリーク(実空間像で 2.5Å 周期の原子

配列に相当)の中央に薄く表れているもので、表面における5.0Å周期によるものである。一方●印で示したメインストリークの上方に左右に分れて現れるサテライトストリークがある。これは modu-1 なのであろうか、それとも modu-3 なのであろうか。

それを考えるために透過電子線回折の逆格子像を検討してみる (Fig. 5.37)。Nd:YAlO<sub>3</sub>[100] 方向からの観察の場合、図の円弧 A が Ewald 球と (001) 面との交線である。(Ewald 球の半径は Co232 の [000] と [200] の距離の約 30 倍なので、円弧 A も B もほぼ直線と考えてよい。) まず図から考えてこの●印のストリークは modu-1 ではあり得ないことがわかる。modu-1 によるサテライトストリークは Fig. 5.23(a) にでるとすればメインストリークの直上にくるはずである。それに対して●印のストリークはメインの直上からわずかではあるが左右に分れたところに表れている。従って、このストリークは一見 modu-3 と思われる。ところが実際にはその周期が modu-3 と一致しないようである。2 つある●印の間隔が紙面上で約 0.9mm、一方メインストリークの間隔が約 8.8mm である。メインストリークが [020] の点にあることを考慮するとこのサテライトストリークは原点からみて b 軸方向には約  $b^*/9.8$  だけ進んだところにあることになる。(もちろん  $a^*$  方向にもずれたところに現れているので Co232[010] 軸上にあるわけではないことに注意。) つまりこの変調構造は modu-3 でもないことになる。

ではこの変調構造は今までに知られていないものであろうか。それを考えるのには Fig. 5.23(b) も併せて考える必要がでてくる。Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] 方向からの観察ではメインストリークの左右にサテライトストリークが数多くでてくる。一見すると BSCCO や Co221 で観測されたものと非常に似ている。しかし、よく見るとこれらのストリークはメインストリークよりは上方にずれながら左右に広がっていることがわかる。これは 0 次のラウエゾーンにそってサテライトストリークが並んだ BSCCO や Co221 の場合とは明らかに異なる状態である。直接的には円弧 B 上にこのサテライトストリークのもとになる逆格子点はなく、円弧 B より内側 (つまり円弧の中心のある側) にずれたところの点を観察していることになる。Fig. 5.23(b) においてメインストリークの間隔が紙面上で約 8mm、サテライトストリークの間隔が約 0.8mm であるから、実際に Co232 の [100] 方向には約  $a^*/5$  だけずれたところにあることがわかる。もう少しきちんと評価すると  $0.216a^*$  となる。

この両方向からの観察の結果得られる変調構造の周期は結局のところ  $q^* = 0.216a^* + 0.095b^*$  となる。これは modu-1, 2, 3 のどれとも異なる。なぜこのような違いがでたのかについては後で考察する。判りやすいように原点まわりに関してサテライトスポットの現れ方を図に示す (Fig. 5.38)。RHEED 像を見ると、 $q^* = 0.216a^* + 0.095b^*$  以外にこれと対等な  $q^* = 0.216a^* - 0.095b^*$  が存在することがわかる。従ってこの薄膜結晶を非双晶という場合注意が必要となる。膜として  $ab$  軸方向がそれぞれ固有の方向を向いているという意味で非双晶であり、

$$\text{Co232}[100] \parallel \text{Nd:YAlO}_3[100] \quad (5.1)$$

なる関係がある。しかし、変調構造が  $a$  軸ないし  $b$  軸方向ではなく両者の線形結合で表される周期をもつので、必然的に変調構造の方向は 2 方向になってしまう。その意味で完全な非双晶とはいえない側面を持つ。

結局 Co232 相の超周期構造については、 $a^*/11.3$  に相当するものは見えず、 $(4a^* + 3b^*)/18$  に相当するものとして若干周期と方向の異なる  $0.216a^* + 0.095b^*$  がそれと同等の  $0.216a^* - 0.095b^*$  と併せて見えている、という結果になった [217]。バルク単結晶の場合  $(4a^* - 3b^*)/18$  と同等となるべき  $(4a^* - 3b^*)/18$  が見えていないのは電子線がかなり集光しているために非常に狭い範囲を見ているのに対し、RHEED 観察の場合約  $1 \times 2 \text{mm}$  程度の領域を観察しているの、双晶薄膜としての実態が顕にされたと考えられる。

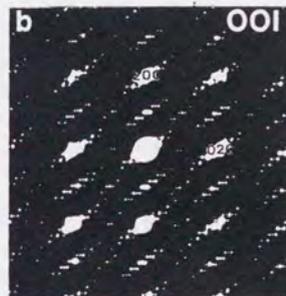


Figure 5.36: Tarascon *et al.* によって観測された Co232 相の透過電子線回折像。入射電子線は  $c$  軸に平行であり、中央の原点の上方に [100] 軸、右方に [010] 軸を取っている。[198]

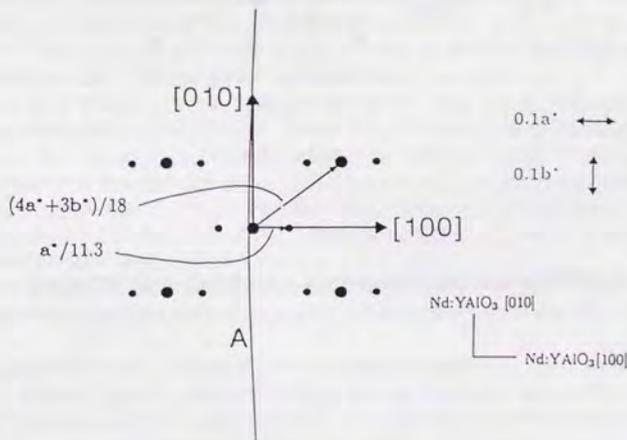


Figure 5.37: Co232 相に対して modu-1 と modu-3 の存在を仮定した場合の RHEED 観察の概念図。長さの比較のために  $0.1a^*$  と  $0.1b^*$  を示す。

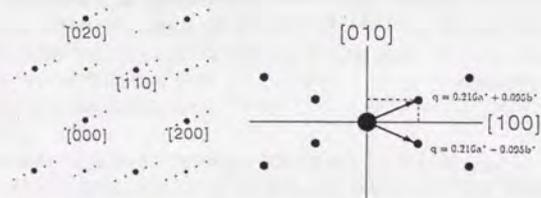


Figure 5.38: 実際得られた RHEED 像から導かれる Co232 相表面の逆格子空間像 [217]

#### 5.4.2 考察

Co221 相の場合 BSCCO と同じ面内配向を示し非双晶薄膜の作製が可能であることを実験的に示したが、組成のずれに対する変化が異なる。組成ずれは簡単に Co221 相を双晶しかもほぼ完全な 4 回対称を持つ双晶薄膜へと変化させてしまう。そこで、どのような理由で Co221 は組成ずれに対して「弱い」のかを考察してみよう。

第 4 章で BSCCO の場合における Nd:YAlO<sub>3</sub> 上の成長を議論した時、変調構造の起源は成長速度の異方性にあることを指摘し、それで平坦な基板上の成長も斜め研磨した基板上の成長も理解できると結論した。それは Co221 相にもあてはまると考えて差し支えないであろう。変調構造の類似性から考えて Co221 相と BSCCO でその起源が異なるとは考え難い。Co221 相が非双晶になる結果は BSCCO を同様に Co221[100] 方向への成長速度が [010] 方向に比べて速いことを示唆する。

大きな組成ずれがある場合に起こり得る状況を考える。仮に、Co232 相に合わせて原料を供給したにもかかわらず Co221 相の非双晶薄膜ができた場合を想定する。この場合、単純には Sr と Co が単位胞あたり 1 個ずつ余るはずである。薄膜が非双晶になるということは面内方向の成長速度が Nd:YAlO<sub>3</sub>[100] 方向と [010] 方向で差がなく、成長初期段階でのドメインが長方形ではなく正方形に近いことを思わせる。この状況が不純物によって作られる可能性はある。余った Sr と Co による不純物相（正体はわからない）が成長核を作りそれが均等にかつ密に分布したとすれば、それによって Co221 相の成長初期ドメインが Nd:YAlO<sub>3</sub>[010] 方向に充分長くなれず、結果的に Nd:YAlO<sub>3</sub> の [100] 方向と [010] 方向の成長速度が同じ状況を作り上げるであろう。つまり、基板全域で非双晶になるための条件が失われることになり、双晶薄膜になると予想される。この場合、Nd:YAlO<sub>3</sub> 上の 1 層目でそのような状況になり、その上に成長していく部分は既に双晶になっていくであろう。

まだこのシナリオについては直接的証拠がない。X 線回折の像には直接的に不純物として SrCoO<sub>2</sub> が表れない。また SEM 写真において組成ずれを起こした Co221 相薄膜では表面の凹凸が大きいことが確認されているが、EPMA によって例えば SrCoO<sub>2</sub> といった余った元素による析出物があるという結果は得られなかった。従って、この点については今後の詳細な評価を待たねばならない。しかし Co221 相しか成長できない状況での不純物の評価は BSCCO では覆い隠されていたであろう組成ずれの影響をよりはっきり評価できる可能性を示しており、今後の成長過程の研究に有用な材料であると思われる。

次に、Co232 相の変調構造についてバルク単結晶との違いを考えてみる。この場合注意しなければならないのは Co232 相の変調構造がそれほどしっかりしたものではない点であろう。その一端が Bi<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と Bi<sub>2</sub>Sr<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、そして Bi<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の 3 種類で変調構造が全く異なることに現れている [198]。また Bi<sup>3+</sup> を Pb<sup>2+</sup> で置換しても変調構造は大きくかわる [208]。これには BSCCO にない構造上の問題が大きく関わっているように思われるが、ここではこれ以上言及しない。おそらくこのような変調構造の不安定性（多少の構造変化によって大きく変るとい意味で）が薄膜のように基板とのエピタキシーによって構造に変調がかかるケースでは特に顕著にみえるからであろう。

Co232 相の場合には成長速度の異方性と変調構造の相関の有無はおろか、その異方性の存在すらわかっていない。そこで変調構造の起源を成長速度に求める考えとその他に求める考えとを両方取り上げて比較する。

まず、成長速度の異方性はやはり存在するという立場を取る場合を検討する。Co232 相の親戚である Bi<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の変調構造は基本的に a 軸方向だけに沿ったものであり BSCCO と類似している [198] ことがあげられる。また Co232 相の場合に a 軸方向には存在しない 5.0 Å 周期が b 軸方向のみ見られることも根拠となり得よう。これは BSCCO の場合に a 軸方向の 5.4 Å 周期が b 軸方向には見られないのと同じで、構造の単位が Co232 の b 軸方向に 2.5 Å 間隔の原子が交互に近付いたり遠ざかっていたりしているせいと思われる。その様子を Fig. 5.39 に示す。これは同時に成長時にもこの単位で結晶が安定していくことを思わせる。

この場合はしかしながら変調構造の方向が大雑把には Nd:YAlO<sub>3</sub>[100] 方向であり Co232 の ab 軸長が 5.0 Å であることからすると、格子整合の悪い方に変調構造が走るという BSCCO の結果とは逆の結果になる。Co232 と Nd:YAlO<sub>3</sub> の格子整合は Nd:YAlO<sub>3</sub>[100] 方向の方がよい。従って、格子整合の悪い方に成長速度が遅くなって変調構造ができるという筋書はここでは成立たないことになる。さらに実際の変調構造は a 軸や b 軸に完全に平行ではないことも事情を複雑にする。

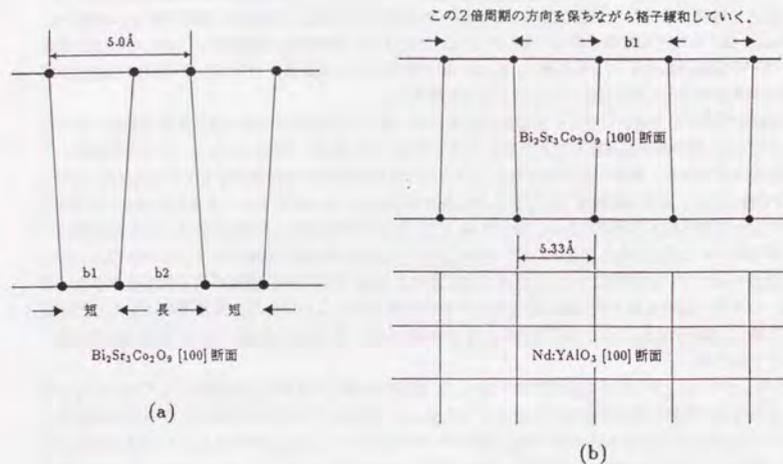


Figure 5.39: Co232 相の bc 面の概念図。(a) b 軸方向への 2 倍周期の様子。(b) Nd:YAlO<sub>3</sub> [010] 方向へのエピタキシャル成長の様子。

別の考え方も検討してみる必要がある。b 軸方向にだけ存在する 5.0 Å 周期を手掛りに考える。Fig. 5.39 に示したようにこの周期は b 軸方向にこの周期で原子が一つおきに近づいたり遠ざかったりしていることを表している。この遠ざかっている方の原子間では近付いている方に比べて結合力が弱い状況が考えられる。そして遠くなっている間隔は多少の伸びに柔軟に追随できる、と考えるのである。そのように仮定するとやはり実験結果を説明できる。Fig. 5.39(b) に表すようにこの間隔を無理やり遠ざけて Nd:YAlO<sub>3</sub> の b 軸長つまり 5.33 Å にあわせていると考えられる。このシナリオは BSCCO や Co221 の場合には成立しない。なぜなら、Co232 の ab 軸長はいずれも Nd:YAlO<sub>3</sub> の ab 軸長よりも短いので Co232 側からみれば伸されることになり、一方 BSCCO や Co221 では逆に圧縮される方向になるからである。そうすると a 軸方向には逆に 5.0 Å 周期がないために結晶は連続して同様の結合力で結ばれているとみなすことになる。結局その方向に結晶を 5.33 Å 間隔にあうように伸した方が b 軸方向を伸した時よりもエネルギーが高くなるのであろう。

実際のところは、今後の微視的な構造観察に全てを委ねる必要があるが、変調構造の多種多様性が表れている。BSCCO の変調構造とは異なる形での変調構造が存在することは、この系の特殊性の一面を表したものと考えられる。現在、この系の詳しい構造観察を目指して STM, AFM 観察を試みており、いずれその正体がわかる日がくるであろう。

## Chapter 6

# 銅酸化物とコバルト酸化物の成長様式の考察

第 4 章では Bi 系の銅酸化物、第 5 章では Bi 系のコバルト酸化物の MBE 成長について詳細に論じた。前者は高温超伝導体の代表物質としての興味、後者は前者の比較対照物質および前者との組合せによる複合酸化物成長への将来的基礎固めとしての意味合いから様々な評価を行ってきた。そこで本章では両者の成長様式の共通点・相違点について総合的に論じ、銅やコバルト以外の 3d 遷移金属酸化物の MBE 成長に対する指針を与える。

### 6.1 銅酸化物の場合

Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4+δ</sub> の成長の復習から話しを始める。まず現象として現れる特徴を列挙してみよう。

- 逐次成長により構造制御が可能である
- n の異なる相は同じ温度・圧力条件でも作製可能である
- n の異なる相では面内方向の格子定数は変化が少ない

主にこの 3 点があげられよう。(裏を返せばコバルト酸化物の場合はこれらが成立しない。) まず最初の 2 点の起源を考えると

Cu イオンは常に Cu<sup>2+</sup> のままである

というところにたどり着く。通常ペロブスカイト酸化物の一般式 ABO<sub>3</sub> において、酸素量は 3 より少ない値をとることが可能であるが、その酸素量は 2 以下になることはめったにない。これはペロブスカイト ABO<sub>3</sub> を安定に構成できる条件としてイオン半径の大きな A サイトイオンが通常 2+ か 3+ イオンであり、B サイトはそれに応じて 4+ か 3+ イオンでなければならないことがあげられる。一方 Cu イオンは 3d 遷移金属の中では特異的に 2+ までのイオン状態しか安定に存在しない<sup>1</sup>。従って Cu イオンを B サイトとするペロブスカイト構造を構成する場合、Cu が強制的に 2+ であるために、A サイトが 2+ イオンであると酸素数はならず 2 になってしまう。

ここで n を増やすことを考えてみると、それは結晶中にペロブスカイトユニットを増やすことに相当する。Bi 系高温超伝導体の場合そのユニットは必ず ABO<sub>2</sub> の形で挿入され、常に Cu の価数は 2+ に保たれたままである。これは Cu を 2+ に保ち得る条件であれば n の異なるどの相でも成長できる可能性を表している。

次に格子定数について考えてる。これは Cu の価数が 2+ から変化しないことも大いに関係するが、n が増えたときに Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ブロックの構造が大きく変化しないことを示している。Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ブロックの構造は岩塩型構造の一部であるといえるが、本来 Bi は Bi<sup>3+</sup> や Bi<sup>5+</sup> が安定で Bi<sup>2+</sup> とは成り得ないので無理がある構

<sup>1</sup> 超高温圧合成により LaCuO<sub>3</sub> が作製可能であることは知られているが、安定な物質ではない上に、酸素量が本当に 3 であるか定かではない。

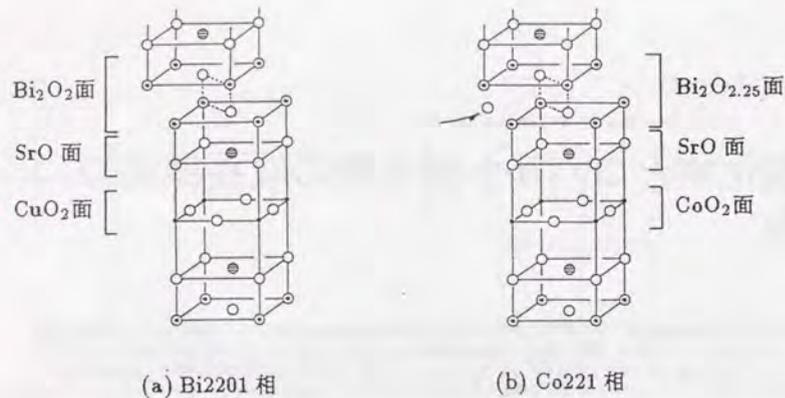


Figure 6.1: Co221 相と Bi2201 相の結晶構造の比較。

造といってもよい。つまり  $\text{Bi}^{3+}$  イオンのイオン半径から考えて岩塩型構造をとるならばより小さくなる方向が安定であるはずである。BSCCO 構造の場合  $ab$  軸の長さは主に  $\text{SrO-CuO}_2-(\text{Ca-CuO}_2)_{n-1}\text{-SrO}$  ブロックで決定されている。つまりペロブスカイト構造が格子定数を支配しているの、そこに余分な  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ブロックが存在しても基本的にはより大きな構造をもつペロブスカイト構造に構造をあわせてしまう。従ってペロブスカイト部分の構造が  $n$  によって変化しないならば  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  部分の構造も変化するべき理由がなくなってしまう。変調構造の  $b$  軸方向への周期が  $n$  の値によってそれほど変化しないのもその意味で当たり前といえる。

## 6.2 コバルト酸化物の場合

$\text{Bi-Sr-Co-O}$  の場合は現象として現れるのは銅の場合の真返しとなる。

- 原子の供給順によらず温度とオゾン圧により Co221 相と Co232 相に分れる
- Co221 相と Co232 相では  $ab$  軸の長さも大きく異なる。

後者に関して Co221 相は BSCCO と非常によく似た構造をしており Co221 相と Co232 相が異なるというよりは Co232 相が BSCCO 系型の構造からは異なった構造を取るといってもよいかもしれない。まず前者から考えてみよう。

逐次成長法が有効でないことは前章でも述べたが Co イオンの価数が Co221 相と Co232 相で異なるところに端を発している。しかし単に Co 金属の酸化の問題以外に幾つかこの系の特徴が導きだせる。BSCCO 系の特徴の一つとして BiO 面における過剰酸素の問題を考えてみよう。BiO ブロックを切り出してみると岩塩型構造をしているが、単純に Bi と O で岩塩型構造を組むには O が  $\text{O}^{2-}$  イオン状態であるから Bi も  $\text{Bi}^{2+}$  状態にならなければならない。ところが、Bi は実際には  $\text{Bi}^{3+}$  であり局所的には Bi と O が 1:1 の比で存在する状態は不安定であると考えられる。その結果として過剰酸素を取り込むか Sr で一部置換するか、もしくはその両方がおこってより安定になると思われる。

Table 6.1: Table 6-2 Co と O のイオン半径とスピン状態 [207]

イオン価数	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{Co}^{4+}$	$\text{O}^{2-}$
イオン半径 (high spin) [Å]	0.745	0.61	0.53	1.35
イオン半径 (low spin) [Å]	0.65	0.545	—	—

Co221 相の場合その化学組成式は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_{6.25}$  であるといわれている [197, 199]。この 6.25 という量は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  における量よりはるかに多い。比較のために結晶構造を Fig. 6.1 に示す。Co221 の場合 SrO 面や  $\text{CoO}_2$  面にはもはや酸素のはいる場所がなく、BiO 面に取り込まれた結果、Co イオンの価数は平均すると +2.5 となる。+2.5 という価数を顔面どおりにうけるとならば、Co221 相には  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  が同数存在しなければならない<sup>2</sup>。5 章で結晶構造を考えた時は、Bi2212 相との構造上の類似から、基本はあくまで +2 でイオン半径として 0.745 Å を保つと考えた。銅酸化物の場合は  $\text{Cu}^{3+}$  がほぼ存在しないので  $\text{Cu}^{2+}$  ベースに考えるのが自然であったが、Co 酸化物の場合は  $\text{Co}^{2+}$  も  $\text{Co}^{3+}$  も安定に存在するので結晶構造の類似性からだけで Co221 では  $\text{Co}^{2+}$  ベースであると結論するのは早計である。事実多結晶試料の帯磁率測定ではネール温度以上の温度依存性から局在スピンの大きさは  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  とともに決定しかねる値となっている [196, 197]。

以上のことを本研究の結果と合わせて検討する。Co221 相の成長領域が Co232 相のそれと明確に分離されるのは、逆に Co221 相の中の Co イオンは本質的に  $\text{Co}^{2+}$  であり決して  $\text{Co}^{3+}$  イオンではない、ということに他ならない。もしも  $\text{Co}^{3+}$  イオンが基本骨格となっているのであれば熱力学条件による成長領域の分離は起こらないはずである。ここで BSCCO 系でみられた Bi2201 相、Bi2212 相での共蒸着における成長領域の分離とは本質的に異なることに注意しなければならない。BSCCO の場合は成長領域の分離がおこるのはあくまで共蒸着の場合でかつ供給原料比を一定にした条件でのものである [228]。また両者は共蒸着でも共存できる領域がかなり広く存在する。Co の場合には両者の境界が非常にはっきりして共存領域が存在しない。 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  の安定領域が共存しないのは熱力学的に明らかであり、Co221 相と Co232 相の分離は明らかにそれに対応している。

さらに BiO 面内の過剰酸素は  $\text{CoO}_2$  面の Co の状態に本質的な影響を与えていないことも推察される。これは Co221 相の絶縁性が極めて強いことを物語る。BSCCO の場合 BiO 面の過剰酸素がホールの供給源であると言われているが、これは BiO 面の過剰酸素が存在して SrO 面をはさんだ  $\text{CuO}_2$  面にホールを供給できる程度には電子に過剰性があるという意味である。一方 Co221 相の場合に過剰酸素量は Bi2201 相よりもいかにかわらず Co221 相の絶縁性が強いということは、 $\text{CoO}_2$  面にホール (電子) をドープする場所がないことの状況証拠でもある。BSCCO と対照的な一面を示しているといえよう。

この価数の問題は  $\text{Co}^{3+}$  の場合はさらに複雑な状況を与え、Co232 結晶の特殊性を浮彫りにする。次にそれを見るために  $ab$  軸長の問題に目を向けよう。Co 酸化物でペロブスカイト構造をとる結晶は 5 章で示したように通常最近接 Co イオン間で 3.8~3.9 Å、第 2 近接で約 5.4 Å ほどの距離を持つ。これは Co イオンの価数によらず共通の性質であり、 $\text{La}_2\text{CoO}_4$  ( $\text{Co}^{2+}$ )、 $\text{LaCoO}_3$  ( $\text{Co}^{3+}$ )、そして  $\text{SrCoO}_3$  ( $\text{Co}^{4+}$ ) いずれにも当てはまる [218]。これはいずも Co のスピンの高スピン状態であることを示唆する。Table 6-1 に Co と O のスピン状態とイオン半径の値を示す [207]。

従って  $\text{CoO}_2$  面の構造を考えた場合、スピンの高スピン状態であればいずれも Co-O-Co 距離が 3.8 Å 以上になる。 $\text{Co}^{2+}$  の場合は単純な計算では 4.2 Å 以上になってしまうが、他の部分すなわち LaO の部分はより縮もうとするのでそれとの兼ねで 3.9 Å あたりに落ち着くと考えられる<sup>3</sup>。

Co232 の場合に Co-O-Co 距離が 3.5 Å 前後まで縮んでしまうのはなぜであろうか。その答えは  $\text{Co}^{3+}$  が低スピン状態にあることと BiO 面の存在が本質であるように思える。まず  $\text{Co}^{3+}$  が低スピン状態であることは、単結晶試料の帯磁率の測定結果から確認されている。 $\text{Co}^{3+}$  のイオン半径は高スピン状態で 0.63 Å であったものが [207] 低スピン状態では  $d$  軌道に 6 個の電子が詰まって  $S=0$  になった状態でイオン半径は

<sup>2</sup>これはもちろん全ての d 電子が Co イオンに局在しているとした仮定での話。

<sup>3</sup> $\text{La}^{3+}$  のイオン半径は 1.03 Å で最近接 La-La 距離は酸素を考慮して約 3.44 Å となる。

0.53Å まで小さくなる [207]。それに伴って結晶が全体として小さくなる方向にいくであろう。だが、それだけではまだ足りない。SrCoO<sub>3</sub>で Co<sup>4+</sup>状態では同じイオン半径であるが、Co-O-Co 距離は 3.84Å である。そこで BiO 面の構造がさらに Co-O-Co 距離を縮めていると考えざるをえない。Bi<sup>3+</sup>イオンの半径は 1.03Å で La<sup>3+</sup>のそれと殆どかわらない。違いは変調構造の有無である。

Co221 相の場合は構造解析が行なわれており過剰酸素が存在することが結論されているが、Co232 相の場合は変調構造の解析は未だ行なわれていない。しかしながら BSCCO 系や Co221 相における過剰酸素と変調構造の関係は Co232 相の BiO 面にもかなりの過剰酸素が存在するであろうことを想像させる<sup>4</sup>。その場合 BiO ブロックがさらに縮むためには Bi<sup>3+</sup>の一部が過剰酸素により Bi<sup>5+</sup>になって、よりイオン半径を小さくしている可能性が出てくる。以上の話は推測であるがおそらくそのような状況であると考えられる。これを確認するには Bi イオンの価数を直接測定する手段が必要であり、光電子分光等の手段で確認しなければならない。

しかしこのように極めて短い Co-O-Co を距離を持つ Co232 相はペロブスカイト類縁の Co 酸化物のなかでは特異な位置を占める。その意味で冒頭にも述べたように、BSCCO 系と同様に Co221 からの延長ではかたづけられない物質である。通常 Co<sup>3+</sup>イオンを持つペロブスカイト類縁は低温で Co<sup>3+</sup>は低スピン状態だが室温にいたるまでに高スピン・低スピン転移が起こる場合が非常に多く、Co232 相の様に室温までずっと低スピン状態を保つ物質は非常に珍しい。Co232 相が金属的抵抗温度依存性を示すのは、Co<sup>3+</sup>イオンが低スピン状態であることから考えて説明がつく。つまり O<sup>2-</sup>の 2p 軌道と Co<sup>3+</sup>の *d*s 軌道の混成はエネルギー準位から考えてかなり大きいと予想される上に、Co-O-Co の距離が近いことから他の Co<sup>3+</sup>イオンを有するペロブスカイト酸化物よりはるかに伝導率が大きい可能性がある。この点に関しては今後の詳細な輸送現象および磁気的性質の研究からより定量的に解明されるであろう。

### 6.3 銅酸化物とコバルト酸化物を比較して

最後に両者の比較から 3d 遷移金属酸化物成長に関する一般化を試みてみよう。これに関しては最も重要なのが

その金属の酸化状態をどこに設定するか

という点である。3d 遷移金属を眺めた場合、酸化数が非常に多岐にわたるのが特徴である。3d 電子系の特徴といえるもので、しかも 2+ 以上の状態が安定である場合が殆どを占める。これは 4s 電子が 2 個めけるのがイオンとしてもっとも酸化数の少ない状態となるからである。例外的に +1 にも成り得るのが Cu と Mn である [207]。酸化数が多岐にわたるのは結晶構造次第で 3d 電子の結晶場分裂の様子が大きく変化し、それに伴って電子軌道が安定になるための占有軌道数が変わるからであろう。従って、この数多くある酸化状態のどこに目的とする物質をもっていかは常に考える必要があるが、今回得られた結果は MBE 成長の様は一見熱非平衡条件下での成長でもその本質は熱力学的条件を適正に設定することで制御可能である。この結果は Co のみならず他の 3d 遷移金属全てに原則適用可能であろう。

今回の結果はむしろ今まで見過ごされてきた Cu 酸化物の作製上の特異性を初めて浮彫りにしたといえよう。とりあえず酸化できるだけ酸化するという方針で確かに Cu 酸化物超伝導体は品質を向上させてきたが、それが如何に限られた特殊な状況であったかが今となってわかる。その意味では MBE 法といえども熱力学で支配されていることを再認識させられた。

またこの方針はさらには 3d 遷移金属に限らず 4d 遷移金属にも拡張できるであろう。4d 遷移金属は極く最近になって Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>で超伝導が発見されたこともあり [227]。また電極材料としての研究も従来からなされてきた系である。いずれ原子スケールで 4d 遷移金属を成長させる必要がでてきた場合にも全く同じ考え方でアプローチすべきであろう。今後、この方法論が他の手法、たとえばレーザー熔融法や CVD 法などにも適用できるかどうか検討する必要がある。

<sup>4</sup>キャリアがホールであることは過剰酸素がその供給源である可能性を示唆する。

## Chapter 7

### 結論

本研究は既存の MBE 装置を用いて酸化物超伝導体を成長することを足掛かりに、3d 遷移金属酸化物全般の MBE 成長への拡大を図ったことが主題であった。以下順を追って簡単に総括する。

まず銅酸化物超伝導体の一つである Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4+δ</sub>(BSCCO) を MBE 法で作製する基礎技術を確認した。原子層成長が可能な MBE 法は、従来超高真空を必要とする結晶成長にのみ適用され酸化物への適用は皆無に近かったが、酸素源の活性化として高純度オゾンを適用することにより、高真空下での酸化物成長に MBE 法が有効であることを示した。その上でシャッター制御による逐次蒸着で原子層成長を試みた。BSCCO 結晶は 2 次元的に広がった BiO、SrO、CuO<sub>2</sub>、Ca 面を特定順序で積層した構造を持ち、原子層成長可能な MBE 法での成長に適していると考えられてきた。特に *n* の異なる相の作り分けに対しシャッター制御による逐次蒸着法が有効と考えられていたが、本研究の結果はその有効性を実証したといえよう。具体的には、固相反応法あるいは融液成長法では作製不可能あるいは作製困難な準安定相である Bi2234(*n*=4) 相や Bi2245(*n*=5) 相が MBE 法では容易に作製できることを示すことでその有効性を確認した。同時に MBE 法が熱非平衡条件下での成長であることを確かめた。

次に、MBE 法における BSCCO 結晶成長で斜方晶ペロブスカイト基板を利用して超周期構造の方向制御を試み、Nd:YAlO<sub>3</sub>(001) 基板がその目的に合致する基板であることを実証した。原子層成長により結晶作製を行なう MBE 法の場合、成長のダイナミクスが最も顕著に表われる。酸化物超伝導体の微視的な成長の動的側面は従来ほとんど研究されていなかった。本研究の結果は、超周期構造の形成が結晶成長のダイナミクスと密接に関連していることを強く示唆するものとなった。従来より非双晶薄膜結晶を成長する技術として斜め研磨基板の利用が知られていたが、結晶表面の対称性を長方対称にすることで平坦な基板上でも薄膜結晶の非双晶化を可能にした。その後両者の総合的な評価から超周期構造の形成過程に関する動的側面の考察を行なった。そこより導かれた成長速度と超周期構造との関連である「CuO<sub>2</sub>面内 2 方向で超周期構造は成長速度の遅い方向へ発達する」という法則は、FZ 法によるバルク単結晶や、ひげ状単結晶(ウィスカ)において知られていた経験則と完全に一致するものであり、結晶育成方法に依存しない BSCCO 結晶の成長過程の本質的性質であることが明らかになった。しかし、今後面内異方性に関わる物性測定への適用を考慮した場合、より大きいスケール(1000Å ~ 10μm)での構造に関する問題を検討する必要があると思われる。これには透過電子顕微鏡や原子間力顕微鏡の助けをおおがねならないが、YBCO 薄膜結晶にくらべ物性測定に寄与したことが少ない BSCCO 薄膜結晶をより活用するための重要課題である。

BSCCO 薄膜結晶の成長技術を一般化するために取組んだのが Bi<sub>2</sub>Sr<sub>n+1</sub>Co<sub>n</sub>O<sub>9</sub>(Bi-Sr-Co-O) 結晶の MBE 成長である。本研究以前に銅酸化物超伝導体からの発展として他の 3d 遷移金属酸化物の MBE 成長に取組んだ例は殆どなかったが、BSCCO 結晶は銅サイトを他の 3d 遷移金属で置換した結晶の研究の中で全置換が可能で、Bi-Sr-Co-O 結晶などの存在が知られていたために、自然に銅酸化物からの移行ができたのは幸運であったといえよう。Bi-Sr-Co-O 薄膜結晶の作製にあたっては、BSCCO 薄膜結晶作製の初期段階で踏んだ手順をほぼ完全に踏襲した。まず、Co 原子の酸化をオゾン雰囲気中で詳細に検討した。そのなかで、Cu の場合と同様に酸素に対するオゾンの有効性を定量的に確認した。Co の場合 3 種類知られているイオン価数のうち 2+状態と 3+状態はオゾンで実現できたが、4+状態は実現不可能であった。

Co のオゾンによる酸化状態を、オゾン圧・成長温度の 2 元相図上で決定した後、Bi-Sr-Co-O 結晶の成

長に取組んだ。Bi-Sr-Co-O 結晶の特徴は Co221 相では Co の価数が 2+ であるのに対し、Co232 では 3+ へと変化する点にある。原子層成長の立場からすれば、両者の関係は Bi2201 相と Bi2212 相との関係と全く等価であるが、酸素の取込量が異なるために価数変化が起こる。そこで BSCCO 結晶には無い問題として、シャッター制御による非平衡成長と酸素・温度による安定酸化数との競合が発生した。この競合は、安定価数が成長する相を決定し、シャッター制御による原子配列の設計はその熱力学の支配を逃れることができないう結果に終わった。Co<sup>2+</sup>安定条件下では決して Co232 相は成長せず、Co<sup>3+</sup>安定条件下では逆に Co221 相は成長しない。それどころか、供給した元素の組成がずれるにもかかわらず Co<sup>2+</sup>領域では Co221 相が、Co<sup>3+</sup>領域では Co232 相が成長してしまう。このことから、BSCCO 結晶に限らず従来の銅酸化物超伝導体における原子層成長は、Cu イオンが常に Cu<sup>2+</sup>を基本とした構造でありつづける点が暗黙のうちに保証されているから成功していたということが導かれる。Co 以外の 3d 遷移金属酸化物にも複数の安定酸化数を有する物質が数多く存在する。巨大磁気抵抗で注目を集めている Mn 酸化物もその例にもれない。現在の Mn 酸化物の MBE 成長の研究が非常に盛んであるが、その際にも酸化数の問題は必ず発生するはずであり、本研究の結果はその問題点と解決策を与える方法を提示しているといえよう。

安定酸化数の問題を除けば、Bi-Sr-Co-O の成長様式は BSCCO 超伝導体結晶と酷似していることがわかった。結晶構造の類似性を静的なものとして考えるならば、結晶成長という動的側面の類似性を確認したことになる。斜方晶 Nd:YAlO<sub>3</sub> (001) 面上での成長で、超周期構造の面内成長方向の制御が可能であること、またそのエピタキシャル関係が BSCCO 結晶と同じであることは、3d 遷移金属の種類は本質的にこの結晶系の成長に影響を与えないことを意味する。但し、この結論は Cu イオンも Co イオンもともに 2+ の状態で安定となる物質の範囲でしかあてはまらない点は注意しなければならない。イオンの価数が異なる場合はどのように異なるのか、酸素の配位数が異なる場合はどうか、などといった点はまだ未解決の状態に残されている。そこで MBE 法の優位性として、そのような問題に取り組む場合にイオンの価数の異なる状態（例えば Co232 相）や酸素配位数の異なる状態（例えば (Nd,Ce) ブロックを挟むなどの方法で可能と思われる）を簡単に実現できる点を利用した研究が可能であろう。

以上、Bi 系層状酸化物としてくられる物質の結晶成長過程を、超伝導体である銅酸化物と非超伝導体であるコバルト酸化物の比較を中心に研究してきた。酸化物の高真空下での成長は全体としてもまだその端緒についたばかりであるが、半導体で培われた共有結合性結晶の成長の微視的メカニズムの研究手段をイオン性結晶である酸化物にまで拡大したことの意義は大きい。今後は原子の酸化のプロセスと結晶の形成過程とのつながりを、より詳しく調べる研究が興味を引く。特に成長途中における電気的中性条件の問題やそれが構造に与える影響はイオン結晶の微視的な成長メカニズムという新しい分野でもあり、本研究がその契機の一担を担うことになれば喜ばしい限りである。

## Chapter 8

### 謝辞

本稿を閉じるにあたり、まずなによりも東京大学工学部教授内野國光先生には感謝致します。先生には筆者が学部 4 年生の卒業研究から大学院修士課程、大学院博士課程にいたる足掛け 6 年の長きにわたり研究の全てを教えて頂きました。さらには先生のもとで助手として現在まで約 2 年強研究を続けさせていただきました。筆者が修士 2 年の段階で直接的指導者を失ってから自分の取るべき方向を模索していた時期にも黙って見守ってください、また筆者が Co 酸化物の成長などという意味ある研究になるかどうか判らない段階から「面白い」といって支えてくださったことが今日にむすびついています。また筆者の稚拙な英文を徹底して直していただいたことも大きな財産であります。

筆者がいままでに出会った研究者の中でもっとも強い印象を受けた前内野研究室助手で現超伝導工学研究所主任研究員寺崎一郎博士にも感謝いたします。筆者が MBE 装置を一人で背負わなければならないようになってからというもとの氏との議論が全ての研究の点火剤でした。氏の類稀なる洞察力と理解力は筆者にとって時には驚異が転じて恐怖となる位に凄じいものでありました。氏との議論は常に真剣勝負であり学会、国際会議その他のどの状況よりスリリングなものでした。特に本研究の重要な位置を占める Co 酸化物成長の発端は氏との雑談からだったと記憶しています。

また元内野研究室助手で現東京大学教養学部助教授の前田京剛先生にも感謝いたします。結局先生の御指導を直接受ける機会がなく終りましたが、先生の研究姿勢は内野倉教授とも寺崎博士のそれとも大きく異なり筆者にとってはインパクトが強いものでした。先生から教えられたもので最も価値のあることは「信じて迷わないということは大きなことを成し遂げるのに重要な条件である」ということであります。迷いの多い筆者にとってこれは研究哲学として非常に新鮮なものであり、かつ重要に思えたものであります。また常に明るく前向きであること、物事の良い側面を積極的に評価することが研究者の必須の条件であることも、先生から教わった気がいたします。

この研究に直接かかわった人々はたくさんいます。まず筆者に MBE 成長の基礎を教えてくださいました元北沢研助手中山佳美さんに感謝いたします。この研究の原点は筆者が修士 1 年生の時に氏と過した 1 年間に集約されます。また内野倉研で研究を共にした渡部浩君、小林正治君、小山一郎君に感謝いたします。この時の研究の成果が第 4 章に凝縮されています。特に渡部君は 4.3 節のかんりの部分を実際に担っていただきました。同じく内野倉研で研究を共にした今野進君、星健夫君、由良文孝君、能勢正人君に感謝いたします。この時の研究の成果は第 5 章に同じく凝縮されています。特に能勢君は大学院進学後も引き続き共同で研究しており、今も日夜奮闘している姿にはこの研究の未来の発展を見る思いがいたします。

直接 MBE 装置にかかわらずともこの研究をささえてくださった方として、元内野倉研大学院生で現理研の長谷正司博士、同じくとも内野倉研大学院生で現々々井研助手の芝内孝嶺さんに感謝いたします。両氏には平素の研究室生活で無数の援助を受けており、筆者が 7 年以上の長きに渡って研究室にいられたのも両氏の支えがあればこそであります。また東大工学部物理工科学科助教授為々井強先生にも感謝いたします。先生との議論はこの研究のむしろ今後の進むべき方向を定めるのに非常に有益なものであります。その他内野倉研・前田研・為々井研の学生・大学院生の皆様には有形無形をとわず色々助けていただきました。個別に名前はだしませんが、心から感謝しております。

研究室の外側でもこの研究は非常に多くの方に支えられました。ICP-AES 測定でお世話になりました

(財)超電導産業技術開発センター超電導工学研究所第4研究室(部)の皆様にご挨拶いたします。特に窓口となってくださいました裕谷さん、辻野さん、塩原部長には感謝いたします。ある意味でここでの測定が不可能であったならば本研究は大きくつまづいていたことでしょう。また国立電子技術総合研究所の小原春彦博士、幸坂伸博士にも感謝致します。氏には薄膜の湿式エッチングのイロハを教えてくださいました。電子顕微鏡観察は工学部工業化学科北沢研究室の元平直文さん、超伝導工学専攻岸尾研究室の木村剛さんの助けのもとに行われました。

最後に本研究は筆者の友人、家族その他大勢の人々に支えられました。特に筆者の人間および研究者としての原点である父陽二と母温子に感謝して本稿の締めたいと思います。

## 本研究関連論文

### 本研究関連主要論文(筆頭著者)

#### • 原著論文

1. I. Tsukada and K. Uchinokura: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1114.
2. I. Tsukada and K. Uchinokura: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) L1468.
3. I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Kiyama, I. Terasaki, H. Watanabe, K. Uchinokura: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1683.
4. I. Tsukada, I. Terasaki, T. Hoshi, F. Yura, and K. Uchinokura: J. Appl. Phys. **76** (1994) 1317.
5. I. Tsukada and K. Uchinokura: J. Appl. Phys. **78** (1995) 364.
6. I. Tsukada, M. Nose, and K. Uchinokura: submitted to J. Appl. Phys.

#### • 会議録等

1. I. Tsukada, Y. Nakayama, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: Superconduct. Sci. Technol. **4** (1991) S118.
2. I. Tsukada, Y. Nakayama, H. Watanabe, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: Advance in Superconductivity II, edited by K. Kajimura and H. Hayakawa, (1991) 1081.
3. I. Tsukada, H. Watanabe, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: Physica C **185-189** (1991) 2011.
4. I. Tsukada and K. Uchinokura: Physica B **194-196** (1994) 2329.
5. I. Tsukada, H. Watanabe, and K. Uchinokura: Extended Abstract of ISTEC 1993 International Workshop on Superconductivity, (1993) 86.
6. I. Tsukada and K. Uchinokura: Journal of Superconductivity **7** (1994) 227.

#### • 著作

1. I. Tsukada, H. Watanabe, I. Terasaki, and K. Uchinokura: *Studies of high-temperature superconductors* vol. 12, edited by A. V. Narlikar, (Nova Science Publishers), chapter 4.

### 本研究関連論文(共著者)

1. H. Watanabe, I. Tsukada, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: Physica C **185-189** (1991) 2073.
2. H. Watanabe, I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, I. Terasaki, and K. Uchinokura: Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 246.

## Bibliography

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- [2] 有名なところで以下の文献をあげる。Y. Tokura and T. Arima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 2388.
- [3] 最も新しいものとして以下の文献をあげる。内野倉國光・前田京剛・寺崎一郎: 「高温超伝導体の物性」、培風館、(1995)。
- [4] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123.
- [5] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida: *Nature* **337** (1989) 345.
- [6] 津田惟雄、那須壺一郎、藤森淳、白鳥紀一: 「電気伝導性酸化物 (改訂版)」、裳華房、(1993)。
- [7] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida, and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2254.
- [8] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr.: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2975.
- [9] A. J. Millis and H. Monien: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2810.
- [10] H. Matsukawa, and H. Fukuyama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 1723.
- [11] C. Feiner, M. Grilli, and C. DiCastro: *Phys. Rev. B* **45** (1992) 10647.
- [12] H. Takagi, S. Uchida, and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1197.
- [13] Z. Z. Wang, T. R. Chien, N. P. Ong, J. M. Tarascon, and E. Wang: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 3020.
- [14] W. Jiang, S. N. Mao, X. X. Xi, X. Jiang, J. L. Peng, T. Venkatesan, C. J. Lobb, and R. L. Greene: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1291.
- [15] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Peck, Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull, and P. Trevor: *Nature* **336** (1988) 211.
- [16] J. S. Xue, M. Reedyk, Y. P. Lin, C. V. Stager, and J. E. Greedan: *Physica C* **166** (1990) 29.
- [17] H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu, Y. Matui, and S. Horiuchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 2252.
- [18] T. Wada, A. Ichinose, Y. Yegashi, H. Yamauchi, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L266.
- [19] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth: *Nature* **334** (1988) 231.
- [20] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, and Y. Takeda: *Nature* **356** 775.
- [21] M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough, and J. T. Markert: *Nature* **351** (1991) 549.
- [22] S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, and N. Mori: *Physica C* **208** (1993) 226.
- [23] C. Niu and C. M. Kieber: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1712.
- [24] Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzal, P. Larcorre, and J. B. Torrance: *Nature* **342** (1989) 890.
- [25] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett* **58** (1987) 908.
- [26] J. D. Jorgensen, B. W. Weal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [27] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, and K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1228.
- [28] J. Karpinski, E. Kaidis, E. Jilek, S. Rusiecki, and B. Bucher: *Nature* **336** (1988) 660.
- [29] P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong, and L. J. Martinez-Miranda: *Nature* **334** (1988) 141.
- [30] H. Sakai, Y. Shiohara, and S. Tanaka: *J. Mater. Res.* **8** (1993) 505.
- [31] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, and S. Tanaka: *Nature* **334** (1988) 596.
- [32] N. Yamada, Z. Guo, N. Ikeda, K. Kohn, T. Iri, and K. -I. Gondaira, *Physica C* **185-189** (1991) 809.
- [33] N. Seiji, S. Adachi, and H. Yamauchi: *Physica C* **227** (1994) 377.
- [34] Z. Z. Shen and A. M. Hermann: *Nature* **332** (1988) 138.
- [35] S. S. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, T. C. Huang, G. Gorman, and R. Beyers: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6531.
- [36] 山本文子, 山内尚雄: *固体物理* **29** (1994) 489.
- [37] Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako, and H. Igarashi: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7875.
- [38] T. Manako, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Satoh, and H. Igarashi: *Physica C* **158** (1989) 143.
- [39] H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura, and T. Shimomura: *Nature* **334** (1988) 510.
- [40] S. N. Putlin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, and M. Marezio: *Nature* **362** (1993) 226.
- [41] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: *Nature* **363** (1993) 56.
- [42] M. Nuéz-Regueiro, J. -L. Tholence, E. V. Antipov, J. -J. Capponi, and M. Marezio: *Science* **262** (1993) 97.
- [43] S. Hahakura, J. Shimoyama, O. Shiino, and K. Kishio: *Physica C* **233** (1994) 1.
- [44] J. Akimitsu, M. Uehara, M. Ogawa, H. Nakata, K. Tomimoto, Y. Yamazaki, H. Yamane, T. Hirai, K. Kinoshita, and Y. Matsui: *Physica C* **201** (1992) 320.
- [45] M. Uehara, M. Uoshita, S. Ishiyama, H. Nakata, J. Akimitsu, Y. Matsui, T. Arima, Y. Tokura, and N. Mori: *Physica C* **229** (1994) 310.

- [46] M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves, and M. Slaski: *Nature* **369** (1994) 382.
- [47] Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano: *Nature* **371** (1994) 139.
- [48] T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel, and B. Raveau: *Physica C* **159** (1989) 201.
- [49] T. Kawashima, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi: *Physica C* **224** (1994) 243.
- [50] 例えば以下の文献等に詳しい。吉田貞文: 「薄膜」、培風館、(1992)。
- [51] Y. Enomoto, T. Murakami, M. Suzuki, and K. Moriwaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1248.
- [52] J. Fujita, T. Tatsumi, T. Yoshitake, and H. Igarashi: *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 319.
- [53] H. Koinuma, H. Nagata, A. Takano, M. Kawasaki, and M. Yoshimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1887.
- [54] O. Nakamura, E. E. Fullerton, J. Guimpel, and I. Schuller: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 120.
- [55] D. B. Geohegan and D. N. Mashburn: *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 2345.
- [56] H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonnda, and M. Yoshimoto: *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 2027.
- [57] 以下の文献が総合的な解説として詳しい。鯉沼秀臣, 吉本護: *応用物理* **60** (1991) 433.
- [58] I. Terasaki, Y. Nakayama, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Hasegawa, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1480.
- [59] D. G. Schlom, A. F. Marshall, J. T. Sizemore, Z. J. Chen, J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, J. S. Harris, Jr., and J. C. Bravman: *J. Cryst. Growth* **102** (1990) 361.
- [60] J. Kwo, M. Hong, D. J. Trevor, R. M. Fleming, A. E. White, R. C. Farrow, A. R. Kortan, and K. T. Short: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 2683.
- [61] K. Moriwaki, Y. Enomoto, S. Kubo, and T. Murakami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2075.
- [62] R. Kita, T. Hase, R. Itti, M. Sasaki, T. Morishita, and S. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2684.
- [63] D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beachamp, L. E. Cornoy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuominen, and Y. -J. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1973.
- [64] S. Watanabe, M. Kawai, and T. Hanada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L1111.
- [65] J. N. Eckstein, D. G. Schlom, E. S. Hellman, K. E. von Dessonneck, Z. J. Chen, C. Webb, F. Turner, J. S. Harris, Jr., M. R. Beasley, and T. H. Geballe: *J. Vac. Sci. Technol. B* **7** (1989) 319.
- [66] H. Abe, T. Tsuruoka, and T. Nakamori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1473.
- [67] R. S. Liu, Y. T. Juang, P. T. Wu, and J. J. Chu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1470.
- [68] S. Killibarda and H. K. Ng: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 201.
- [69] X線回折についての詳細は以下の文献を参照した。カリティ: 「X線回折要論」、アグネ、(1963)。
- [70] N. Sugii, H. Yamauchi, and M. Izumi: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9503.

- [71] K. Nakanishi, A. Tsukamoto, H. Sugii, and H. Yamauchi: *Advances in Superconductivity VII* (1995) 237.
- [72] RHEED に関しては以下の優れた総合報告を全面的に参照した。坂本統徳: 「電子線回折強度振動法を用いた分子線結晶成長に関する研究」、電子技術総合研究所研究報告 第875号、(1986)。
- [73] Y. Nakayama, I. Tsukada, A. Maeda, and K. Uchinokura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1809.
- [74] J. N. Eckstein, I. Bozovic, K. E. von Dessonneck, D. G. Schlom, J. S. Harris, Jr., and J. C. Bravman: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 931.
- [75] M. Naito and H. Sato: *Proceedings of IUMRS-ICAM-93*.
- [76] T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Kamigaki, and H. Terauchi: *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 2684.
- [77] M. Yoshimoto, H. Nagata, T. Tsukahara, and H. Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L1199.
- [78] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57, *ibid.* **50** (1983) 120.
- [79] M. Nantoh, T. Hasegawa, W. Yamaguchi, A. Takagi, M. Ogino, K. Kitazawa, M. Kawasaki, J. Gong, and H. Koinuma: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5227.
- [80] T. Matsumoto: unpublished.
- [81] M. Kawasaki and M. Nantoh: *Mater. Res. Bull.* **19** (1994) 33.
- [82] T. Shimizu: 私信。
- [83] M. Yoshimoto, T. Maeda, K. Shimozone, H. Koinuma, M. Shinohara, O. Ishiyama, and F. Ohtani: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 3197.
- [84] M. E. Klausmeier-Brown, J. N. Eckstein, I. Bozovic, and G. F. Virshup: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 657.
- [85] X. M. Li, T. Kawai, and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L934.
- [86] M. Lagues, X. M. Xie, H. Tebbji, X. Z. Xu, V. Mairet, C. Hatterer, C. F. Beuran, and C. Deville-Cavellin: *Science* **262** (1993) 1850.
- [87] 最近の詳しいレビューとして以下の文献をあげておく。S. Kobayashi: *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 1.
- [88] D. B. Haviland, Y. Liu, T. Wang, and A. M. Goldman: *Physica B* **169** (1991) 238.
- [89] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, B. G. Orr, and A. M. Goldman: *Phys. Rev. B* **40** 182.
- [90] T. Wang, K. M. Beachamp, D. D. Berkley, B. R. Johnson, H. -X. Liu, A. Zhang, and A. M. Goldman: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8623.
- [91] S. Tanda, M. Homma, and T. Nakayama: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 927.
- [92] Y. Nakayama, H. Ochimizu, A. Maeda, A. Kawazu, K. Uchinokura, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1217.
- [93] K. Uchinokura, Y. Nakayama, I. Tsukada, I. Terasaki, and A. Maeda: *Science and Technology of Thin Film Superconductors 2* (Plenum, New York, 1990), 223.
- [94] T. Neghishi: 私信。

- [95] M. Horvath, L. Bilitzky, and J. Huttner: *Ozone*, (Elsevier, New York, 1985).
- [96] 落水洋聡・野田和良: 卒業論文, 東京大学, (1989).
- [97] 塚田一郎: 修士論文, 東京大学, (1991).
- [98] Y. Nakayama, I. Tsukada, and K. Uchinokura: *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 4371.
- [99] AOC-70F 取扱説明書, (株) シモン.
- [100] NdGaO<sub>3</sub>基板説明書, フルヤ金属.
- [101] LaSrGaO<sub>3</sub>基板説明書, 小松製作所.
- [102] R. M. Silver, A. B. Berezin, M. Wendman, and A. L. de Lozanne: *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2174.
- [103] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L91.
- [104] D. G. Schlom, J. N. Eckstein, E. S. Hellman, S. K. Streiffer, J. S. Harris, Jr., M. R. Beasley, J. C. Bravman, T. H. Geballe, C. Webb, K. E. von Dessenbeck, and F. Turner: *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1660.
- [105] K. Kuroda, k. kojima, O. Wada, J. Tanimura, M. Tanioku, K. Yokoyama, and K. Hamanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L582.
- [106] Y. Ishizuka, Y. Terashima, and T. Miura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1990) L1006.
- [107] J. N. Eckstein, I. Bozovic, D. G. Schlom, and J. S. Harris, Jr.: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1049.
- [108] J. D. Jorgensen, *et al.*: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608.
- [109] M. Sasaura, M. Mukaida, and S. Miyazawa: *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 2728.
- [110] S. Hontsu, J. Ishii, T. Kawai, and S. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2886.
- [111] S. Hontsu, N. Mukai, J. Ishii, T. Kawai, and S. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1134.
- [112] M. Mukaida and S. Miyazawa: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 999.
- [113] M. Mukaida and S. Miyazawa: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 2160.
- [114] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Oshiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma: *Science* **266** (1994) 1540.
- [115] M. Yoshimoto, H. Nagata, J. Gongo, H. Ohkubo, and H. Koinuma: *Physica C* **185-189** (1991) 2085.
- [116] M. Kawai, Z. Liu, R. Sekine, and H. Koinuma: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L1208.
- [117] 例えば以下の文献に詳しい。M. J. Weber: *Phys. Rev. B* **8** (1973) 54.
- [118] I. Tsukada, T. Shimizu, S. Takagi, and K. Uchinokura: unpublished.
- [119] I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, I. Terasaki, and K. Uchinokura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1683.
- [120] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, and H. Fujiki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L2080.

- [121] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grodin, F. Deslands, J. Provost, and B. Raveau: *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
- [122] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [123] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, and A. W. Sleight: *Phys. Rev. B* **38** (1988) 225.
- [124] A. Sequeira, H. Rajagopal, and J. V. Yakhmi: *Physica C* **157** (1989) 515.
- [125] A. Sequeira, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, H. Rajagopal, and P. V. P. S. Sastry: *Physica C* **167** (1990) 291.
- [126] Löscher, H. Budin, O. Eibl, M. Hartmann, T. Rentschler, M. Rygula, S. Kemmler-Sack, and R. P. Huebener: *Physica C* **177** (1991) 271.
- [127] I. Tsukada and K. Uchinokura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1114.
- [128] T. Kawai, Y. Egami, H. Tabata, and S. Kawai: *Nature* **349** (1991) 200.
- [129] G. F. Virshup, M. E. Klausmeier-Brown, I. Bozovic, and J. N. Eckstein: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2288.
- [130] M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, I. Bozovic, J. N. Eckstein, and K. S. Ralls: *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2806.
- [131] I. Bozovic, J. N. Eckstein, G. F. Virshup, A. Chaiken, M. Wall, R. Howell, and M. Fluss: *J. Supercond.* **7** (1994) 187.
- [132] Y. Bando, T. Kijima, Y. Kitani, J. Tanaka, F. Izumi, and M. Yokoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L358.
- [133] Y. Okabe, Y. Suzumura, T. Sasaki, and H. Katayama-Yoshida: *Solid State Commun.* **64** (1987) 483.
- [134] D. M. Gaitonde, and S. N. Bhera: *Physica C* **173** (1991) 293.
- [135] H. Fröhlich: *Proc. R. Soc. London Ser. A* **223** (1954) 296.
- [136] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L372.
- [137] Y. Matsui, S. Takekawa, S. Horiuchi, and A. Umezono: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1873.
- [138] N. Yamamoto, Y. Hirotsu, Y. Nakamura, and S. Nagakura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L598.
- [139] J. Shimoyama: 私信.
- [140] K. Endo: 私信.
- [141] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6418.
- [142] X. H. Hou, W. J. Zhu, J. Q. Li, J. W. Li, J. W. Xiong, F. Wu, Y. Z. Huang, and Z. X. Zhao: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 496.
- [143] W. A. Groen, D. M. de Leeuw, and G. P. J. Geelen: *Physica C* **165** (1990) 305.
- [144] T. Ishida, and T. Sakuma: *Physica C* **167** (1990) 258.

- [145] D. B. Mitzi, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, S. S. Laderman, and R. D. Jacowitz: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6564.
- [146] S. N. Artemenko, I. G. Gorlova, and Yu. I. Latyshev: *JETP Lett.* **49** (1989) 654.
- [147] T. Ota, I. Tsukada, I. Terasaki, and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3363.
- [148] M. Takano, J. Takada, K. Oka, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1041.
- [149] K. Semba, T. Ishii, and A. Matsuda: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 769.
- [150] T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3995.
- [151] H. Adachi, S. Kohiki, K. Setsune, T. Mitsuya, and K. Wasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1988) L1883.
- [152] K. Nakamura, J. Sato, M. Kaise, and K. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1990) L77.
- [153] M. Kanai, *et al.*: unpublished.
- [154] I. Tsukada, *et al.*: unpublished.
- [155] G. Balestrino, E. Milani, A. Paoletti, A. Tebano, Y. H. Wang, A. Ruosi, R. Vaglio, M. Valentino, and P. Paroli: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1735.
- [156] I. Tsukada, H. Watanabe, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: *Physica C* **185-189** (1991) 2011.
- [157] I. Tsukada, H. Watanabe, I. Terasaki, and K. Uchinokura: *Studies of high-temperature superconductors* vol. 12, edited by A. V. Narlikar, (Nova Science Publishers), chapter 4.
- [158] 多結晶体では以下の例に見られる反強磁性状態が知られている。T. Tamegai, A. Watanabe, K. Koga, I. Oguro and Y. Iye: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1074.
- [159] D. J. Johnston, and J. H. Cho: *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8710.
- [160] H. Yasuoka, T. Imai, and T. Shimizu: "Strong Correlation and Superconductivity", edited by H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [161] J. Rossat-Mignod, P. Bulet, M. J. G. M. Jurgens, J. Y. Henry, and C. Vettier: *Physica C* **152** (1988) 19.
- [162] Z. Hiroi, Y. Ikeda, M. Takano, and Y. Bando: *J. Mater. Res.* **6** (1991) 435.
- [163] J. N. Eckstein, I. Bozovic, M. E. Klausmeier-Brown, G. F. Virshup, and K. S. Ralls: *Mater. Res. Soc. Bull.* **17** (1992) 27.
- [164] D. G. Schlom: Ph. D. Thesis, Stanford University, (1990).
- [165] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, G. H. Lee, and H. Koinuma: *Epitaxial Oxide Thin Films II, MRS Proceedings Vol. 401*, (1996) 21.
- [166] M. Nose, I. Tsukada, and K. Uchinokura, unpublished.
- [167] J. N. Eckstein, private communications.
- [168] I. Bozovic, J. N. Eckstein, M. E. Klausmeier-Brown, and G. F. Virshup: *J. Supercond.* **5** (1992) 19.
- [169] K. Horiuchi, T. Kawai, M. Kanai, and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1381.

- [170] Z. Z. Li, H. Rifi, A. Vaurès, S. Megtert, and H. Raffy: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 4033.
- [171] H. Watanabe, I. Tsukada, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: *Physica C* **185-189** (1991) 2073.
- [172] I. Tsukada, Y. Nakayama, I. Terasaki, A. Maeda, and K. Uchinokura: *Superconduct. Sci. Technol.* **4** (1991) S118.
- [173] 渡部浩: 修士論文、東京大学、(1992).
- [174] A. O. Caldeira, and A. J. Leggett: *Ann. Phys.* **149** (1983) 374.
- [175] H. Watanabe, I. Tsukada, S. Kobayashi, I. Koyama, I. Terasaki, and K. Uchinokura: *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 246.
- [176] K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda, and S. Komiyama: *Physica C* **228** (1994) 91.
- [177] T. Hasegawa, M. Nantoh, and K. Kitazawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1990) L276.
- [178] M. Kawai, M. Mori, T. Hanada, M. Kubo, N. Ishizawa, T. Goda, and S. Teratani: *Physica C* **190** (1991) 27.
- [179] 寺島孝仁、坂東尚周: *応用物理* **53** (1990) 592.
- [180] M. Kato, W. Ito, Y. Koike, T. Noji, and Y. Saito: *Physica C*.
- [181] T. Hasegawa, M. Nantoh, A. Takagi, H. Ikuta, M. Kawasaki, H. Koinuma, and K. Kitazawa: *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 1643.
- [182] T. Satoh, J. Fujita, T. Yoshitake, and H. Igarashi: *Physica C* **191** (1992) 359.
- [183] T. Terasahima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1362.
- [184] N. Kubota, Y. Shiohara, and S. Tanaka: *Physica C* **234** (1994) 63.
- [185] J. Fujita, T. Yoshitake, T. Satoh, S. Miura, H. Tsuge, and H. Igarashi: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2445.
- [186] T. Ishibashi, Y. Okada, S. Yokoyama, and M. Kawabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 3900.
- [187] I. Tsukada, and K. Uchinokura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1468.
- [188] I. Tsukada, and K. Uchinokura: *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 364.
- [189] I. Tsukada, and K. Uchinokura: *Physica B* **194-196** (1994) 2329.
- [190] I. Tsukada, and K. Uchinokura: *J. Supercond.* **7** (1994) 227.
- [191] ステップフローの一般的な知識については、例えば以下の文献の総合報告、及びその中で引用されている文献を参照した。西永領: *応用物理*. **63** (1994) 660.
- [192] 大川章哉: 「結晶成長」、*炭素*、(1977).
- [193] P. D. Han, A. Asthana, Z. Xu, L. Chang, and D. A. Payne: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 5437.
- [194] K. Koguchi, T. Matsumoto, T. Kawai, and S. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L514.

- [195] I. Tsukada, K. Uchinokura: unpublished.
- [196] J. M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, L. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hedge, and W. R. McKinnon: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 4316.
- [197] J. M. Tarascon, P. F. Miceli, P. Barboux, D. M. Hwang, G. W. Hull, M. Giroud, L. H. Greene, Y. LePage, W. R. McKinnon, E. Tselepis, G. Pleizer, E. Eibschutz, D. A. Neumann, and J. J. Rhyne: *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11587.
- [198] J. M. Tarascon, R. Ramesh, P. Barboux, M. S. Hedge, G. W. Hull, L. H. Greene, M. Giroud, Y. LePage, W. R. McKinnon, J. V. Waszczak, and L. F. Schneemeyer: *Solid State Commun.* **71** (1989) 663.
- [199] J. M. Tarascon, Y. LePage, W. R. McKinnon, R. Ramesh, M. Eibschutz, E. Tselepis, E. Wang, and G. W. Hull: *Physica C* **167** (1990) 20.
- [200] Y. Matsui, K. Kishio, Y. Tomioka, T. Hasegawa, and S. Ikeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L1991.
- [201] T. Takeda, and H. Watanabe: *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (1972) 973.
- [202] I. S. Shaplygin, and V. B. Lazarev: *Russ. J. Inorg. Chem.* **30** (1985) 1828.
- [203] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takeda, O. Yamamoto, M. Takano, and Y. Bando: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **540-541** (1986) 259.
- [204] T. Takeda, Y. Yamaguchi, H. Watanabe, S. Tomiyoshi, and H. Yamamoto: *J. Phys. Soc. Jpn.* **26** (1969) 1320.
- [205] 個々の文献に関しては、以下の総合報告内の文献を参照した。J. B. Goodenough: *Progress in Solid State Chemistry*, edited by F. Reiss, vol. 5, Pergamon Press, London, 1971, p. 145. また各結晶の構造に関しては JCPDS カードを参照した。
- [206] M. Takano, Y. Ikeda, H. Okada, M. Miyamoto, and K. Kusaka: *Physica C* **159** (1989) 375.
- [207] 各種元素のイオン半径については Shannon and Prewitt の総合報告に従った。Shannon, and Prewitt: *Acta Cryst. B* **25** (1969) 925; *B* **26** (1970) 1046.
- [208] 今野進: 修士論文、東京大学。(1991).
- [209] I. Tsukada, S. Konno, and K. Uchinokura: unpublished.
- [210] J. B. Shi, J. C. Ho, T. J. Lee, B. S. Chiou, and H. C. Ku: *Physica C* **205** (1993) 129.
- [211] I. Tsukada, I. Terasaki, T. Hoshi, F. Yura, and K. Uchinokura: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1317.
- [212] 一般の金属の高温酸化については以下の文献を参照した。N. Birks, and G. H. Meier (西田恵三、成田敏夫 共訳): *金属の高温酸化入門*、丸善、(1988).
- [213] D. W. Bridges, J. P. Baur, and W. M. Fassel: *J. Electrochem. Soc.* **103** (1956) 619.
- [214] H. W. Foote, and E. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **30** (1908) 1344.
- [215] H. M. O'bryan, Jr., and G. Parravano: *Reactivity of Solids*, edited by G. M. Schwab, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1965), p256.
- [216] S. Mrowec, and K. Przybylski: *Oxid. Metals* **11** (1977) 365.
- [217] I. Tsukada, M. Nose, and K. Uchinokura: submitted to *J. Appl. Phys.*
- [218] 格子定数は JCPDS カードを参照した。
- [219] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen: *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 418.
- [220] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R. M. Metzger: *Physica C* **182** (1991) 351.
- [221] A. Fujimori: *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 1595.
- [222] I. Terasaki, T. Nakahashi, A. Maeda, and K. Uchinokura: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 551.
- [223] I. Tsukada, and K. Uchinokura: unpublished.
- [224] P. M. Racciah, and J. B. Goodenough: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 1209.
- [225] M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, and K. Motoya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 1486.
- [226] 永崎洋: 博士論文、東京大学。(1991).
- [227] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg: *Nature* **372** (1994) 532.
- [228] Y. Ishizuka, Y. Terashima, and T. Miura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L2045.

