研 究

YBa₂Cu₃O₇ 超薄膜の微細構造と超伝導

志村 健一, 寺嶋 孝仁, 坂東 尚周

京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

Microstructures and Superconductivity of Ultrathin YBa₂Cu₃O₇ Films

Kenichi Shimura, Takahito Terashima and Yoshichika Bando

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611.

Received December 15, 1993

Superconductivity of 1 unit cell thick (1-UCT) YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) with various oxide cap layers is studied. Capping with BaO layer makes 1-UCT YBCO superconducting. It is revealed that a formation of BaO-CuO-BaO charge reservoir is of significance for the hole donation in the 1-UCT YBCO. Superconductivity or significant reduction of resistivity implying the formation of the charge reservoir was also observed in 1-UCT YBCO covered with Sr-O, Ca-O, Pb-O, and Cd-O.

1 緒言

銅酸化物高温超伝導体の c 軸方向の厚さが数ユニットセルの超薄膜を作製して物性を測定することにより,バルク試料では観測することができないユニットセル自身の振る舞いを知ることができる.これまでに,Y系やBi系超伝導体の超薄膜や多層膜を用いて,次元性やCuO₂面間の結合の効果が超伝導特性に及ぼす影響が,研究されている¹⁻⁹⁾.例えば,PrBa₂Cu₃O₇(PrBCO)層に挟まれたYBa₂Cu₃O₇(YBCO)層の超伝導転移は,YBCO層が薄くなるのに従ってブロードになるが,YBCO層の厚さが1ユニットセルの場合にも超伝導転移を示す.このYBCO超薄膜のブロードな転移は,2次元系に固有のKosterlitz-Thouless転移で説明されている⁵⁾.最近では,PrBCOよりも電気伝導性の良い,Pr_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O₇や,Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O₇でYBCO層を挟むと,PrBCOで挟んだ場合と比べて零抵抗温度が上昇するこ

とも報告されている^{9,10)}.しかし,現在までのところ,YBCO1ユニットセル層が超伝導となるのは,123構造を持つ酸化物で挟んだ場合のみで,例えば,La₂CuO₄で挟んだ場合には,超伝導転移は観測されていない.我々は,YBaCuO超薄膜,特にYBCO1ユニットセル層を,膜厚を厳密に制御しながら作製して物性を測定してきた.その結果,既に報告したように,PrBCOバッファ層上のYBCO1ユニットセル層の表面をPrBCOで覆うと超伝導転移を示すのに対し,PrO_xやLa₂CuO₄,Y₂O₃で覆った場合には超伝導を示さないことを見いだした⁴⁾.

この論文では,YBCO1ユニットセル層の上に幾種類かの酸化物を成長させた場合の超伝導性について報告し,超伝導がYBCO1ユニットセル層で発現するために必要な条件について議論する.

	<i>a</i> -axis(Å)	<i>b</i> -axis(Å)	misfit (%)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	3.828	3.890	
PrBa ₂ Cu ₃ O ₇	3.882	3.930	1.209
CaO	3.402	3.402	-11.85
SrO	3.649	3.649	-5.460
BaO	3.905	3.905	1.191
MgO ([100]/[100] _{YBCO})	4.211	4.211	9.106
CaTiO ₃	3.806	3.848	-0.861
SrTiO ₃	3.905	3.905	1.191
BaTiO ₃	4.031	4.031	4.452
BaBiO ₃	4.370	4.338	12.84
PbTiO ₃	3.899	3.899	1.026
CdTiO ₃	3.782	3.830	-1.374
PrGaO ₃	3.861	3.883	0.311
La ₂ CuO ₄	3.773	3.833	-1.466
WO ₃	3.637	3.751	-4.269
Pr ₄ O ₇	3.886 (<i>a</i> /2√2)		0.696

Table I. Lattice constants of the cap oxides. The values of $a^*=a/\sqrt{2}$ are used for distorted perovskite oxides. Lattice misfits are given by $(a_{\text{oxide}}-a_{\text{YBCO}})/a_{\text{YBCO}}$; a is a diagonal oxygen-oxygen distance within ab plane.

2 実験

試料は、反応性蒸着法によって作製した。この方法は、真空中で各構成金属を独立に制御しながら蒸発させ、酸化雰囲気にした基板上に薄膜を成長させる方法である。基板にはSrTiO₃(100)を使用し、作製したYBCO薄膜の*c*軸は膜表面に対して垂直である。YBCOと同じ123構造で非超伝導体のPrBCOバッファ層（厚さ11ユニットセル）の上に成長させた。さらに、YBCO層の上に幾種類かの酸化物を成長させたあと電気抵抗を測定した。酸化物の厚さは、特に断らないかぎり15Åである。YBCO上に成長させた酸化物の格子定数と、格子の対角線上にある酸素間の距離をもとにして求めたYBCOに対する格子のミスフィットを表1に示す。試料の表面は劣化を防ぐために約40ÅのPr₄O₇で覆ってある。試料作製時の基板温度はPbTiO₃とCdTiO₃のみ550℃–600℃とし、YBCOやPrBCO、その他の酸化物は675–680℃で成長させた。膜厚は水晶振動子式膜厚計と、反射高速電子線回折(RHEED)の強度振動のモニターによって制御した。電気抵抗の測定は直流4端子法によって行った。

3 結果及び考察

Fig.1はYBCO1ユニットセルの上にPr₄O₇70Å、PrBCO1ユニットセル、BaOを成長させた場合の抵抗の温度変化である。抵抗の値は100Kでの値を1として規格化してある。

Fig. 1. Normalized resistance ($R(T)/R(100K)$) vs temperature for 1-UCT YBCO grown on 11-UCT PrBCO with cap layers of (a) PrO_x, (b) BaO and (c) 1-UCT PrBCO.

Pr₄O₇の場合には抵抗の減少は全く見られないのに対し、PrBCO、BaOの場合には20–30Kで零抵抗が観測され、123構造を持つPrBCOだけでなくBaO層もYBCO1ユニットセル層を超伝導にする事が分かる。RHEED振動の解析や原子間力顕微鏡による薄膜表面の観察から、SrTiO₃(100)上にYBCOの超薄膜はユニットセルを単位とした2次元の層状成長をしていると考えられている¹¹⁾。また、YBCO薄膜の最表面原子層がCuO_x層であることがTEMによる断面観察によって明らかにされている¹²⁾。始めに、これらの実験事実をもとにして、BaOで覆った場合の超伝導発現の理由について説明する。

Fig.2はPrBCOの上に成長させたYBCOを模式的に表したものである。(a)は、上に何も成長させていない場合で、試料の最表面原子層はCuO_x層である。この様な試料は超伝導とはならない。(b)は上にBaOを成長させることで超伝導となった試料を表している。(b)の、(a)との違いは、CuO_xの上にBaOが成長することで、BaO–CuO_x–BaOのブロックが試料の表面に形成されていることだけである。したがって、(a)の試料が非超伝導であることから、CuO_xはBaO–CuO_x–BaOのブロックが形成されて、初めて電荷の供給能力を持つと考えられる。また、非超伝導の(a)の場合にもCuO₂面の下側には電荷供給ブロックが存在していることから、YBCOの超伝導発現のためには、CuO₂面の上下に電荷供給ブロックが必要、つまり超伝導発現の最小単位はBaO–CuO_x–BaO–CuO₂–Y–CuO₂–BaO–CuO_x–BaOの9原子層であると考えられる。

Fig. 2. Schematic illustrations for 1-UCT YBCO grown on PrBCO: (a) as grown, (b) after the deposition of BaO. In the case of (b), charge reservoir block of BaO-CuO_x-BaO is formed on CuO₂ bilayer by the deposition of BaO on CuO_x.

Fig.3はYBCO1ユニットセルの上にNaCl型のアルカリ土類金属の酸化物,MgO, CaO, SrO, BaOを成長させたときの抵抗の温度変化である. BaO, SrO, CaOは $[100]_{\text{YBCO}}/[110]_{\text{MO}}$ ($M=\text{Ba, Sr, Ca}$)の方位関係で, MgOは格子のミスフィットを小さくするために $[100]_{\text{YBCO}}/[100]_{\text{MgO}}$ の方位関係でYBCO(001)上にエピタキシャル成長する. BaOよりも格子定数が小さいSrOで覆った場合にも, 抵抗の減少が見られ, 電荷供給ブロックが形成されていると思われる. SrOよりもさらに格子定数が小さいCaOやMgOの場合には, 抵抗の減少は全く見られなかった. CaOの場合には, YBCOに対する格子のミスフィットが約11%と大きいために, 電荷供給ブロックが形成されていないのであろう. また, MgOの場合には, 123構造のBaO層に対してMgO層がab面内で45°回転した方位関係で成長するので, 電荷供給ブロックが形成されていないと考えている.

以上のように, NaCl型構造の酸化物で覆う場合には, 格子のミスフィットの大きさによって電荷供給ブロックが形成されるか否かが決まることが分かった. しかし, NaCl型酸化物ではアルカリ土類金属の種類によって格子定数が大きく異なるので, 格子サイズの影響を取り除いた, アルカリ土類金属のイオン半径と電荷供給ブロックの形成の直接的な関係は明らかではない.

Fig. 3. Normalized resistance ($R(T)/R(100\text{K})$) vs temperature for 1-UCT YBCO with NaCl type cap oxides: (a) MgO, (b) CaO, (c) SrO and (d) BaO.

そこで, 次にペロブスカイト型構造のBaBiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃をYBCOの最表面上に成長させ, 超伝導性を調べた. これらの化合物は, Aサイトの層, すなわちBaO, SrO, CaOがYBCOとの界面になって成長すると, その構造から予想される. また, SrTiO₃, CaTiO₃はYBCOに近い格子定数を持つので, NaCl型のSrO, CaOで問題となった, 格子定数の違いの影響を小さくすることができる. Fig. 4に, これらのペロブスカイト型酸化物でYBCOを覆ったときの電気抵抗の温度変化を示す. まず, BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃で覆った場合について考える. SrTiO₃, CaTiO₃で覆った試料が零抵抗を示

Fig. 4. Normalized resistance ($R(T)/R(100K)$) vs temperature for 1-UCT YBCO with perovskite type cap oxides including alkali earth metal: (a) $BaBiO_3$, (b) $BaTiO_3$, (c) $SrTiO_3$ and (d) $CaTiO_3$.

している。特に、 $CaTiO_3$ の場合に零抵抗が得られたことから、格子の整合性が良ければ CaO 層も $BaO-CuO_x$ と共に電荷供給ブロックを形成できることが分かった。 $BaTiO_3$ の場合には、抵抗の減少がみられたものの5Kまで零抵抗が得られなかった。格子定数を比較すると $BaTiO_3$ は、 BaO や $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ と比べてYBCOに対する格子のミスフィットが大きいので、Fig.4の結果は格子定数の違いによるものだと説明できる。格子のミスフィットとYBCOの特性の関連は、 BaO 、 $BaTiO_3$ 、 $BaBiO_3$ で覆った試料の抵抗の温度変化を比較すると定性的に理解できる。すなわち、おなじ BaO 層でYBCOを覆う場合でも、 BaO から $BaTiO_3$ 、 $BaBiO_3$ と、YBCOとの格子のミスフィットが大きくなるのに従って、試料の振舞いは「超伝導」-「抵抗の大きな減少」-「半導体的」と変化していく。

Fig.3,4の結果から、良好な格子の整合性が得られれば、 $BaO-CuO_x-MO(M=Ba, Sr, Ca)$ のブロックは電荷の供給能力を持つことがわかった。次にペロブスカイト型構造をもつが、アルカリ土類金属を含まない、 $PbTiO_3$ と $CdTiO_3$ でYBCOを覆った場合について、超伝導性を調べた。その結果、Fig.5に示すように両方の場合とも抵抗の減少が観測され、アルカリ土類金属の酸化物の他に、 PbO や CdO も $BaO-CuO_x$ と共に電荷供給層を形成できることが明らかになった。このことは、 PbO や CdO を含む酸化物を、YBCOの超伝導性を損なわずに積層出来ることを意味しており、今後、YBCOを基本とした新しい人工格子の作製が期待される。ここまでの結果はすべて2価の金属の酸化層がYBCOの上に成長した場合のものであったが、最後に2価以外の金属と酸素の層が CuO_x の上に成長する、 La_2CuO_4 、 $PrGaO_3$ 、 WO_3 の

Fig. 5. Normalized resistance ($R(T)/R(100K)$) vs temperature for 1-UCT YBCO with perovskite type cap oxides of (a) $CdTiO_3$ and (b) $PbTiO_3$.

Fig. 6. Normalized resistance ($R(T)/R(100K)$) vs temperature for 1-UCT YBCO with cap layers of (a) WO_3 , (b) $PrGaO_3$ and (c) La_2CuO_4 .

場合について報告する。 La_2CuO_4 の場合には $La-O$ 、 $PrGaO_3$ の場合には $Pr-O$ がYBCOとの界面となると考えられるが、金属の価数が+3なのでこれらの層は+1の電荷を持っている。また、 WO_3 はペロブスカイトのAサイトの金属がすべて欠損した構造をしており、その構造から酸素だけから成る層がYBCOとの界面になると予想される。Fig.6に抵抗測定の結果を示す。 WO_3 の場合には抵抗は温度の低下と共に急激に上昇しており、YBCOへの電荷の供給が行われていないことを表している。 La_2CuO_4 と $PrGaO_3$ の場合にも、抵抗の温度変化は小さいものの、抵抗の減少はみられず、やはり CuO_2 面へ充分な電荷の供給が行われていないことが分かる。

Fig. 7. Relationship between the occurrence of superconductivity in 1-UCT YBCO and the lattice misfits of cap oxides to YBCO.

YBCOを覆う酸化物と超伝導発現の有無の関係をFig.7にまとめる.図の上側に超伝導または大きな抵抗の減少が観測されたものを,下側には抵抗の減少がみられなかったものを示してある.超伝導が観測されたのは,YBCOの上にミスフィットの小さな,2価の金属の酸化物層を成長させた場合であることが分かる.また,YBCOに対する格子のミスフィットがそれぞれ約 $\pm 5\%$ のBaTiO₃とSrOが超伝導発現の境界となっており,酸化物がこれ以上のミスフィットを持つ場合には,電荷供給ブロックが形成されていないと考えられる.

4 まとめ

我々は,PrBCO層上のYBCO1ユニットセル層の上を酸化物で覆い超伝導性を調べた.その結果,

(a)PrBCO上に成長したYBCO1ユニットセル層が超伝導になるためには,格子の整合性の良いMO(Mは2価の金属)層を成長させ,BaO-CuO_x-MOの電荷供給ブロックを形成する必要があること.

(b)金属Mは必ずしもアルカリ土類金属に限らないこと.

(c)YBCOの超伝導発現の最小単位は9原子層であることが明らかになった.

文献

1. J.-M. Triscon, Ø. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza, and A. D. Kent: Phys. Rev. Lett., **64** (1990) 804.
2. Q. Li, X. X. Xi, D. Wu, A. Inam, S. Vadlamannati, and W. L. McLean: Phys. Rev. Lett., **64** (1990) 3086.
3. D. H. Lowndes, D. P. Norton, and J. D. Budai: Phys. Rev. Lett., **65**, (1990) 1160.
4. T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, and S. Komiyama: Phys. Rev. Lett., **67** (1991) 1362.
5. Y. Matsuda, S. Komiyama, T. Terashima, K. Shimura, and Y. Bando: Phys. Rev. Lett., **69** (1992) 3228.
6. A. Gupta, R. Gross, E. Olsson, A. Segmüller, G. Koren, and C. C. Tsuei: Phys. Rev. Lett., **64** (1990) 3191.
7. K. Horiuchi, M. Kanai, T. Tomoji, and S. Kawai: Phys. Rev., **B45** (1992) 13152.
8. H. Watanabe, I. Tukada, S. Kobayashi, I. Koyama, I. Terasaki, and K. Uchinokura: Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 246.
9. C. Kwon, Q. Li, X. X. Xi, S. Bhattacharya, C. Doughty, T. Venkatesan, H. Zhang, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, N. D. Spencer, and K. Feldman: Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 1289.
10. D. P. Norton, and D. H. Lowndes: Appl. Phys. Lett., **63** (1993) 1432.
11. 志村健一, 寺嶋孝仁, 大藤善弘, 矢野義彦, 坂東尚周: 粉体および粉体冶金, **39** (1992) 736.
12. 大藤善弘, 志村健一, 寺嶋孝仁, 坂東尚周, 矢野義彦: 粉体および粉体冶金, **40** (1993) 171.