

GdBa₂Cu₃O_{7-δ} フリースタンディング薄膜の作製

日大生産工(院)¹, カールスルーエル工科大学², 名大工(院)³, 日大生産工⁴
 ○守永 昂世¹, カイ ワルター², イェンツ ハーニッシュ³, 畑野 敬史³, 飯田 和昌⁴

1. 緒言

フリースタンディング超伝導薄膜は、基板の影響を排除した材料本来の物性評価を可能とし、ひずみの影響や異方性、輸送特性の基礎的理解に有用である。また、デバイス統合における高い柔軟性も備えている。これまでに、銅酸化物超伝導体YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO)薄膜において、水溶性犠牲層Sr₃Al₂O₆(SAO)を用いたフリースタンディング薄膜の作製が報告されている^{1,2)}。しかし、YBCOは脱イオン水によるエッチング処理により特性が劣化することが指摘されている。一方、GdBa₂Cu₃O_{7-δ}(GdBCO)では、同様の処理による劣化が比較的軽微である可能性が示唆されている³⁾。さらに、バルク超伝導性を示すフリースタンディング薄膜の作製については、これまで報告がない。

そこで本研究では、SAO犠牲層を用いたGdBCOエピタキシャル薄膜を作製し、脱イオン水によるエッチング処理がGdBCOフリースタンディング薄膜の特性に与える影響を評価するとともに、バルク超伝導性を有するGdBCOフリースタンディング薄膜の実現を試みた。

2. 実験手法

2.1 GdBCO薄膜の作成方法

本研究では、KrFエキシマレーザーを用いたパルスレーザー堆積(PLD)法により、SrTiO₃(001)およびLaAlO₃(001)基板上に、中間層、犠牲層を含めGdBCO薄膜を成膜した。試料構造は、単結晶基板上に直接成膜したものに加え、SAO犠牲層およびSrTiO₃(STO)・LaAlO₃(LAO)中間層を組み合わせた合計6種類とした。成膜条件はGdBCO層が成膜温度775°C、酸素圧40 Pa、SAO・STO・LAOが成膜温度700°C、酸素圧1.3 Paとした。作製した薄膜の一覧をTable 1に示す。

成膜後、試料をチャンバーから取り出し、管状炉にて酸素熱処理を施し、超伝導化させた。熱処理条件は400°C、1 atm O₂雰囲気下で3時間である。

Table 1 Sample name and film stacking structure.

Sample name	Film structure
Film A-Gd	GdBCO/LAO/STO/SAO/STO-sub.
Film B-Gd	GdBCO/STO/LAO/SAO/STO-sub.
Film C-Gd	GdBCO/LAO/SAO/STO-sub.
Film D-Gd	GdBCO/STO/SAO/STO-sub.
STD #1-Gd	GdBCO/STO-sub.
STD #2-Gd	GdBCO/LAO-sub.

剥離実験に供したFilm A-Gdについては、最表面にクラック抑制のための保護層としてアモルファスAl₂O₃(a-Al₂O₃)を室温で成膜した。

2.2 Film A-Gdの剥離プロセス

熱剥離テープ(ソマール(株)製、ソマタックPS-2071TE、PET基材 100 μm、粘着剤 40 μm)を薄膜表面に貼付し、試料を脱イオン水に浸漬した。約2時間保持するとSAO層が溶解し、STO基板からGdBCO/LAO/STO薄膜が分離した。

2.3 X線回折による薄膜の結晶構造評価

薄膜の不純物の有無、及び構造を評価するため、X線回折装置を用いた。X線源はCu-Kα(波長1.5416 Å)を使用した。

2.4 電気抵抗および磁化の温度依存性

電気抵抗の温度依存性は物理特性測定システムPPMS(Quantum Design Japan)を用いて測定した。磁化測定は磁気特性測定システムMPMS(Quantum Design Japan)を用いて測定した。外部磁場は4.7 Oeで、試料のab面に平行に印加した。

(b)

(a)

3. 結果と議論

3.1 構造解析

Figure 1にX線回折測定結果を示す。Film B-GdおよびFilm C-Gdでは、SAOおよびLAO層の回折強度が減少し、不純物相Sr₄Al₂O₇の生成が確認された。これは、LAOとSAOの反応によって不純物相が形成されたと考えられる。したが

Fabrication of freestanding GdBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films
by water-soluble sacrificial layers

K Morinaga, K Walter, J Hänisch, T Hatano and K Iida

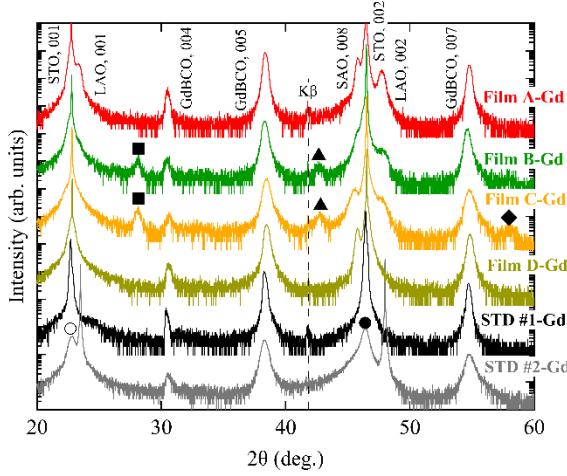


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of GdBCO films grown on SrTiO_3 with different intermediate layers.

って、単層かつ各層がout-of-planeに配向しているのはFilm A-Gd, Film D-Gdである。なお、Film A-Gdは、XRD $2\theta/\omega$ -測定から面内にも配向していることが確認された。

3.2 抵抗の温度依存性

Figure 2に測定した試料の抵抗の温度依存性を示す。ゼロ抵抗温度($T_{c,0}$)が90Kを超えたのは、単結晶基板上に成膜した薄膜を除き、Film A-Gdのみであった。一方、不純物層がなくc軸配向したFilm D-Gdの $T_{c,0}$ は、約80KでFilm C-Gdとほぼ同じであった。また、Film B-Gdはもっとも低い $T_{c,0}$ ~50Kを示した。

これらの結果から、STOやLAOのみの単一バッファー層ではGdBCOとの界面で相互拡散が生じ、不純物層の生成や結晶性が低下し、超伝導特性の劣化につながると結論できる。

一方、二重バッファー層を導入すると拡散が抑制されることで高い超伝導特性が維持されるが、適切な積層はGdBCO/LAO/STO/SAOであると結論できる。

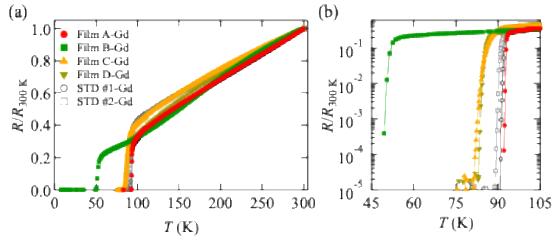


Fig. 2 (a) Temperature dependence of the normalized resistance of the GdBCO films with different buffer architectures. The data are normalized to the resistance value at 300 K. (b) Enlarged view in the vicinity of the transition.

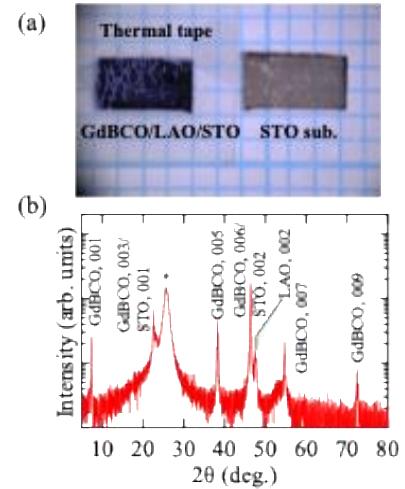


Fig. 3 (a) Optical microscope image of a GdBCO/LAO/STO membrane on thermal release tape and an STO substrate after lift-off. Each grid square is 1 mm×1 mm. (b) XRD $2\theta/\omega$ -scan of the GdBCO/LAO/STO membrane shown in (a).

3.3 LAO/STO/SAO/STO基板上に成長させたGdBCOの剥離後の様子

Figure 3(a)に剥離後のFilm A-Gdの光学顕微鏡像を示す。クラック密度が少ないのが確認できる。また剥離後においてもas-grown薄膜と同等の結晶構造が保持されていることがわかる(Fig. 3(b))。

Fig. 4に剥離後のGdBCO/LAO/STO膜の磁化的温度依存性を示す。データは35Kの値で規格化してある。剥離前の薄膜における $T_{c,0}$ と、磁化

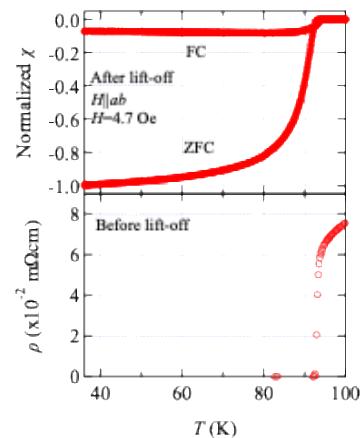


Fig. 4 Temperature dependence of the normalized susceptibility of the GdBCO/LAO/STO membrane on thermal release tape. The temperature dependence of the resistivity of the corresponding film before lift-off is also shown for comparison.

測定によるオンセット T_c はほぼ一致し、比較的シャープな転移を示したことから、バルク超伝導であることが確認された。

4. まとめ

本研究では、バルク超伝導性を示すGdBCOフリースタンディング薄膜の作製に成功した。各種中間層の検討の結果、LAO/STO二重バッファー層が最適であることを明らかにした。また、STO基板からGdBCO/LAO/STO膜の剥離に成功し、剥離後においてもas-grown薄膜と同等の結晶構造が保持され、バルク超伝導性が確認された。さらに、GdBCOは脱イオン水への浸漬後の T_c の低下が見られなかった。

参考文献

- 1) Z. Chen *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **3** 060801(R) (2019).
- 2) Z. Jia *et al.*, *Appl. Phys. Rev.* **10** 031401 (2023).
- 3) Z. Xie *et al.*, *Ceramics International* **47** 13528 (2021).