



Title	酸化物高温超伝導体のトンネルスペクトロスコピー
Author(s)	村上, 博成; 青木, 亮三
Citation	大阪大学低温センターだより. 1993, 84, p. 11-17
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7831">https://hdl.handle.net/11094/7831</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 酸化物高温超伝導体のトンネルスペクトロスコピー

工学部 村上博成・青木亮三（吹田4563）

## 1. はじめに

酸化物高温超伝導体においては、特徴的な $\text{CuO}_2$ 網目状層構造がその超伝導発現にとって本質的に不可欠であることは一般的に認識されている。種々の測定による超伝導電子状態の解析法も試料の高品質化にともない格段と向上はしているものの、その超伝導発現機構の解明には未だ至っていないのが現状である。この電子状態解明の最も有力な手法の一つとしてトンネル分光法がある<sup>1)</sup>。

トンネル効果とは、良く知られているように粒子が自己のもつエネルギーよりも高いボテンシャルバリア内を通り抜ける確率が量子力学的に0でないために起こる現象である。例えば、超伝導体と常伝導金属間に薄い障壁層（数10 Å程度）を挟み、バイアス電圧 $V$ を印加すると、次式に示すように電位差 $V$ のみでなく、電子状態にも依存したトンネル電流が流れる。

$$I = A |M|^2 \int_{-\infty}^{\infty} N_s(E) N_n(E+eV) [f(E) - f(E+eV)] dE$$

ここで、 $A$ は比例定数、 $N_s(E)$ 、 $N_n(E)$ はそれぞれ超伝導体及び常伝導体の状態密度、また $|M|$ はトンネル行列要素を表し一定であると仮定している。

よって、この電流-電圧特性を解析することにより超伝導体のフェルミ面近傍における電子状態についての情報が得られる。つまり、常伝導金属側をフラットバンドで近似すれば、十分低温においては  $dI/dV$  が直接超伝導体側の電子状態密度を反映したものとなる。

$$dI/dV \propto N_s(eV)$$

さらに強結合超伝導体における電子状態中には、その強い電子-励起子相互作用の時間遅れの効果が反映され、励起状態の有限の緩和時間を考慮していないBCS弱結合近似から予想される電子状態密度から数%程度のずれとして微細構造が現れる（強結合超伝導体Pbの場合で5%程度）。また、このずれは超伝導電子対（クーパー対）を形成するための引力相互作用を引き起こす媒介励起子スペクトル $F(\omega)$ の特性エネルギー位置に現れることが実験的及び理論的に示されている。即ち、より詳細な二階微分コンダクタンススペクトル $d^2I/dV^2 - V$ が、電子-励起子結合定数 $\alpha(\omega)$ との積の形 $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ を反映し、各特性励起子スペクトルピークは、その $d^2I/dV^2 - V$ スペクトル中にギャップ端（ $eV = \pm \Delta$ ）から測って正バイアス側で負、負バイアス側で正ピークとしてそれぞれ現れる。

このようにトンネルスペクトルの解析は、超伝導ギャップ構造及びその値 $\Delta$ 、またはクーパー対形成のための媒介励起子機構など超伝導電子状態の解明において欠かせない情報を与えてくれる。

さて、酸化物超伝導体においてこのようなトンネル接合素子を作製する方法としては、真空中にて試料表面上に絶縁バリア層及び対抗電極を蒸着する膜積層型、試料表面と対抗電極を適当なバリアを介して直接点接触させる点接触型、真空または不活性ガスを介して試料と対抗電極を10 Å程度の距離まで近づけ非接触の状態でトンネルさせるSTM/STS型がある<sup>2)</sup>。

これら方法にはそれぞれ一長一短あり、例えば膜積層型では、その安定な構造のため興味あるスペク

トルの温度依存特性など観察できるものの、酸化物高温超伝導体のように表面不安定でその表面劣化が著しい場合、上部堆積物質の厳選な選択を行わないと、その界面反応のためバルク性質とは異なった電子状態を観察する恐れもある。これに対しSTM/STSの場合、基本的に非接触のため上記のような問題はなく、測定直前に清浄試料表面を作製してやりさえすれば特定原子位置でのスペクトロスコピーも可能となる。しかしながらアクチュエータとして用いている圧電素子の電圧に対する歪特性の温度依存性、及び接合の不安定さ等のため同一接合状態でのスペクトルの温度依存特性、及びより高次の二階微分スペクトル特性の観察などには向きである。これらの方法に対し点接触法はちょうど中間的性質を持っていると言える。

我々は、酸化物超伝導体における電子状態の解析をより定量的に行うため各種バルク単結晶および薄膜試料に対し、以上の方法を駆使しトンネル分光測定実験を行っている。ここでは最近話題となっているクーパー対の対称性及び対形成媒介励起子機構に関し現在までに得ている結果を紹介する<sup>3,4)</sup>。

## 2. クーパーペアの対称性

トンネル分光法では上述したように試料のフェルミ面近傍での電子状態、特に超伝導体においてはそのギャップ構造の詳細な観察を行うことができる。これまでに報告されている数多くのギャップ構造特性は有限のギャップを有したBCS的なU型特性とは異なり、図1にその典型例を示すようにV型構造を示す、いわゆるギャップレス超伝導体を示唆するものが多く見受けられる。この場合のクーパー対の結合対称性としては異方性の強いd波対称性が当然のこととして考えられ<sup>5)</sup>、電子-スピン相関に起因する励起子などが議論されている。しかしながら、このd波超伝導が本質的であるならば観測されるギャップ構造は常に図1に示されるような構造特性を示すはずであるが、我々の低温STSを用いた実験結果からは一概にそうとも言えない実験事実が得られている。図2及び図3に6KにおいてBSCCO(2212) 単

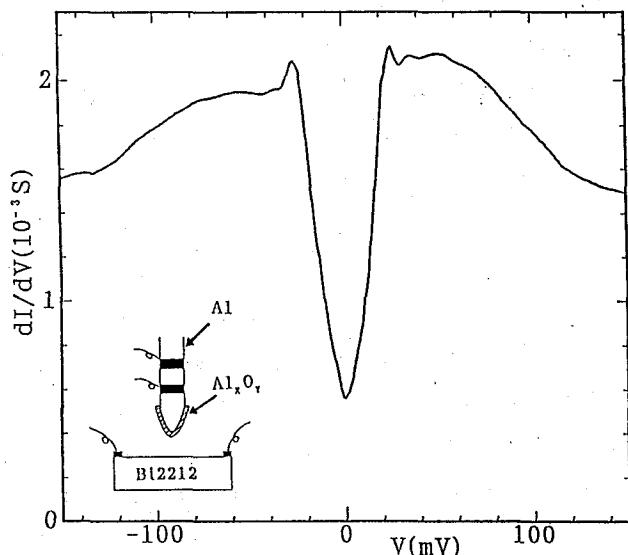


図1 4.2Kにおける  $(Al/Al_xO_y)/Bi2212$  点接触接合で観測された典型的なV型ギャップ構造特性を示すトンネルスペクトル。

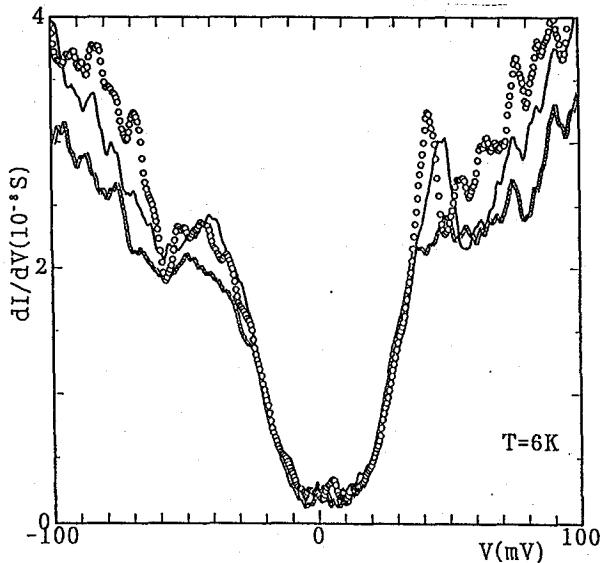


図2 Wプローブ走査時にBi2212単結晶試料劈開面上のごく一部の領域で観測された有限のギャップ構造特性を示すトンネルスペクトル特性。

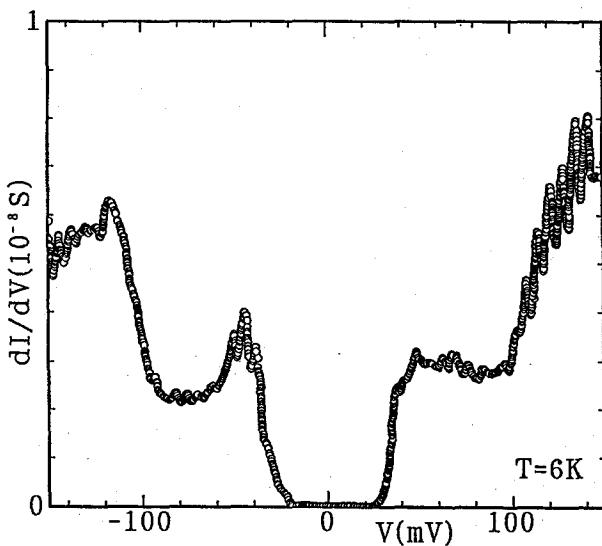


図3 YBCO薄膜において観測されたギャップ内領域で0コンダクタンスを示すトンネルスペクトル特性。

結晶劈開面上及びYBCO薄膜表面上で観測されたトンネルスペクトルをそれぞれ示す。このBi系試料の場合測定直前数分前に $10^{-8} \text{ Torr}$ 程度の高真空中で劈開を行い、またY系試料の場合測定前にArイオン衝撃法による表面清浄化を行っている。ここに見られるようにいずれも有限のU型ギャップ構造を有しており、Bi系試料の場合フェルミ面（0バイアス点）近傍におけるコンダクタンスレベルはバックグラウンドの5%程度、またY系においては完全に0まで落ち込んでいる様子がわかる。但し、ここで断わっておかなければならぬ事実として、通常のMIS型トンネル素子では $2\Delta$ に対応するギャップ値が観測さ

れる訳であるが、ここではY系において一般に報告されているギャップ値（ $2\Delta=30\sim40$  meV）のちょうど倍程度の値が観測されている。これは、このY系薄膜試料表面が絶縁体に近い電子状態を示したため、一旦点接触モードでのスペクトル観察を行ったために探針先端部に試料のミクロな微粒子が付着したためと思われる。即ちSIS接合での $4\Delta$ を観測しているものと考えられる。しかしながら、このようにY系においてギャップ内の有限領域にわたって完全に0コンダクタンスを与えた報告例はほとんどなく非常に興味深い結果といえる。これらの結果はd波超伝導体とは異なり、明らかにs波超伝導体の性格を強く特徴づけるものであり、いくつかの同じ様なU型ギャップ構造特性を示す結果が低温STSを用いることにより報告されている<sup>6,7)</sup>。

それでは何故、図1に示すようなV型ギャップ構造特性が多くの場合観測されるのだろうか。まず、La及びY系についてはその表面劣化特性が著しく、実際この表面退化絶縁層をトンネルバリアとして利用することも可能である（図5）。また表面安定であるが、かなり二次元的性格の強いBi系についてはその本質的な超伝導はCuO<sub>2</sub>面内だけで実現されており、他の層の超伝導的振舞いはこのCuO<sub>2</sub>面間の近接効果によっているという報告もある<sup>8)</sup>。実際、我々も測定直前の劈開により得た清浄BiO表面層が超伝導電子状態を示さないこと、またCuO<sub>2</sub>面内にかなり局在化し、各結晶軸方向で異方的な超伝導ギャップ値を持つことを観測している<sup>9)</sup>。トンネル分光法では表面極近傍の電子状態についての情報しか得られないため、マクロ領域接合の場合、領域全体にわたる平均的な電子状態が観測され、劣化等により低T<sub>c</sub>化された、あるいは本質的に常伝導的な表面領域の電子状態の反映のため図1に示すようなギャップスペクトル特性が観測されるのではないかと考えられる。

### 3. クーパー対形成媒介励起子機構

酸化物超伝導体においても従来型のBCS超伝導体と同様2コのキャリアーが対を形成し、それらのBose凝縮により巨視的量子状態が出現していることはJosephson効果などの実験結果から確認されている。従来型のBCS超伝導体の場合、この対形成は電子一格子相互作用に起因する電子間引力相互作用によっており、このことを直接的に確かめる方法として同位元素効果を見る方法がある。これは僅かに質量数の異なる同位元素置換とともになうフォノンモードの若干の変化がT<sub>c</sub>に与える僅かな変化を見ることにより行われる。酸化物超伝導体の様に多元素により構成された物質の場合、各構成元素比を全く同一にして再現性良く試料を作製することは困難と思われるが、ごく最近酸化物超伝導体の中でも最も簡単な構成を成すLa系において酸素または銅置換による効果が報告されている<sup>9)</sup>。

一方、トンネル分光の場合このような励起子の反映は強結合超伝導体においてのみ顕著に観測される程度に現れる。 $2\Delta/k_B T_c$ の値が3.52程度のいわゆる弱結合超伝導体の部類においてこの効果を見るためには、非常に精度の良い測定が要求される（この場合のずれは1%以下程度）。幸いなことに、酸化物超伝導体ではギャップの大きさから考えて、この値は少なくとも4~8程度に属しているようであり明らかに強結合超伝導体の部類に属している。このため十分に何らかの励起子反映のトンネルスペクトル観察が期待される。

この媒介励起子機構に関しての我々の実験結果はといえば、これまでのBCS超伝導体と同様やはり電子一格子相互作用が支配的であるような結果を与えていた<sup>4)</sup>。またトンネル分光法による同様の結果が

これまでにいくつか報告されている<sup>10,11)</sup>。

図4にBi系(2212)において、この種の反映を最も顕著に表しているスペクトル特性を示す。これは

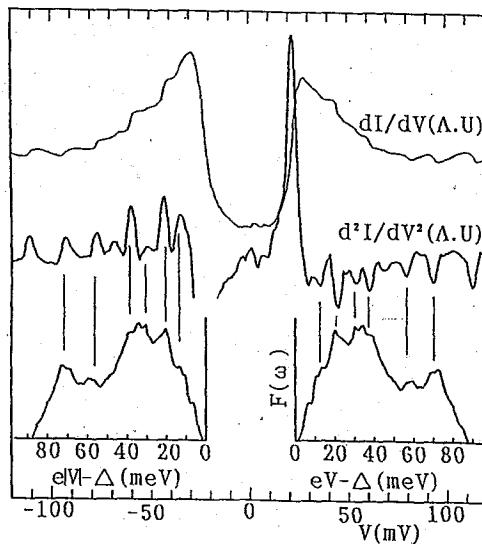


図4 Au (SiO<sub>x</sub>/Bi2212) 点接触接合において、フォノンの反映を明瞭に表すトンネルスペクトル特性。

単結晶試料劈開面上にSiO<sub>x</sub>を介してAuを点接触させた場合に得られたスペクトルである。ここに見られるように、そのdI/dVスペクトルにおいてはU型の明瞭なギャップ構造(0バイアス点におけるコンダクタンスレベルは20%程度)が得られており、左右対称でしかもはっきりとした微細構造が見られる。ここで励起子スペクトルは、先に述べたようにギャップ端からのエネルギーレベルに対応するため、ギャップの大きさを見積る必要がある。このギャップの決め方としていくつかの方法があるが、ここでは簡単に内挿法により $2\Delta_0 = 42$  meVを決定した。よって $eV = \pm 21$  meV位置にRenkerらにより報告されているフォノンスペクトル<sup>12)</sup>の原点を対応させると、フォノンスペクトル全領域において二階微分スペクトルピークとの間で非常に良い一致を示している。

また図5(a)及び(b)にLa<sub>1.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CuO<sub>4</sub>単結晶試料劈開a b面上に対しWを直接点接触させた場合に観測されたスペクトル特性を示す。即ち、表面劣化層をトンネルバリアとして使用し、また同一試料表面上の異なるポイントにおいて観測されたスペクトルである。(a)に見られるようにいずれの場合も0バイアス点におけるコンダクタンスレベルが非常に大きく、またギャップの大きさ $2\Delta_0$ も6~10 meV程度と、一般に報告されている14~16 meV程度よりは小さめである。これは前述のように試料表面付近の超伝導特性の劣化、及び有効なトンネルバリアがないためのリーク電流の寄与を顕著に表しているものと考えられる。しかしながらこれらギャップ周辺において正負バイアス領域に対称的な微細構造が現れており、(b)に示すようにその二階微分スペクトル特性においては、各々ギャップ値が異なるにもかかわらず各スペクトル間で比較的再現性ある対応が得られている。但し、ここでは簡単のため正バイアス領域におけるスペクトルのみを示している。また、Renkerらによるフォノンスペクトル<sup>13)</sup>との対応においても50 meVよりも下のエネルギー領域においては良い一致を示している。この低エネル

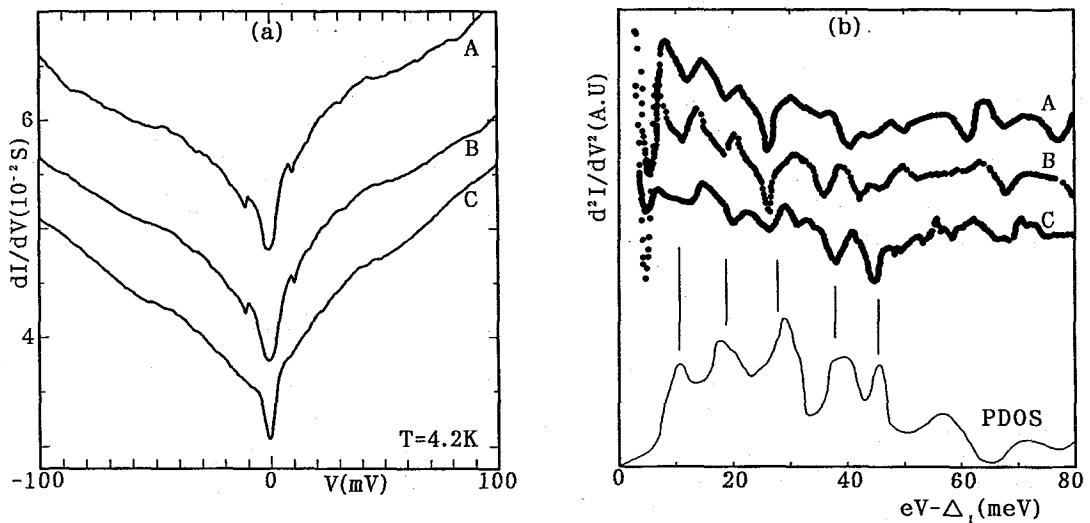


図5 (a)  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  単結晶試料劈開 a b 面上の異なるポイントにおいて観測されたトンネルスペクトル特性。  
 (b) (a) のスペクトル対応する正バイアス領域 ( $\Delta < \text{eV}$ ) での各 2 階微分スペクトル特性。

ギー領域でしか良い対応関係が見られないのは、おそらく有効なトンネルバリア高さが低いためではないかと考えられ、今後人工的なバリアを用いたより良好な接合形成法を検討する必要がある。

Y系においては今のところこのような微細構造の観察には成功しておらず、また、La系において得られている結果についても、超伝導ギャップというには余りにも大きな0バイアスのコンダクタンスレベル、及び不明瞭なギャップ構造特性等いくつかの問題点があり今後の課題である。しかしながらこのように  $dI/dV$  スペクトルにおいて微細構造が観測されるような場合にはいずれもフォノンスペクトルとの間で良い一致を示しており、フォノン関与の可能性はかなり強いと考えている。

#### 4. おわりに

今回膜積層型による実験結果は示さなかったが、酸化物超伝導体におけるトンネル分光測定の場合、その接合界面で良好な試料状態をいかに実現するかが最も大きな問題である。今後これを克服することにより、より信頼できるデータの蓄積がなされるものと思う。

#### 謝 辞

本研究に用いたBi系単結晶試料は神戸製鋼所の志垣一郎氏、La系単結晶試料は山梨大児島研、またY系薄膜試料は阪大超伝導エレクトロニクス研究センター萩行正憲助教授からそれぞれ提供していただいたものを使用しました。ここに感謝致します。

## 参考文献

- 1) E. L. Wolf: Oxford University Press, Oxford, 1985. "Principles of Electron Tunneling Spectroscopy"
- 2) J. R. Kirtley: Int. Mod. Phys., B4 (1990) 201.
- 3) H. Murakami and R. Aoki: IEICE Trans. Electron, E76-C No8 (1993) 1303.
- 4) R. Aoki, H. Murakami and T. Nakamura: IEICE Trans. Electron, E76-C No8 (1993) 1310.
- 5) C. Zhou and H. J. Schulz: Phys. Rev., B45 (1992) 7397.
- 6) T. Hasegawa, M. Nantoh and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L276.
- 7) P. Chaudhari, R. T. Collins, P. Freitas, R. J. Gambino, J. R. Kirtley, R. H. Koch, R. B. Laibowitz, F. K. LeGoues, T. R. McGuire, T. Penney, Z. Schlesinger and Armin P. Segmller: Phys. Rev., B36 (1987) 8903.
- 8) R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel and P. Muller: Phys. Rev. Lett., 68 (1992) 2394.
- 9) J. P. Franck, S. Harker and J. H. Brewer: Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 283.
- 10) N. Miyakawa, D. Shhimada, T. Kido and N. Tsuda: J. Phys. Soc. Jpn, 58 (1989) L1141.
- 11) T. Ekino: Physica, C205 (1993) 338.
- 12) B. Renker, F. Gompf, D. Ewert, P. Adelmann, H. Schmidt, E. Gering and H. Mukuta: Z. Phys. B-Condensed Matter 77 (1988) 65.
- 13) B. Renker, F. Gompf, E. Gering, N. Ncker, D. Ewert, W. Reichardt and H. Rietschel: Z Phys. B-Condensed Matter 67 (1987) 15.