

氏名・(本籍)	しば た けん じ 柴 田 憲 治
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第2000号
学位授与年月日	平成15年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学位論文題目	Study on Vortex States in High- $T_c$ Oxide Superconductor $YBa_2Cu_3O_y$ by Scanning Tunneling Spectroscopy (走査トンネル分光による酸化物高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_y$ の渦糸状態の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 隆 教授 前川 禎通, 岩佐 義宏, 小林 典男 助教授 佐々木 孝彦

## 論 文 目 次

### 1. Introduction

- 1.1 Scanning tunneling spectroscopy
  - 1.1.1 Vortex imaging in real space
- 1.2 Electronic states, structures, and geometries in the vortex core of high temperature superconductor
- 1.3 Vortex matter system in high temperature superconductor
  - 1.3.1 Equilibrium vortex phases
- 1.4 Purpose of this study

### 2. Experiment

- 2.1 Introduction
- 2.2 STM/STS apparatus
  - 2.2.1 Outline
  - 2.2.2 STM head
  - 2.2.3 Cryostat and temperature control
  - 2.2.4 Vacuum chamber
  - 2.2.5 Electronic system for scanning and data acquisition
  - 2.2.6 Development of new STS function and software for analysis
  - 2.2.7 Calibration on HOPG
- 2.3 Growth and treatments of  $YBa_2Cu_3O_y$  single crystal
  - 2.3.1 Crystal growth
  - 2.3.2 Surface preparation for the STM/STS measurements

- 3. Characterization of surface
  - 3.1 Introduction
  - 3.2 Experimental results and discussion
  - 3.3 Summary
  
- 4. Imaging of vortices and the electronic structures
  - 4.1 Introduction
  - 4.2 Experimental details
  - 4.3 Experimental results and discussion
  - 4.4 Summary
  
- 5. Symmetry and orientation of vortex lattice
  - 5.1 Introduction
  - 5.2 Experimental results and discussion
    - 5.2.1 Effect of twin boundary on the vortex system
    - 5.2.2 Observation of vortex lattice with different temperatures
    - 5.2.3 Vortex lattice symmetry and vortex matter phase diagram
  - 5.3 Summary
  
- 6. Summary and perspectives
  - 6.1 Summary
  - 6.2 Perspective

Acknowledgements

Published work

## 論文内容要旨

### [序論]

酸化物高温超伝導体は異方性の大きな第二種超伝導体であり、下部臨界磁場 $H_{c1}$ 以上の外部磁場をかけると超伝導体内に量子化された磁束が渦糸として侵入する（渦糸状態）。酸化物高温超伝導体では、高い超伝導転移温度、短いコヒーレンス長、結晶構造の二次元的異方性を反映して、渦糸線配置や渦糸線方向の相関に多様性が生じるため、従来型超伝導体では見られなかった様々な渦糸状態が実現していることが報告されている。また、渦糸コアにおける電子状態や渦糸コア形状・対称性にも、超伝導対称性等の高温超伝導発現機構に関わる情報が反映されることが理論・実験の両研究から報告されている。以上の研究は高温超伝導体の混合状態という同一の現象を対象としているにも拘わらず、それぞれ主に材料としての実用化（臨界電流密度特性の向上）や渦糸物質系における相転移の研究として、或いは高温超伝導機構を解明するための研究として位置付けられる傾向にあり、故に各々別個に研究が行われてきた背景がある。しかし実際には両者は密に関係していることが考えられる。また、これらの事項の本質的な理解には従来の巨視的手法による研究には限界があり、微視的なレベルでの理解が必要不可欠である。

走査型トンネル顕微鏡（STM）は物質表面の構造を原子スケールで観測することができる高分解能の

顕微鏡としての能力の他に、トンネル分光の手段としても用いることができる。STMでは原子スケールでトンネル現象が起きるため、測定されるスペクトルは局所的な状態密度を反映したものとなる。STMとトンネル分光を同時に行う走査トンネル分光(STS)により、局所状態密度の実空間変化を直接に捉えることが可能である。超伝導体の渦糸コアにおいては、半径 $\xi$ 程度の領域にわたって超伝導は破壊されるため、渦糸コアとそれ以外の領域では局所状態密度に変化が観測されることが予想される。その空間変化を二次元プロットすることで、渦糸1本1本を可視化できる。同時に各点における電子状態も観測できることから、微視的観点から渦糸のピン止め機構や渦糸コアにおける電子状態についても知見が得られることが予想される。

#### [研究目的]

本研究では、微視的プローブであるSTM/STSを用いて、酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)単結晶における個々の渦糸を直接実空間で可視化することにより、微視的観点から渦糸状態を調べ、渦糸コアの配列、電子状態や、ピン止め中心の影響等の情報を得ることを目的とした。

#### [実験]

本研究では、 $\mu_0 H = 11$  Tまでの高磁場、 $10^{-10}$  Torrの超高真空中で $T = 4.2$  Kから100 K程度までの温度域で24時間以上の長時間にわたって安定に動作するSTM/STS装置を新たに立ち上げた。更に渦糸コアの可視化に必要な測定用ソフトウェアと解析用ソフトウェアの開発を行った。

YBCO単結晶は $\text{Y}_2\text{O}_3$ 坩堝を用いた自己溶媒法により作製された。測定には450°C酸素中で熱処理が施された僅かにオーバードープ( $T_c \sim 90$  K)の試料を用いた。YBCOは表面酸素の脱離が比較的容易に起きるなど、活性な表面を有することで知られており、理想的なトンネル条件を準備することが難しいとされてきた。故に、本研究はYBCOのSTSに適した表面準備手法を確立することから始めた。様々な方法を試みた結果、1%体積分率のBrを含むエタノール溶液中で化学的にエッチングを施された表面は、 $(1 \mu\text{m})^2$ 程度の広範囲にわたって空間的に安定した超伝導ギャップを示しつつも超高真空中で長時間劣化することなく、温度変化に対しても安定であることを見出した。原子像が得られないために最表面の原子面を特定できない点が今後の課題として残るが、本研究の目的に適した表面の準備手法を確立した。

#### [実験結果と議論]

化学的エッチングを施した表面について、磁場中STS観察を行った結果、渦糸を可視化することに成功した。渦糸コアにおいては、 $\sim \pm 20$  meVに存在した超伝導のコヒーレンスピークが抑制され、 $\sim \pm 5$  meVにピーク構造を示すスペクトルが観測されることを示した。

本研究では、超伝導スペクトル、渦糸コアスペクトルの他に、ゼロバイアス近傍に単一ピークを示すスペクトルを観測した。このスペクトルは超伝導領域、渦糸コア領域に拘わらず観測される。超伝導領域において観測された単一ピークスペクトルにおいて、単一ピークが顕著になるにつれて超伝導コヒーレンスピークが抑制される傾向があることから、ゼロバイアス近傍に観測された単一ピークが超伝導性を弱める働きを持つことが考えられる。単一ピークスペクトルの分布を計算すると、測定した試料における酸素欠損クラスターの量とほぼ一致することから酸素欠損クラスターがゼロバイアス近傍に観測される単一ピークの起源になっている可能性を指摘した。更に、渦糸コアと単一ピークスペクトルとの間の位置関係には明瞭な相関が観測された。つまり、渦糸コアが上記の単一ピークスペクトルが多く存在する位置に観測される傾向があることを示した。以上の結果から、酸素欠損クラスターはゼロバイアス近傍において単一ピークを形成し、欠損サイトにおける超伝導性を弱める結果、渦糸に対するピン止め中心として働くことが示唆された。

YBCOには双晶界面が存在し、渦糸系に対して大きな影響を及ぼすことが知られている。双晶界面が渦糸配列に与える影響について微視的観点から調べるため、双晶界面とその近傍における渦糸配列を直接

観測した。その結果、双晶界面近傍の渦糸は界面に対して渦糸間隔程度の距離を隔てて界面に平行に四角格子を組みつつ配列するが、この傾向は双晶界面から遠ざかるにつれて無くなり、界面から十分に離れた領域では三角格子を組むようになる。このことは双晶界面が渦糸をピン止めすることにより界面近傍では渦糸配列に異常が観測されるのに対し、界面から十分に離れた領域では界面の影響は小さいことを意味する。また、本研究で初めて示された双晶界面におけるスペクトルには、高バイアス領域で急な立ち上がりを示す半導体的振舞いが観測されたことから、双晶界面においては他の領域と電子状態が異なり、超伝導性が弱くなるために、双晶界面における渦糸のピン止めを引き起こすと考えられる。

本研究では最高 $T = 80$  Kの温度 ( $T/T_c \sim 0.9$ ) まで渦糸像を観測することに成功した。このことは渦糸固体相のほとんどの温度領域について、渦糸の微視的挙動を調べることが可能であることを意味する。この利点を生かし、渦糸固体領域の様々な温度・磁場領域で(双晶界面から十分に離れた領域において)渦糸を可視化し、微視的な渦糸の振舞いと非双晶YBCOの渦糸相図との対応を調べた。その結果、巨視的測定により求められた渦糸の規則-不規則相転移線を挟んで、渦糸の空間配置・構造に明瞭な違いが観測された。すなわち渦糸格子の存在が予想される低磁場域においては、渦糸は秩序立った配列を示すのに対し、渦糸ガラスの存在が予想される高磁場域の渦糸配列は、長距離秩序が無く、大きく乱れた配置を取ることが渦糸像に対するパワースペクトル、Triangulation等の解析から明らかになった。本研究で観測された渦糸の振舞いは渦糸相図と良く対応することから、それぞれ前者は渦糸格子相、後者は渦糸ガラス相にあることが結論付けられる。高温超伝導体で渦糸固体相における規則-不規則転移を直接観測した報告はこれまで中性子回折実験により $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ で為されたのみである。本研究により、YBCOにおいても低磁場領域の渦糸格子状態から高磁場での渦糸ガラス状態へ渦糸が構造変化することが初めて確認された。巨視的測定手法によって求めた渦糸相図と対応させて温度・磁場を系統的に変化させて測定を行った結果、渦糸相図と微視的STM/STS測定が良い一致を示すことが結論付けられた。以上から、巨視的手法により得られたYBCOの渦糸相図の正当性が本研究により直接確認された。

#### [総括と展望]

本研究では磁場中低温 STM/STS 装置を新たに立ち上げ、これを用いて酸化物高温超伝導体YBCOの渦糸状態を観察した。まずSTS測定に適したYBCO表面を準備する手法を確立した。次に渦糸コアと超伝導領域それぞれにおけるスペクトルを同定し、渦糸コアを可視化することに成功した。酸素欠損や双晶界面が電子状態に及ぼす影響を調べ、渦糸ピン止め機構に関する知見を得た。最後に渦糸配列の系統的な温度・磁場変化を観測し、低磁場域の規則的な渦糸状態から高磁場域での乱れた渦糸状態への明瞭な構造変化を観測した。巨視的測定により得られた渦糸相図と対応させることにより、観測された構造変化が渦糸固体相における規則-不規則相転移による構造変化であると結論付けられた。本研究から渦糸状態の研究に対するSTM/STSの有効性が示されたが、今後渦糸状態のみならず、不純物効果や擬ギャップ等、高温超伝導体の本質に関わる多くの研究分野にも適用できることが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

酸化物高温超伝導体の渦糸状態は、渦糸間相互作用・ピン止めエネルギー・熱揺らぎの競合により、渦糸格子、渦糸ガラス、渦糸液体等、多彩な相転移を起こすことが知られているが、これらの性質は輸送現象や磁化などの巨視的物性測定によって明らかにされたものである。このような巨視的超伝導特性を、局所電子状態の観測に基づいて、改めて微視的立場から理解することは、高温超伝導現象の解明のために重要な課題の一つである。本研究は、高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)に関して、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて原子分解能をもつ電子状態を測定し、渦糸像のイメージングとその温度・磁場依存性を求めることによって、巨視的物性との関係を明らかにしたものである。

本研究では、まず極低温・磁場中で動作する走査トンネル顕微鏡の立ち上げ・改良を行い、トンネルスペクトルの2次元イメージングのためのソフトウェアの開発を行った。さらに、超高真空中で不安定な性質を持つYBCO破断面の化学的処理方法を確立し、温度の変化に対して長期間安定し、空間的にも均一なトンネルスペクトルを得ることに成功した。これらのトンネルスペクトルの2次元マッピングによって4.5 Kから80 Kの温度領域、および1-5 Tの磁場領域で、明瞭な渦糸像を世界で始めて観測した。渦糸像の解析の結果、この渦糸系の空間配置が1 Tでは歪んだ6回対称性を持ち、一方高磁場では対称性を失うことを明らかにし、微視的な立場から渦糸相の変化を検証した。また、トンネルスペクトルの形状から、渦糸相の微視的構造を支配すると考えられる酸素欠損、双晶面の効果を議論した。

これらの研究はこの分野の研究に新しい知見をもたらすものであり、本論文により、著者が自立して研究活動を行うに足る高度の研究能力と学識を有することを示した。よって柴田憲治提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。