

Nano-scale Electronic Spectroscopy on the Metal-Insulator Transition in a High-Temperature Superconductor

(高温超伝導体における金属絶縁体転移のナノスケール電子分光)

幸坂 祐生

I. はじめに

モット絶縁体にドーブされた電子やホールは、銅酸化物における高温超伝導やマンガ酸化物における超巨大磁気抵抗 (CMR) のような新奇な現象を引き起こすことが知られている。モット絶縁体がわずかにキャリアドーブされた場合には、ドーブされたキャリアの遍歴性と背景の磁気秩序が相反して、キャリアの空間的な偏析が起こり得る。CMR マンガ酸化物においては、こうした電子状態の空間不均一が強磁性金属への転移に重要であるとの議論がある。一方、銅酸化物高温超伝導体では、キャリアドーブに伴いどのようにしてモットギャップが消失し系が金属へと変化するのかという問いに対して、未だ満足な答えが与えられていない。果たして、CMR マンガ酸化物同様に、銅酸化物においても電子状態の空間不均一が金属絶縁体転移における重要な役割を担っているのだろうか？

走査トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) は実空間で電子状態を直接測定できるため、このような問題を扱うのに適した実験手法である。これまでに、STM/STS を用いて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($\text{Bi}2212$) における超伝導状態の空間不均一が観測されている [1]。その良好なへき開性ゆえに STM/STS 測定に広く用いられてきた $\text{Bi}2212$ であるが、低キャリア濃度では化学的に不安定であり単結晶を育成するのが困難であった。そのため、STM/STS を用いて金属絶縁体転移近傍の電子状態を明らかにするためには、測定に適した単結晶試料を用意する必要があった。

数ある銅酸化物高温超伝導体の中でも $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は最適な候補である。母物質である反強磁性モット絶縁体 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の Ca を Na で置換することによりホールがドーブされ、 $x \sim 0.08$ で超伝導が発現する。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と類似の結晶構造を持ち、しかも低温においても構造相転移を起こさず正方形 CuO_2 面を保つことが知られている。これは、平らで正方形をした CuO_2 面における電子物性を調べるのに非常に適した性質で

ある。

本研究では、はじめに、高圧下フラックス法という新たな手法を用いて、金属絶縁体転移を含む広い組成範囲の $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 単結晶の育成を行った。そして、様々な物性測定に用いることができるような大きな単結晶を得ることに成功した。得られた単結晶は非常に良好なへき開性を示し、STM/STS 測定に最適である。次に、キャリアドーブに伴う絶縁体から金属への電子状態の実空間における発達過程を明らかにするために、この物質について STM/STS 測定を行なった。その結果、電子状態が nm スケールで空間変化し、選択的な方向性を持つドメイン構造を持つことが明瞭に観測された。このドメイン構造はドーブ量によって変化し、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ におけるパーコレーション的な電子状態の発達過程を物語っている。

II. 単結晶育成

$\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 単結晶の育成は、試料容積が 1cm^3 と大きい、キュービックアンビル型高圧合成装置を用いて行った。この大きさが大型単結晶育成に重要な要素である。高圧合成の出発組成は、予め焼成しておいた $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と NaClO_4 (フラックス・Na 供給源・酸化剤)、 NaCl (フラックス・Na 供給源) である。2-5.5 GPa の高圧下で、これらを 1100-1250 °C まで加熱し溶かした後で、ゆっくりと (-5 ~ -10 °C/h)、950-1050 °C まで冷やして結晶育成を行った。

上記の合成の結果、平板状 ($\sim 1 \times 1 \times 0.5\text{mm}^3$) の良好なへき開性を示す単結晶が得られた。単結晶中の Na 濃度は、図 1 のインセットに示されるように、印加圧力の増加 (0-5.5 GPa) に伴い $x = 0$ から 0.12 まで系統的に増加することが EPMA を用いた組成分析により確かめられた。ここで、圧力によって Na 濃度を制御したのは、この方法により 1 つのバッチ内における Na 濃度の不均一が抑えられるからである。出発組成による Na 濃度制御の試みは、バッチ内の大きな Na 濃度不均一をもたらす結果に終わった。

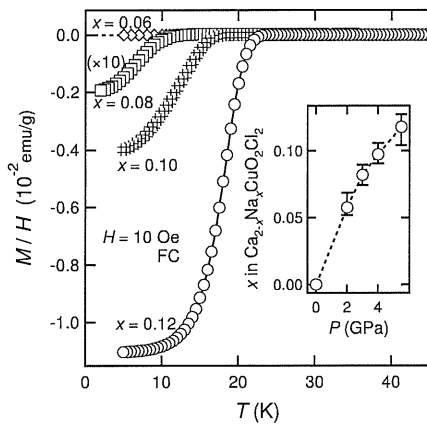


図 1: $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 単結晶の磁化の温度依存性。インセットは単結晶中の Na 濃度の印加圧力依存性。Na 濃度は EPMA 測定によって求められた。

図 1 に得られた $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 単結晶の磁化の温度依存性を示す。 $x = 0.08$ 以上の試料において超伝導が観測され、確かにホール濃度に変化していることがわかる。超伝導転移温度 T_c と x の関係は、図 2 に示す相図のようになる。得られた単結晶は絶縁体 ($x = 0.06$)、金属絶縁体転移 ($x = 0.08$)、アンダードープ超伝導体 ($x = 0.10, 0.12$) と広い範囲にわたっている。

III. STM/STS 測定

STM/STS 測定は 10^{-8}Pa 台の超高真空中で行った。超高真空中・低温 ($\sim 80\text{K}$) で試料を (001) 面にそってへき開し、その後すぐに STM ヘッドへと移送した。測定は 4.7-7 K で行った。探針には機械研磨した Pt-Ir 線、もしくは電界研磨された W 線を使用した。STM 像は全て定電流モードにより測定された。

STM 像 ($x = 0.08$) の一例を図 3(a) に示す。規則的な四角格子が明瞭に観測された。格子定数は 390 pm であり、面内格子定数とよく一致している。この格子に重畳して、nm 程度の大きさを持った凹凸が観測された。図 3(a) では明るい (高い) 領域と暗い (低い) ドメインとして表されている。このドメインは空間的に規則正しく並んではないが、結晶格子に対する配向性を持っていることがわかる。これは多くの場合、3(a) に示されるように、[100] もしくは [010] 方向に配列したパターンとして現れる。この配向性は、図 3(a) に示されるような自己相関解析によりはっきりとかつ定量的に確認される。自己相関係数は、原点から 2-3nm 程度で急速に減衰しており、これが STM 像におけるドメインサイズに対応している。さらに、

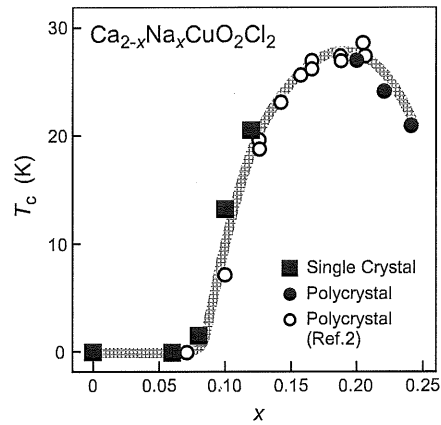


図 2: $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の相図。単結晶の結果 (本研究) と多結晶の結果 [2] を合わせて示す。

結晶格子方向に弱く尾を引く様子が見て取れる。これは STM 像における [100] または [010] 方向に配列したパターンを示している。

このようなドメイン構造は、実際の表面の凹凸ではなく、電子状態が空間的に変化しているためであると考えられる。定電流モードにおける STM 測定では、負帰還回路の働きによってトンネル電流が一定に保たれるため、局所状態密度の空間変化は高さの変化として観測されるのである。このような局所状態密度の空間変化は、STS 測定によって実際に確かめることができる。図 4(a) に STS 測定の結果を示す。図 4(a) と図 4(b) を比較することで、微分コンダクタンススペクトルと STM 像において観測される高さの間にはっきりとした相関があることがわかる。この相関は測定した全ての試料において見出される。これは $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の電子状態が空間的に不均一であることを如実に示している。さらに、STM 像として観測される高さを元にして、微分コンダクタンススペクトルから局所状態密度を求めることができる。その結果は、STM 像で明るい (高い) ドメインでは、局所状態密度も大きいというものであった。それゆえ、このナノドメインは、より金属的な領域とより絶縁体的な領域からなるということがいえる。

この「金属的」ドメインと「絶縁体的」ドメインの比率は、ドーピング量によって変化する。ドーピング量の増加に伴って金属的ドメインの割合が増大する様子が図 5(a)-(c) にはっきりと示されている。このことはヒストグラム (図 5(d)) によって定量的に確認できる。ドーピング量が多い試料ほど、左に引いたヒストグラムの裾が消えており、これはすなわち、STM 像において低い領域 (絶縁体的ドメイン) が減少したことを示している。また、ドーピング量が多い試料ほどヒストグラム

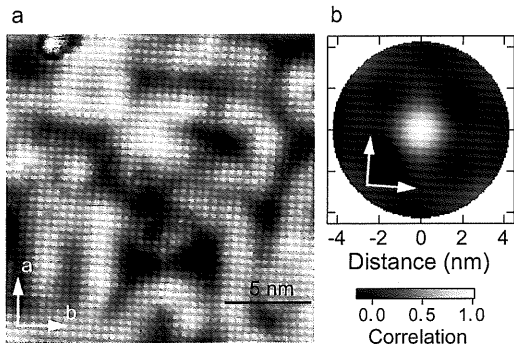


図 3: (a) $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($x = 0.08$) の STM 像 (15^2 nm^2 , $V_s = 200 \text{ mV}$, $I_t \sim 10 \text{ pA}$)。 (b) STM 像 (a) の自己相関像。

の幅が狭まっており、ドーピングが進むにつれて系が均一化する傾向と矛盾しない。このような絶縁体から超伝導体への電子状態の発達過程は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ における金属絶縁体転移がパーコレーション的な性質を持っているということを暗示している。

STM 像に見られる顕著なドーピング依存性とは対照的に、図 5(e) に示す微分コンダクタンスには目立った変化は見受けられない。これらのスペクトルはみな特徴的な V 字型をしている。金属絶縁体転移をはさんでこうした共通のスペクトルにおける特徴を持つことは、局所的な電子状態が保存されていることを示しており、パーコレーション的な描像に符合する。

一方で、スペクトルを詳細に見ていくと、ドーピングに伴う系統的な変化も存在していることがわかる。±100 mV 以下のエネルギー領域で、ドーピングの増加とともにコンダクタンスが増加する。これはドーピングの増加とともに状態密度が増加していることを示している。加えて、金属的領域における V 字型スペクトルはドーピングの増加とともに閉じる傾向にある。 $x = 0.08$ の試料においてはおよそ 150 mV の位置によく見えるギャップエッジに相当する肩が、 $x = 0.10$ の試料においてはより明瞭に 130 mV 付近に見える (図 5(e))。図は示されていないが、 $x = 0.12$ の試料においてはこの肩が 100 mV 付近に観測される。このような変化は、金属絶縁体転移が単なるパーコレーションではなく、系統的な変化も伴うものであることを示唆している。

低ドーピング量の $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ において観測されるナノドメインと、最適ドーピング付近の Bi2212 において報告されている超伝導状態の不均一 [1] を比較すると、いくつかの重要な事柄を見出すことができる。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ における特徴的な V 字型をしたスペクトルはドーピングの増加とともに閉じる傾向が

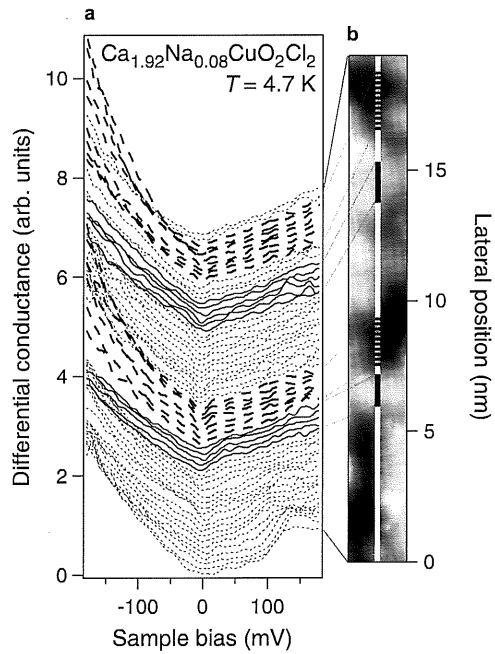


図 4: (a) 微分コンダクタンススペクトル。測定は (b) に示された線に沿って行われた。各スペクトルは測定位置に応じて縦にずらして表示されている。黒実線、黒破線で示されたスペクトルはそれぞれ (b) における実線と点線に対応する位置で測定された。 (b) STM 像と (a) のスペクトルが測定された位置。

あることは前述の通りだが、この傾向の結果として、V 字型スペクトルが Bi2212 において観測されている擬ギャップスペクトルへとなめらかに接続するように見える。これは擬ギャップの起源が超伝導状態が消失するような低ドーピング領域に見出される可能性を示している。また、各ドメイン構造の大きさが 2-3 nm 程度と非常に似通っている。これは $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ のナノドメインと Bi2212 における超伝導の空間不均一が共通の起源を持つかもしれないことを示唆している。

IV. まとめ

本研究においては、数 GPa の高圧下でのフラックス法による $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 単結晶育成を試み、これに初めて成功した。フラックス法に特有の組成不均一を避けるために、印加圧力による Na ドーピング制御という新たな方法を採用した。得られた結晶のドーピング量は母物質反強磁性モット絶縁体から、金属絶縁体転移を経て、アンダードーピング超伝導体へと広範囲にわたる。そして、この結晶を用いて低温超高真空中で STM/STS 測定を行った。その結果、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の電子状態は空間的に変化し、結晶軸

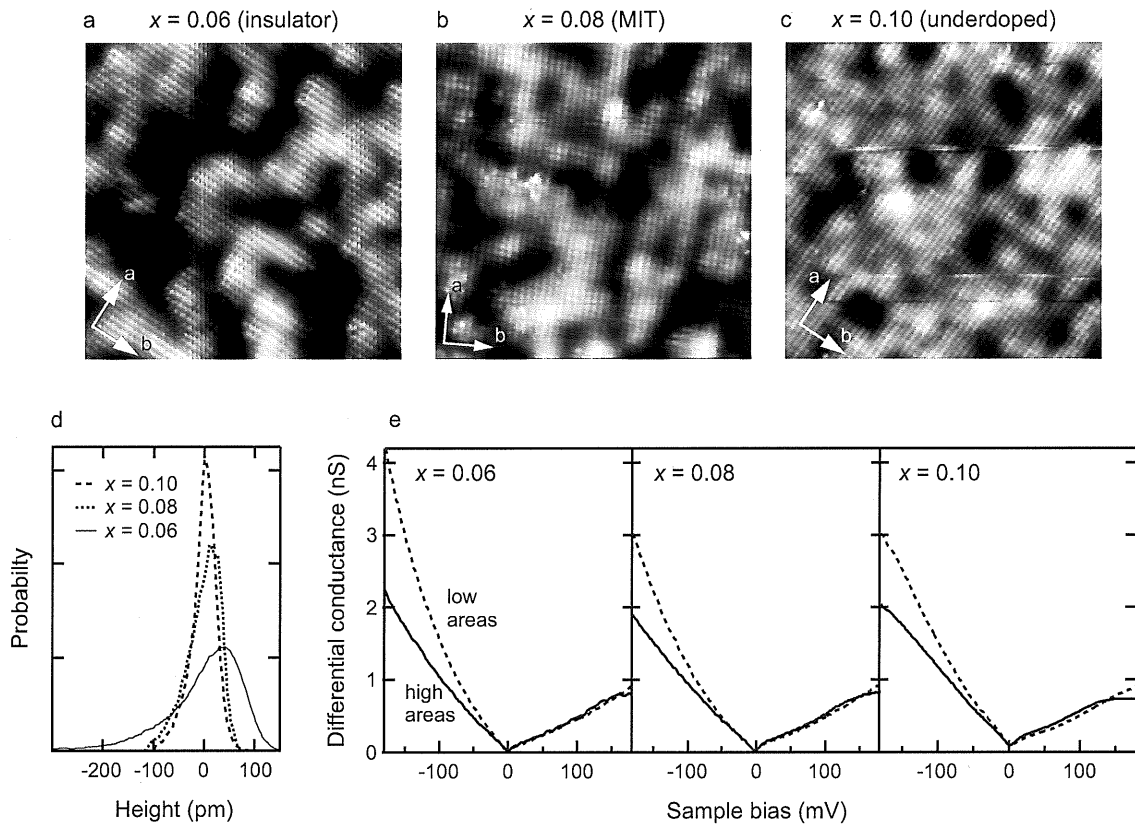


図 5: (a)(b)(c) $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($x = 0.06, 0.08, 0.10$) の STM 像。大きさは 19^2 nm^2 、測定温度は 4.7-5.0 K、バイアス電圧は (a) 300 mV、(b)(c) 200 mV、トンネル電流は全て 100 pA。像のグレースケールは (d) のヒストグラムを元にして規格化されている。(d) STM 像 (a)-(c) のヒストグラム。各像は平均値が 0 になるように調節されている。(e) 各ドーパ量における微分コンダクタンススペクトル。STM 像で最も高い領域と低い領域から得られたスペクトルをそれぞれ平均して示す。なお、STS 測定領域は (a)-(c) に示した STM 像とは異なっている。

に沿った配向性のある nm スケールのドメイン構造を持っていることが明らかになった。STS 測定から、このナノドメインの起源は、状態密度が空間的に変化する電子状態の空間配置がより金属的な部分とより絶縁体的な部分に分かれていることにあることが判明した。ドーパ量の異なる試料についての測定の結果から、この金属的なドメインの比率はドーパ量の増加とともに増加し、さらにドメイン構造自体が消失し系が均一化する方向へと向かう傾向が見られることが明らかになった。これは CMR マンガン酸化物において磁場を印加した際に見られる変化に対応し、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ における絶縁体から金属への変化がパーコレーション的性質を持っている可能性を示唆している。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ におけるナノドメインと Bi2212 における不均一超伝導は共通した長さスケール (2-3 nm) を持ち、また、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ における V 字型スペクトルは Bi2212 における擬ギャップスペクトルと似ている。これらは 2 つの物質の電子状態の空間不均一の間には密接な関連がある

ことを伺わせる。このような実験結果はナノドメインの形成およびその存在が、キャリアドーピングに伴う絶縁体から超伝導体へと至る電子状態の発達過程において重要な役割を果たしていることを示しているものである。

参考文献

- [1] S. H. Pan et al., *Nature* **413**, 282 (2001); C. Howald, P. Fournier, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **64**, 100504 (2001); K. M. Lang et al., *Nature* **415**, 412 (2002).
- [2] Z. Hiroi, N. Kobayashi, and M. Takano, *Nature* **371**, 139 (1994); *Physica C* **266**, 191 (1996).