

Title	YBCOの酸素欠損位置と超伝導転移温度の関係に関する電子エネルギー損失分光(EELS)研究
Author(s)	劉, 曉鵬
Citation	
Issue Date	2025-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/20093
Rights	
Description	Supervisor: 大島 義文, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	LIU, Xiaopeng		
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）		
学 位 記 番 号	博材第 620 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 9 月 24 日		
論 文 題 目	EELS Study on the Relationship between Oxygen Deficiency Sites and the Transition Temperature of YBCO		
論 文 審 査 委 員	大島 義文	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	小矢野 幹夫	同	教授
	赤堀 誠志	同	准教授
	本郷 研太	同	准教授
	掛谷 一弘	京都大学	准教授

論文の内容の要旨

The superconducting transition temperature (T_c) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) is known to exhibit a strongly nonlinear dependence on the oxygen deficiency parameter δ . While this behavior has long been associated with the distribution of oxygen vacancies among different crystallographic sites—particularly the Cu–O chains and CuO_2 planes—the lack of direct, spatially resolved experimental data has limited our understanding of the underlying mechanisms. In this study, we employed scanning transmission electron microscopy combined with electron energy-loss spectroscopy (STEM-EELS) to investigate the site-specific oxygen deficiencies in a series of YBCO thin films with different T_c values (49 K, 64 K, 81 K, and 86 K). Our goal was to elucidate how the spatial distribution of oxygen deficiencies affects superconducting properties, and in particular, to understand the origin of the well-known 60 K plateau in the T_c – δ phase diagram.

The YBCO thin films were synthesized by pulsed laser deposition (PLD) on LaAlO_3 (001) substrates and subjected to post-deposition annealing under various oxygen pressures to systematically control the oxygen content. Cross-sectional STEM specimens were prepared using focused ion beam (FIB) milling and low-energy Ar^+ ion polishing to ensure high-quality, damage-free lamellae. High-angle annular dark field (HAADF) imaging was used to identify structural features and guide site-specific EELS measurements. EELS spectra were acquired at atomic resolution, and changes in the pre-peak of the O K-edge—associated with hybridized O 2p–Cu 3d states—were used as a sensitive indicator of local oxygen deficiency.

Our results reveal that in YBCO thin films with $T_c \approx 81$ K and 64 K, oxygen deficiencies predominantly occur at the Cu–O chain sites, while the CuO_2 planes remain relatively intact. In contrast, in the more heavily deoxygenated sample with $T_c \approx 49$ K, significant oxygen loss is observed at both the Cu–O chains and the CuO_2 planes. This transition from chain-only to chain-plus-plane deficiency correlates with a sharp suppression of T_c , consistent with theoretical models suggesting that the electronic structure of the CuO_2 planes is directly responsible for superconductivity, while the Cu–O chains primarily act as a charge reservoir.

These findings provide direct experimental evidence linking the spatial distribution of oxygen deficiencies to the superconducting properties of YBCO. Furthermore, they offer a plausible explanation for the persistence of the 60 K plateau: as long as oxygen loss is confined to the Cu–O chains, the hole concentration in the CuO_2 planes remains relatively stable, preserving superconductivity around 60 K despite variations in δ . Only when oxygen deficiencies begin to affect the CuO_2 planes directly does T_c drop significantly. This work highlights the unique capability of STEM-EELS to resolve local structure–property relationships at the atomic scale and provides new insights into the microscopic origins of superconductivity modulation in high- T_c cuprates.

Key words: YBCO, transition temperature, 60 K, STEM-EELS, oxygen deficiency.

論文審査の結果の要旨

YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, δ : 酸素欠乏パラメーター) は、1987 年に発見された代表的な高温超伝導材料の一つであり、その超伝導発現機構については長年研究が続けられてきた。しかし依然として未解明な点が残っており、その一つが超伝導転移温度 (T_c) の δ に対する非線形依存性である。特に、 T_c が約 60 K 付近で δ 変化に対しほとんど変動しない「60K プラトー」は注目されてきた。既往研究により、YBCO の超伝導は主に CuO_2 面に存在するホールキャリアによって担われることが明らかになっている。この非線形依存性の背景として、 Cu-O 鎖や CuO_2 面における酸素欠損分布 (どの酸素サイトが欠損しやすいか) が関与すると考えられてきたが、サイトごとの空間分解能を持つ直接的な実験データは報告されていなかった。

本研究では、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を組み合わせ、異なる T_c 値 (49 K、64 K、81 K、86 K) を持つ YBCO 薄膜を作製した。それぞれの試料について、 Cu-O 鎖および CuO_2 面の酸素サイトにおける EELS 測定を実施し、酸素欠損の分布を直接的に評価した。その結果、 $T_c \approx 81$ K および 64 K の試料では、酸素欠損は主に Cu-O 鎖の酸素サイトで発生し、 CuO_2 面はほぼ完全に酸素が占有していた。一方、 $T_c \approx 49$ K の試料では、 Cu-O 鎖と CuO_2 面の双方で酸素欠損が確認された。これらの結果から、 δ の増加に伴い酸素欠損が Cu-O 鎖から CuO_2 面へ広がる様子を明らかにした。 Cu-O 鎖の酸素欠損は CuO_2 面へのホールキャリア供給を減少させるが、一定以上減少するとその効果が飽和することが「60K プラトー」の起源であると推察された。

審査過程では、EELS 酸素 K 端スペクトルの信頼性について議論が行われた。過去には YBCO 薄膜全体の EELS スペクトルにおける δ 依存性が報告されており、本研究で得られたサイト選択データを全体スペクトルに再構成したところ、それらと良好に一致することが確認された。このことから、ノイズの影響は残るものの、信号は適切に反映されていると判断された。なお、サイト選択 EELS 測定は信号量が全体測定の約 1 桁低下するため極めて困難であるが、試料厚さ、プローブ電流、照射時間の最適化により得られた結果は高く評価される。

以上より、本論文は YBCO の T_c と酸素欠乏量の非線形依存性について、サイト選択 EELS 測定を通じてその起源に迫ったものであり、高温超伝導研究に対する学術的貢献は大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分に価値あるものと認めた。