

Electronic Properties of Bismuth based Cuprate Superconductors investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy

その他（別言語等）のタイトル	走査トンネル顕微鏡および分光から見たビスマス系銅酸化物超伝導体の電子物性
著者	BAAR Stefan
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第388号
研究科・専攻	物質工学専攻
学位授与年月日	2016-09-28
URL	http://doi.org/10.15118/00009027

氏名	ステファン パール STEFAN BAAR
学位論文題目	Electronic Properties of Bismuth based Cuprate Superconductors investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy (走査トンネル顕微鏡および分光から見たビスマス系銅酸化 物超伝導体の電子物性)
論文審査委員	主査 教授 桃野直樹 教授 高野英明 教授 酒井彰

論文内容の要旨

超伝導は典型的な省エネルギー材料として知られており、これまで学術面だけでなく応用面からも注目されてきた。超伝導の特徴の一つは、超伝導体が転移温度(T_c)以下でゼロ抵抗を示すことである。この特徴を利用した超伝導体の応用例として、量子コンピュータ、強力な電気磁石、SQUID素子、無損失電線などが知られている。超伝導体を応用する際の最大の問題は、室温と比べ T_c が非常に低いことである。したがって、より広く超伝導を応用するために T_c を上昇させることが重要であり、そのためには超伝導発現メカニズムの解明、特にナノスケールでのミクロな研究が不可欠である。

現在、常圧力下における最高の T_c を有する超伝導体として、 $T_c \sim 150\text{K}$ の水銀(Hg)系銅酸化物超伝導体が知られている。この水銀系銅酸化物と類似の結晶構造をもつ銅酸化物としてBi系銅酸化物超伝導体があり、その T_c は比較的高く($T_c^{\text{max}} \sim 94\text{K}$)、またHgを含まないため環境に優しいことが特徴である。

ところで、一般に超伝導に種々の不純物を添加したときの超伝導に対する効果は、超伝導の起源によって質的に異なる。したがって、不純物効果から超伝導発現メカニズムの解明につながるような電子状態に関する情報が得られると期待されている。特に最近、不純物として少量のFeを添加した銅酸化物超伝導体において大きな超伝導抑制効果やストライプ相関の増強が報告され、注目されている。

本研究では、原子スケールで準粒子励起スペクトルを調べることのできる走査ト

ンネル顕微鏡/トンネル分光装置 (STM/S) を用いて、Bi系銅酸化物超伝導体における鉄不純物の添加効果を調べた。測定に用いたBi系銅酸化物単結晶試料

($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{8+\delta}$ 、以後Bi2212) はフローティングゾーン法により作製した。

Bi2212系の鉄添加試料と鉄無添加試料のSTM/Sデータは、共に T_c より十分低温の $T=8\text{K}$ で測定された。準粒子励起スペクトル (=局所状態密度 (LDOS)) の空間依存性は、最近接原子間隔よりも十分細かい点間隔で測定された。各点で測定された準粒子励起スペクトルをDysonのスペクトル関数によりフィッティングし、超伝導状態におけるエネルギーギャップの大きさ Δ および準粒子寿命 Γ を求めると、 Δ と Γ が鉄添加により空間的に不均一になることがわかった。その不均一さは試料表面および試料内部における局所的な鉄不純物濃度に依存する傾向が見られた。さらに興味深いことに、 Δ はBiO面の変調構造とも相関することがわかった。従来の超伝導体では不純物により Γ が大きくなり (寿命が短くなり)、これにより Δ が抑制されるが、Bi2212では Γ に加え、CuO面外のディスオーダーも Δ の抑制に寄与していると考えられる。これらの結果から、エネルギーギャップの大きさはCuO面間のカップリングや面外のディスオーダーに敏感であると考えられ、電子対の形成には面内の相互作用だけでなく面間のカップリングも重要な役割を果たしていると結論した。

ABSTRACT

Superconductors are of high interest in many fields besides physics, due to their potential energy saving nature. Hence, they exhibit zero resistance below a critical temperature T_c . Possible applications for superconductors are strong electro magnets, SQUIDs, loss-less electric wires, Quantum Computers (e.g. d -wave), etc. The biggest problem in applying superconductors more widely lies in the still very low T_c . However, increasing T_c strongly requires researching superconducting materials on the energy and nanoscale regime.

Currently, the superconductors with the highest T_c under ambient pressure are Mercury (Hg)-based cuprate superconductors, whose T_c is about 150 Kelvin. The Bi-based cuprate superconductors researched at our lab, with a similar crystal structure to the Hg-based cuprates also show a relatively high T_c ($\sim 94\text{ K}$) and are environment-friendly due to the absence of Hg. Bi-based cuprate superconductors have intensively been studied concerning the origin of high T_c superconductivity (SC) and in relation to improving T_c .

Impurity effects have the potential to reveal important information about the characteristics of the electronic properties, leading to clarifying the origin of superconductivity. Recently, impurity effects of Iron (Fe), which is substituted for Copper (Cu) inside the Cu-O layer, attract much attention since they cause a large suppression of T_c with an enhancement of the magnetic correlation similar to that of the so-called stripe order. In the present study, I have studied the effects of Fe on superconducting quasiparticles in Bi-based high- T_c cuprates by using Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy (STM/S), where the single crystals of which the samples were cut from have been grown using the floating zone method.

The STM/S data of the Fe-doped and the Fe-free (pure) Bi-based cuprate superconductors were measured at around 8K. The spatial distribution of the LDOS spectra were measured over a field of view, covering more than ten thousand measurement points with a spatial resolution well below the atomic nearest neighbour distance. The STS spectra were analysed using a self-developed reduction framework. Using the independent algorithms, I have revealed and characterised distortions, produced by the convolution of instrumental and intrinsic perturbations and recovered the atomic, and electronic position information as well as impurity-sites in three dimensional image data. Based on the recovered STM/S data, I evaluated the influence of the quasiparticle lifetime broadening Γ on the energy gap properties such as amplitude, shape and spatial distribution. It was found that the energy gap amplitude Δ and Γ largely depend on the spatial position and the local concentration of Fe, not only on the surface but also in the bulge of the sample. Further, by decoupling Δ from the influence of Γ , it was shown that Δ more strongly correlates with the topographic structure of the BiO layer than Γ , which correlates only weakly.

論文審査結果の要旨

本論文は、典型的な銅酸化物高温超伝導体の一つであるビスマス (Bi) 系銅酸化物において、近年擬ギャップ状態の起源の一つとして注目されている電荷秩序にする不純物や格子歪の影響を走査トンネル顕微鏡・走査トンネル分光 (STM/STS) から明らかにしたものである。

一般に超伝導に種々の不純物 (例: 鉄, 鉛, 亜鉛) や格子欠陥などのディ

スオーダーを導入したときの効果は超伝導の起源によって質的に異なり、超伝導発現メカニズムに関する重要な情報が得られると期待されている。最近、銅酸化物高温超伝導体の銅酸素面 (CuO面) に不純物として少量の鉄 (Fe) を添加したランタン (La) 系銅酸化物超伝導体においてストライプ秩序とよばれる一種の電荷秩序が増強されることが報告され、注目されてきた。また、Bi系銅酸化物高温超伝導体のカルシウム (Ca) サイトにディスプロシウム (Dy) を添加した試料では、フェルミ面のアンチノード付近において擬ギャップが増強されることが報告され、やはり興味を持たれてきた。本論文は、これらの不純物効果およびその舞台となっているCuO面の電子状態について知見を得るために、STM像及び状態密度像のための独自のデータ解析プログラムを開発した上で、原子スケールで準粒子励起スペクトルを調べることができるSTM/STS実験を行った。まず、超伝導転移温度 T_c より十分低温における準粒子励起スペクトルに着目し、(1) 準粒子励起スペクトルにおいて超伝導準粒子のブロードニング (寿命の逆数) Γ をギャップサイズ Δ からデカップリングすると、BiO面の変調構造とCuO面内の超伝導準粒子の Γ が相関する傾向があること、(2) この傾向はFe不純物を添加した試料の方が強いこと、を明らかにした。これらのことから、CuO面内の超伝導発現には面間のカップリングが重要な役割をはたしていると結論した。また、Fe不純物をCuO面に添加した試料においては、 Γ を考慮して決めた Δ がほとんど抑制されないにも関わらず、 T_c のみが大きく抑制されるという特異な不純物効果が起きていることを明らかにした。これらの成果は既に3報の査読付き英語論文として専門誌に発表済みとなっている。以上より、本論文は博士後期課程の学位論文に十分に値するとの結論に至った。