

走査プローブ顕微鏡で覗く高温超伝導体

産総研 エレクトロニクス研究部門 低温物理グループ (学振特別研究員) 杉本 暁

近年、走査プローブ顕微鏡により、様々な物質表面における物理量の測定が可能となってきている。ここでは広く知られている走査トンネル顕微鏡(STM)と最近広まりつつある磁気プローブ顕微鏡である走査 SQUID 顕微鏡(SSM)について、銅酸化物高温超伝導体観測を例にして紹介する。

STM による高温超伝導体の電子状態観測

まず、走査トンネル顕微鏡(STM)について簡単に述べる。STM は、導電性物質に、電圧を印加した探針を nm オーダーで接近させることにより、トンネル電流を検知し、探針の位置を走査することにより、表面の凹凸や、状態密度の分布等を得る装置である。大雑把にいうと、トンネル電流(I_t)はサンプル-探針距離 z に対して、 $I_t \propto \exp[-2kz]$ の関係にあり、($k = (2m\phi)^{1/2} / \hbar$) 探針 - サンプル距離 z が伸びると指数関数的に減少する。よって、探針の先端が十分鋭ければ、隣の原子の影響を大きく受けずに直下の原子によるトンネル電子をとらえることが出来、原子レベルでの表面観測が可能となる[1]。

図 1.(a)に、Pb ドープ Bi 系高温超伝導体単結晶におけるトポ像を示す。通常、Bi2212 高温超伝導体では、周期約 2.7nm の変調構造を有しているが、この Pb ドープ単結晶の場合、その変調周期が伸張したり、もしくは無変調相の領域も生成されうる[2]。図 1.(a)では約 6.5nm の変調構造が容易に観測できる。また、小さい輝点として観測されるのは、Pb 原子によるものとみられ、その割合は、EDX による Bi/Pb 比とほぼ一致している。このように、STM では、原子配列や、場合によっては原子の識別なども可能となる。

また、STM におけるもう一つ重要な機能として STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) がある。これは探針を走査しながら各点での微分コンダクタンス(dI/dV)をとることにより、その点における状態密度に対応する dI/dV - V カーブ(トンネルスペクトル)を得ることである。超伝導研究においては、この STS 観測による電子状態の把握が非常に有益な結果を与えてきた。ある特定の電圧におけるコンダクタンス値、超伝導ギャップピークなどの電圧値をとりだしてマッピングすることにより、実空間上における状態密度分布や量子化磁束分布、超伝導ギャップ分布などを観測できる。また、転移温度以上における擬ギャップの観測[3]や結晶配向に依存するゼロバイアスコンダクタンスピークなどの観測[4]も STM/STS による重要な成果である。

図 1.(b)に、例として図 1.(a)の A 点及び B 点における

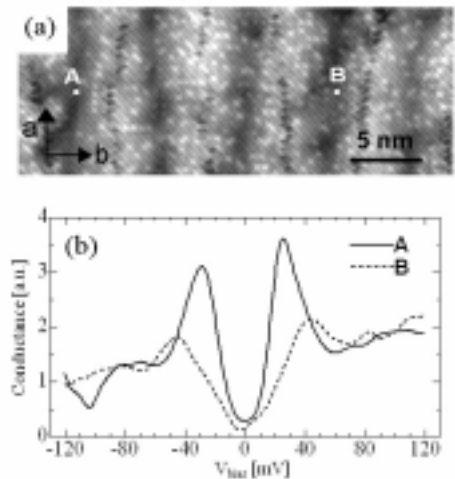


図 1. (a) Pb ドープ Bi2212 単結晶における STM トポ像。 (b) A, B 点におけるコンダクタンススペクトル。

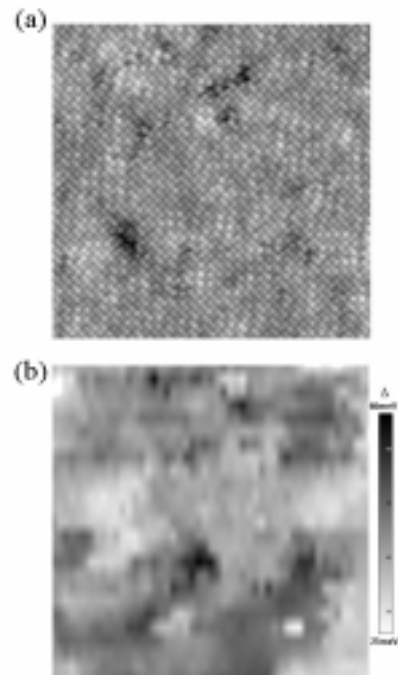


図 2. 無変調 Pb-Bi2212 単結晶の(a)トポ像 (b)超伝導ギャップ(Δ)像. (20nm x 20nm).

$dI/dV-V$ を示す。A点においては明瞭なピーク(超伝導によるコヒーレンスピーク)になっているのに対し、同じ変調構造の谷になっているB点では、鋭いコヒーレンスピークが見られず、そのギャップ値も広く開いている。これらから、場所により超伝導性が大きく異なる不均一性をもつことがわかる。さらに、図2.に、無変調タイプのPbドープBi系超伝導体における(a)トポ像、(b)対応する超伝導ギャップの空間分布を示す。ギャップ分布より、変調構造の有無に関わらず、不均一なギャップ分布をしていることが容易にわかる。この不均一構造の詳細については不明な点が多いが、キャリアドーピングの不均一性や、結晶の乱れ、BiO面での過剰酸素、高温超伝導性に本質的なものであるか否か等、多くの観点で議論されている[5]。

走査 SQUID 顕微鏡による高温超伝導薄膜における磁束観測

STMにおける探針のかわりにマイクロ SQUID をプローブとして、物質表面上の磁気的な分布を観測するのが、走査 SQUID 顕微鏡(SSM)である。酸化物高温超伝導体における空間磁束分布をみる手段は多々存在するが、SSMによる観測の最大の特徴はSTM等に比れば空間分解能こそ劣るものの、比較的高感度で定量的な磁束密度の計量が可能であることである。例えば、超伝導体を貫く1量子化磁束 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ [Wb] を定量的に正確にとらえることが可能である。我々の使用したSSMは、直径 $10 \mu\text{m}$ の検出コイル(図3.左)をもつマイクロ SQUID 素子を、サンプル表面で xy 走査をし、その時の磁束量を逐次とりこむことにより、サンプル表面における xy 平面での表面磁束の z 成分を可視化することができる。

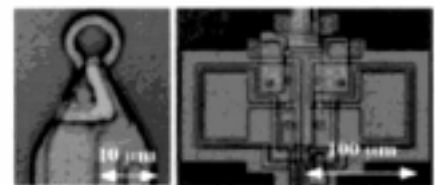


図3. $10 \mu\text{m}$ 径の検出コイルと、Nb系 SQUID 素子[6].

SSMにより観測されたYBCO高温超伝導薄膜における表面磁束分布を図4.に示す。図4.において、ピークの一つ一つは、 $1\Phi_0$ の磁束量をもつ量子化磁束であり、その分布は、金属超伝導体にみられるようなアブリコソフ的な三角または四角格子的なものではなく、比較的ランダムな分布がみられる。薄膜では単結晶等と比べ、よりその内部の格子欠陥やパーティクルが多いと考えられており、イントリンシックなピン止め中心による磁束トラップとみられ、このようなランダム的な分布になったと考えられる。また転移時の印加磁場を強くするとそれに比例して量子化磁束の本数が増えていくことも確認されている。

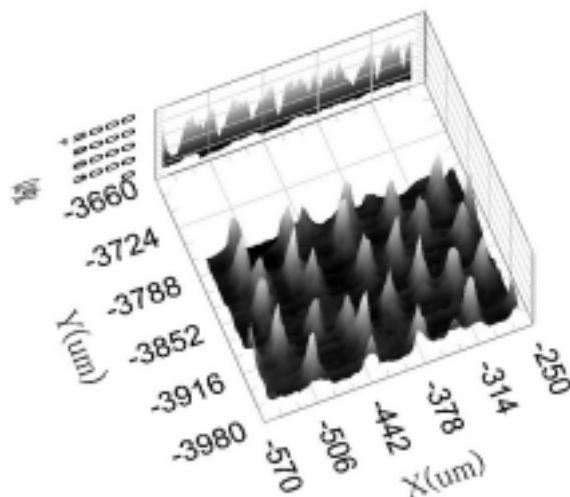


図4. YBCO 薄膜上にトラップされた量子化磁束分布.

SSMでは、通常の1磁束量子でない磁束の定量的観測にも適している。半整数量子化磁束($\Phi_0/2$)の観測は超伝導体のペアリング対称性の検証に非常に有効である[7]。もし酸化物超伝導体が、 dx^2-y^2 波対称性をもつならば、3つの結晶配向が異なる基板(トリクリスタル基板)上の超伝導体において、図5.のような結晶配向を持つとき、四つ葉のクローバーの形をした対波動関数の符号の重なりが、3つあるバウンダリのうち1箇所だけ負になる。このことは、位相変化が1箇所だけ π になることに対応し、3つの結晶が会合したトリクリスタルポイントを囲むトータルの位相

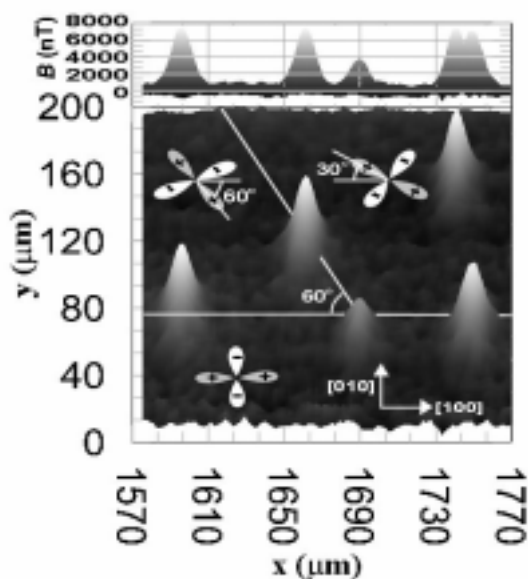


図 5. YBCO における半整数量子化磁束(中央)、トリクリスタル基板の配向と d 波対称性[8].

変化 Δ は $\Delta = 0+0+\pi = \pi$ となって、トリクリスタルポイントに存在する磁束は $\Phi = \Phi_0 \times (\pi/2\pi) = \Phi_0/2$ となるわけである。図 5. は、SSM によるトリクリスタル基板上の YBCO 薄膜における磁気分布の観測結果である。大きな高さのピークは通常の Φ_0 の大きさをもつ量子化磁束であるが、トリクリスタルポイントには通常の量子化磁束とは比較してピーク高さが半分の磁束が観測されている。この半分の大きさのピークにおける磁束量を調べてみると、ほぼ 1×10^{-15} [Wb]で、 $0.5\Phi_0$ の磁束の半整数量子化磁束であることがわかり、d 波対称性の有力な根拠を得た。

以上、走査 SQUID 顕微鏡による観測例として高温超伝導体の物性観測を例に挙げてきたが、このほかにも、磁性体評価をはじめ、超伝導回路、接合系における磁束の観測、電流分布評価や非破壊検査等様々な用途が期待される。

STM から始まった走査プローブ顕微鏡は、物質とプローブの様々な相互作用を利用し、これ以外にも非常に多種にわたる微細な表面情報を我々に与えてくれるようになってきた。それぞれ物理量、分解能、感度も異なるわけであるが、表面とプローブの間でどのようなことが起こっているのかを適切に把握し、有効に活用していきたいものである。

本研究の内容は産総研低温物理グループ(柏谷聡、永崎洋、岡邦彦、山口博隆の各氏)、及び東京工業大学理工学研究科(井口家成、山口哲司の各氏)との共同研究として行われたものである。尚、本研究の一部は科学研究費補助金(特別研究員奨励費)の援助を受けて遂行されたものである。

Reference

- [1] G.Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49** 57, (1982).
- [2] A.Sugimoto *et al.*, *Physica C* **412-414** 270, (2004).
- [3] Ch. Renner *et.al.* *Phys. Rev. Lett.*, **80** 149, (1998).
- [4] S. Kashiwaya and Y. Tanaka, *Rep. Prog. Phys.* **63** 1641, (2000).
- [5] S. H. Pan *et al.*, *Nature* **413** 282, (2001).
- [6] T. Morooka, S. Nakayama, A. Odawara, and K. Chinone, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L119, (1999).
- [7] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, *Rev. Mod. Phys.* **72** 969, (2000).
- [8] A. Sugimoto, T. Yamaguchi and I. Iguchi, *Physica C* **367** 28, (2002).