T-La_{2-x}Y_xCuO_y 薄膜の相, 格子定数及び導電率の組成及びアニール条件依存性

井手本 康・宮部 徹・小浦延幸

東京理科大学理工学部工業化学科, 278-8510 野田市山崎 2641

Dependence of Phase, Lattice Constants, and Conductivity on the Composition and Annealing Conditions of T-La_{2-x}Y_xCuO_y Thin Film

Yasushi IDEMOTO, Toru MIYABE and Nobuyuki KOURA

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

We prepared T-La_{2-x}Y_xCuO_y thin film using the spin coating-pyrolysis method. We then investigated the relationship between the phase, lattice constants, and conductivity with the changing oxygen content using heat treatment. The lattice constant, *c*, decreased and conductivity increased with the decreasing *P*_{O₂}. Although the resistivity of most thin films decreased remarkably at less than 60 K, they did not exhibit zero resistivity.

[Received October 31, 2005; Accepted January 19, 2006]

Key-words: Thin film, Substitution effect, (La, Y)-214 system, Conductivity, Spin coating-pyrolysis method, T-structure, Oxygen content

1. 緒 言

La214系超伝導酸化物は, Y系, Bi系, Tl系などの高温超伝導酸化物に比べて構造が比較的単純でペロブスカイト層と岩塩層の積層構造をとり, また La_{2-x}Ba_xCuO_{4-δ}において 1/8 異常といった興味深い現象もみられるため, 種々の研究が行われている. 本系は, 銅サイトの酸素の配位数によって, T構造(八面体6配位), T*構造(5配位), T'構造(平面4配位), の3種類の結晶構造をとる. T構造は La₂CuO₄のLaサイトに2価のBa, Sr, Caを一部置換し超伝導となるホールドープ型^{1),2)}, T*構造はNdサイトに4価のCeを, Baサイトに3価のNdを一部置換することで超伝導になるホールドープ型³⁾, T'構造はNd₂CuO₄のNdサイトに4価のCeを一部置換し超伝導となる電子ドープ型⁴⁾, の3種類の高温超伝導酸化物が知られている. これらの構造の安定性は, ペロブスカイト構造のAサイトに位置する希土類元素のイオン半径によって決まり, イオン半径の大きなLaではT構造が安定化し, イオン半径が小さな他の希土類元素ではT'構造が安定化する. 最近, MBE法によってT'-La₂CuO₄の薄膜が作製され⁵⁾, 更に価数変化がないRE(=Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Lu)を置換させても薄膜で超伝導になることが報告された⁶⁾. しかし, その機構, 要因はまだ明らかではない.

薄膜では分析が困難な銅の価数, 酸素量と導電率の関係を検討するために, 著者らは, これまでにT構造のLa_{2-x}RE_xCuO_y(RE=Y, Tb)のバルク体を作製し, 物性, 構造と導電性の関係について検討し, 更に超伝導性の有無についても併せて検討してきた. その結果, T構造のLa_{2-x}RE_xCuO_y(RE=Y, Tb)においては, 酸素量が減少するのに伴い, 導電率が向上し, いずれも抵抗率が急落する現象がみられたがゼロ抵抗を示すには至らなかった⁷⁾. そこで, 薄膜化することにより, これらの挙動が変化するかを検討するため, 本研究では, 塗布熱分解法によりT構造のLa_{2-x}Y_xCuO_y薄膜を新たに作製し, 置換量, 熱処理に伴う物性, 導電性の変化を比較, 検討した. 更に, 基板を変えたときの影響についても併せて比較, 検討した.

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製

La_{2-x}Y_xCuO_y薄膜は, ナフテン酸を用いた塗布熱分解法で作製を行った⁸⁾. ファクター決定を行った日本化学産業製のLa, Y, Cuのナフテン酸塩トルエン溶液を所定比で混合し, スピナーを使用して10 mm×10 mm×0.5 mmのMgO(100), SrTiO₃(100), YAlO₃(110)単結晶基板上に塗布した. 基板上に混合溶液を滴下し, スピナーにより4000 rpm, 6 s塗布し, 200°C, 10 min乾燥を行い, 500°C, 空气中, 10 min熱分解を行った. この工程を10回繰り返した後, 本焼成は900°C, 空气中, 10 min行い, La_{2-x}Y_xCuO_y[*x*=0.05, 0.10, 0.15; MgO(100)], La_{1.90}Y_{0.10}CuO_y[SrTiO₃(100)], La_{1.90}Y_{0.10}CuO_y[YAlO₃(110)]薄膜を得た. 更に得られた試料を, 600°C, アルゴンフロー(酸素分圧: 10^{-1.5} Pa)で, 10 min又は500~550°C, 10⁻⁴ Paの減圧下5 minアニールを行うことにより酸素量を制御した.

2.2 試料の相の同定, 格子定数及び組成

X線回折(Philips製, X'Pert Pro, Cu Kα線)により相の同定, 格子定数を求めた. また, ICPにより金属成分の組成を決定した.

2.3 導電率の測定

導電率は直流四端子法により, 室温から4.2 Kまで測定を行った. 測定用プローブの熱電対はAu(0.07%Fe)-Agを用い, 測定温度間隔は通常2 Kに設定し, 抵抗率が低下する温度付近では0.5 Kとした. 抵抗率測定時の印加電流は3 mAとした.

3. 結果及び考察

La_{2-x}Y_xCuO_y薄膜について, MgO(100)[格子定数, *a*=0.4212 nm]単結晶基板上に*x*=0.05, 0.10, 0.15の薄膜を作製し, 更にSrTiO₃(100)[格子定数, *a*=0.3905 nm]及びYAlO₃(110)[格子定数, *a*=0.3715 nm]単結晶基板上に*x*=0.10の薄膜を作製した. X線回折測定により相の同定を行い, 格子定数を決定した. 得られたX線回折パターンを図1に示す. いずれもT構造の単一相が得られた. 得られた試料のY置換量と格子定数の関係を図2に示す. MgO(100)単結晶基板上に作製した薄膜

Fig. 1. X-ray diffraction patterns La_{2-x}Y_xCuO_y thin films. (a) $x=0.05$ (MgO substrate), (b) $x=0.10$ (MgO substrate), (c) $x=0.15$ (MgO substrate), (d) $x=0.10$ (SrTiO₃ substrate), (e) $x=0.10$ (YAlO₃ substrate).

Fig. 2. Relation between c -axis and Y content, x of La_{2-x}Y_xCuO_y thin films.

La_{2-x}Y_xCuO_y (MgO substrate) ○ a -axis, □ b -axis, △ c -axis
La_{1.90}Y_{0.10}CuO_y (SrTiO₃ substrate) ● a -axis, ■ b -axis, ▲ c -axis
La_{1.90}Y_{0.10}CuO_y (YAlO₃ substrate) ◐ a -axis, ◑ b -axis, ◒ c -axis

について, Y 置換量 x が増加するに伴い a , b 軸長は若干減少, c 軸長は減少する傾向がみられた. バルク体⁷⁾と同様に c 軸長が減少したのは La³⁺ よりイオン半径が小さい Y³⁺ が置換したことによると考えられる. また, MgO(100)単結晶基板上に作製した薄膜に比べて SrTiO₃(100)単結晶基板, YAlO₃(110)単結晶基板上に作製した薄膜は c 軸長が短くなった. 更に, a , b 軸長も短く両者の差も小さくなった. これは MgO 単結晶基板に比べて SrTiO₃ 単結晶基板, YAlO₃ 単結晶基板は a 軸長が短く, 基板上に作製した薄膜がその影響を受けたものと考えられる. これらの試料の金属成分の組成を ICP 発光分光分析により決定し, 得られた結果を表 1 に示す. ここで, 金属成分の合計は 3 となるように組成を求めた. この結果, 仕込組成通りにほぼ制御された試料が得られた.

更にこれらの試料について還元アニールを行った. 一例として Y 置換量 $x=0.10$ [SrTiO₃(100)] のアニールを行った試料の X 線回折パターンを図 3 に示す. いずれの試料も真空中 (10^{-4} Pa) において, 550°C 以上でアニールを行うと分解し Y₂O₃ が

Table 1. Analytical Composition of the Pre-Annealed and Annealed La_{2-x}Y_xCuO_y Thin Films

Y content, x	Composition		
	La	Y	Cu
$x=0.05$ (MgO)	1.954(3)	0.049(2)	0.997(5)
$x=0.10$ (MgO)	1.905(1)	0.101(1)	0.994(4)
$x=0.15$ (MgO)	1.847(3)	0.150(4)	1.003(1)
$x=0.10$ (MgO)*	1.907(4)	0.099(4)	0.994(5)
$x=0.10$ (SrTiO ₃)	1.898(1)	0.106(2)	1.004(1)
$x=0.10$ (YAlO ₃)	1.895(3)	0.107(1)	0.998(4)

* : annealed at 500°C , 10^{-4} Pa, 5 min

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of La_{1.90}Y_{0.10}CuO_y thin films (SrTiO₃ substrate).

(a) Pre-annealed, (b) 500°C , 10^{-4} Pa, 5 min annealed.

生成した. これらの分解温度を超えなければ, 本焼試料と構造の変化がない単一相が得られた. 次に, 還元方向へアニールを行った試料の導電性を検討した. 得られた抵抗率の温度依存を図 4 に示す. 大半は金属的な挙動を示し, 60 K 以下で抵抗率が急落する試料もみられたが, バルク体と同様にゼロ抵抗は示さなかった. また, MgO(100)単結晶基板上に作製し, 真空中 (10^{-4} Pa) でアニールを行った試料は抵抗率が低温でも下がらず, これは基板とのフィッティングの悪さが影響していると考えられる. 薄膜は, 得られる試料量が極めて少ないため, 化学分析による価数分析が困難であり, 試料中の酸素量を正確に求めることは難しい. ここで, 還元アニールを行うのに伴い c 軸長が減少する傾向がみられ, バルク体の酸素量の減少に伴うその傾向⁷⁾と一致した. そこで, 薄膜では酸素量 y に相当するパラメーターとして c 軸長を用いた. 得られた c 軸長と導電率の関係を図 5 に示す. いずれの温度においても c 軸長 (酸素量) の減少に伴い導電率は向上した. ここで, MgO(100)単結晶基板において導電率が高かった Y 置換量 $x=0.10$ を SrTiO₃(100)単結晶基板上に作製した薄膜が導電率が最も高かった. これは, 試料と基板とのフィッティングの良さがその一因と考えられる.

4. 結 論

塗布熱分解法により, T 構造 La_{2-x}Y_xCuO_y 薄膜の単一相が得られた. これらについて, 還元方向にアニール処理を行うのに伴い, c 軸長は減少し, 導電率は向上した. 500°C , 10^{-4} Pa の減圧下, 5 min でアニールした La_{1.90}Y_{0.10}CuO_y [SrTiO₃(100)]

Fig. 4. Relation between resistivity and temperature of $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{CuO}_y$ thin films.

○ : $\text{La}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{CuO}_y$ (MgO substrate)
(600°C, Ar, 10min annealed)	△ : $\text{La}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{CuO}_y$ (MgO substrate)
(600°C, Ar, 10min annealed)
● : $\text{La}_{1.95}\text{Y}_{0.05}\text{CuO}_y$ (MgO substrate)
(600°C, 10^{-4}Pa , 5min annealed)	▲ : $\text{La}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{CuO}_y$ (MgO substrate)
(600°C, 10^{-4}Pa , 5min annealed)
□ : $\text{La}_{1.90}\text{Y}_{0.10}\text{CuO}_y$ (MgO substrate)
(600°C, Ar, 10min annealed)	▽ : $\text{La}_{1.90}\text{Y}_{0.10}\text{CuO}_y$ (SrTiO_3 substrate)
(500°C, 10^{-4}Pa , 5min annealed)
■ : $\text{La}_{1.90}\text{Y}_{0.10}\text{CuO}_y$ (MgO substrate)
(600°C, Ar, 10min annealed)	◇ : $\text{La}_{1.90}\text{Y}_{0.10}\text{CuO}_y$ (YAlO_3 substrate)
(500°C, 10^{-4}Pa , 5min annealed)

Fig. 5. Relation between $\log \sigma$ and c -axis of $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{CuO}_y$ thin films.

⊕ : $x=0.05$, 250 K	○ : $x=0.10$, 250 K	● : $x=0.15$, 250 K	} MgO substrate
⊞ : $x=0.05$, 100 K	□ : $x=0.10$, 100 K	■ : $x=0.15$, 100 K	
△ : $x=0.05$, 50 K	▽ : $x=0.10$, 50 K	▲ : $x=0.15$, 50 K	
⊗ : $x=0.10$, 250 K	⊙ : $x=0.10$, 250 K	⊗ : $x=0.10$, 250 K	} SrTiO_3 substrate
⊞ : $x=0.10$, 100 K	⊞ : $x=0.10$, 100 K	⊞ : $x=0.10$, 100 K	
△ : $x=0.10$, 50 K	△ : $x=0.10$, 50 K	△ : $x=0.10$, 50 K	
		⊞ : $x=0.10$, 100 K	} YAlO_3 substrate
		△ : $x=0.10$, 50 K	

が50 Kにおける導電率が最も高かった。またバルク体と同様に抵抗率が急落する現象がみられるものもあったがゼロ抵抗を示すには至らなかった。

References

- 1) Bednorz, J. G. and Mueller, K. A., *Z. Phys. B*, Vol. 64, pp. 189–193 (1986).
- 2) Kishio, K., Kitazawa, K., Kanbe, S., Yasuda, I., Sugii, N., Takagi, H., Uchida, S., Fueki, K. and Tanaka, S., *Chem. Lett.*, No. 2, pp. 429–432 (1987).
- 3) Izumi, F., Fujimori, A., Kamiyama, T., Asano, H., Akimitsu, J. and Sawa, H., *Physica C*, Vol. 158, pp. 440–448 (1989).
- 4) Takagi, H., Uchida, S. and Tokura, Y., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 62, pp. 1197–1200 (1989).
- 5) Tsukada, A., Greibe, T. and Naito, M., *Phys. Rev. B*, Vol. 66, pp. 184515/1–5 (2002).
- 6) Tsukada, A., Krockenberger, Y., Noda, M., Yamamoto, H., Manske, D., Alff, L. and Naito, M., *Solid State Commun.*, Vol. 133, pp. 427–431 (2005).
- 7) Idemoto, Y., Miyabe, T. and Koura, N., *Material Technology*, in press [in Japanese].
- 8) Idemoto, Y., Matsuura, Y. and Koura, N., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 109, pp. 939–943 (2001) [in Japanese].