

高温超伝導のしくみを探る

— 量子トンネル分光 —



研究ノート

青木 亮三*

Tunneling Investigation for High T_c Superconductivity

Key Words : High T_c Superconductivity, Tunneling Spectroscopy, Superconducting gap, Electron-phonon Interaction, Cooper Pairing

1. 高温超伝導について

半世紀にわたる金属超伝導の壁 ($T_c = 23K$) を破って1986年に高温超伝導が突如として新しい物質系で発見されてから、忽ちのうちに134Kの臨海温度に達しており、最近では高圧下で164Kが報じられている。

この発見はいままでの超伝導応用が液体ヘリウム冷却の極低温に限定されていたものを、一挙に液体窒素冷却による社会的汎用化を可能にし、さらにはより室温に近い超伝導実現への夢を抱かせた。

しかしその後5~6元素系に到る複雑な層状化合物を多数合成しても、 T_c はcarrier濃度や(CuO_2)原子面の隣接層数の増加とともに極大から低下または飽和を示して単調な上昇は望めていない¹⁾。

これらの難関を超えて、より高温で良好な超伝導新物質開発のためには、そもそもどのようにして現在の銅酸化物系で高温超伝導が実現しているのか、その機構を究明する必要がある。ところがこの物質系を調べるにつれてその電子状態は益々微妙複雑で容易には解明できない状況にある。

初め、この物質系に発見者のBednorz and

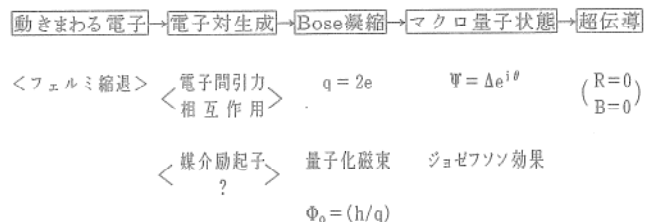
Müllerが着目したのは、コンデンサー利用の $BaTiO_3$ などと同様の結晶構造で、誘電分極性やイオン振動による赤外光活性に富み、実際に $SrTiO_3$ 系では微量のキャリア導入で超伝導が出現し易いことにあった。

とくに同種の銅酸化物系では $Cu3d$ 軌道と $O2p$ 軌道のエネルギーレベルが近接しているため、両者の間に電荷移動が生じ易く金属光沢とともに金属的電導性が認められることがある。

しかし一方、 La_2CuO_4 などの典型化合物では Cu^{2+} イオン殻に $S = \frac{1}{2}\hbar$ のスピンの局在する磁性酸化物であり、常伝導電子状態において種々のスピン相関効果が現れていることが指摘されている。ところが超伝導状態においてはその基本的特性はむしろ在来の金属系と同様のBCS超伝導性に沿っていることが判っている。

その発現機構については表1の系列において、最終の零抵抗($R=0$)、完全反磁性($B=0$)から逆上って考えると、ジョセフソン効果の観測により位相相関をもつ巨視的量子状態が出現していることの確認、さらに磁束量子 $\phi_0 = h/q$ 、 $q=2e$ の観測定量から電子(またはホール)の対結合によるボーズ凝縮が認められている。

表1 超伝導発現機構のプロセス



*Ryozo AOKI
1934年3月20日生
1957年大阪大学理学部物理学科卒業
現在、大阪大学工学部電気工学科
電気基礎論講座、教授、理博、超伝導物性

結局、残されている未知の部分は、 $T_c=134$ Kの高温でのCooper対を保持する強結合引力相互作用が如何なる媒介励起子により、どのようにしてもたらされているかという点である。このような超伝導の電子状態や相互作用についてのマイクロ情報を直接的に観測する手段としてトンネル分光法がある。

2. 量子トンネル分光法

試料の表面に電子波が透過できる程度の極薄 (nm) barrier 膜を介して対向電極を接合すると、試料内電子状態の情報をもった電子がトンネル効果によってそのまま電極に達する。

そのため試料と電極間にバイアス電圧 (V) を加えてトンネルに電流 (I) を測定し、微分コンダクタンスのスペクトル $[(dI/dV)-V]$ を求めると、超伝導エネルギーギャップ構造などの電子状態密度曲線が直接的に得られることになる。

ギャップの巾 Δ は電子対の強結合度 ($2\Delta/k_B T_c$) などの有力な情報を与えるので、すでに多くの測定報告がなされているが、問題は $(2\Delta/k_B T_c) = 3.5 \sim 12$ のように、在来の結果が各実験の間で広く分布していることである。

その原因は、トンネル準粒子は試料表面の電子状態を反映するのであるが、超伝導酸化物においては i) 表面が酸素の吸収、脱離などによって変質し易い。ii) 超伝導コヒーレンス長がきわめて短い (sub-nanometer) ため表面に異った超伝導状態が生じうる。

そのため観測スペクトルはトンネル接合作成時の試料表面状態に著しく影響されるので、実験には細心の配慮と高度の技術を必要とする。

我々の研究室では最近、村上博成助手によって走査型トンネルスペクトロメータ (STS) の極低温 (5K)、高真空 (10^{-10} torr) 下の試料台上で直接 (in-situ) に S (超伝導)/I (真空バリアー)/S (超伝導) のマイクロ break-junction を作成する独自の方法が開発され、それらを用いて信頼性のあるトンネルスペクトルが観測された結果、高温超伝導の機構に新しい基本的な知見が得られたので紹介する。

3. SISによる超伝導ギャップスペクトル観測

YBa₂Cu₃O_{7-y} (YBCO) や La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y} (LSCO) の単結晶は容易にはへき開しないので破断等による清浄表面の生成は困難である。それで次のような方法を用いる。

YBCO 試料については阪大超伝導エレクトロニクス研究センターで作成されたエピ薄膜を、当研究室で試作された低温高真空 STS/STM 装置の試料台に装着し、対向電極にはタングステン (W) を電解研磨した tip を用いた。コンダクタンスを観測しながら tip を一度試料面に接触突入させてから引き離すと試料表面から YBCO 結晶微細片が tip に付着して剝離され、再び微調近接させることにより低温高真空中で剝離されたばかりの新鮮な結晶面との間に僅かな真空 barrier を介して SIS 結合が形成される。この方法によって測定されたトンネルスペクトルを図 1 に示す。

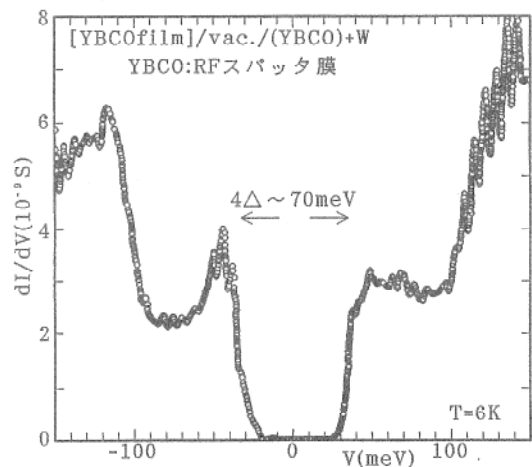


図1 高温超伝導 YBCO の超伝導有限ギャップを示す SIS トンネル分光特性

重要な点は、 $4\Delta=70\text{meV}$ の gap 内にはほとんどコンダクタンスが認められないことである。定量解析によればこの background level は gap 外の 1% 以下であり、これは主として接合部および回路での雑音レベルとみられる。同様の測定結果が LSCO の場合にも得られている。

これらの事実は高温超伝導体内の電子対結合の対称性について、次のことを意味している。即ちスピン相関励起子媒介などによる d-軌道

対称性を示す gap-less 構造ではなく、s-軌道対称性を示す有限 gap 特性であることを示唆している**.

4. ギャップの外の微細構造スペクトル

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+y}$ (BSCCO) 単結晶の場合には層状構造性が著しく、BiO などの格子面間で容易にへき開するのでそれらの結晶面について多くの STS 観測が行なわれているが、この場合、同一試料面でも場所によって、また tip の近接具合によって種々の異った特性のスペクトルが得られている²⁾.

我々の STM, STS 併用の観察によるとへき開面上で、BiO などの原子層が表面にある場合には半導体 gap スペクトルしか現れないが、その層が欠落して内部の伝導性原子層が露出しているとみられる場所では、図 2 のような超伝導有限 gap の構造を示す U 字型の dI/dV スペクトルが観測される。

用いた単結晶試料は神戸製鋼、阪大共同研究によって開発された TSFZ 法を用いて作成して提供されたものである。

この場合には gap 内の level が gap 外の 20-

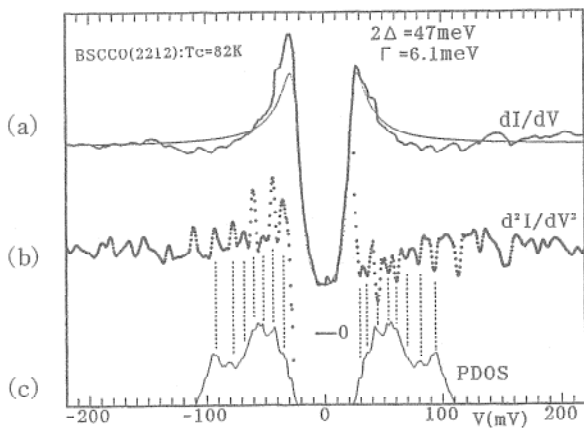


図 2 高温超伝導 BSCCO のトンネルスペクトル特性とフォノン状態密度との比較
 (a) コンダクタンススペクトル dI/dV (実線) の BCS モデル (点線) との比較
 (b) 2 次微分スペクトルにおけるピーク特性
 (c) 中性子散乱実験からのフォノンスペクトル (PDOS)⁷⁾

** それを結論するためには次の実験条件を確かめる必要がある。即ちこのような接合において格子空間のすべての方向のトンネル過程が集約観測されている点の確認である。現在それについての実験をすすめている。

30%程度になっているが、これは超伝導性の弱い表面原子層を介して内部の (CuO_2) 面の超伝導 gap を観測しているためと推察される。このような background にかかわらず、gap 端壁の内挿曲線は決して $V=0$ の原点に到らずに、 $\Delta \neq 0$ を示す有限バイアス点で零コンダクタンスレベルを切る。このことから BSCCO についても有限 gap 特性と判断される。

このように明確な gap 構造が観測されるときには、同時に図 2(a) に認められるように dI/dV コンダクタンス曲線の gap の外部領域に step 状の特徴的な微細構造スペクトルが現れる。より詳しくこの特性をしらべるためにさらに 2 次微分スペクトル ($d^2I/dV^2 - V$) を求めると図 2 (b) に示すように明瞭なピークが多数現れた。

このような微細構造の定量解析のためには十分なトンネル確率を要するので真空 barrier 結合の STS では困難であり、代りに先端径 0.5mm 程度の Al rod の表面に Al_xO_y barrier 膜が形成された対向電極を試料表面に接触させた、マクロ点接合を用いている。この場合は接触圧を調節することにより伝導性原子層の露出部を選択的に集合して、安定で大きなトンネル電流が得られる。

図 2(a, b) のような特徴をもった微細構造スペクトルは、すでに金属超伝導体の Pb などについて、Rowell ら³⁾ によって観測されており偶然的 (trivial) なものではない。強結合超伝導理論⁴⁾ によればそれはまさに対結合の媒介励起子のエネルギースペクトルの反映であることが証明されている。

McMillan-Rowell らは⁵⁾ Eliashberg の gap 積分方程式⁶⁾ に Pb の微細構造スペクトルデータを導入して、逆に数値計算により理論が予想する媒介励起子スペクトルを描き出した結果、それは Pb 内の音響フォノンスペクトルと実際に合致することを示した。

高温超伝導酸化物においては果していかなる励起子が関与しているのか、それを見きわめるためにこの微細構造の観測を我々は以前より目標としていたが、漸く十分な強度と信頼性をもった図 2(a) のようなスペクトルが得られた。

さて数値計算処理などはモデルがないと見当

外れになるので、先づ如何なる種類の励起子を比較検討の対象とすべきかの問題がある。この酸化物系では光学フォノンによる誘電分極性などが大きい点から、試みにフォノンスペクトルとの比較を行ってみる。

BSCCOについてはすでに Renker ら⁷⁾による中性子散乱実験からフォノンのエネルギー状態密度曲線 (PDOS) が報告されているので、それを gap 外壁を基点として図 2(c) に併記した。比較の結果は、トンネル 2 次微分スペクトル (d^2I/dV^2) と図 2 におけるフォノンスペクトル (PDOS) の間に各ピーク点について、正負バイアス両領域において驚くほどの良い合致が認められた。

重要な帰結の前にこのような比較検討において注意すべき点がある。第 1 の点はデータの再現性、信頼性に問題は無いのか？

我々は点接合の対向電極および barrier を Al/Al_xO_y 以外に Au/SiO_x を用いたり、へき開面以外の結晶破断面でも実験を行ったが微細構造ピーク間隔がほぼ一致して再現された。また LSCO 単結晶についてもトンネルスペクトル観測を行った結果、やはりフォノンスペクトルとの合致を得ている。

第 2 の点は同様の現象が別の原因機構によっても生じる可能性は無いのか？。確かにフォノンがコンダクタンスに反映される他の例が挙げられる。その 1 つは単純にトンネル粒子のフォノン非弾性散乱によって生じるものであるが、これは超伝導にかかわらず T_c 以上の温度でも現れることと、フォノンピーク点で dI/dV が増大する。このことは図 2(b) にみられる正バイアス領域で負ピーク、負バイアス領域で正ピーク、の特性とはまったく逆対称を意味するので、考慮外における。

今 1 つ指摘される例は、トンネル接合の barrier が局部的に消失して細孔径 ($d < l_{ph}$) が通じた場合には、量子サイズ効果によって導通電気抵抗に、弱いフォノンスペクトル反映が現れる⁸⁾。しかしこの過程には単独細孔が必要条件であるが、我々は別にマクロ領域の薄膜トンネル接合でも同様のスペクトルを観測しており、しかもそれは T_c に近い温度領域で急激に消失し

ていることから、結局図 2 の顕著なスペクトル特性は量子サイズ効果や単純フォノン散乱によるものではなく、超伝導の基本に関与する機構によるものと考えている。

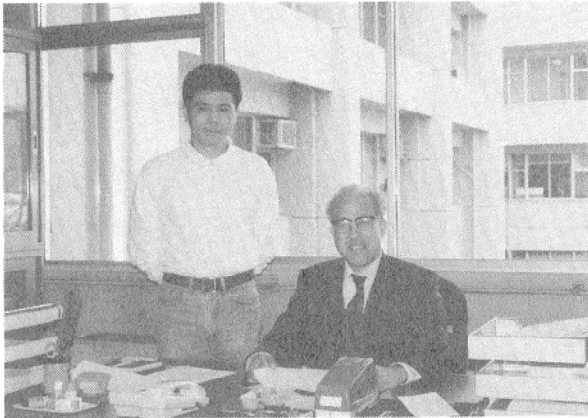
以上の検討から、高温超伝導の発現機構にはフォノンが基本的に関与して重要な役割を果していることが判明した。フォノン媒介の対結合の場合には有限 gap 構造から帰結される s-軌道対称性は妥当である。

しかし上記の結論は、単独フォノン媒介以外に他の励起子の併存または協力関与を必ずしも否定するものではない。その可能性を示唆するものとして図 2(b) で、フォノンのデバイ限界エネルギー $\hbar\omega_D \sim 80\text{meV}$ を超えるエネルギー領域において、なお顕著な ($d^2I/dV^2 - V$) スペクトルピークがいくつも存在する事実がある。これが如何なる励起子機構に該当するものか、現在のところ完全な解明に到っていない。

確かにこれらの微細構造を支配する Eliashberg 方程式の非線型性から各フォノンの合成エネルギー一点に sum-peak が生ずることが阪大基礎工、西尾、白井氏の計算⁹⁾ で確かめられており、実際に図 3 の高エネルギーピーク点の多くは、該当する合成フォノンエネルギー和を当てはめることができる。しかし調和振動子近似の現理論の範囲では、とても図 2(b) における (高エネルギー領域の) 顕著なピーク強度は説明できない。

ともあれ、以上のようなフォノン媒介高温超伝導の帰結に対して読者はおそらく、「それでは在来の金属超伝導とどこが違うのか？」という疑問をもたれることが予想される。単純金属物質では通常音響フォノンが主として考えられているのに対してこの化合物等では正負イオンによる光学フォノンが主役であり、実際に図 2(b) の $eV < \hbar\omega_D$ 領域での各ピーク強度に対応する 2(c) のスペクトル各モードの検討から、この酸化物高温超伝導には (CuO₂)_n 面格子周辺の酸素振動による光学フォノンモードが大きく寄与していることが導かれる。

-Cu^{2+p}-O²⁻---Cu^{2-p}--- の鎖上の O イオンの振動は、Cu²⁺ イオンの価数揺動と関連した carrier の伝導を担っているのであるが、Oイ



写真は研究室にて，村上博成助手(左)と筆者(右)。

オンの振動ポテンシャルは2つのCuの中央に安定位置を占める調和振動性のものでなく，両側のCu siteに偏る非調和振動性を含んだものである。この非調和性が強い場合には，且つて問題にされた高温超伝導の同位体効果はほとんど，かき消されることが理論的にも示されている¹⁰⁾。

この強い非調和性は La_2CuO_4 系のラーマン分光において多重フォノンピーク強度を異常に大きくしており¹¹⁾，或いは図2における高エネルギーピークの顕著な強度は同様な非調和性によるものかもしれない。今後このような問題の追求により高温超伝導のしくみを解明してゆく予定である。

以上の研究は当研究室が所属する工学部電気工学科，電磁エネルギー工学専攻をはじめ，阪大超伝導エレクトロニクス研究センター，基礎工学部など関係各分野との緊密な協力と御支援によるものである。またこのテーマは科学技術庁科学振興調整費によって部分的に支援された。

参考文献

- 1) 青木亮三；生産と技術42 No.4, 17.(1991)
- 2) 青木亮三；村上博成，服部渉；大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター報告2，35 (1994)
H. Murakami and R. Aoki ; IEICE TRANS, ELECTRON E76-C, 1303 (1993)
R. Aoki, H. Murakami, and T. Kita ; Physica C (1994) (in print).
- 3) J. M. Rowell, and L. Kopf ; Phys. Rev.137A, 910 (1965)
- 4) D. J. Scalapino, J. R. Sclirieffer and J. W. Wilkins ; Phys. Rev.148, 263 (1966)
- 5) W. L. McMillan and J. M. Rowell ; in "Superconductivity" (ed. R.D.Parks) vol 1, p561 (Dekker, New York, 1969)
- 6) G. M. Eliashberg ; Zh. Eksp. Teor. Fiz. 38, 966 (1960)
- 7) B. Renker, F. Gompf, E.Gering, N. Nucker, D. Ewert, W. Richardt H. Rietschel ; Z. Physik B 67, 15 (1987)
- 8) A. G. Jansen ; A.P. van Gelder, and P. Wyder ; J. Phys. C. 13. 6073 (1980)
- 9) Y. Nishio, and M. Shirai (private communications)
- 10) K. Nasu ; Physica C 185-189, 1595 (1991)
- 11) S. Sugai ; Phys. Rev. B45 7577 (1992).

