

## 論文内容の要旨

### 論文題目 ステップ基板上に作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超薄膜の超伝導特性 (Superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ultrathin films grown on substrates with the step and terrace structure)

氏名 鶴巻 厚

遷移金属酸化物は、高温超伝導をはじめとした多彩な物性を示しうる物質群であり、また多様な用途に対して高い応用可能性を持っている。そのため遷移金属酸化物薄膜の研究は近年盛んに行われており、その結果、バルク体とは異なる薄膜形態に特有な興味深い現象がこれまでに数多く見出されてきた。また良質な薄膜を得るためには、基板物質の表面構造が極めて重要であることが知られている。最も代表的な基板物質である  $\text{SrTiO}_3$  (STO) の(001)表面に関してはこれまでに、 $\text{NH}_4\text{-HF}$  (BHF) エッチングや高温アニーリングという表面処理法が報告されており、現在では原子平坦テラスと 1 単位格子高さのステップが周期的に繰り返した、ほぼ理想的に平坦な表面構造を得ることが可能である。しかしながらそのようなステップアンドテラス基板においても 1 単位格子高さのステップは依然として存在しており、基板ステップが薄膜物性に対してもたらす影響についてはこれまでほぼ議論がなされたことが無かった。

本研究では遷移金属酸化物の中でも、二次元的な電子状態を持つ銅酸化物超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) に着目した。YBCO の  $c$  軸長は 1.17 nm は STO の単位格子長 0.39 nm のおよそ 3 倍である。そのため図 1 に示したように STO 基板上的ステップは、YBCO の  $c$  軸配向膜中には  $1/3$  単位格子分の "fault" を作ることとなる。この " $1/3$  fault" において YBCO の超伝導  $\text{CuO}_2$  面のうち 1 面は必ず切断され、もう 1 面にも大きなミスマッチが生じる。そのため基板ステップの存在は YBCO 膜の超伝導特性には必ず影響を及ぼすはずである。

本研究ではこのような着眼点に基づき、基板ステップの影響の評価、および周期的ステップ構造がもたらす新規現象の探索を主な目的として、STO (001) ステップアンドテラス基板上への YBCO の良質な超薄膜の作製および超伝導特性の評価を行った。

ステップの影響を評価するための試料としては、 $\text{Pr}_{1.1}\text{Ba}_{1.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (PBCO) / YBCO / PBCO / STO (001) という構成の 3 層膜を、パルスレーザー蒸着法によって作製した。

PBCO、YBCO 各層の厚さはそれぞれ 3 単位格子分である。PBCO は YBCO と同構造の非超伝導体であり、表面保護のためのキャップ層および格子歪み緩和のためのバッファ層として使用している。使用した STO (001) 基板は(001)面からあるミスカット角度  $\theta$  を持って [100] 方向に向かって研磨されたものであり、

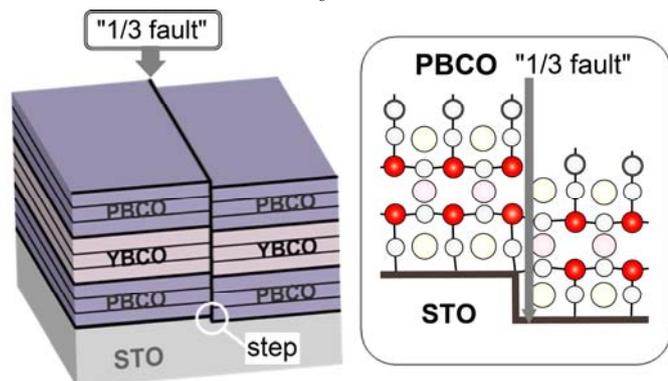


図 1 STO (001) ステップ基板上に作製した 3 単位格子厚さ YBCO 超薄膜 (3 単位格子厚さの PBCO バッファ層およびキャップ層を含む)、および " $1/3$  fault" の模式図。

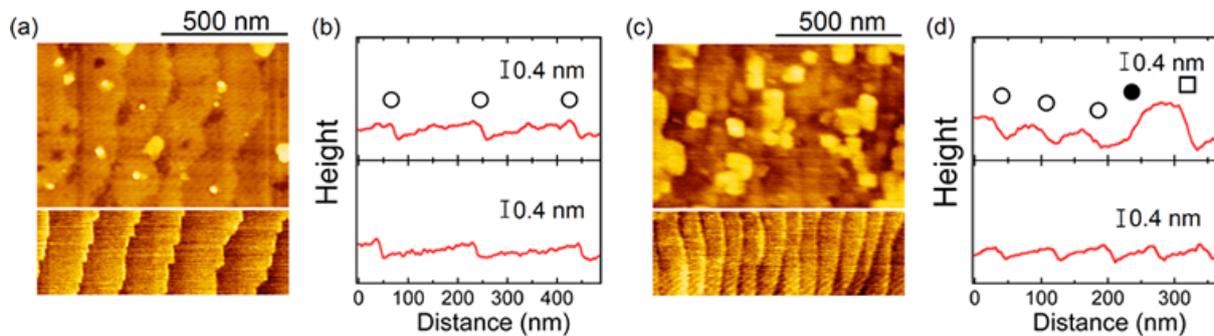


図 2 (a) 3 単位格子厚さ膜(PBCO)および(b) 9 単位格子厚さ膜(PBCO / YBCO / PBCO)の AFM 像。下段がそれぞれに使用した STO 基板( $\theta = 0.1$  および  $0.3^\circ$ )の AFM 像ある。(b)および(d)は、それぞれ(a)と(c)の画像に対応する、 $T$ 方向での表面プロファイルである。上段が膜表面、下段が基板表面に対応する。0.4 nm のステップを白丸、1.2 nm のステップを白四角、ステップバンチングしている部分を黒丸によって示している。

$\theta = 0.1 \sim 0.5^\circ$  である。STO 基板には製膜前に BHF エッチングおよびアニーリングを施しており、平坦性の高い周期的ステップアンドテラス構造を形成させている。電気抵抗測定は、ステップラインと水平な longitudinal ( $L$ )方向およびステップを垂直に横切る transverse ( $T$ )方向という 2 方向に対して行った(図 3.(b)の挿入図)。測定法は四端子法であり、長辺を  $L$  および  $T$  方向に対応させる形で、試料を  $\sim 0.7 \times 3.3$  mm の短冊状に切り出して測定を行っている。

図 2 に示したように、表面処理後の STO 基板の表面には 1 単位格子高さのステップが周期的に並んでおり、ほぼ理想的なステップアンドテラス表面が得られている。ステップの平均間隔  $l$  は、 $\theta = 0.1 \sim 0.5^\circ$  に対して  $277 \sim 42$  nm の範囲である。このような 0.4 nm の高さのステップは、3 単位格子厚さの PBCO 膜を成長させた後の表面にもほぼ同一の周期で存在している(図 2.(a))。この観察されたステップの高さは明らかに PBCO の単位格子長( $\sim 1.2$  nm)よりも小さく、STO 基板上に存在していたステップの高さに等しい。したがってこの表面構造から、この PBCO 膜中には図 1 に示したような“ $1/3$  fault”が存在していることが分かる。さらにこの 0.4 nm の高さのステップは、PBCO / YBCO / PBCO という 3 層構造の計 9 単位格子分の厚さの膜の表面においても観察された(図 2.(c))。一方でこちらの表面では、YBCO および PBCO の単位格子に相当する 1.2 nm の高さを持つステップや、ステップバンチングを起こしている部分も見ることが出来る。 $\sim 10$  単位格子以上の厚さを持ったより厚い膜の表面においてはこれらの、基板ステップと対応しないステップ構造が支配的に観測された。このことは、周期的な“ $1/3$  fault”は膜厚の上昇に伴って余分な原子面の挿入(YBCO 中の積層欠陥)によって消失するものであることを示している。したがってこのような“ $1/3$  fault”は、YBCO の超薄膜においてのみ存在しうると言える。

図 3 は、 $\theta = 0.5^\circ$  ( $l = 48$  nm)の基板上に作製した YBCO 超薄膜の  $L$  および  $T$  方向における電気抵抗率の温度依存性である。超伝導転移のオンセットはいずれの方向においても約 93 K であり、転移の midpoint は  $L$  方向において 85.2 K、 $T$  方向において 84.8 K である。したがって超伝導転移温度  $T_c$  は両方向でほぼ同一である。

一方でゼロ抵抗温度  $T_{c0}$  の付近においては、両方向間で明確な差異を見ることができる(図 3.(b))。  $L$  方向においては 81 K でゼロ抵抗に到達するのに対し、 $T$  方向では 66 K まで抵抗率の裾引きが発生し、 $T_{c0}$  には 15 K の差が存在する。本研究ではこのような“resistivity tail”の存在を再現性良く、 $T$  方向においてのみ観察している。この  $T_{c0}$  の差異は明らかに基板ステップに起因したものである。基板ステップによって形成された“fault”は、超伝導電流に対してはウィークリンクとして働き、そのために周期的な“fault”を横切る  $T$  方向においてのみ  $T_{c0}$  が減少しているものと考えられる。

YBCO においては 1 単位格子までの超薄膜の作製例が過去に報告されており、膜厚の減少とと

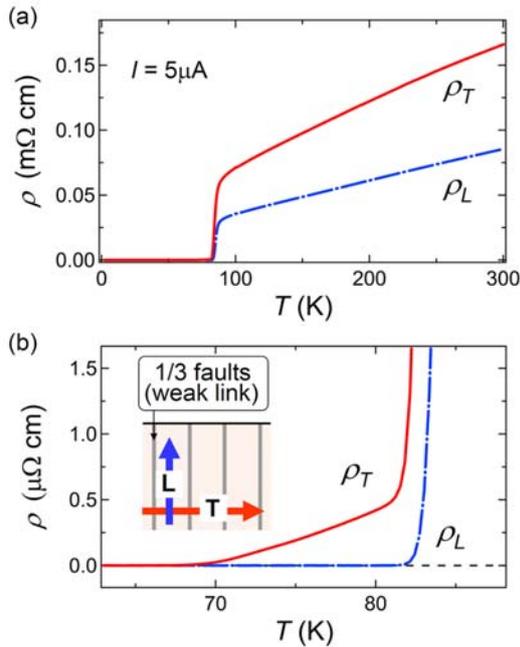


図 3 3 単位格子厚さ YBCO 超薄膜の、 $L$  および  $T$  方向における抵抗率の温度依存性 ( $\theta = 0.5^\circ$ )。 (b) はゼロ抵抗温度付近の拡大図である。

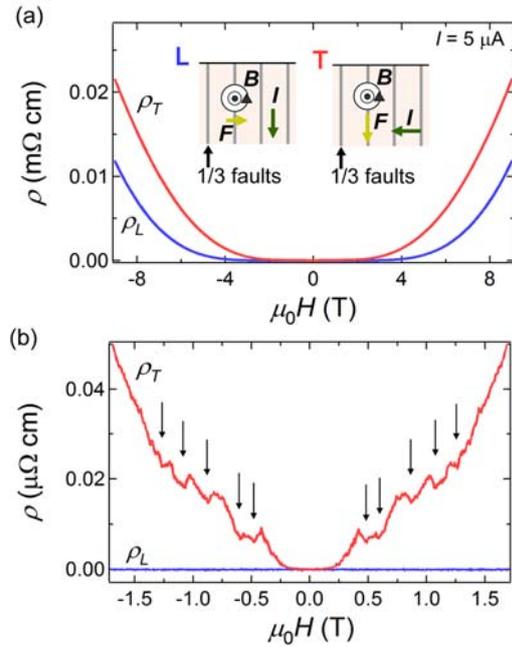


図 4 3 単位格子厚さ YBCO 超薄膜の、 $T = 70$  K における抵抗率の磁場依存性。 (b) は低磁場領域の拡大図である。  $L$  および  $T$  方向における実験配置を (a) 中の挿入図に模式的に示しており、図中の  $I$ 、 $B$  および  $F$  はそれぞれ電流、磁場およびローレンツ力である。

もに  $T_{c0}$  も減少することが報告されている。その理由は多くの場合で Kosterlitz–Thouless (KT) 転移の影響によるものと解釈されており、基板ステップの影響は過去のいずれの例においても考慮されていなかった。本研究においては新たに基板ステップによる  $T_{c0}$  の減少が示されたので、YBCO 超薄膜における KT 相の振る舞いについても今後、再考するべきであると言える。

また  $L$  方向と  $T$  方向との間には、正常状態の抵抗率にも異方性が存在している (図 3.(a))。その大きさは 100 K において、約 2 倍である。この異方性の比はステップ間隔に対する依存性をほぼ示さない。そのためこの異方性の起源は、YBCO の一次元 CuO 鎖のステップに対する選択的配向であることが示唆されている。CuO 鎖がステップラインと平行に並ぶことで、 $L$  方向により小さな正常状態抵抗率を与えているものと予想される。

さらに磁場印加下の抵抗率には、両方向間で興味深い差異を見ることができる。図 4 は、 $\theta = 0.5^\circ$  ( $I = 48$  nm) の基板上に作製した YBCO 超薄膜の  $L$  および  $T$  方向における抵抗率の温度依存性である。測定は  $T$  方向の  $T_{c0}$  直下の 70 K で行っており、印加磁場方向は膜表面に垂直である。 $L$  方向では 2 T の磁場値までゼロ抵抗が維持されるのに対し、 $T$  方向では 0.1 T という小さな磁場の印加によって有限の抵抗が発生する。測定温度が  $T_{c0}$  付近であり印加磁場値が小さいことから、この有限の抵抗は磁束フロー抵抗であると判断される。 $L$  方向と  $T$  方向との間で観測された磁気抵抗の差異は、基板ステップによる "fault" が一次元的な磁束ピン止め中心として働くことを示したものであると言える。図 4.(a) 中の挿入図に示したように、量子化磁束に働くローレンツ力の方向は  $L$  方向ではステップラインと垂直、 $T$  方向ではステップラインと平行となる。その結果  $L$  方向においては、相対的に強い磁束ピン止め力が得られているものと判断される。

さらに注目すべきことに、 $T$  方向の磁束フロー抵抗には、特定の磁場値において特異なディップが数多く発生する (図 4.(b) および図 5.(b))。本研究の測定におけるノイズレベル ( $5 \times 10^{-4} \mu\Omega$  cm) は、これらの抵抗ディップよりも十分に小さい値である。また磁場上昇、磁場減少の両方の過程で測定された抵抗プロファイルは完全に一致しており、さらに抵抗プロファイルは磁場方向の正負反転に対しても完全に対称である。

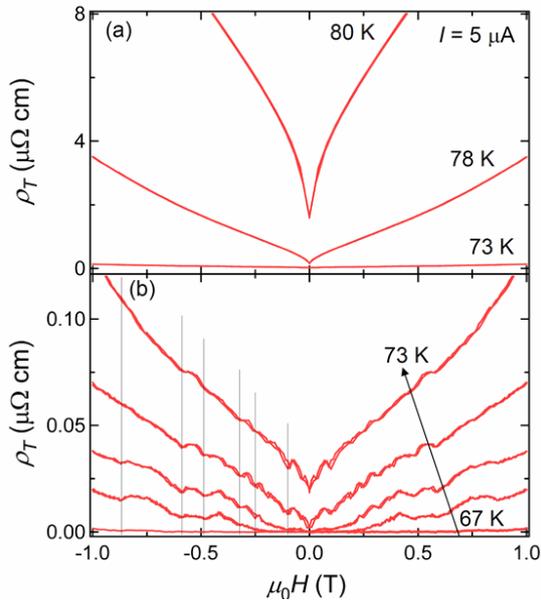


図 5 図 4 と同一の試料に対する、(a) 73, 78 および 80 K、(b) 67, 70, 71, 72 および 73 K における  $T$  方向での抵抗率の磁場依存性。(b)中の縦線は代表的な抵抗ディップの位置である。

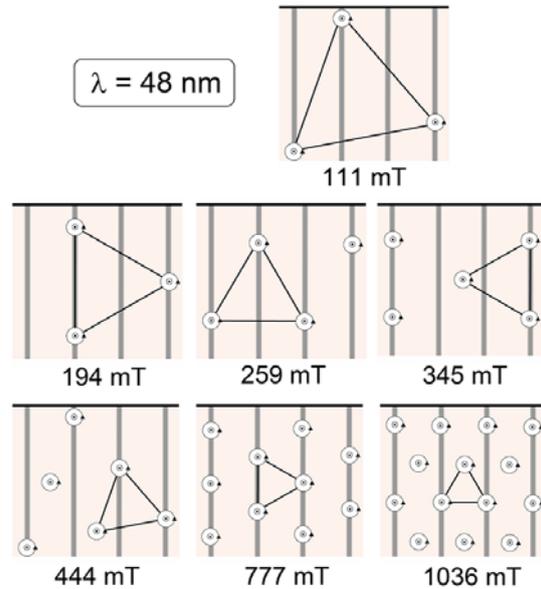


図 6 各磁場値における、正三角形の磁束格子と周期的な一次元ピン止め中心との間のマッチング配置

抵抗ディップは 63 ~ 73 K では温度依存性を示さずに特定の磁場値で発生し、より高温の 78 K 以上では見られなくなっている。そのため抵抗ディップは磁束フロー領域においてのみ観測されていると言え、抵抗ディップでは何らかの理由で磁束ピン止め力が上昇していると言える。そしてディップの位置が温度依存を示さないことからこれらの抵抗ディップの起源は、磁束格子とピン止め中心との間のマッチング効果であると考えられる。マッチング効果は、これまで主に超伝導体中に正三角格子等の形状で人工的なピン止め中心を導入することによって観測されており、本研究のように人工的ピン止め中心以外に対して観測されたことは、非常に興味深いと言える。

そもそも、「周期的な一次元ピン止め中心の存在する二次元超伝導体」に対しては、実験的にマッチング効果が観測された例自体がこれまでに存在していない。しかしながら理論的には、正三角形の磁束格子に対して既に発生が指摘されており、48 nm という周期のピン止め中心に対しては 111, 194, 259, 345, 444, 777 および 1036 mT というマッチング磁場値を想定することが出来る。一方でこの試料で観測された抵抗ディップの位置は 100, 200, 240, 320, 380, 480, 580, 760, 870, 1075 および 1265 mT である。したがって大半の抵抗ディップはこのマッチング効果によって説明可能である。しかしながら本研究の測定結果には、この正三角格子との単純なマッチングでは説明出来ない抵抗ディップも存在しており、異なるマッチング機構の存在も示唆されている。周期的な一次元  $1/3$  fault 中における磁束格子の振る舞いは、人工的な規則正しいピン止め中心とは異なり非常に複雑であると予想されるが、試料を微細加工した上での測定を行えば、その振る舞いがより明らかなものとなることが期待される。

遷移金属酸化物薄膜において基板ステップは、その影響評価の困難さからこれまで研究対象にはならずだったが、本研究ではあえてその点に着目したことでいくつかの新たな現象を見出すことが出来た。本研究では良質な YBCO 超薄膜の作製によって、膜中への基板ステップによる周期的な  $1/3$  fault の形成およびその観察に成功している。また基板ステップが膜中に超伝導ウィークリンクを形成していることが明らかとなり、さらに基板ステップに対する CuO 鎖の配向も示唆されている。磁場印加下では  $1/3$  fault が一次元的な磁束ピン止め中心として働くことが示されており、周期的  $1/3$  fault と磁束格子の間にはマッチング効果が発生していると考えられる。