

# Atomic-Plane-Selective Imaging and Tunneling Spectroscopy on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ by STM.

(STM による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  での選択的原子面観察とトンネル分光)

## 学位論文内容の要旨

### §1. 序論

近年発明された走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、金属や半導体表面の原子 (その電子軌道) の配列を観察することのできる高分解能の顕微鏡である。また、STM を用いることにより、試料表面の原子スケールの特定の位置でトンネル分光 (STS) を行い、電子のエネルギー・スペクトルを観測することができる。このような STM/STS は、ミクロな電子状態の研究に極めて有力であり、銅酸化物高温超伝導体の研究にも精力的に用いられている。ところで、全ての銅酸化物高温超伝導体には Cu と O 原子で形成される 2 次元面 (Cu-O 面) が存在し、超伝導はこの Cu-O 面で起こる。Cu-O 面の電子状態を詳細に理解することは高温超伝導の機構解明にとって現在最も重要な研究課題の 1 つと考えられているが、(電子軌道を見ることのできる) STM で Cu-O 面を観察することにより、「超伝導を担う電子状態がどの原子の電子軌道から形成されているか?」という Cu-O 面のミクロな電子状態に関する情報が得られるものと期待される。

超伝導の機構と直接関係する超伝導ギャップ (電子 (準粒子) のエネルギー・スペクトルに形成されるギャップ) の対称性 (方向依存性) を決定することも、超伝導の機構解明にとって重要である。このため、銅酸化物の超伝導ギャップは、トンネル分光等の多くの測定手段によって精力的に調べられており、現在では d 波の対称性を持つことが明らかになりつつある。しかし、本研究を始めた当初は、実験手段や試料の違い等から生じる不一致があり、高温超伝導のギャップの対称性を巡って大論争が続いていた。ところで、STM で鮮明な原子像が観測されている時には、STS の最も理想的な状況が実現していることが保証される。従って、高温超伝導を担う Cu-O 面の鮮明な STM 像の観測は、STS で得られた結果の信頼性を保証するためにも強く望まれる。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (以下では Bi2212) は、劈開によって清浄な表面が得られやすいため、銅酸化物高温超伝導体の中で最も STM/STS の実験に用いられている。Bi2212 の結晶は、c 軸方向に  $-\text{Ca}/\text{Cu}-\text{O}/\text{Sr}-\text{O}/\text{Bi}-\text{O}/\text{Bi}-\text{O}/\text{Sr}-\text{O}/\text{Cu}-\text{O}/\text{Ca}-$  の順で原子面が積み重なっており、劈開は 2 枚の Bi-O 面間で起こる。従って、この劈開面では、最表面に Bi-O 面が現れ、その下に Sr-O 面が存在し、Cu-O 面はこれらの原子面の下に存在する。STM ではそのプローブとなる探針に最も近い試料最表面の原子面を見ることがほとんどであり、内部の原子面を観測することは原理的に難しい。このため、Bi2212 劈開面での STM 観察においても、最表面の Bi-O 面は多くのグループによって観測されていたが、内部にある Cu-O 面は観測されていなかった。本研究では Bi-O 面と Cu-O 面の原子像を選択的に観測すること (選択的原子面観察) に成功し、その上で、

- ① Cu-O 面の STM 像からそのミクロな電子状態を調べた。
- ② Cu-O 面の原子像を観測しながら STS 測定を行い、超伝導ギャップの対称性を調べた。

## § 2. 実験

Bi2212 単結晶は Flux 法で MgO の坩堝を用いて作成した。超伝導転移温度  $T_c$  は 82 K であった。また、この系の (ノーマル状態の) 磁化率の温度変化はホール濃度  $p$  に依存することが知られており、本研究で用いた単結晶の  $p$  は磁化率の測定から  $p \sim 0.14$  と見積もられた。STM 測定には Olympus 社製の LTSTM-300 を使用し、探針には Pt-Ir の合金を用いた。

## § 3. STM による Bi2212 劈開面での選択的原子面観察と Cu-O 面の電子状態

Bi2212 では、劈開面第 1 層 (試料表面) に存在する Bi-O 面は  $2E_g \sim 200$  meV のエネルギーギャップを持つ半導体、第 2 層目の Sr-O 面は絶縁体、超伝導を担う第 3 層目の Cu-O 面のみが金属である。STM では試料と探針との間にバイアス電圧  $V_0$  を印加する。この  $V_0$  が Bi-O 面の半導体ギャップ  $E_g/e$  より小さい場合、Bi-O 面にはトンネルに参与する電子 (あるいは、電子状態) が存在しないので、Bi-O 面からのトンネル電流はゼロとなる。(また、第 2 層目に存在する絶縁体 Sr-O 面からの電子のトンネルは、通常のバイアス電圧では起こらない。) 従って、 $V_0 < E_g/e$  のときには、電子のトンネルは内部に存在する Cu-O 面と探針との間で起こることになり、Cu-O 面の STM 像が観測されることことが期待される。一方、 $V_0$  が  $E_g/e$  より大きい場合、Bi-O 面にもトンネルに参与する電子が存在する。このときには、トンネル電流のほとんどが探針と最も近い Bi-O 面から流れるので、Bi-O 面の STM 像が観測されることになる。

実際、 $V_0 > E_g/e$  の高バイアス STM 像では、Bi-O 面内の Bi 原子が輝点として観測され、この原子面の特徴である顕著な変調構造が観測された。一方、 $V_0 < E_g/e$  の低バイアス STM 像では、Cu-O 面の電子軌道が格子模様として観測された。このような格子模様で特徴づけられる Cu-O 面の STM 像は、 $O2p_z$  と  $Cu3d_{x^2-y^2}$  軌道の混成からなる電子軌道と合致しており、本研究により、高温超伝導を担う電子状態が主に  $O2p_z$  と  $Cu3d_{x^2-y^2}$  軌道から形成されることが明らかになった。

## § 4. トンネル分光 (STS) と超伝導ギャップの対称性

Cu-O 面の鮮明な STM 像を観測する過程で測定されたトンネルスペクトルは、超伝導ギャップがフェルミ面上で一様な大きさを持つ典型的な  $s$  波の対称性で期待されるもの (U 字形) とは異なり、フェルミ面のライン上でギャップがゼロとなる (ライン・ノードを持つ)  $d$  波動的なもの (V 字形) であることが分かった。ライン・ノードを持つ  $d$  波の超伝導ギャップは、ノードの方向の違いによって 2 つの対称性 ( $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{xy}$ ) に区別される。 $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{xy}$  の対称性における準粒子スペクトルは、フェルミ面が等方的でノーマル状態における状態密度がその面上で一様な場合には一致するが、異方的な場合には異なる。ところで、Bi2212 のノーマル状態におけるフェルミ面付近の状態密度は、Cu-O ボンド方向 ( $x, y$  方向) で大きく、これから 45 度傾いた方向でフェルミ面全体における平均より小さくなっていることが、角度分解光電子分光の実験から明らかにされている。本研究では、このような状態密度の異方性を現象論的に取り込んで、 $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{xy}$  の対称性における準粒子スペクトルを数値計算により求めた。その結果、Bi2212 のトンネルスペクトルは  $d_{x^2-y^2}$  の準粒子スペクトルと一致することが分かった。

## § 5. まとめ

Bi2212 劈開面における STM 観察で、バイアス電圧の大きさを変えることによって Bi-O 面と Cu-O 面を選択的に観測できることが示された。Cu-O 面の STM 像から、超伝導を担う電子状態が  $O2p_z$  と  $Cu3d_{x^2-y^2}$  軌道から形成されることが明らかにされた。さらに、この STM 像と同時に観測されたトンネルスペクトルは、 $d_{x^2-y^2}$  の対称性の超伝導ギャップを支持しており、本研究では、高温超伝導の機構を理解する上で重要となる超伝導ギャップの対称性に関して、トンネル分光の立場から一つの結論が得られた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 土 政 幸  
副 査 教 授 井 上 久 遠  
副 査 教 授 野 村 一 成  
副 査 助 教 授 小 田 研

学 位 論 文 題 名

## Atomic-Plane-Selective Imaging and Tunneling Spectroscopy on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ by STM.

(STM による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  での選択的原子面観察とトンネル分光)

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、金属や半導体表面の (伝導) 電子密度の空間変化を観察することのできる顕微鏡で、原子スケールの分解能を持つ。また、STM を用いることにより、試料表面の原子スケールの特定の位置でトンネル分光 (STS) を行い、電子のエネルギー・スペクトルを観測することができる。申請者は、銅酸化物における高温超伝導の発現機構に関する知見を得るために、STM/STS を用いて  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $\text{Bi}2212$ ) に関する 2 つの研究を行った。

- 1) 高温超伝導を担っている Cu-O 面の STM 観察とそのミクロな電子状態。
  - 2) 超伝導の機構解明にとって一つの要となる超伝導ギャップ (電子のエネルギー・スペクトルに形成されるギャップ) の対称性。
- 得られた研究成果を以下にまとめる。

申請者が研究を始めた当時、 $\text{Bi}2212$  の STM 観察で、半導体の Bi-O 面は多くのグループによって観測されていたが、超伝導を担う Cu-O 面は観測されていなかった。Cu-O 面を観測することの困難さは、この原子面が Bi-O 面 (試料最表面) の下に存在することにある。申請者は、試料と STM 探針に印加するバイアス電圧を Bi-O 面の半導体ギャップより十分小さくし、探針を試料表面に接触しないぎりぎりの距離まで接近させることによって、初めて内部に存在する Cu-O 面を観測することに成功した。また、バイアス電圧を Bi-O 面の半導体ギャップより大きくすることにより、Bi-O 面が観測されることも示した。この結果は、 $\text{Bi}2212$  における選択的原子面観察として知られており、銅酸化物高温超伝導体の STM 観察に大きな進展をもたらした。Cu-O 面の鮮明な STM 原子像は、格子模様で特徴づけられ、 $\text{O}2p_{x,y}$  と  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$  軌道のネットワークが作る電子軌道と合致する。この結果は、伝導電子が主にこれらの電子軌道に存在することを明瞭に示したもので、高温超伝導に本質的な電子状態の最も基本的な性質を明らかにしたものである。

さらに、申請者は、液体ヘリウム温度の極低温下においても Cu-O 面の鮮明な STM 像を観察することに成功し、その STM 像を観察する過程で STS を行い、超伝導ギャップを観測した。鮮明な STM 像の観測は、STS の最も理想的な状況が実現していることを保証するもので、得られた結果の信頼性が高いことを示すものである。この分野では超伝導ギャップの対称性を巡って長い間大論争が続いていたが、申請者の STS の結果は、 $\text{Bi}2212$  の超伝導ギャップが  $d$  波の対称性を持つという結論を与えた。このことは、銅酸化物の高温超伝導が、フォノンを媒介とする従来型の超伝導 ( $s$  波対称性) とは異なり、反強磁性スピン揺らぎを媒介とする機構等の新たな超伝導機構に基づくことを意味するものである。

以上の申請者の研究は、銅酸化物における高温超伝導の機構を解明する上で重要な知見を与えるものであり、今後の銅酸化物高温超伝導研究の進展に資するところ大となるものがある。

よって、申請者は北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があることを認める。