

電解質を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の広範囲キャリア制御

東北大学理学研究科物理学専攻 低温物質科学グループ 多田大樹

1. 背景と目的

一連の銅酸化物における高温超伝導は、母物質の電荷移動型絶縁体にホール(p)、もしくは電子(n)をドーピングすることで発現するため、キャリアの符号による物性変化 ($p-n$ 対称性) を調べることが、銅酸化物の超伝導機構を探る上で重要となる。これまで報告されているホール系超伝導体と電子系超伝導体の間には、超伝導転移温度 T_c 等の物性のキャリア濃度依存性に違いがある。しかし両者は結晶構造や構成元素も違うため、 $p-n$ 対称性に関する直接的な比較は難しい[1]。よって結晶構造を保ったまま同一試料でホール系から電子系へと変更できるような、キャリア変調法が求められている。

近年、 AClO_4 (A : アルカリ金属) を Polyethylene oxide 等の溶媒に溶かした電解質中に、試料と対向電極を埋め込み両者の間に電圧 (電場) をかけることにより実現される電氣的キャリア制御が報告されている[2]。この手法は、試料と電解質中のイオン (A^+ , ClO_4^-) との間に電気化学反応がない場合には、試料表面とイオンの間で形成される電気二重層構造による電界誘起キャリアドーピング法となる[3,4]。一方、電気化学反応が起こる場合、インターカレーションや酸化還元反応などが促進され、これがキャリアドーピングにつながる[5]。

本研究では、上記手法を酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) に適用すると、電気化学反応がおこり、結果としてこれが強力な電子ドーピング現象を引き起こすことを見出した。そこでホール系・電子系対称性に関し新たな情報を与えることを目的とし、この手法を用いてホール系超伝導体である YBCO を電子系に変えるほどの広範囲にわたるキャリア制御を試みた。

2. 実験

実験に用いたデバイス構造を図 1 に示す。YBCO 膜 (膜厚 50 nm) は RF スパッタ法により SrTiO_3 (100) 基板上に作製した。出発試料として、(i) わずかに過剰ドーピングの超伝導体 ($T_c = 84 \text{ K}$) と、(ii) 不足ドーピングの超伝導体 ($T_c = 54 \text{ K}$)、(iii) 極度の不足ドーピングの絶縁体 (いずれもキャリアはホール) の 3 種類を用意した。作製した YBCO をフォトリソグラフィ法で微細加工し、端子付けした後、Pt 電極とともに電解質 AClO_4/PEO ($A = \text{K}$ or Cs , PEO : Polyethylene oxide) に浸した。

実験手順として、温度 $T = 300 \text{ K}$ において Pt 電極と試料の間に電圧 $V_g = 1-3 \text{ V}$ を印加し、一定時間 t_a ($=1-2 \text{ h}$) 待つことにより電子ドーピングを行った後、電気抵抗の温度依存性 ($R-T$) 測定、 100 K におけるホール係数 R_H 測定を行うという過程を繰り返した (電解質は $T = 280 \text{ K}$ で固化し、それ以下の温度ではキャリアドーピングは起こらない)。

3. 実験結果と考察

図 2 に出発試料として (i) わずかに過剰ドーピング超伝導 YBCO を用いた時の $R-T$ 特性の V_g 依存性の結果を示す。 V_g の増加とともに T_c は、一度 90 K 付近まで上昇した後、減少する。 100 K における R や R_H は V_g とともに単調に上昇するため、この結果は高温超伝導体において典型的なドーム型をした T_c のホール濃度依存性に相当する (図 2 挿入図)。同様な結果は V_g を一定にしてドーピング時間 t_a のみを変化させた場合にも観測された。よって本研究で用いた電気化学的方法は熱処理を使うことなくホール濃度を減少 (電子ドーピング) させる簡便で強力な方法であると言える。

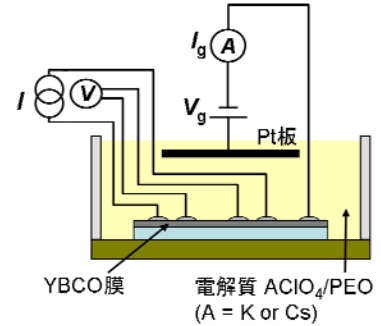


図 1 試料のデバイス構造の概略図

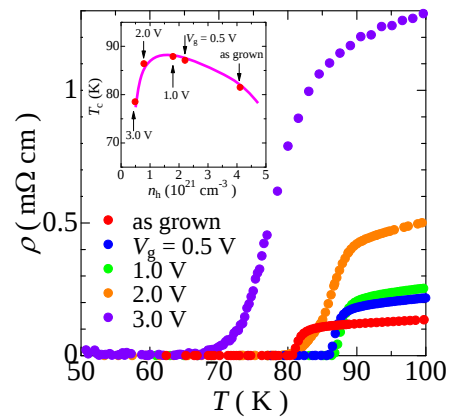


図 2 わずかに過剰ドーピング試料を初期状態とした $R-T$ 特性の V_g 依存性

図 3、4 に出発試料として (ii)不足ドーパの YBCO 超伝導体、(iii)極度の 不足ドーパの YBCO 絶縁体を用いた時の R - T 特性の t_a による変化をそれぞれ示す ($V_g = 1.0$ V に固定)。図 3 においては、 t_a の増加とともにホール濃度がさらに減少することに相当する、超伝導から絶縁体への連続的な変化が観測される。これも銅酸化物高温超伝導体特有のふるまいである。図 4 において注目したいのは、初期状態から $t_a = 4$ h までは電気抵抗は上昇していく変化を見せたが、それ以上時間が経過すると、逆に t_a とともに下がり始め、最終的には金属的な温度依存性を示すようになることである。このときに、同時に測定したホール係数 R_H は $t_a = 4$ h 以上で正から負の値へと変化し、253 h 後に試料は、キャリア濃度 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を持つ電子系へと変化した。このようにホール系超伝導体から絶縁体を経て、金属的な電子系 YBCO を系統的に作成したのは本研究がはじめてである。

YBCO と電解質の間で起こる電気化学反応の詳細を調べるため、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) による組成分析を行ったところ、K や Cs のインターカレーションは確認されなかった。X 線回折測定により、キャリアドーパ前後における c 軸長の変化を測定すると、すでに報告されている YBCO バルク試料における c 軸長の酸素量依存性[6]と定量的に一致していることから、還元(脱酸素)反応によってキャリアドーパが行われたことがわかった。

本研究で作製することに成功した電子系 YBCO のキャリア濃度は、もし銅酸化物系に p - n 対称性が存在すると仮定したら、超伝導が発現してもおかしくない領域に相当する。しかし今回、超伝導は発現しなかった。YBa₂Cu₃O_y(YBCO) は結晶構造中の CuO 鎖の酸素量を調整することで最適ドーパ付近 ($y \sim 7$) からドーパなし ($y = 6$: CuO 鎖に酸素なし) の絶縁体までの特性変化をすることが知られている。電子系 YBCO が還元反応により実現するためには $y < 6$ となる必要があり、その時は超伝導の主要な伝導面である CuO₂ 面内の酸素、もしくはその直上の頂点酸素の欠損が起きると予想される。この種類の欠陥は銅酸化物では T_c に大きく影響するほどの乱れの効果を与えることが一般的に知られ、電子系で超伝導が発現しなかった 1 つの要因として考えられる。

今後、電子系 YBCO の超伝導の可能性を探索するためには、Ba サイトに価数の違う元素を置換する等し、CuO₂ 面近傍の乱れの効果を除去して (CuO 鎖の酸素の出入りのみで) キャリアドーパを行う必要がある。

参考文献

- [1] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, Nature 337 345 (1989).
- [2] H. Shimotani *et al.*, Appl. Phys. Lett. 86, 022104 (2005).
- [3] H. Shimotani *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 082106 (2007).
- [4] K. Ueno *et al.*, Nature Mater. 7, 855 (2008).
- [5] T. Kajita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 43 L1480 (2004).
- [6] J. D. Jorgensen *et al.* Phys. Rev. B 41, 1863 (1990).

成果論文

H. Tada, T. Nojima, S. Nakamura, H. Shimotani, Y. Iwasa and N. Kobayashi

“Preparation of n -type YBa₂Cu₃O_y films by an electrochemical reaction method” to be published in J. Phys. Conf. Series.

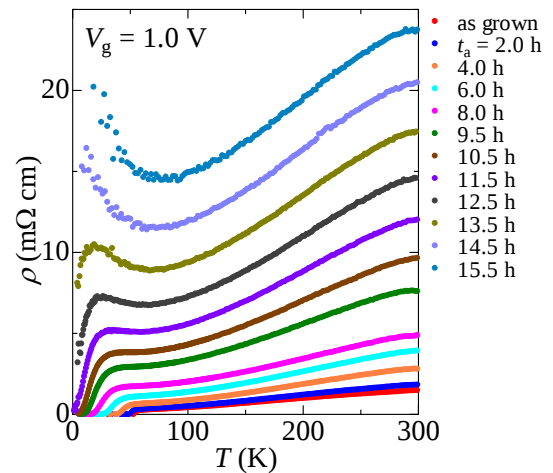


図 3 不足ドーパ試料を初期状態とした R - T 特性の t_a 依存性

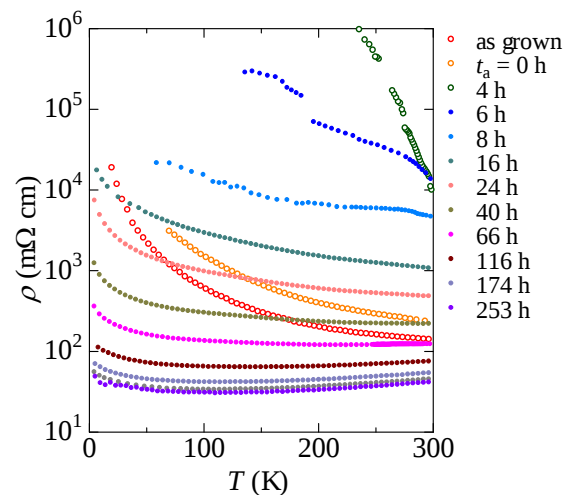


図 4 極度の不足ドーパ試料の絶縁体を初期状態とした R - T 特性の t_a 依存性