トンネル効果からみたギャップ構造

長谷川 哲 也*

1. はじめに

トンネル分光は低エネルギーの電子励起スペクトルを観測する手法である。超伝導体の観察からは、ペアを作らない単独の電子(準粒子)の励起スペクトルが得られ、超伝導ギャップ Δ の大きさやその対称性といった、超伝導の機構を直接反映する情報が得られる。このため、従来型超伝導体の場合、トンネル分光の結果がBCS理論を実証する大きな決め手となった。

酸化物高温超伝導体に関しても、その発見以来、トンネル分光の実験は数多く行われてきた。初期の頃は、超伝導ギャップ Δ の大きさ、およびその温度依存性の決定に重点が置かれたが、試料の品位が悪いことや、チャージング効果などによる外的要因による構造を超伝導ギャップと見誤る、あるいはギャップの定義のあいまいさのため、超伝導ギャップ値は報告者によりかなりばらつきが見られた⁽¹⁾。その後、良質の単結晶が得られるようになり、様々な異常な現象に対する理解も進んだこともあって、 Δ の値としてはほぼ $2\Delta/k_B T_c = 5 \sim 8$ 程度の値に収束しつつある。この結果は、少なくともBCS理論の範疇では、強結合の状態にあることを意味している。

これらの研究を第1世代とするならば、その後のトンネル分光の研究は、ギャップ内に有限の状態密度があるのかなのか、という点に興味の重点が移ってきた(第2世代)。これは、後述のようにクーパー対の対称性と密接に関連しており、高温超伝導の機構を議論する上で決定的に重要な情報となる。さらに、最近はもう一步進んで、ギャップ構造の異方性を直接探ろうとする方向(第3世代)へと発展しつつある。

第2, 第3世代の研究に関しては、現在のところ、トンネル分光の研究者の間でも意見の一致を見ているわけではないが、いずれにせよ高温超伝導体という大変興味あるが、また同時に複雑で測定の難しい試料の出現により、トンネル分光が新たな局面を迎えつつあるのは事実である。本稿では、ギャップ構造とクーパー対対称性との関係について簡単にまとめた後、特に第2, 第3世代の研究を中心に、高温超伝導体に対するこれまでのトンネル分光の実験を振り返ってみたい。

2. ギャップ構造とクーパー対対称性

従来のBCS理論によると、格子振動が仲立ちをすることにより2つの電子間に引力が働き、超伝導を引き起こす。この引力は近距離力であり、すなわち2つの電子が非常に接近した場合にのみ、引力が働く。この場合、電子対の波動関数は、重心から見ると球対称となる。波数空間から見ると、 s 波対称では、フェルミ面上のどのような波数 k を持った電子も同様に超伝導の対凝縮に寄与し、その寄与の大きさを表す Δ は k に依存せず等方的($\Delta(k) = \text{一定}$)になる。ちょうど、水素原子の s 軌道を思い浮かべて頂ければ良く、クーパー対、あるいはギャップが s 波対称性を持つと呼ぶ。

一方、高温超伝導体においては、電子間に強いクーロン反発作用が存在することがわかっており、このようなケースでは電子が近づくことは不利となる。また、反強磁性的なスピンの揺らぎが電子間の仲立ちとして働く可能性も指摘されており、この場合でも電子間には遠距離で引力が働く。このような考え方に基づくと、 s 波以外のギャップ対称性、特に $d_{x^2-y^2}$ の対称性が出現する可能性がある。

では、 s 波や d 波超伝導体の励起ベクトルはどのような

* 東京大学講師；工学部応用化学科(東京都文京区本郷7-3-1)

Gap Structure Observed by Tunneling Phenomena; Tetsuya Hasegawa (Department of Applied Chemistry, University of Tokyo, Tokyo)
Keywords: high critical-temperature superconductors, Superconducting gap, symmetry of Cooper pair, electron tunneling scanning tunneling microscopy

1995年10月12日受理

るのであろうか。等方的な s 波, 異方的な s 波, 拡張 s 波, $d_{x^2-y^2}$ の場合における励起スペクトルを図 1 に示す。等方的あるいは異方的な s 波の場合, 励起スペクトルには $E=0$ 付近で状態密度の平坦部が見られ, 有限のギャップが開く。一方, 同じ s 的な対称性を持っていても, 拡張 s 波の場合には波数空間で $\Delta(k)=0$ となる場所があるため, 有限のギャップを示さない。 d 波超伝導の場合にもやはり有限のギャップを示さず, $E=0$ 付近では $N(E)$ は E に比例する。したがって, 励起スペクトルからは対称性のものはわからないが, 少なくとも幾つかの候補へとしぼりこむことはできる。

緒言でトンネル分光は励起スペクトルを見ていると述べたが, スペクトルが図 1 の状態密度に直接対応するかどうかは, 測定方法に依存する。もし, 原子レベルで平坦な超伝導試料の上に薄く平坦な絶縁膜を堆積し, さらにその上に対向電極を作ると(平面接合), トンネルする電子の界面に平行な運動量成分は保存されるため, トンネルスペクトルは, 界面に垂直方向のギャップを反映することになる。言い換えれば, 異なった結晶方位の試料についてスペクトルを測定すれば, ギャップの異方性がわかることになる。ところが, 高温超伝導体に対する多くの測定のように界面が平坦でなければ, 乱反射によりスペクトルが平均化され, 図 1 の状態密度にほぼ等しくなる。また, 走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いると, 電子がトンネルする領域がオングストロームオーダーに制限されるため, 不確定性原理により, やはりスペクトルは平均化される。平面接合法と STM とは, 原理的には相補的な関係にあると言える。

3. 平面接合法によるトンネル分光

高温超伝導体の場合, 特に c 軸方向のコヒーレンス長が短く, また化学的にも活性であるため, 界面近傍で超伝導が劣化しやすい。このため, 多くの努力にも関わらず, 良質な平面接合が得られず, 得られたスペクトルからギャップ内の構

造を議論するのは困難であった。

しかし, Matsumoto ら⁽²⁾は, 比較的平坦で清浄な表面が得られる Bi2212 系バルク単結晶を用い, この上に Bi2212 と相性の良い Bi2201 系薄膜を堆積することにより良質な平面接合を形成した。得られたスペクトルは V 字型のバックグラウンドを示すが, バックグラウンドを補正したスペクトルは, わずかなダンピング項を入れた従来の理論 (Dynes の式) でフィッティングでき, ギャップ構造としてはほぼ BCS 理論による予想, すなわち s 波超伝導と矛盾しないことを示した。さらに, この接合における界面は理想的に平坦であり, したがって上記の結果は c 軸方向のギャップを反映していると主張しているが, 試料表面に原子レベルのステップ構造があれば, そこを通して ab 面方向にも電流が流れる可能性があり, 波数空間のどこを見ているかに関してはまだ決着はついていない。

平面接合は他のトンネル接合に比べ安定であり, 微細構造や温度依存性などギャップ構造の詳細は最終的にはこの手法により決定されるものと予想されるが, このためには薄膜形成技術の進歩が不可欠である。現在エレクトロニクスの分野では, コヒーレンス長の短い c 軸方向を避け, ab 面接合を作る方向に進んでおり, まず面内方向の異方性が明らかにされることを期待したい。

4. 点接触法およびブレイクジャンクション (BJ) 法によるトンネル分光

トンネル分光は表面に敏感であり, したがってどのような手法を用いるにせよ, いかにして清浄な試料表面を得るかが重要なポイントとなる。点接触法は試料表面に対向電極を押しつけることにより SIN 接合を, BJ 法は試料を破断することにより SIS 接合を得る方法であり, 当然偶然に左右される要素も多く, チャージング効果などによる異常な構造を生じる危険性もあるが, 低温で接合を形成することができるた

図 1 ギャップの対称性と状態密度との関係。

め、比較的清浄な接合を得やすいという利点を持つ。

Zasadzinski ら⁽³⁾は Nd 系や Bi2212 系など多くの系で点接触法によるトンネルスペクトル測定を試みているが、他の系に比べ必ずしも試料の純度が高いとは考えられない Hg 系で、明瞭なギャップ構造を得ている。一方、Ekino ら⁽⁴⁾は Y 系を含む多くの系で、BJ 法により $E=0$ 付近に平坦部を持つ明瞭な有限ギャップ構造を報告しており、これらの結果は s 波超伝導にとって有利な材料となっている。

5. STM によるトンネル分光

以上のように、平面接合法により良質の接合を得るには、まだクリアしなくてはならない技術的な問題も多く、一方、点接触法や BJ 法では本質的に界面の制御ができず、統計的な解析が必要となる。また、高温超伝導体はその層状構造のため、各原子層により電子状態が大きく異なることが予想されているが、上記のようなマクロな方法では、各層からの寄与を平均化してしまう恐れがある。

これに対し、STM を使ったトンネル分光(STS)では、非接触であるため、接合形成による表面の汚染や破壊といった心配がない。また、理想的には表面を観察し原子像を確認しながら各原子層ごとのスペクトル違いを測定することが可能である。このため、最近 STM を使ったトンネル分光の結果が相次いで報告され注目を集めている。一例として Y 系薄膜の 4.2 K における STM 像を図 2 に示す⁽⁵⁾。この例では状態密度の違いにより CuO_2 2 次元面と CuO 1 次元鎖とを識別できる。しかし、たとえ STM という同じ手法を用い、同じ試料を測定しても、研究者によりかなり異なる結果を報告している。ここでは、試料として Bi2212 系に限り、その違いを明らかにしてみる。Bi2212 系は劈開により平坦で清浄な表面が得られるばかりでなく、再表面が BiO 層であることが確立している。

図 2 YBa₂Cu₃O₇(110) 配向薄膜の 4.2 K における STM 像。

図 3 STM によって測定された Bi 系超伝導超伝導体のトンネルスペクトル。

ジュネーブ大の Renner ら⁽⁶⁾は、超高真空中で劈開した Bi2212 について STM/STS 測定を行い、Bi 原子の変調を伴う原子配列を観測し、超伝導ギャップ構造を再現性良く観察した。ギャップ内には明らかに有限の状態密度が残り、 d 波を強く主張している(図 3)。

北大の Manabe ら⁽⁷⁾は BiO 層の半導体ギャップよりも小さなバイアス電圧で走査することにより、 CuO_2 層の電子状態を反映すると思われる STM 像を観測している。正方格子状の原子配列には変調構造がほとんど見られず、TEM 観察の結果と良く一致している。また、原子と原子とを結ぶ直線上で状態密度が高く、 $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$ からなるネットワーク上を電子が電導していることを示唆している。得られたトンネルスペクトルは、BiO 層によると思われるバックグラウンドは見られるものの d 波である。

一方、我々のグループでは、特に表面の乱れた as-grown の試料で平らな底($E=0$ での状態密度は正常値の数%程度)を示すスペクトルが得られることから、むしろ CuO_2 層のギャップ対称性としては s 的であり、BiO 層の欠陥などにより表面に CuO_2 層が露出したときのみ、 s 的なスペクトルが得られるのではないかと考えてきた⁽⁸⁾。このような層状構造に基づく考えは、最近の阪大グループによる実験と整合している。Murakami ら⁽⁹⁾は、ステップの高さから表面に CuO_2 層が露出していると考えられる原子面を STM/STS 観察することに成功し、この原子面上でのみ有限のギャップ構造を観測し、隣接する BiO 層上ではむしろ d 波的なスペクトルが得られることを報告した。

以上のように同じ試料を同一の手法で観測しても結果が異なっており、したがって、ギャップ構造に対する解釈も 180 度異なり、コンセンサスが得られる状況にはない。阪大グループの結果は両者をつなぐものであるが、いずれにせよ今後は表面原子層をさらに意識し、どのような条件の下でどのようなスペクトルが得られるのかを系統的に明らかにしていく

必要があろう。

6. ギャップの対称性に対する議論

NMR や磁場侵入長など多くのデータが d 波超伝導を支持している中、トンネル分光の結果は、比較的 s 波に有利なデータ (有限のギャップ構造) を数多く報告している。特に、STM による測定の場合、原理的に波数空間で (ある重みを付けて) 積分することになり、その積分したスペクトルに有限のギャップが見られるということは、フェルミ面上のどの位置でもギャップが開いていることを意味しており、 s 波的なギャップ構造を支持する。

しかし、有限のギャップ構造の観測は、必ずしも d 波対称性と矛盾しないという指摘もある。例えば、微粒子に蓄えられた電荷が量子化されることによるクローンギャップ、あるいは表面での CDW ギャップを見ているとする主張がある。これらの現象は、探針と試料との距離やドープ量により敏感に変化するはずであるが、実験的にはそのような敏感な変化は観測されていない。現在のところ、むしろ -Cu-O-Cu- ネットワークに対応してある特別の方向にのみトンネル電流が流れるとする意見が強い。つまり、波数空間のある方向 (ギャップの大きな方向) のみを捉えているとするものであり、これに関しては否定あるいは肯定する実験的な証拠は今のところない。今後、異方性のわかっている試料についての詳細な実験が必要であるが、恐らく、実験から完全に答えを出すのは難しく、理論面からの支援も必要である。

逆に、たとえ有限のギャップが見られなくても d 波の証拠とはならないとの主張もある。層状構造に着目する層状モデルによると、たとえ CuO_2 層が s 波的であっても、間に挟まれた層が金属的であれば、近接効果により弱い超伝導となり、全体としてみると、ギャップ内に状態密度を持つことになる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。Y 系に対する我々の測定結果によると、(001) 面試料では完全に開いたギャップ構造を、(110) 面ではギャップ内に状態密度を観測しており、層状モデルとは矛盾しない⁽⁵⁾⁽¹²⁾。

しかし、有限のギャップを主張するトンネル分光のデータはすべて 4.2 K での測定であるのに対し、他の多くの実験は、励起された準粒子数の温度依存性から d 波を主張している。はたしてトンネル分光のデータがそれらと矛盾するのかどうかを検証するためにも、トンネルスペクトルの温度依存性測定が急務である。

7. トンネル分光によるギャップの異方性の測定

STM によるトンネル分光のデータをサーベイしてみると、 s 波的、 d 波的なスペクトルの他に、 $E=0$ 付近にコンダクタンスのピーク (ゼロバイアス異常) を報告している例がある。このように一見矛盾しているようなデータは、ギャップの異方性を反映しているのではないかと考え、Tanaka, Kashiwaya ら⁽¹³⁾ は d 波超伝導体では試料表面の面方位により様々なスペクトルが得られることを理論的に示した。特に、ギャップ

がゼロとなる (110) の方向では、局在準位が生じる結果ゼロバイアスにコンダクタンスのピークを与える。これは s 波超伝導では見られない現象であり、実験的に確認されれば強い d 波超伝導の証拠となる。

ゼロバイアス異常は探針が表面に接触したために生じる可能性もあるが、試料-探針間距離を変化させてもスペクトルに大きな変化はないことから、このようなトリビアルな効果は除外されている。しかし、異常が観測されているのは主に (100) の方向であり、理論的予想とは異なる。探針が見ているミクロな領域の方位がわかっていないため、現段階ではまだゼロバイアス異常が d 波と関連しているかどうかは結論できないが、たとえ STM を用いてもギャップの異方性を測定できる可能性を示したという点では大きな前進である。

8. おわりに

以上述べてきたように、トンネル分光の研究は、ギャップの状態密度の有無からさらに一步進んでギャップの異方性を直接検証することによりギャップの対称性を議論しようとする段階へ達してきている。このような状況においては、特に STM/STS の果たす役割は大きい。また、今回は紙面の都合上割愛したが、STM/STS を用いて量子化磁束の内部構造を観察することにより、超伝導の対称性を決定しようとする試みも始まっている。STM/STS を含め、トンネル分光は日本でかなり活発に研究が繰り広げられている分野でもあり、今後、高温超伝導の機構を解明する上でブレイクスルーとなるような実験がでてくることを期待したい。

文 献

- (1) T. Hasegawa, H. Ikuta and K. Kitazawa: "Tunneling Spectroscopy of Oxide Superconductors" in "Physical Properties of High Tc Superconductors II", Ed. D. M. Ginsberg, World Scientific, (1992).
- (2) T. Matsumoto, T. Kawai, K. Kitahama and S. Kawai: Physica C, **198** (1992), 273.
- (3) J. Chen, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray, J. L. Wagner and D. G. Hinks: Phys. Rev., **B49** (1994), 3683.
- (4) T. Ekino, T. Minami, H. Fujii and J. Akimitsu: Physica C, **235-240** (1994), 1899.
- (5) M. Nantoh, T. Hasegawa, W. Yamaguchi, K. Kitazawa, M. Kawasaki, K. Fujito and H. Koinuma: Physica C, **242** (1995), 277.
- (6) Ch. Renner and Ø. Fisher: Phys. Rev., **B51** (1995), 9208.
- (7) C. Manabe, M. Oda and M. Ido: Physica C, **235-240** (1994), 797.
- (8) T. Hasegawa, M. Nantoh and K. Kitazawa: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991), L276.
- (9) H. Murakami and R. Aoki: J. Phys. Soc. Jpn. in press.
- (10) M. Tachiki, S. Takahashi, F. Steglich and H. Adrian: Z. Phys., **B80** (1990), 161.
- (11) S. H. Liu and R. A. Klemm: Phys. Rev. Lett., **73** (1994), 1019.
- (12) M. Nantoh, T. Hasegawa, W. Yamaguchi, A. Takagi, M. Ogino, K. Kitazawa, M. Kawasaki, J. P. Gong and H. Koinuma: J. Appl. Phys., **75** (1994), 5227.
- (13) Y. Tanaka and S. Kashiwaya: Phys. Rev. Lett., **74** (1995), 3451.