

平成 22 年 5 月 14 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19540370

研究課題名 (和文) 軽元素を含む新異方的超伝導体の複合トンネル分光システムによる  
電子状態の解明研究課題名 (英文) Investigations of electronic properties of novel anisotropic  
superconductors with light-mass ions by scanning tunneling microscopy/spectroscopy

研究代表者

浴野 稔一 (EKINO TOSHIKAZU)

広島大学・大学院総合科学研究科・教授

研究者番号：40185103

研究成果の概要 (和文)：

低温超高真空走査型トンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) により、層状窒化物超伝導体の表面原子配列およびナノスケール電子状態に関する研究を行った。これらの物質には  $\alpha$ (FeOCl)型と  $\beta$ (SmSI)型の層状多形が存在するが、それらの面内原子配列の違いを実空間で直接明らかにした。また、両者の電子状態分布に顕著な違いを見出した。超伝導転移温度  $T_c$  で規格化したエネルギーギャップ  $2\Delta/k_B T_c$  ( $k_B$ :ボルツマン定数)は BCS 理論値を大きく凌いでいる。このことから層状窒化物では電子対の結合が非常に強く、超伝導機構が従来とは異なることを示している。

研究成果の概要 (英文)：

We have investigated the layered nitride superconductors by means of the low-temperature ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS). The STM topographies at 5K clearly indicate the difference in the surface arrangements of metal atoms between  $\alpha$ (FeOCl) and  $\beta$ (SmSI) layered polymorphs. The STS spectra exhibit a large difference between them. For  $\alpha$ - $K_xTiNCl$ , the energy gap  $2\Delta$  is very inhomogeneous down to the area of  $\sim 20 \text{ nm}^2$ , while for  $\beta$ - $HfNCl_{0.7}$  they are homogeneous even up to  $\sim 100 \text{ nm}^2$ . The maximum gap ratio  $2\Delta/k_B T_c$  ( $k_B$ : Boltzmann constant,  $T_c$ : critical temperature)  $\sim 40$  for  $\alpha$ - $K_xTiNCl$  and the uniform ratio  $2\Delta/k_B T_c \sim 10$  for  $\beta$ - $HfNCl_{0.7}$  are both larger than the BCS value 3.5, thereby indicating that the pairing mechanism is different from that of the conventional superconductors.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：超伝導トンネル分光

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：層状窒化物超伝導体、トンネル分光、走査トンネル顕微鏡分光 (STM/STS)、超伝導ギャップ

### 1. 研究開始当初の背景

軽元素を含む層状伝導ネットワーク構造を持つ窒化物 $\beta$ -HfNCl(転移温度 $T_c = 25.5$  K)やホウ化物AlB<sub>2</sub>形超伝導体MgB<sub>2</sub>( $T_c = 39.7$  K)は銅酸化物以外では高い $T_c$ を示し、このような新物質群から更に高い $T_c$ を持つ超伝導体が出現すると期待されている。これらは $T_c$ の高さから非BCS機構の可能性が議論されていたが、特に $\beta$ -HfNClに関しては反応性が極めて強いために、発見から相当経つにもかかわらず機構解明に直結する分光実験は殆んど無く、我々のトンネル分光の結果のみが存在する(*Physica B*328(2003)23, *J.Phys.Soc.Japan*74(2005)2586)。これより強結合超伝導エネルギーギャップを持つという萌芽的知見を得ており、軽元素共有結合性ネットワークに電荷ドーピングされた伝導面が超伝導性を帯びたときの電子対の特徴が反映されていると考えられる。銅酸化物では銅酸素面から多様な物質が派生している事実を考えると、本対象物質群でも、もっと高い $T_c$ が存在する可能性は容易に推測できる。したがって、これらの超伝導の電子状態について詳細な観測を行い、超伝導の発現に必須の要素を抽出することは大変意義深いと考えられている。

### 2. 研究の目的

SmSI型ハニカム構造をもつ $\beta$ -HfNCl<sub>0.7</sub>( $T_c = 24$  K)、 $\beta$ -ZrNCl<sub>0.7</sub>( $T_c = 16$  K)、FeOCl型面内矩形構造を持つ $\alpha$ -KxTiNCl( $T_c = 16$  K)などの層状多形を持つ窒化物超伝導体について、結晶構造と電子状態との相関や、超伝導ギャップの特徴を原子スケールで直接明らかにして超伝導の発現機構を微視的に解明する。これより、高い $T_c$ を示す物質開拓への指針を探る。

### 3. 研究の方法

超伝導機構を直接反映する物理量がエネルギーギャップ( $2\Delta$ )である。これは超伝導を担う電子対の束縛エネルギーであり、これを調べる最も有効な実験手段がトンネル分光法である。これは、量子力学的トンネル効果により接合を流れるトンネル電流の電流(I)-電圧(V)特性の微分伝導度(トンネルスペクトル)が電子状態密度に比例することからギャップ構造を直接観測できる。この現象を利用した走査トンネル顕微鏡(STM)は、真空中で金属チップと超伝導試料の間の距離を、トンネル電流を指標にして一定に保ちつつ、結晶表面を走査して原

子分解能を実現する。走査トンネル分光(STS)では、電子状態密度や超伝導ギャップの分布を原子スケールで測定できる。本研究では、STM/STSおよび独自に開発したブレークジャンクション(BJ)トンネル分光法を用いて測定を行った。層状窒化物は反応性が極めて強いために、合成後直ちにArガス充填超高気密容器に密封して装置に移送する。BJ法では測定直前に試料を破断、STM/STSでは測定直前に低温超高真空状態で試料を剥離し、新鮮な結晶面を露出させて測定を行う。この清浄な結晶表面での理想的な仕事関数によりSTM/STS観測が初めて可能になった。また、データ解析や理論的考察に関しては、ウクライナ国立科学アカデミー理論結晶物理学部門のGabovich教授と議論した。

### 4. 研究成果

#### (1) 層状窒化物超伝導体のSTM/STS

$\alpha$ -KxTiNClでは、温度5Kでの局所仕事関数 $\phi$ が3.5 eVと理想的な状態にあり、これを反映して鮮明なTi原子配列像が観測された(図1)。これから格子定数 $a = 0.406$  nm、 $b = 0.329$  nmが求まった。試料の正バイアス側ではc面上のK原子とみられる高輝度原子像の不規則な分布がみられ、高バイアス(+0.3 V)では不純物によると考えられるスポット状の輝点が観測された。一方、負バイアスでは原子像に重なってb軸方向へ伸びる輝線が観測された。これはTi3d-N2p混成バンドを反映していると考えられる。STSによるギャップ測定では、5 nm x 5 nmの狭い領域で $2\Delta = 6 \sim 60$  meVの幅広い分布が観測された(図2)。

このような顕著なナノスケール不均一性はBi系高温超伝導体の場合と類似する。規格化ギャップは $2\Delta/k_B T_c = 4 \sim 40$ であり、最小値はBCS値程度であるが最大値はBCS値の10倍以上と異常に大きい。

$\beta$ -HfNCl<sub>0.7</sub>に関しては、温度5Kでの $\phi$ は1 eV程度であり、鮮明な $a = 0.369$  nmの三

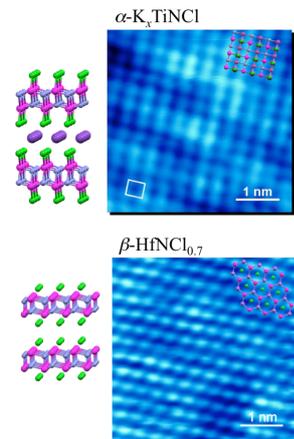


図1 層状窒化物超伝導体のSTM原子像(c面)( $V=0.2$  V,  $I=0.4$  nA,  $T=5$  K)

角格子型の原子像を得た (図 1)。結晶構造から輝点は Hf 原子と考えられる。STS 測定では、少なくとも  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$  の範囲において、均質なトンネルコンダクタンス  $dI/dV$  の分布や一定のギャップ値  $2\Delta = 20 \text{ meV}$  を得た (図 2)。

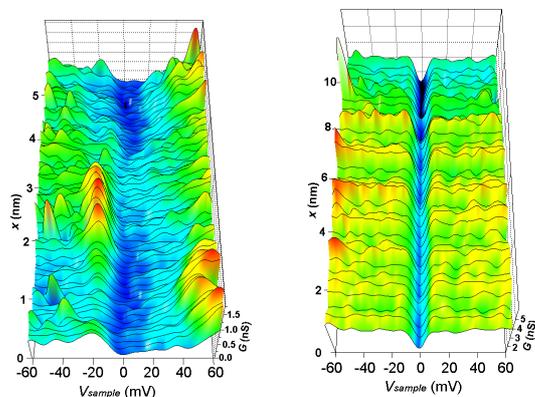


図 2  $\alpha$ - $\text{K}_x\text{TiNCl}$  (左) と  $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  (右) のギャップ分布

更に興味深い事実として、 $\beta$ - $\text{ZrNCl}_{0.7}$  では、 $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  に比べて  $T_c$  が  $10 \text{ K}$  程度低いにもかかわらず、 $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  とほぼ同じギャップ値を持つことが明らかとなった。

$\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  でみられるギャップの均一性は  $\alpha$ - $\text{K}_x\text{TiNCl}$  と対照的である。これらの違いについて、 $\alpha$  型では K 原子の不規則な分布や擬一次元結晶構造による不均一な電子状態の形成が考えられ、これに対して  $\beta$  型では、2 重ハニカム構造による比較的均質な電子状態が実現されている可能性が挙げられる。さらに、STS により得られた  $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  の均質なギャップは、BJ 測定で観測された巨大な超伝導ギャップと一致することを明らかにした (図 3)。規格化ギャップは  $2\Delta/k_B T_c = 8 \sim 10$  と BCS 理論値の約 3 倍であり、銅酸化物高温超伝導体とほぼ同じであることが明らかとなった。

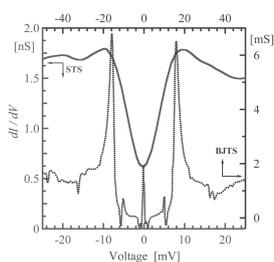


図 3  $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  の超伝導ギャップの比較 (STS( $2\Delta$ )と BJTS( $4\Delta$ ))

このような異常な強結合ギャップについて更に詳しく調べるため、温度  $5 \text{ K} \sim T_c$  以上の領域まで STM/STS 観測を行った (図 4)。

から、 $T_c$  以下の温度領域では、明瞭なギャップ構造が観測されており、任意の温度におけるギャップ構造の空間分布はほぼ一様であった。 $T_c$  以上では V 字型のスペクトル形状は見られるがギャップ

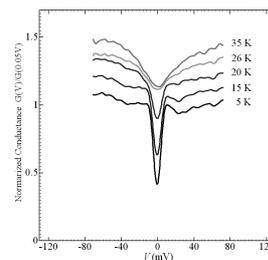


図 4 STS による  $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  の超伝導ギャップの温度変化

構造は消失していることから、 $\beta$ - $\text{HfNCl}_{0.7}$  における異常で均質な  $2\Delta \sim 20 \text{ meV}$  のギャップは超伝導に起因することが明らかとなった。ギャップの大きさが BCS 理論値の約 3 倍以上であるという事実は、超伝導を担う電子対の結合が非常に強く、超伝導機構が従来とは異なるものであることを示している。

## (2) 高温超伝導体の擬ギャップの解析

ウクライナ科学アカデミーの Gabovich 教授らとの共同研究により、高温超伝導の擬ギャップ状態を考察した。すなわち、s 波の対称性を持つ超伝導の範疇で、不均一な電荷密度波 (CDW) と超伝導が共存競合する系について、BJ 接合に関するトンネル電流の理論を発展させて定式化し、我々の BJ 法で観測されたビスマス系高温超伝導体に見られる顕著な dip-hump 構造について定量的に解析した。この構造は擬ギャップによるものと考えられているものである。解析の結果、CDW 状態は BJ トンネルコンダクタンスのバイアス  $80\text{--}120 \text{ mV}$  に見られる dip-hump 構造の出現に深く関わっており、実際、トンネルコンダクタンスの dip-hump 構造は計算により非常に良く再現できた (図 5)。このことから、高温超伝導に見られる擬ギャップの成因が、部分的に開いたギャップを持つ不均一な CDW によるものである可能性が非常に高いことを具体的に指摘した。

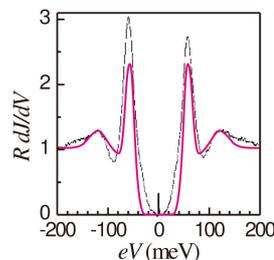


図 5 ビスマス系高温超伝導体の BJ トンネルコンダクタンス (黒) と計算トンネルコンダクタンス (赤)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① T. Ekino, A. Sugimoto, K. S. Yamanaka, and A.M. Gabovich, STM/STS Measurements of the Layered Superconductor  $\beta$ -HfNCl<sub>1-x</sub>, Physica C (2010) (印刷中) (査読有).
- ② T. Ekino, A. Sugimoto, H. Okabe, K. Shohara, R. Ukita, J. Akimitsu, A.M. Gabovich, Tunneling Break-Junction Spectroscopy on the Superconductor NdFeAs(O<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>), Physica C (2010) (印刷中) (査読有).
- ③ T. Takasaki, T. Ekino, A. Sugimoto, K. Shohara, S. Yamanaaka, A.M. Gabovich, Tunneling spectroscopy of layered superconductors: Intercalated Li<sub>0.48</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>x</sub> HfNCl and de-intercalated HfNCl<sub>0.7</sub>, European Physical Journal B 73 (2010) 471-482 (査読有).
- ④ A.M. Gabovich, A. Voitenko, T. Ekino, M. Suan Li, H. Szymczak, and M. Pekala, Competition of superconductivity and charge-density-waves in cuprates: recent evidence and interpretation, Advances in Condensed Matter Physics 2010 (2010) 681070 (1-40) (査読有).
- ⑤ A. Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, Y. Watanabe, Y. Harada, S. Mikusu, K. Tokiwa, T. Watanabe, Atomic-scale spot structures and gap distributions on apical-fluorine cuprate superconductor Ba<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>12</sub>O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)<sub>2</sub> observed by STM/STS, Physica C (2010) (印刷中) (査読有).
- ⑥ A. Sugimoto, T. Ekino, R. Ukita, K. Shohara, H. Okabe, J. Akimitsu, A.M. Gabovich, Scanning Tunneling Spectroscopy and Break Junction Spectroscopy on Iron-Oxypnictide Superconductor NdFeAs(O<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>), Physica C (2010) (印刷中) (査読有).
- ⑦ T. Ekino, A. Sugimoto, S. Hino, K. Shohara, A.M. Gabovich, Semiconducting gap of Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> revealed by break-junction tunnelling spectroscopy, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 052046 (1-4) (査読有).
- ⑧ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Charge-density-wave features in tunnel spectra of high- $T_c$  superconductors, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 052047 (1-4) (査読有).
- ⑨ A. Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, S. Yamanaka, STM Observation on layered nitride superconductor K<sub>x</sub>TiNCl, J. Phys.: Conf. Ser. 150 (2009) 052251 (1-4) (査読有).
- ⑩ A. Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, Y. Watanabe, Y. Harada, S. Mikusu, K. Tokiwa, T. Watanabe, Scanning tunneling microscopy/spectroscopy on multi-layered cuprate superconductor Ba<sub>2</sub>Ca<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, Physica C 469 (2009) 1020-1023 (査読有).
- ⑪ A.M. Gavovich, V.A. Drozd, M. Pekala, T. Ekino, R. Ribeiro, Competition between superconductivity and charge carrier localization in plumbates, in *Superconductivity Research Advances*, Horizons in World Physics Vol. 261, edited by, James E. Nolan, Nova Science Publishers, Inc., New York (2008) 149-193 (査読有).
- ⑫ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Temperature-dependent pseudogap-like features in tunnel spectra of high- $T_c$  cuprates as a manifestation of charge-density waves, J. Phys.:Condens. Matter, 20 (2008) 425218 (1-15) (査読有).
- ⑬ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Pseudogap-like phenomena in cuprates as a manifestation of charge-density waves, Acta Physica Polonica A 114 (2008) 59-66 (査読有).
- ⑭ A. Sugimoto, T. Ekino, H. Ekisaki, Observation of local barrier height and electronic structure on cuprate superconductor by STM/STS, J. Phys.: Conf. Ser. 100 (2008) 052003 (1-4) (査読有).
- ⑮ A. Sugimoto, T. Ekino, H. Ekisaki, Nanoscale modulation of local barrier height on Bi-based cuprate superconductors observed by scanning tunneling microscopy / spectroscopy, J. Phys. Soc. Japan 77 (2008) 043705 (1-4) (査読有).
- ⑯ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Tunnel spectra of junctions involving BSCCO and other cuprates: superconducting and charge-density-wave gapping, Physica C 468 (2008) 1145-1147 (査読有).
- ⑰ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Analysis of the pseudogap-related structure in tunneling spectra of superconducting Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  revealed by the break-junction technique, Phys. Rev. B 76 (2007) 180503R (1-4) (査読有).
- ⑱ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Charge-density-wave origin of dip-hump structures in the tunnel spectra of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub> , Acta Physica Polonica A 111 (2007) 573-580 (査読有).
- ⑲ S. Kuroiwa, Y. Tomita, A. Sugimoto, T. Ekino, J. Akimitsu, Specific Heat and Tunneling Spectroscopy Study of NbB<sub>2</sub>, J. Phys. Soc. Japan 76 (2007) 094705 (1-5) (査読有).
- ⑳ S. Kuroiwa, Y. Tomita, A. Sugimoto, T. Ekino, J. Akimitsu, Specific heat and

tunneling spectroscopy study of  $\text{NbB}_2$ , J. Phys. Soc. Japan 76 (2007) 094705 (1-5) (査読有).

- ⑪ T. Ekino, T. Takasaki, R.A. Ribeiro, T. Muranaka, J. Akimitsu, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of  $\text{MgB}_2$ , J. Phys.:Conf. Ser. 61 (2007) 278-282 (査読有).
- ⑫ J.T. Okada, T. Ekino, Y. Yokoyama, T. Takasaki, Y. Watanabe, S. Nanao, Evidence of the fine pseudogap at the Fermi level in Al-based quasicrystals, J. Phys. Soc. Japan 76 (2007) 033707 (1-4) (査読有).

[学会発表] (計 14 件)

- ① 正原和博、杉本 暁、山中昭司、浴野稔一、Zr 系層状窒化物超伝導体の STM/STS 観測、日本物理学会第 65 回年次大会(2010)、岡山大学。
- ② 杉本 暁、山中昭司、浴野稔一、STM/STS を用いた層状窒化物超伝導体  $\text{HfNCl}_x$  におけるトンネルスペクトルの温度依存性、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本大学。
- ③ 正原和博、杉本 暁、山中昭司、浴野稔一、層状窒化物超伝導体  $\beta$  型  $\text{HfNCl}_{0.7}$  の STM/STS 観測、日本物理学会第 64 回年次大会(2009)、立教大学。
- ④ 正原和博、杉本 暁、浴野稔一、山中昭司、層状窒化物超伝導体  $\alpha$  型  $\text{K}_x\text{TiNCl}$  の STM 観測、日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学。
- ⑤ T. Ekino, A. Sugimoto, K. Shohara, S. Yamanaka, A.M. Gabovich, STM/STS measurements of superconducting gaps in the layered superconductor  $\beta$ - $\text{HfNCl}_{1-x}$ , 9<sup>th</sup> international conference on materials and mechanisms of superconductivity, Tokyo, 2009.
- ⑥ T. Ekino, A. Sugimoto, H. Okabe, K. Shohara, R. Ukita, J. Akimitsu, A.M. Gabovich, Tunneling Break-Junction Spectroscopy on the Superconductor  $\text{NdFeAs}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1})$ , 9<sup>th</sup> international conference on materials and mechanisms of superconductivity, Tokyo, 2009.
- ⑦ A. Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, Y. Watanabe, Y. Harada, S. Mikusu, K. Tokiwa, T. Watanabe, Atomic-scale spot structures and gap distributions on apical-fluorine cuprate superconductor  $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_{12}\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$  observed by STM/STS, 9<sup>th</sup> international conference on materials and mechanisms of superconductivity, Tokyo, 2009.
- ⑧ A. Sugimoto, T. Ekino, R. Ukita, K. Shohara, H. Okabe, J. Akimitsu, A.M. Gabovich, Scanning tunneling spectroscopy and break junction spectroscopy on iron-oxypnictide

superconductor  $\text{NdFeAs}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.1})$ , 22<sup>th</sup> international symposium on superconductivity (ISS2009), Tsukuba, 2009.

- ⑨ T. Ekino, A. Sugimoto, S. Hino, K. Shohara, A.M. Gabovich, Semiconducting gap of  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  revealed by break-junction tunnelling spectroscopy, 25<sup>th</sup> international conference on low temperature physics (LT25), Amsterdam, 2008.
- ⑩ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Charge-density-wave features in tunnel spectra of high- $T_c$  superconductors, 25<sup>th</sup> international conference on low temperature physics (LT25), Amsterdam, 2008.
- ⑪ A. Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, S. Yamanaka, STM observation on layered nitride superconductor  $\alpha$ - $\text{K}_x\text{TiNCl}$ , 25<sup>th</sup> international conference on low temperature physics (LT25), Amsterdam, 2008.
- ⑫ A. Sugimoto, K. Shohara, T. Ekino, Y. Watanabe, Y. Harada, S. Mikusu, K. Tokiwa, T. Watanabe, Scanning tunneling microscopy/spectroscopy on multi-layered cuprate superconductor  $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_{12}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_2$ , 21<sup>th</sup> international symposium on superconductivity (ISS2008), Tsukuba, 2008.
- ⑬ T. Ekino, A.M. Gabovich, Mai Suan Li, M. Pekala, H. Szymczak, A.I. Voitenko, Tunnel spectra of junctions involving BSCCO and other cuprates: superconducting and charge-density-wave gapping, 20<sup>th</sup> international symposium on superconductivity (ISS2007), Tsukuba, 2007.
- ⑭ A. Sugimoto, T. Ekino, H. Ekisaki, Observation of local barrier height and electronic structure on cuprate superconductor by STM/STS, international conference on nanoscience and technology (ICN+T 2007), Stockholm, 2007.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浴野 稔一 (EKINO TOSHIKAZU)

広島大学・大学院総合科学研究科・教授

研究者番号：40185103

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号