断面 TEM 法による (Nd, Ce)₂CuO₄ 超伝導体薄膜の 成長機構と局所構造観察[†]

浅香 透^{*,**}・安達 裕^{*}・鶴田忠正^{*}

高橋紘一郎^{*}・堤 貞夫^{**}・松井良夫^{*}

^{*}無機材質研究所 ☎ 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

^{**}早稲田大学大学院理工学研究科資源及材料工学専攻 ☎ 169-8050 東京都新宿区西早稲田 1-6-1

(1999 年 3 月 11 日受付; 1999 年 4 月 30 日掲載決定)

Microstructure Observations of (Nd, Ce)₂CuO₄ Superconducting Thin Films by Using Cross-Sectional HRTEM and the Mechanism of Film Growth

Toru ASAKA^{*,**}, Yutaka ADACHI^{*}, Chusei TSURUTA^{*},

Koichiro TAKAHASHI^{*}, Sadao TSUTSUMI^{**} and Yoshio MATSUI^{*}

^{*}National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

^{**}Department of Mineral Resources Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Waseda University
1-6-1 Nishi-Waseda, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8050

(Received March 11, 1999; Accepted April 30, 1999)

“Electron-doped” (Nd, Ce)₂CuO₄ (NCCO) superconductor thin films were prepared by post-annealing of metallic double-layer films of Nd(Ce) and Cu deposited onto (001) surface of SrTiO₃ (STO) substrates in air at 600 to 1100 °C. Cross-sectional high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) was used to observe the microstructure of the films. The formation of NCCO crystallites was observed at the film/STO interface, when the post-annealing temperature was higher than 700 °C. In spite of epitaxial growth of NCCO at the interface, thin films annealed at 700 to 900 °C were polycrystalline. Single-crystalline NCCO films with epitaxial relation to STO substrate were obtained by post-annealing between 900 and 1000 °C. However, in the film annealed at 1050 °C, many planar faults and also some buffer layers at the interface were observed in the NCCO crystals. The film annealed at 1100 °C contained no NCCO crystal and a secondary phase was observed. From these findings the mechanism of the film growth is discussed.

1. 緒 言

銅酸化物超伝導体のほとんど (YBa₂Cu₃O₇)¹⁾, Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₇²⁾等) は伝導キャリアがホール (ホールドープ型超伝導体) であるのに対し, Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} (Ln=Pr, Nd and Sm) は伝導キャリアが電子 (電子ドープ型)³⁾であることから, この系は超伝導基礎研究において非常に重要な系である。本系は一般に T' 構造と呼ばれる空間

群 14/mmm の正方晶の結晶構造を持つ (Fig. 1) が, 超伝導性を発現させるためには Ce の固溶量 x を 0.14~0.18 とし, さらに還元処理が必要である^{3~5)}。これまでの所, 本系の最も高い超伝導転移温度 (T_c) は 24 K で Ln=Nd, $x=0.15$ ($a=0.395$ c=1.208 nm) の時に達成される。本系を固相反応法で合成する場合, Ce 濃度分布の不均一性^{6, 7)}, 酸素欠損導入のための還元熱処理による表面相の劣化⁸⁾などの問題点が指摘されている。一方, 薄膜合成法ではその深さ方向において Ce の濃度分布が一様であると考えられ, また薄膜は体積に対して非常に大きな比表面積を持つため還元処理も容易であると期待

[†] 第 18 回表面科学講演大会 (1998 年 12 月 1 日~12 月 3 日) にて発表

E-mail: asaka@nirim.go.jp

Fig. 1 Crystal structure of $(\text{Nd, Ce})_2\text{CuO}_4$ (T'-type).

される。以上のことより本系の良質な結晶を得るためには薄膜化が有効であると考えられる。

これまで $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の薄膜合成は RF スパッターリング法、レーザーアブレーション法、反応性共蒸着法、分子線エビタキシー法 (MBE) 等の方法でなされている^{8~15)}。これらの報告では as-deposition で複合酸化物薄膜が得られている。最近、我々は DC スパッターリングで作製した Nd(Ce) と Cu から成る金属二層膜あるいは多層膜を空气中で焼成 (post-annealing) することにより、 $(\text{Nd, Ce})_2\text{CuO}_4$ 薄膜の合成に成功した¹⁶⁾。本方法の利点として、原料に高純度の金属ターゲットを使用できると、その組成制御が比較的容易であることがあげられる。一方、結晶化させるための焼成温度が比較的高温であるという欠点も持ち合わせる。このような方法による薄膜成長の条件を検討した結果、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (以下、NCCO と記す) の単結晶膜を得た。この薄膜は上で述べたような還元熱処理を施すと $T_c = 14 \text{ K}$ の超伝導体薄膜となった。本論文では金属二層膜からの複合酸化物薄膜の成長機構を明らかにするために、段階的に焼成条件を変化させた試料を対象に高分解能断面 TEM 法により局所構造解析を行った結果について報告する。

2. 実 験

Nd(Ce) 合金と Cu 金属からなる金属二層膜を空气中で焼成することにより NCCO 薄膜を合成した。まず、金属二層膜の作製には 3 極型 DC マグネトロンスパッター装置 (L.M.SIMARD 社製) を使用し、Nd(Ce) (Nd : Ce = 1.85 : 0.15) 合金と Cu 金属をスパッターリングターゲットとした。基板には、 SrTiO_3 単結晶基板の (001) 鏡面研磨面を用いた。基板温度は室温とし、 $8 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ の真空下でスパッターリングを行った。ここで我々は 2 種類

Fig. 2 SEM images of $(\text{Nd, Ce})_2\text{CuO}_4$ thin films after post-annealing of metallic films at 950°C of (a) Cu/Nd(Ce)/STO (N-series) and (b) Nd(Ce)/Cu/STO (C-series).

の金属二層膜を作製した。一方は SrTiO_3 (STO) 基板上に Nd(Ce), Cu を順次堆積し Cu/Nd(Ce)/STO からなる金属膜であり、もう一方はそれとは逆に Cu, Nd(Ce) の順に堆積し、Nd(Ce)/Cu/STO で構成される膜である。以下、前者の金属二層膜およびそれから得られた酸化物膜を N-series とし、同様に後者を C-series とする。これらの金属二層膜のそれぞれの金属層の膜厚は共に、Nd(Ce) = 86 nm, Cu = 14 nm とした。これらの膜厚はそれぞれの金属の密度 (Nd(Ce) : 6.98 g/cm^3 , Cu : 8.96 g/cm^3) から見積もり化学量論組成 Nd(Ce) : Cu = 2 : 1 となるようにした。次いで、以上のように作製した金属二層膜に

対し段階的に焼成温度 (T_p) を $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ の間で変化させ 1 時間の焼成を空気中で行い、複合酸化物薄膜を合成した。得られた薄膜について、X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM)、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) で評価した。高分解能電子顕微鏡観察は断面 TEM 法にて行った。断面 TEM 用試料の調製は、一般的な作製法 (切り出し、研磨、デンプリング、イオン研磨等) により行った。断面 TEM 観察は無機材質研究所の超高压電子顕微鏡 (HITACHI: H-1500)¹⁷⁾ を使用し、加速電圧 800 kV で実験を行った。また、物性評価のために電気抵抗率の温度依存性を通常の四端子法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 N- および C-series の選択

上述したように、本研究では金属二層膜を 2 種類 (N-series, C-series) 作製したが、それらを出発物質とした複合酸化物薄膜の膜構造は異なった。Cu/Nd(Ce)/SrTiO₃ の構造からなる金属膜 (つまり、N-series) に対し空気中で 900°C 以上の焼成をして得られた酸化物膜は X 線回折実験から c 軸を基板と垂直にした (c 軸配向) NCCO であることがわかった。ここで NCCO の回折パターンが現れたのは焼成温度 1050°C 以下の場合においてであり、 1100°C で焼成して得られた薄膜の X 線回折パターンでは NCCO からの反射は消失し、新たに $d=1/n \times 1.46$

nm ($n=1, 2, 3, \dots$) の周期を持つ回折パターンが現れた。そして Nd(Ce)/Cu/SrTiO₃ (C-series) からなる金属膜を焼成することにより得られた薄膜の X 線回折パターンでは NCCO の $00l$ 反射が強く現れるものの NCCO からの他の回折線もいくつか現れた。それぞれの金属膜を同様の条件で焼成 (空気中, 950°C , 1 時間) して得られた薄膜表面の SEM 像を Fig. 2 に示す。N-series の薄膜では粒界など観察されずきわめて平坦な表面が観察され、対照的に C-series の薄膜では粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下程度の粒子の連続体からなると考えられる像が観察された。さらに、C-series の断面 TEM 像 (Fig. 3) から薄膜内の粒子はそれぞれ単結晶 NCCO であるが、その c 軸と基板表面とは垂直の関係に無いことがわかった (例えば、Fig. 3 の領域では NCCO の c 軸は基板面に対して垂直からおよそ 4° ずれている)。これに対して、下で述べるように N-series ではそれらが垂直の関係にありエピタキシーが成立している。以上の結果は N-series の薄膜は単結晶 NCCO 膜であり、C-series の薄膜は大局的には c 軸配向 NCCO であるが無配向の NCCO 結晶粒が含まれていることを示している。このように、単結晶膜を得るためには N-series の方が C-series より適当だと考えられたので、これ以後の断面 TEM の結果には N-series におけるもののみを記す。

Fig. 3 Cross-sectional HRTEM image of the thin film obtained by post-annealing at 950°C of C-series.

3.2 金属二層膜の構造

N-series の金属二層膜中の Nd(Ce)/STO および Cu/Nd(Ce) 界面付近を断面 TEM 法により高分解能像観察した結果とそれぞれの金属層に対応する制限視野電子回折パターンを Fig. 4 に示す。Nd(Ce) 層は電子回折において比較的シャープなリング状パターンを示すことから多結晶体により構成されていると考えられる。これは高分解能像においても様々な方位の結晶格子が観察されることから明らかである。対して、Cu 層は電子回折パターンと高分解能像より非晶質金属膜であることがわかった。Cu は通常、非晶質化しにくいとされており、本実

Fig. 4 Cross-sectional HRTEM images of (a) Nd(Ce)/STO and (b) Cu/Nd(Ce) interfaces of the as-grown metal films of the N-series.

Fig. 5 Cross-sectional HRTEM images of the thin films annealed at (a) 600°C (inset is Fourier transformation of the islands of crystal), (b) 700°C and (c) 800°C for 1 h.

験において非晶質化した Cu 薄膜が得られたことは非常に興味深いものであるが、その原因は現在検討中である。

3.3 空气中での焼成による NCCO 膜の成長

ここでは上記のような金属二層膜に対して段階的に焼成温度 (T_p) を変えて 1 時間の焼成で得られた複合酸化物薄膜について断面 TEM 観察を行った結果を報告する。

1) $T_p < 900^\circ\text{C}$

600°C で焼成した薄膜中には NCCO は観察されなかったものの、何らかの微結晶が生成しているのがわかった。また、焼成前の金属二層膜中で観察された Nd(Ce) 層と Cu 層との界面は、焼成後には観察されなかった。これらより 600°C の焼成により固体拡散、酸化が進行し酸化物が形成されたと考えられる。これらの結晶子については未同定であるが、Fig. 5 (a) に示すような基板とエピタキシャル関係をもって島状成長した結晶については、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ (CNO)¹⁸⁾ であると考えている。CNO は $a = 1.10 \text{ nm}$ の立方晶の螢石型構造を持つ化合物であ

る。STO の (110) 面間隔 $d = 0.28 \text{ nm}$ と CNO の (400) 面間隔 $d = 0.27 \text{ nm}$ は非常に近く、 $[100](\text{CNO}) // [110](\text{STO})$ の関係を持って、CNO は STO (001) 面上に c 軸配向してエピタキシャル成長することが期待される。よって Fig. 5 (a) で観察された高分解能像は CNO の $\langle 110 \rangle$ 投影を表していると考えられ、またその結晶に対して行ったフーリエ変換の結果 (Fig. 5 (a) の図中) はそれを支持している。

700°C で焼成した薄膜中では Fig. 5 (b) に示すように基板界面付近においてのみ厚さ 4 nm 程度の板状の NCCO が観察された。この板状 NCCO と基板の STO とは $[001](\text{NCCO}) // [001](\text{STO})$ の関係を持って互いの {001} 面で接合したエピタキシャル関係にあると考えられる。また、結晶構造像から NCCO と判断できる結晶は基板界面付近でのみ観察された。このことは本合成法において NCCO は薄膜表面からではなく基板界面付近から成長し始めることを示唆している。また、金属二層膜作成時、上部 (表面側) に存在した Cu はこの焼成温

Fig. 6 Cross-sectional HRTEM image of the thin film oxidized at 950°C for 1 h. A single-crystalline NCCO film with good epitaxy with the STO substrate is obtained. The corresponding electron diffraction pattern is also shown at the top-left corner.

度下において完全に基板に到達するだけの距離を拡散したことを示している。

800°Cで焼成した薄膜中でも先に述べた板状NCCOが観察された (Fig. 5 (c))。この温度においてはNCCOの結晶が薄膜全体に成長していると考えられる。しかしながら、基板に対しエピタキシャル成長したNCCO結晶は基板界面付近で局所的にしか観察されない。薄膜全体にわたり成長したNCCOは大概、その c 軸を基板表面に対して上方に向けているが必ずしも垂直ではない。基板とのエピタキシーが成立しているのは界面付近の結晶だけである。結果としてこの薄膜はほぼ c 軸配向した多結晶NCCO膜となっている。

2) $900^{\circ}\text{C} \leq T_p \leq 1000^{\circ}\text{C}$

900~1000°Cで焼成した薄膜はほぼ完全にエピタキシャル成長した結果、 c 軸配向単結晶NCCO膜となった。その一例である $T_p=950^{\circ}\text{C}$ の薄膜の基板界面付近の高分解能像と電子回折パターンを Fig. 6 に示す。高分解能像から基板界面付近には何ら緩衝層などは存在しないことがわかる。また電子回折パターンにおいて $d \cdot 200$

(NCCO) = $d \cdot 200$ (STO) となっていることからNCCOとSTOがエピタキシャル関係にあることがわかる。これらの薄膜について 8×10^{-5} Paの真空中、400°C、1.5時間の還元熱処理を施すことにより、 $T_c=14$ Kの超伝導体薄膜を得た。

3) $1050^{\circ}\text{C} \leq T_p \leq 1100^{\circ}\text{C}$

1050°Cで焼成した薄膜は $900^{\circ}\text{C} \leq T_p \leq 1000^{\circ}\text{C}$ と同様、単結晶NCCO膜となるが、2種類の欠陥構造が観察された。一方は膜中に多数発達した面欠陥であり、もう一方は基板界面付近に成長した緩衝層である。面欠陥の生成している部分の高分解能像を Fig. 7 に示す。NCCO中のNd(Ce) $_2$ O $_2$ からなる蛍石型ブロックに挟まれた部分が欠陥生成部ではわずかに拡張しているのが見て取れる。また、この欠陥の中央 (NCCOでは、このサイトはCuが占める) では強い黒点が現れているので、ここはより重い原子によって占められていると考えられる。これらより我々はこの欠陥部は蛍石型ブロックがもう一層付け加わった構造を有するものと推定している。より安定に蛍石型構造が存在するにはCeイオンが必要

Fig. 7 Cross-sectional HRTEM image of a thin film annealed at 1050°C. Many planar faults are observed.

だと経験的に知られているので、この部分では局所的にCeの濃度が増加していることも示唆される。もう一方の欠陥構造である緩衝層の高分解能像をFig. 8に示す。この緩衝層は約15 nmの厚さを持ち成長している。この緩衝層の構造は $T_p=600^\circ\text{C}$ で得られた島状結晶の構造に似ており、ここでもその構造は蛍石型構造であり、この高分解能像はそれの $\langle 110 \rangle$ 入射により得られたものと想定している。以上2つの欠陥構造はいずれもNCCOからのCeおよびNd成分の相分離の結果であると考えられる。つまり、 1050°C 以上の焼成により得られる薄膜ではCeとNdはNCCOに完全に固溶しておらず、NCCO構造外に別の構造体として晶出していると考えられる。

金属二層膜を 1100°C で焼成することにより得られた薄膜中ではNCCOは観察されず、代わりに基板表面に対し垂直に1.46 nmの周期を持った新たな化合物がSTO基板表面にエピタキシャル成長した。この第二相とSTO

とのエピタキシャル関係を表す電子回折パターンをFig. 9 (a)に、第二相の高分解能像をFig. 9 (b)に示す。電子回折パターンにおいて測定される基板と垂直方向の1.46 nmの周期は上述の $T_p=1100^\circ\text{C}$ の薄膜に対するX線回折において観測された物質の面間隔の周期と一致する。この第二相については未同定であるが、Fig. 9 (b)の高分解能像中に矢印で示した部位は上記 $T_p=1050^\circ\text{C}$ の薄膜において観察された面欠陥部の高分解能像と良く似ており、またその積層ブロックの面間隔も互いに非常に近い。参考と同縮尺の面欠陥の高分解能像を図中に示した。以上より第二相は $T_p=1050^\circ\text{C}$ のNCCO膜中で観察された面欠陥が1.46 nmおきに規則的に配列することにより生成した化合物である可能性がある。このような第二相の構造解析は現在進行中である。

4. 結 言

金属二層膜の空気中での酸化により、良質のNCCO

Fig. 8 High magnification HRTEM image of the NCCO/STO interface of the film annealed at 1050°C . A thin layer of unknown structure is observed.

Fig. 9 Secondary phase in the thin film annealed at 1100°C. (a) Electron diffraction pattern. Arrow-heads indicate the diffraction spots of the secondary phase. (b) HRTEM image of the secondary phase. The structural blocks indicated by arrows are similar to the planar faults observed in the thin film annealed at 1050°C. Inset is HRTEM image of the planar faults.

単結晶膜を合成するためには、金属二層膜作成時、Cu/Nd(Ce)/STO から成る構造 (N-series) を形成し、その後の焼成温度を 900~1000°C とするのが望ましいことがわかった。この NCCO 膜に還元熱処理を施すことにより、超伝導転移温度 14 K の超伝導体薄膜を得た。金属二層膜を空气中で焼成することにより得られた酸化物薄膜を断面 TEM 法により評価した結果、以下のことがわかった。

(1) 金属二層膜の Nd(Ce) 合金層は多結晶体であり、Cu

層は非晶質であった。

(2) 金属二層膜の焼成温度 700°C より NCCO は晶出し始めた。焼成温度が 900°C より低い場合、核発生は膜中のいたるところで起きていると考えられるがその成長は基板界面付近がより速い。しかしながら、エピタキシャル成長が観察されるところは基板表面から数十 nm の領域においてのみであり、薄膜上部には基板からの影響を受けた成長様式が見られない。このような薄膜成長の結果、この焼成温度領域で得られる薄膜は多結晶膜となる。

(3) 焼成温度 900~1000°C の時、NCCO は基板界面においてエピタキシャル成長し、その成長速度が速く、薄膜表面にまで速やかに成長する。その結果、単結晶 NCCO 膜となる。

(4) 焼成温度が 1050°C となると単結晶 NCCO 膜中に多数の面欠陥が発生し、また基板界面において緩衝層が成長した。そして焼成温度が 1100°C を越えると NCCO 相は消失し、第二相が現れた。

謝 辞

本研究は科学技術庁超伝導マルチコアプロジェクトの一環として行われたものである。本研究を通して多大なる協力と有益な御助言を頂いた無機材質研究所 畑野東一博士、東京理科大学 石田洋一氏、阿南義弘氏に深く感謝いたします。また、無機材質研究所 上原元樹博士と早稲田大学 小川 誠専任講師には御助言を賜ったことを深く感謝いたします。

文 献

- 1) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Hang, Y.Q. Wang and C.W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. Pt 2 **27**, L 209 (1988).
- 3) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida: Nature **337**, 345 (1989).
- 4) H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **62**, 1197 (1989).
- 5) C.N. Pieczulewski, K.S. Kirkpatrick and T.O. Mason: J. Am. Ceram. Soc. **73**, 2141 (1990).
- 6) P. Bordet, J.L. Hordeau, M. Marezio, D.B. McWhan, R.J. Melville and S. Palmer: Physica C **185**, 543 (1991).
- 7) A.R. Drews, M.S. Ososfdky and H.A. Hoff: Physica C **200**, 122 (1992).
- 8) H. Adachi, S. Hayashi, K. Setsune, S. Hattai, T. Mitsuyu and K. Wasa: Appl. Phys. Lett. **54**, 2713 (1989).
- 9) A. Gupta, G. Koren, C.C. Tsuei, A. Segumuller and T.R. McGuire: Appl. Phys. Lett. **55**, 1795 (1989).

- 10) K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Hirata, K. Yamamoto, K. Hayashi and Y. Bando: Jpn. J. Appl. Phys. Pt 2 **28**, L 2207 (1989).
- 11) A. Gupta, M.Y. Charn and B.W. Hussey: Physica C **209**, 175 (1993).
- 12) H. Hansel, A. Beck, F. Gollnik, R. Gross, R.P. Hubener and K. Knorr: Physica C **244**, 389 (1995).
- 13) W.T. Lin and G.J. Chen: J. Mater. Res. **10**, 2422 (1995).
- 14) H. Yamamoto, M. Naito and H. Sato: Phys. Rev. B **56**, 2852 (1997).
- 15) H. Yamamoto, M. Naito and H. Sato: Physica C **291**, 67 (1997).
- 16) K. Takahashi, K. Tanaka, H. Ikeda, H. Suzuki, S. Tsutsumi, K. Fujikawa, J. Hatano and A.L. Gruverman: Ferroelectrics **218**, 177 (1998).
- 17) Y. Matsui, S. Horiuchi, Y. Bando, Y. Kitami, M. Yokoyama, S. Suehara, I. Matsui and T. Katsuta: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 64 (1991).
- 18) JCPDS Powder Diffraction File 28-267.