

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：17104
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23651115
 研究課題名（和文） 極表面超電導測定
 研究課題名（英文） Resistance Measurement of Nano-order Thickness Surface Layer of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Crystal
 研究代表者
 孫 勇 (YONG SUN)
 九州工業大学・工学研究院・准教授
 研究者番号：60274560

研究成果の概要（和文）：

本研究では、弾性表面波デバイスを用いて超電導 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 結晶の極表面超電導の測定を行った。弾性表面波デバイス表面から漏れた圧電ポテンシャルと超電導試料中のキャリアとの相互作用を通じて、外部電界と試料内部キャリアを結合させている。圧電ポテンシャル電界は、試料のキャリア遮蔽効果によって、ある深さまで試料表面に侵入する。本実験条件下では、室温において、圧電ポテンシャルは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 試料への侵入深さは約 1nm 程度である。この技術を利用して超電導試料極表面抵抗の温度依存性を測定した。測定結果から、極表面の抵抗値はマイナス 100°C前後で急激な減少が見られた。また、酸素や水素、窒素などの吸着測定から、超電導表面の酸素欠損の濃度は表面超電導に強い影響を与えることも明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

A surface acoustic wave technique was used to measure the surface resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ crystal sample. The coupling of the surface acoustic wave to carriers in the crystal was through an electrostatic potential pulse propagating along the surface of the sample. The potential pulse was screened out from the sample due to an electrostatic induction effect. Penetration depth of the potential pulse into the sample was below 1 nm from the surface at room temperature. There were different temperature dependences of the surface resistance on warming and cooling measurements. Also, the surface resistance depends on oxygen deficiency in the surface layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学/ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：表面超電導、新型超電導材料

1. 研究開始当初の背景

40年前 James と Gennes は表面超電導の存在を予測していた[1]。この現象は、超電導体表面からコヒーレンスの長さと同じ程度の表面層に発生すると言われている[2]。例えば、ゼロKにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO)結晶のコヒーレンス長は約 1.5nm である。従っ

て、表面超電導現象は、表面から数原子層の中に発生することが分かる。よく知られているように第II種超電導では、磁場強度に対して H_{C1} 、 H_{C2} と H_{C3} があり、 H_{C1} 以下では純粋な超電導状態、 H_{C2} と H_{C3} の間では混合状態である。表面超電導現象も H_{C2} と H_{C3} の間から発生し始まる。更に、この表面超電導現

象は表面や粒界での増幅効果に関係しているとも指摘されている[3,4]。いずれにしても表面超電導現象は、高い温度と磁場に存在可能なので、その応用価値が期待される。しかし、現在では数原子層表面の抵抗を測定する手段がなく、表面超電導現象の解明や理論の発展の足かせとなっている。例えば、92Kにおいて、マイクロ波がYBCOでの侵入深さは $7\mu\text{m}$ である[5]。点接触測定法では、最小の侵入深さでも $1\mu\text{m}$ 以上となっている[6]。従って、非接触で数原子層までの抵抗測定方法の開発が表面超電導研究に至急な課題となっている。

2. 研究の目的

以上の課題を鑑みながら、本研究では極表面抵抗の温度依存性を非接触且つ高精度で測定できる方法の開発を目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、弾性表面波デバイスを用いるその表面から漏れた圧電ポテンシャルを利用して超電導中キャリアとの結合を通じて、抵抗率を測定する。この測定方法の詳細について、我々の論文で報告されている[7,8]。具体的に言うと、圧電ポテンシャルが秒速4kmで弾性波表面デバイス表面を通過する。YBCO結晶はSAWデバイスの表面付近に設置されている。YBCO結晶薄膜はMgO(100)表面に成長されその厚さは370nmである。この結晶のバルク超電導体の転移温度は90.5Kである。

4. 研究成果

SAWデバイスの入力と出力パルス信号及びそれらの高速フーリエ変換(FFT)を図1に示す。変換後の信号強度比から、伝搬過程でのロスを求めることができる。そのロスが

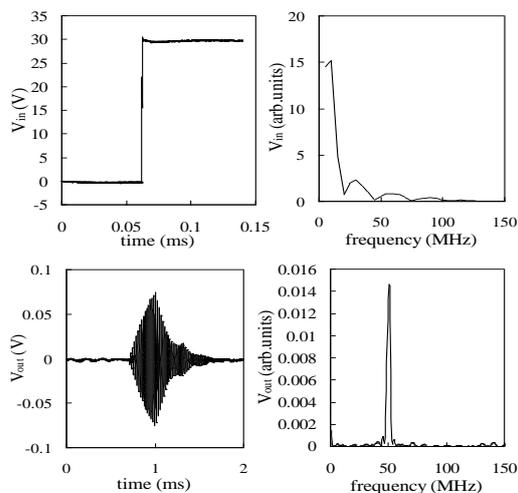


図1 SAWデバイスの入力出力信号とそれらのFFT変換

ら試料抵抗の値を算出できる。算出理論が既に報告されている。

図2にYBCO試料表面抵抗およびバックグラウンドの温度依存性を示す。SAWデバイスのバックグラウンドは温度に依存しない

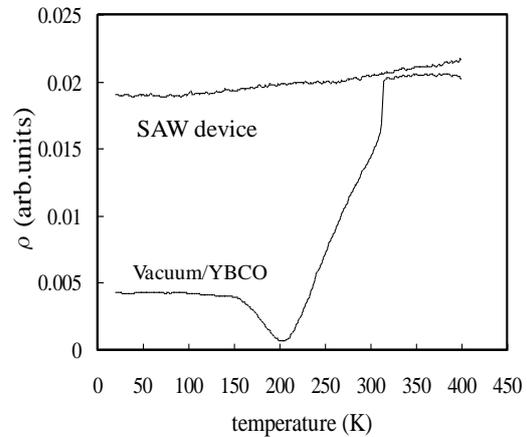


図2 YBCO試料の表面抵抗及び測定デバイスバックグラウンドの温度依存性

ことに対して、超電導YBCO試料の表面抵抗は温度の低下と共に急激に減少し約200K付近に極小値に達している。この時点で超電導状態になっているか否かについて、別の測定方法によって確認しないと行けないが、バルク試料の温度依存性と違った傾向が見られる。

超電導試料の温度依存性を詳しく調べるために昇温と降温特性を測定しその結果を図3に示す。

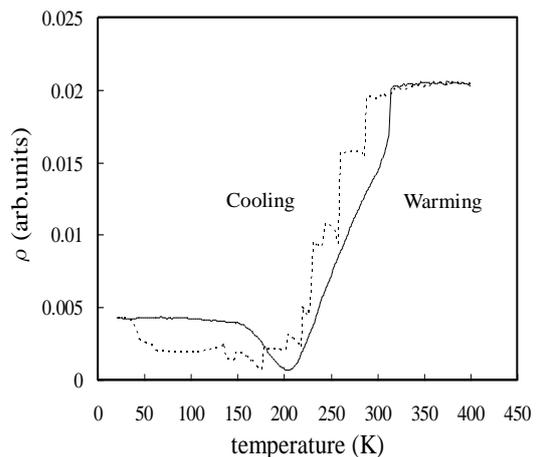


図3 YBCO試料表面抵抗の昇温と降温特性

図3から分かるように全体的な傾向では昇温と降温は同じであるが、細かいところでは異なった特性が読み取れる。昇温のスムーズな変化に対し降温では不連続な飛びとびの依存性がある。これは昇温と降温において

極表面抵抗の増加と減少のメカニズムがことなることを示唆している。例えば、降温では表面電導の発生は、まず核の形成から始まり、成長と合体を繰り返し実現したと考えられる。これはバルク超電導体の形成に似ているが、室温からこの過程は既に始まっているのは特徴である。一方、昇温ではスムーズに電導は消えていく。この結果はYBCO 試料極表面電導の形成メカニズムの解明にとっても重要なヒントを与えている。

図4に YBCO 試料の表面ガス吸着効果を調べた結果である。本測定では高真空を利用

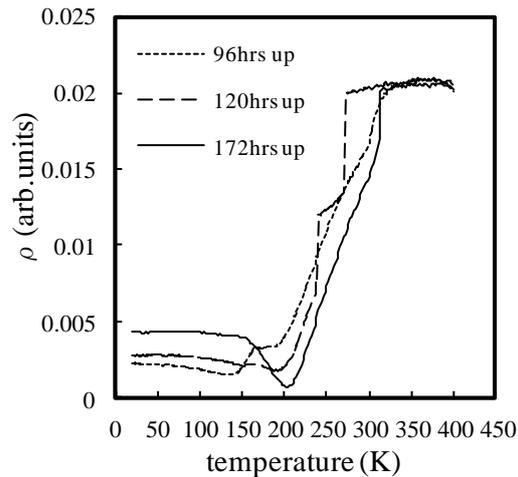


図4 YBCO 試料表面抵抗のガス吸着効果

したので測定中の真空度は 10^{-5} Pa 程度である。従って、残留ガスの表面吸着が表面抵抗率に影響を与えることが考えられる。試料を真空チャンバーに入れ、最初の三日間では表面抵抗の測定値は不安定で温度依存性が取れなかった。96時間の四日後では抵抗の温度依存性が取れるようになる。真空中での時間の増加に従い、表面抵抗の温度依存性は小さい範囲で変化することが図4から分かる。172時間以上を経つと安定な温度依存性が得られる。真空中残留ガスの質量分析結果、水素と酸素は主成分であることがわかった。酸

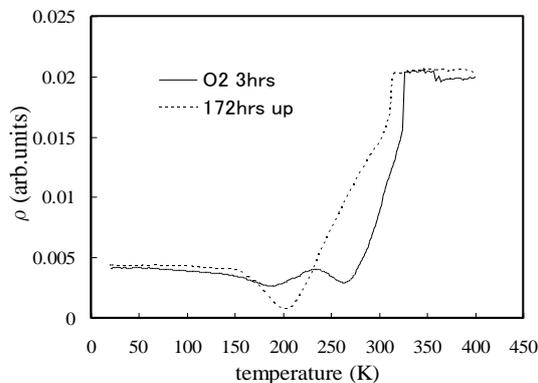


図5 YBCO 表面抵抗の吸着酸素の影響

素は YBCO 超電導の組成の一つであり、酸素欠損は超電導の特性に影響を与えることが既に報告されている。従って、真空中滞留時間の効果は主に表面吸着ガスの影響と結論できる。

通常、室温以下の温度では吸着ガスと表面との反応速度は遅いと推測される。しかし、YBCO 表面の層状構造などによって酸素の表面反応は無視できない程度にあると考えられる。

真空状態と酸素ガスが吸着した状態での YBCO 超電導表面抵抗の温度依存性を図5に示す。この図からわかるように吸着酸素の影響は明らかである。まず、酸素吸着によって表面抵抗の温度依存性は全体的に高温側にシフトする。次に、室温以上の温度から表面抵抗は温度の降下に伴い急激に減少すると同時に抵抗極小値は約 260K まで上昇している。

一般的に酸素欠損はバルク超電導の転移温度やタイプに影響を与えているとされている。YBCO バルク試料において、酸素欠損 y は 0.0 から 0.6 に変化する場合、転移温度は 92 K から 0 K になることが報告されている [12]。本実験では、試料表面の酸素吸着は次の手順で行っている。超高純度酸素ガスを試料が設置した真空チャンバーに導入し、ガス圧を 500Pa に固定して、室温で 3hrs を維持する。また、酸素ガスの吸着効果を確認するために、酸素ガス導入の後、水素ガスを導入した。水素と酸素とが反応して水になり、表面から脱離し、表面には脱酸素効果が考えられる。一連の実験結果を図6に示す。

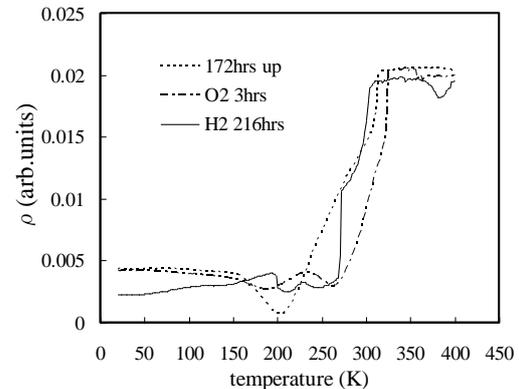


図6 真空、酸素吸着及び水素吸着後の YBCO 超電導体表面抵抗の温度依存性

図6からわかるように、真空中での表面抵抗の最小値は約 200 K の近くにある。酸素吸着後依存性の形が維持されたままで高温側にシフトし最小値は 260 K まで上昇する。しかし、水素を吸着させた後、表面抵抗の温度依存性は、真空中のものと酸素吸着後のもの

の間に行ったり来たりする。つまり、水素が酸素を脱離させる効果があり酸素の吸着効果は可逆的であることが言える。

本実験は、はじめて YBCO 超電導体の極表面抵抗温度依存性の測定に成功した。測定する表面層の深さは約 1nm である。測定は非接触で弾性表面波デバイスが用いられた。測定温度範囲は 5 K から 500 K まで、温度の間隔は 0.5 K まで可能である。極表面抵抗は室温付近から温度の降下に従い急激に減少し、約 200 K 付近に最小値に達する。この最小値では、表面超電導転移かどうかについて定かではない。別の測定法で確認する必要がある。また、表面抵抗の最小値は超電導表面の酸素欠損に関係していることがわかった。酸素欠損が減少すると、最小値は高温側にシフトする。本実験条件下では、最小値が 260 K まで上昇することを確認している。更に、酸素欠損の効果は可逆的であり、酸素吸着すると表面抵抗は高温側にシフトするが、脱離すると低温側に戻ることがわかった。

将来の展望として、極表面抵抗はバルク抵抗と異なる温度依存性を明らかにしたことで、表面効果を活用した超電導体の開発には新しい分野の開拓が可能となった。この効果により、より高温超電導体の実現は可能となった。問題点も指摘して置かなければならない。まず、表面抵抗に最小値の存在が確認したが、最小値での抵抗率絶対値を測定する必要がある。これを実現するには時間が必要である。また、本実験では YBCO 超電導体だけに対して実施したが、他種超電導体のデータ蓄積が今後の課題の一つでもある。

参考文献

- [1] D. Saint James and P. G. de Gennes: Phys. Lett. **7** (1963) 306.
- [2] D. Saint James, G. Sarma, and E. T. Thomas: in Type II Superconductivity (Pergamon Press, New York, 1969).
- [3] J. M. Blatt and C. J. Thompson: Phys. Rev. Lett. **10** (1963)332.
- [4] E. Montevocchi and J. O. Indekeu: Phys. Rev. **B 62** (2000)14359.
- [5] Y. Kobayashi, T. Imai, and H. Kayano: IEEE Theory Tech. **39** (1991) 1530.
- [6] N. A. Tulina: Phys. Lett. **A 223** (1996) 211.
- [7] Y. Sun, Y. Yamasaki, K. Kirimoto, T. Miyasato, J. K. Wigmore, F. Moriyama, and T. Takase: Appl. Phys. Lett. **82** (2002) 34.
- [8] Y. Sun, T. Miyasato, K. Kirimoto, and M. Kusunoki: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 223108.
- [9] H. J. Fink: Phys. Rev. **B 58** (1998) 9425.
- [10] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, and J. Z. Liu: Phys. Rev.

Lett. **62** (1989) 1908.

[11] R. L. Kurtz, R. Stockbauer, T. E. Madey, D. Mueller, A. Shih, and L. Toth: Phys. Rev. **B 37** (1988) 7936.

[12] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok: Phys. Rev. **B 41** (1990) 1863.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) Tsuyoshi Takase, Masamichi Sakaino, Kenta Kirimoto and Yong Sun: Electrical Properties of Microcrystalline $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ Fullerene Applied Physics A (2012) pp.1-pp.6. DOI: 10.1007/s00339-012-7449-6

(2) 孫 勇: 表面移動電界を用いた非接触電気特性評価「セラミックス」47 巻 12 号 (2012) p.100.

(3) Yong Sun, Tsuyoshi Takase, Masamichi Sakaino, and Tatsuro Miyasato: Measurement of Excited States of Sb Impurity in Si by Traveling-Wave Method, Journal of Applied Physics, 112 (2012) 013709(1-8). DOI:10.1063/1.4731736

(4) M. Yamamoto, M. Abe, and Y. Sun: Preparation and Characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}$ Films, Jasco Report, 54 (2012) pp.1-pp.6.

(5) Yong Sun, Boateng Onwona-Agyeman, and Tatsuro Miyasato: Controlling the Resistivity of Multi-walled Carbon Nanotube Networks by Copper Encapsulation, Materials Letters 65 (2011) pp.3187-3190.

DOI:10.1016/j.matle.2011.06.113

(6) Yong Sun, Boateng Onwona-Agyeman, and Tatsuro Miyasato: Properties of Charge Carrier Transport in Au/phenyl C_{61}

butyric acid methyl ester /Au Structure, Japanese Journal of Applied Physics, 50 (2011) 031601(1-6). DOI: 10.1143/ JJAP. 50.0311601

〔学会発表〕 (計 5 件)

(1) Kenta Kirimoto, Ryouusuke Sada, Yuki Maeda, Masamichi Sakaino, Tsuyoshi Takase, and Yong Sun: Electrical properties of microcrystalline fullerene $C_{60}(OH)_{10}$, The 7th International Conference on Molecular Bioelectronics and Electronics, B-P32, March 17-19, 2013 Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan

(2) Kenta Kirimoto, Masamichi Sakaino, Fumio Morimoto, Tsuyoshi Takase, and Yong Sun: Measurement of Internal Friction of Ag-Sheathed $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ tapes by Vibrating Reed Method, The 33rd Symposium on UltraSonic Electronics (USE2012), 3Pa1-5, November, 13-15th, 2012, Chiba University, Nishi-chiba Campus (Keyaki Hall), Chiba, Japan. Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics Vol. 33 pp.-.

(3) 桐本賢太、境野真道、森元史朗、高瀬 剛、孫 勇 : $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 超電導テープにおける内部摩擦の温度依存性、2012 年度応用物理学会九州支部学術講演会、1Dp-3, 2012 年 12 月 1 日(土) (佐賀大学・佐賀市本庄町)

(4) 前田祐輝、孫 勇: $Sc_3N@C_{80}$ フラーレン結晶の電気特性評価、平成 24 年度九州表面・真空研究会 2012 (兼第 17 回九州薄膜表面研究会)、9:50-10:05 2012 年 6 月 9 日(土) (佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター)

(5) 梅本 淳、竹下寛紀、孫 勇 : 振動リード法による超伝導試料の内部摩擦測定、平成 24 年度九州表面・真空研究会 2012 (兼第 17 回

九州薄膜表面研究会)、9:20-9:35 2012 年 6 月 9 日(土) (佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

孫 勇 (SUN YONG)

九州工業大学・工学研究院・准教授

研究者番号 : 6 0 2 7 4 5 6 0