

学 位 論 文 題 名

Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Novel Charge Order in Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

(走査トンネル顕微法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における
新奇電荷秩序の研究)

学位論文内容の要旨

序論

高温超伝導体の大きな特徴の1つである擬ギャップは、 d 波超伝導ギャップの最大値 Δ_0 と同程度の大きさを持つ。また、擬ギャップは d 波超伝導体に対する平均場の臨界温度 $T_{\text{co}} = 2\Delta_0/4.3k_{\text{B}}$ ($> T_c$) 付近から k 空間のアンチノード付近で成長しはじめ、 T_c で連続的に超伝導ギャップへ移行するよう見える。このため、擬ギャップは高温超伝導の前駆現象の可能性があり、高温超伝導の発現機構を解明する点から大きな関心を集めている。

最近、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) の擬ギャップ状態について走査トンネル分光 (STS) が行われ、特定のエネルギーにおける局所状態密度 (LDOS) を画像化して得られる LDOS 像が測定された。その結果、Cu-O ボンド方向に格子定数の4倍の周期を持つ2次元的な電荷密度の変調が観測された。このチェッカーボード状の変調は、周期がエネルギーに依存しない「分散がない」タイプであり、すでに Bi2212 の超伝導状態について報告されている準粒子干渉に由来する「分散がある」タイプとは異なる。チェッカーボード状の変調は、擬ギャップと類似の構造を持つ STS スペクトルが観測される磁束芯内部で初めて報告された。また、擬ギャップが低温まで残ると考えられるライトリードープ領域の STS スペクトルでは、ギャップ幅が非常に広く、ギャップ端にピークを持たない zero temperature pseudogap (ZTPG) と呼ばれる構造が見られる。そして、Bi2212 と $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (Na-CCOC) の ZTPG 状態でも、強度が強く、内部構造を持つチェッカーボード状の変調が観測された。これらの変調の起源として、電子系の電荷秩序が考えられており、この電荷秩序 (checkerboard-like charge order: CCO) が擬ギャップ相の Hidden order ではないかとして注目を集めている。

一方、Bi2212 の超伝導状態でも CCO が観測されたとの報告があるが、この変調に分散があるかどうかをめぐる意見が対立している。これは、この変調の周期に近い準粒子干渉による変調構造がたまたま分散が小さく、両者を区別することが難しいためである。そこで、フェルミ面から一定のエネルギー領域で LDOS を積分することによって分散性の変調構造を弱めることができる走査トンネル顕微鏡 (STM) 像から、非分散性の CCO を詳しく調べるのが期待される。

以上の状況を踏まえ、本研究ではライトリードープを含むアンダードープ領域の Bi2212 の超伝導状態において、様々なバイアス電圧での STM 像と STS スペクトルを測定し、CCO の性質を詳しく調べた。また、近年、Bi2212 等の STM 実験から超伝導ギャップ構造のナ

ノスケールでの空間的不均一が報告されているが、この不均一と CCO との関係も調べた。

実験

測定に用いた試料は3つの異なる Bi2212 単結晶から切り出した。 T_c から決めた3つの単結晶のホール濃度 p は、それぞれ $p \sim 0.11, 0.13, 0.14$ であった。STM 実験には UNISOKU 社製 SPM を使用し、測定には Pt-Ir の合金を機械研磨した探針を用いた。

実験結果と考察

得られた結果を2つの項目に分けて以下に記す。

(i) Cu-O 面に発達するチェッカーボード状の変調構造

Bi2212 の劈開面は 100meV 程度の半導体ギャップを持つ Bi-O 面であり、絶縁体である Sr-O 面を挟んで数Åほど下方に超伝導をもたらす Cu-O 面が位置する。そのため、 ~ 100 mV 以上のバイアス電圧で測定した STM 像では Bi-O 面が観測され、 ~ 100 mV 以下の低バイアスにおける STM 像では Cu-O 面が観測される。実際、 $p \sim 0.11$ の試料では、高バイアス STM 像には Bi-O 面に特徴的な1次元超格子と原子欠損が現れるが、これらは低バイアス STM 像にはほとんど現れず、代わって Cu-O ボンド方向に2次元的な変調が観測された。この低バイアスの STM 像をフーリエ変換して変調構造を詳しく調べると、ブラッグ点の約1/4の位置に変調に対応するスポットが現れる。そのスポットの位置は、バイアス電圧(エネルギー)に依存しないことから、分散がない変調であると考えられる。また、ブラッグ点の約3/4の位置にも弱いスポットが現れることから、この変調も Na-CCOC と同様の内部構造を持つことが分かる。したがって、この変調は擬ギャップ状態や ZTPG 状態で観測された CCO と同様のものであると考えられる。

ホール濃度が同じで、ほとんど同程度の超伝導ギャップ Δ_0 を示す試料でも、試料によって CCO の強度に大きな違いが見られた。また、弱い CCO が局所的に現れる試料もあった。この試料では CCO が現れる領域とほとんど現れない領域での STS スペクトルに多少の差が見られたが、本質的な差はなかった。すなわち、弱い CCO が現れる領域とほとんど現れない領域での電子状態に大きな違いはない。このため、CCO は本来試料全体に渡って動的に形成されており、有効なピンセンターが存在する領域で動的な CCO がピン止めされると、静的な STM 実験で観測されるようになると考えられる。また、動的 CCO のピン止めという考えに立つと、同じホール濃度の試料における CCO の強度の差は、試料によってピン止めポテンシャルの密度や強さが違うことでよく説明できる。ピン止めセンターとしては、Bi-O 面の原子欠損や、最近 STM 実験から報告された不均一に分布した過剰酸素などが考えられる。

CCO は、超伝導ギャップ内の準粒子が STM 像に寄与するバイアス (Δ_0 より小さなエネルギー) で強く現れるが、 k 空間のノード付近の準粒子が STM 像に寄与する低バイアスで急速に減少する。したがって、CCO の形成にはノードから離れたアンチノード付近の超伝導の準粒子、あるいはクーパー対が寄与していると考えられる。

(ii) CCO とギャップ構造の不均一との関係

高温超伝導体ではギャップ構造の空間的不均一がよく知られているが、今回、CCO の強度とギャップ構造の不均一性との間に興味深い関係があることが分かった。すなわち、CCO の強度が弱い試料では STS スペクトルが均一な d 波超伝導ギャップを示すのに対し、CCO が強い試料では STS に現れるギャップ構造は典型的な d 波超伝導ギャップから ZTPG

にいたる非常に不均一なものとなる。しかし、強い CCO が現れ、ギャップ構造が空間的に不均一となる場合でも、 k 空間のノード付近のギャップ構造を反映する STS スペクトルに現れるギャップの底部は均一なままである。このことから、ノード付近の準粒子状態は均一であり、ギャップ構造の不均一はアンチノード付近の準粒子状態と関係していることが分かった。

本研究では、Bi2212 の超伝導状態でも、擬ギャップ状態で観測されるものと同様のチェッカーボード状の電荷秩序が現れることを明確にした。さらに、この電荷秩序が現れるとギャップ構造が不均一となることを見出した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 土 政 幸

副 査 教 授 大 川 房 義

副 査 教 授 野 村 一 成

副 査 助 教 授 小 田 研

学 位 論 文 題 名

Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Novel Charge Order in Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

(走査トンネル顕微法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ における
新奇電荷秩序の研究)

最近、 Bi2212 の擬ギャップ状態で走査トンネル分光が行われ、特定のエネルギーにおける局所状態密度(LDOS)を画像化する LDOS 像から、格子定数の約 4 倍の周期を持つ 2 次元的な電荷秩序が観測された。この電荷秩序は、周期がエネルギーに依存しない「分散がない」タイプであり、準粒子干渉に由来する超伝導状態の「分散がある」タイプとは起源が異なる。また、擬ギャップが低温まで残るライトリードープ領域でも、同様な電荷秩序が観測されており、分散のない電荷秩序は擬ギャップ相の隠れた秩序(hidden order)ではないかとして注目を集めている。一方、 Bi2212 の超伝導状態でも分散のない 2 次元的な電荷秩序が存在するという報告もあるが、これに否定的な報告もあり、意見が分かれていた。以上の状況にあって、本研究では、アンダードープ領域の Bi2212 に対する走査トンネル顕微法(STM、STS)による研究から、超伝導状態でも分散のない 2 次元的な電荷秩序が存在することが明確な形で示された。また、この電荷秩序と高温超伝導体における電子対のギャップ構造の空間的不均一とが密接に関係していることも見いだされた。

著者は、低バイアス ($V_s < 100 \text{ mV}$) の条件下で、探針を表面に限りなく近づけて劈開面の下にある Cu-O 面の STM 像を直接観察することに成功し、超伝導状態における分散のない電荷秩序の存在を確認した。さらに、STM 像のフーリエ変換から電荷秩序の性質を詳しく調べ、1) この電荷秩序は本来動的なものであり、有効なピン止めセンターが存在する場合に(静的な)STM 実験で観測されるようになること、2) 電荷秩序の形成に k 空間のアンチノード付近の超伝導の準粒子、あるいはクーパー対が関与していること等を指摘した。

また、分散のない電荷秩序が弱い試料では STS スペクトルが均一な d 波超伝導ギャップを示すのに対し、電荷秩序が強い試料の STS スペクトルは非常に不均一な電子対のギャップ構造を示すことを見いだした。そして、ギャップ構造の不均一性についての詳しい解析から、電荷秩序が形成されると、 k 空間のアンチノード付近の準粒子状態が大きな影響を受けるため、電子対のギャップ構造が不均一になることを明らかにした。

このように、著者は、 Bi2212 の超伝導状態においても擬ギャップ状態と同様な分散のない 2 次元的な電荷秩序が現れることを明確な形で示すと共に、この電荷秩序と電子対のギャップ構造の空間的不均一との関係を明らかにするという新しい知見を得た。これらの知

見は、高温超伝導の発現機構を解明する上で大きな貢献をもたらすものである。
よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。