

Break Junction でみた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の T_c 以上でのギャップ構造

広島大学総合科学部 浴野稔一、妹崎淑恵*、藤井博信

*現在：島津製作所

1 はじめに

銅酸化物高温超伝導体はその特徴的に高い超伝導臨界温度 (T_c) 自体が顕著な現象であるが、 T_c 以上の常伝導状態の物性にも興味深い振る舞いを示すことが明らかになっている。その中でも特徴的なことはこの温度以上でのギャップ的構造(擬ギャップ)の存在である[1, 2]。特に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ においては角度分解光電子分光 [3]、走査トンネル分光 [4] 等によりこの擬ギャップが直接的に観測されているが、その起源についての統一的な見解には至っていない [5]。我々はこの擬ギャップの起源を探るために、Break Junction を用いたトンネル分光法によりその特徴を正確に捉えることを目的として実験を行った [6, 7, 8]。

2 実験

測定に用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{Bi}2212$) の単結晶試料は self-flux 法により育成した。Break Junction 法では、低温で試料を破断するので接合界面を清浄に保つことができる。また、本質的に超伝導-絶縁体-超伝導 (SIS) 接合となるので両電極の状態密度の掛け合わせによりギャップ端構造が著しく強調されるという長所を持ち[9]、極めて微妙な電子状態を精度良く捉えることが可能である。実際、この手段を用いて我々は表面劣化の極めて激しいセリウム化合物で鮮明なトンネルスペクトルを観測することに成功している [10]。トンネル電流 (I) - 電圧 (V) 特性における微分コンダクタンス dI/dV の測定は、直流バイアスに重畳させた微小交流成分をロックインアンプにより検出する方法を用いた。なお、 T_c 以上での振舞いを調べるため測定は主に液体窒素温度 $T = 77.3 \text{ K}$ 以上で行った。

3 実験結果および考察

高温超伝導体の擬ギャップの存在は underdope 領域での電子状態の異常性と結び付けて考えられている[5]。本研究でもこのことを念頭において、先ず as-grown (ゼロ抵抗温度による $T_c = 86 - 89 \text{ K}$, slightly overdoped) の試料から測定を開始した。ところが、同じるつばから採った (= 同じ条件で育成した) 同じ T_c を示す試料片でさえ、擬ギャップの消失温度の幅広い分布を示した。これは組成の局所的不均一性によると考えられ、Break Junction 形成時の試料の破断が、局所的に成分がバルクのものからずれている部分で生じ易いことや、破断時に表面状態が乱れやすいこと等が可能性として考えられる。したがって、本論文では擬ギャップの doping 依存性を議論する立場にない。しかし、このような状況の中でも、我々は擬ギャップの消失温度についてある程度の系統性を見い出しており、このことを以下に述べる[8]。

図 1 (a)、(b)、(c) に、同じ条件で育成した as-grown 単結晶の異なる Break Junction によるトンネルスペクトルの温度変化の様子の典型例を示す。SIS 接合によるギャップ幅 4Δ をスペクトルのピーク間電圧で定義すると、温度 $T = 77.3 \text{ K}$ で (a) 90 meV , (b) 100 meV , (c) 98 meV であ

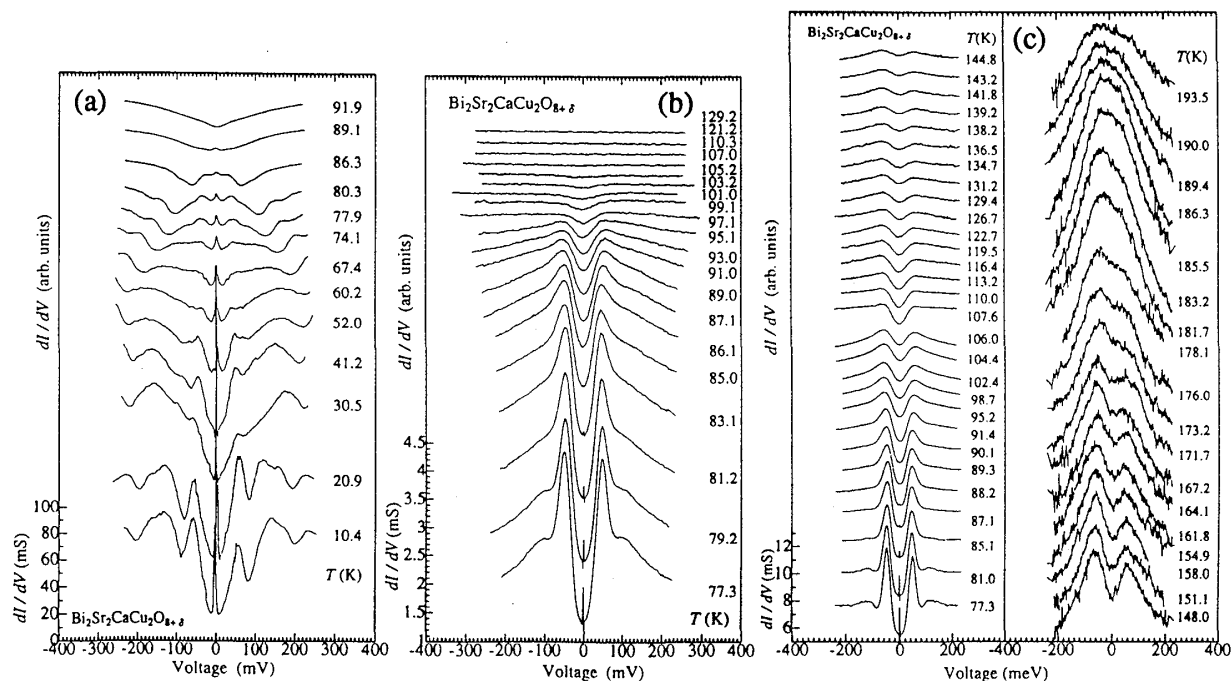


図1 トンネルコンダクタンスの温度変化

り3例ともほぼ等しい。またこの温度でゼロバイアス ($V = 0$) にJosephsonピークが観測されている。温度上昇と共にギャップ構造は潰れて行き、Josephsonピークの強度も弱くなっていくが、このピークの消える温度は各試料の T_c に正確に対応している。また、これらの T_c はほぼ同じであるにもかかわらず、ギャップ構造が消失する温度 T^* が、(a)では $T^* = 90$ K、(b)では $T^* = 107$ K、(c)では $T^* = 180 - 190$ K付近と幅広く分布している。(a)では $T^* = T_c$ であり、これはBi2212の超伝導ギャップの温度変化を見ていると考えられる。(b)の $T^* = 107$ Kは、Bi2212の同族物質 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ の T_c に極めて近いことから、Bi2212中に部分的に形成されたこの組成のintergrowth構造の超伝導ギャップを見ているとする可能性を否定できない。実際、結晶片によっては電気抵抗・磁化率にこの温度付近以下で超伝導転移と見られる減少を観測している。(c)では T_c の約2倍の温度でギャップ構造が消失している。(b)、(c)では T_c の上下でギャップ構造は滑らかに繋がっているように見える。また、観測される T^* はこれらの値付近に集中しており、それ以外の T^* の値は今のところ観測できていない。また、(a)、(b)が既存の現象で説明できるのに対し、(c)の $T^* = 180 - 190$ Kはそのようなものでは全く説明できず、何か未知の電子状態を捉えていると考えられる。ちなみにこれは角度分解光電子分光[3]で報告されているunderdope領域での擬ギャップが消失する温度にほぼ一致している。

上述の(a)、(b)、(c)は全て同じas-grown (slightly overdoped) の試料で観測されたものであり、これらをバルクの性質として分類することはできない。そこで、とくに(c)のスペクトルの温度変化を詳しく調べることで、この異常に高い消失温度を示すギャップ構造の起源について何らかの手がかりを得ることを試みた。図2にギャップ幅 4Δ の温度変化を示す。全温度領域の振舞いを見るために低温領域のデータも載せてある。SIS接合では温度以外の原因に

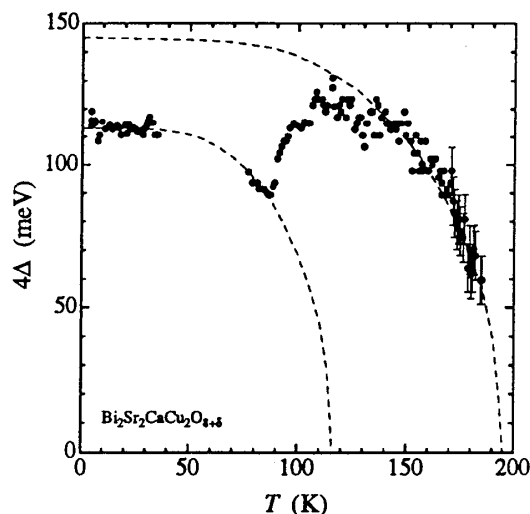


図2 エネルギーギャップ 4Δ の温度変化 破線はBCS曲線

よるギャップのほやけがあまり激しくない場合には各温度のギャップ幅をスペクトルのピーク間電圧で定義することは妥当である[9]。ここでは最も直接的な方法としてこの定義に則るが、その振る舞いは極めて異常である。すなわち、温度上昇と共に超伝導ギャップ幅は減少するが、 $T_c = 88$ Kでもゼロにはならず極小値をとる。これ以上の温度で、超伝導ギャップに引き続く擬ギャップの幅は増大し、極大に達した後再び減少し始め、約190 K以上で完全に消失する。この振舞いは両者が滑らかに接続するように見える角度分解光電子分光による観測結果[3]とは異なっている。図2には実験データをBCS理論によるギャップの温度依存性(破線)と比較してある。温度88 K($= T_c$) ~ 130 Kの範囲を除いて2本のBCS曲線ではほぼ再現されていることが判る。このことより $T^* = 180 - 190$ Kを示す擬ギャップの高温領域での温度変化は超伝導ギャップと同じ振る舞いをしていることが判り、これは擬ギャップが何らかの対称性を破る相転移の秩序パラメーターである可能性を示唆している。さらに興味深いことに、 T_c 以下でのギャップの温度変化をBCS曲線で外挿すると、図から明らかではあるが T_c でゼロにはならず、およそ116 K($= T^*$)で消失するように見え、しかもその温度は擬ギャップが極大値をとる温度に正しく対応している。この事実は起源の異なる2種類のギャップ構造の間の拮抗を連想させる。即ち、昇温により T_c でバルクの超伝導性がほぼ消失すると、それまでバルク超伝導のギャップに引きずられて抑制されていた別のギャップ構造が回復し始める。この回復はそれまで残っていた超伝導性が T^* で完全に消失するまで続く。この温度 T^* は図1(b)の $T^* = 107$ Kに近い。その後はこの別のギャップ構造に固有の温度依存を示し、これは特性温度 $T^* = 180 - 190$ Kで消失する。このような拮抗の原因としては電荷密度波(CDW)やスピン密度波(SDW)の存在が考えられる。しかしこれらはたとえ存在したとしてもバルクとしての性質ではありえず、トンネル接合近傍で生じた局所的な電子状態の変調を反映したものであろう。或いはこの振舞いは最近存在が示唆されているストライプ相[11]とも関連しているのかもしれない。また、短距離(超交換及びクーロン)相互作用が原因となっているCDWと、 d 波超伝導の競合を仮定した計算結果が図2の様なギャップの温度変化を再

現しることを付記しておく[12]。もし図2の温度変化がBreak Junction 形成時に接合界面に露出した $T_c \approx 180 - 190$ Kの局所超伝導性を示す何らかのintergrowth又は他の構造によるものとすれば、このような拮抗を伴う温度変化はバルクの低 T_c 相と接合表面の高 T_c 相の各超伝導ギャップの近接効果によって説明可能かもしれない。その際には両者のギャップの対称性が異なっている可能性がある。ところで、図2中のBCS曲線による外挿のパラメーターとして、高温側のギャップについては $4\Delta_H(0\text{ K}) = 145\text{ meV}$ および $T^* = 195\text{ K}$ 、低温側では $4\Delta(0\text{ K}) = 113\text{ meV}$ および $T^* = 116\text{ K}$ が得られている。これらのギャップ幅は各々 optimal dope および slightly overdopeでの値に対応している[13]。これらより見積もったギャップと消失温度との比は $2\Delta_H(0\text{ K})/k_B T^* = 4.3$ および $2\Delta(0\text{ K})/k_B T^* = 5.7$ となった。後者は実際の $T_c = 88\text{ K}$ と低温でのギャップ幅だけを知って求めた比 $2\Delta(0\text{ K})/k_B T_c = 7.5$ に比べてかなり縮小している。

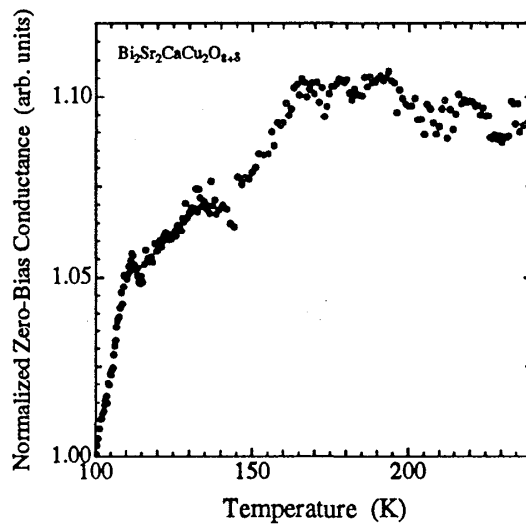


図3 規格化ゼロバイアスコンダクタンスの温度変化

図3には、図2とほぼ同じ振舞いを示す別の接合により観測した規格化ゼロバイアスコンダクタンス (NZBC = 熱平衡にあるフェルミ面での状態密度に比例) の温度変化を示す。この図から約170 Kと110 Kに特徴的な構造が見られる。これは降温と共に約170 K以下で部分的にギャップが開き、約110 Kでさらに強くギャップが開き始めることを示している。とくに約170 Kでギャップが突然開き始める様子は、相転移によるギャップ形成開始の様子と良く似ており、図2でみたギャップ幅の温度変化の T^* 付近での振舞いとも矛盾しない。このNZBCの減少から、SIS接合が形成されているとしてギャップの底の深さの割合を見積もると、110 Kで約2%、86 Kで約13%となる。

特性温度 $T^* = 180 - 190\text{ K}$ で消失するギャップ構造が、underdope領域での室温まで残るギャップ構造[4]に対して、overdope領域であるために T^* が低くなっているという見方も勿論できる。このように考えると我々の結果 $4\Delta(77.3\text{ K}) \approx 100\text{ meV}$ はunderdope領域での $4\Delta(4.2\text{ K}) = 180\text{ meV}$ [4]と矛盾しない。しかし、我々の測定では、図1に示したように互いにはほぼ同じ超伝導ギャップ幅を示すものの T^* は幅広く分布している。図4には本研究で得られた $4\Delta(77.3\text{ K})$ とギャップの消失温度(T^* または T_c)との関係をプロットしたものを示す。これより明らかであるが、

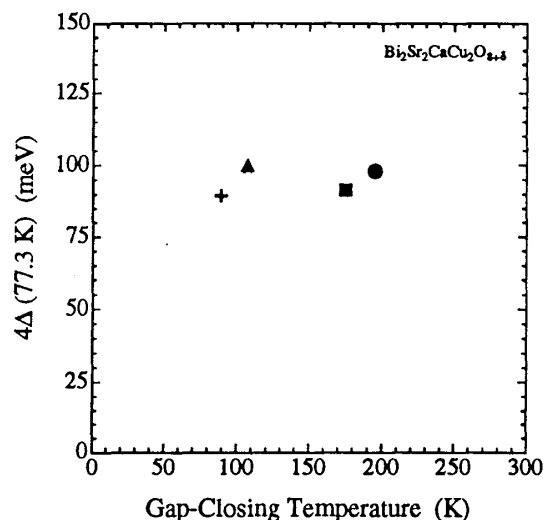


図4 温度 77.3 K でのギャップ幅とギャップの消失温度との関係

4Δ (77.3 K) と T^* の間には相関が見られない。つまり T^* の変化はバルクの性質としてのdope量の変化ではないことを意味しており、観測された擬ギャップはバルク超伝導と異なる起源を持つ局所的な電子状態に由来することが示唆される。これは図2の振舞いとも矛盾しない。

4 まとめ

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ のas-grown単結晶 ($T_c = 86 - 89$ K、slightly overdope) を用いたBreak Junctionにより T_c 以上でのギャップ構造を観測した。この擬ギャップの消失温度 T^* は接合によりばらつきがあり、また170-190K付近に頻出している。観測されたギャップの特異な温度変化は起源の異なる2種類のギャップの競合を示唆している。これらの特徴は清浄な接合界面を有し繊細な電子状態に極めて敏感なBreak Junctionによって詳細に捉えることができたと考ええる。

参考文献

- [1] H. Yasuoka, T. Imai and T. Shimizu: Strong Correlation and Superconductivity, eds. H. Fukuyama, S. Maekawa and A.P. Malozemoff, Springer Series in Solid State Science **89** (1989) 254.
- [2] J. Rossat-Migonod, L.P. Regnalt, C. Vattier, P. Burlet, J.Y. Henry and G. Lapertot: Physica B **169** (1991) 58.
- [3] H. Ding, T. Yokoya, J.C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M.R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki and J. Giapintzakis: Nature **382** (1996) 51
- [4] Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki and Ø. Fischer, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 149.
- [5] 例えば、内田慎一：応用物理 **68** (1999) 367.
- [6] Y. Sezaki, T. Ekino and H. Fujii: Physica B **259-261** (1999) 555.
- [7] T. Ekino, Y. Sezaki and H. Fujii: *Advances in Superconductivity XI* (Springer, 1999) (in press).
- [8] T. Ekino, Y. Sezaki and H. Fujii: Phys. Rev. B (to be published).
- [9] B.L. Blackford and R.H. March: Can. J. Phys. **46** (1968) 143.
- [10] T. Ekino, T. Takabatake, H. Tanaka and H. Fujii: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4262.
- [11] 例えば、B.G. Levi: PHYSICS TODAY **51** (1998) 19.
- [12] M.V. Eremin, I. A. Larionov and S.V. Varlamov: Physica B **259 - 261** (1999) 456.
- [13] N. Miyakawa, P. Guptasarma, J.F. Zasadzinski, D.G. Hinks and K.E. Gray: Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 157.