

[研究]

Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}の電子構造

Electronic Structure of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}

相 浦 義 弘

Y. AIURA

In order to study the electronic structure of high T_c materials, we have developed an angle-scanning photoemission spectrometer. By varying a simple experimental parameter (the photon energy), the angle-scanned photoemission spectra showed the striking new result that the generally accepted Fermi Surface (FS) of this material is qualitatively incorrect. Our new findings indicate a new electron-like FS of a substantially different topology than previously reported hole-like ones. We argue that this new FS is correct, while the “old” one is incorrect or at least very anomalous.

§ 1 はじめに

この小節では、角度分解光電子分光により示されたBi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO)系のフェルミ準位近傍の電子構造について報告を行う。

角度分解光電子分光による高温超電導体の研究において、非常に平坦で安定な劈開面が容易に得られることから、BSCCOは最も精力的に調べられてきた物質である。角度分解光電子分光による実験結果は解釈の差異があるにせよ、結果そのものは互いに類似しており、BSCCOの本質的な電子構造を示していると考えられてきた¹⁾。同時に、実験により示されたBSCCO系の電子構造の結果を基にして、種々の超電導機構の理論が構築されてきた。しかし、我々の最新の角度分解光電子分光により解明されたBSCCO系の電子構造は、従来考えられてきたものとは大幅に異なり、BSCCOの電子構造に関する実験及び理論の再構築が必要になるものと考えられる²⁾。

始めに、高温超電導体のフェルミ準位近傍の電子構造の解明を目的として開発を行ってきた角度走査光電子分光装置について概説し、本装置を用いて得られたBSCCO系の電子構造を従来の解釈を踏まえて手短かに解説する^{3, 4)}。

次に、最近我々が行ったBSCCO系の電子構造に対する新しい解釈を紹介する。最後に、今後の研究の課題を整理し、まとめを行う。

§ 2 角度走査型光電子分光装置

高温超電導の研究において、電子構造に関して直接的な情報を得ることができる角度分解光電子分光法がしばしば用いられてきた。フェルミ面の形状^{5, 6)}、フェルミ準位近傍のバンド分散関係^{5, 6)}、超電導ギャップの異方性^{7, 8)}、擬ギャップの存在⁹⁾等の電子構造の実験結果は、超電導研究に関して常に重要な情報を与え続けている。更に、近年ではBSCCO系におけるストライプ現象と関連した電子構造の変化を捕えたという報告も行われている^{10, 11)}。これらの高温超電導体の光電子分光による研究の中で、より詳細な電子構造の情報を得たいと言う要求から、角度分解光電子分光装置も大幅に進歩した。特に、高いエネルギー分解能での測定は、超電導ギャップの異方性の解明に関して重要な情報を与えることができた^{7, 8)}。しかし、高温超電導体のフェルミ準位近傍の状態密度は一般に小さく、広範囲の逆格子空間での測定に多くの時間を要するために、限られた逆格子空間でのみ測定が行われてきた。高エネルギー分解能での角度光電子分光実験は特定の逆格子空間の状態密度を詳細に調べることが可能ではあるが、フェルミ面の形状等の広範囲の逆格子空間での状態密度の情報を必要とする研究には適していない。その欠点を補うために近年、角度自動走査型の光電子分光装置が開発されるようになり、フェルミ面の形状等の研究は大きな進歩を見せた¹²⁾。しかし、従来の角度走査型の光電子分光装置は、広範囲の角度での走査を効果的に行うことを主眼として構成されており、高いエネルギー

KEY WORDS : Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, Fermi surface, Angle-scanning Photoelectron spectroscopy Sr₂RuO₄, Synchrotron radiation

分解能での測定は未だ行われていない。高温超電導体の機構解明を行うには、フェルミ準位近傍の電子構造を高いエネルギー分解能で広範囲に行うことが必要不可欠である。この「高エネルギー分解能化」及び「広範囲での測定」と言う相反する2つの要素を取り入れるため、角度分解光電子分光装置の改良を行った^{3,4)}。

図1は、今回我々が改良を加えた角度分解型光電子分光装置の概略図である。主な変更点は、以下に示す2点である。まず始めに、検出感度の向上及び高いエネルギー分解能での測定を可能にするために、分析器の検出部に位置敏感検出器を用いた。加えて、角度走査光電子分光実験を可能にするために、分析器の駆動を自動化した。これらの改良により高いエネルギー分解能での角度走査光電子分光の実験が可能となった。

§ 3 角度走査光電子分光によるBSCCOの電子構造の研究

角度走査光電子分光装置を用いてBSCCO系の電子状態を調べた⁴⁾。図2は、0meV（フェルミ面）、100meV、200meV、及び300meVの結合エネルギーでのBSCCOの正常状態の等エネルギー面を示す。

この図より、X点およびY点を中心とする明瞭な構造（以下では主構造と呼ぶ）が観測された（白色の実線）。この主構造は、結合エネルギーと共に徐々に大きくなることから、ホール的なフェルミ面と考えられる。この結果は、Massida等によるバンド構造で述べられたCuOフェルミ面（ホールの）の形状と定性的に一致する¹³⁾。彼等の計算では、Bi系に特徴的なBi₂O₂ブロック層によるフェルミ面も示されている。このBiOフェルミ面は、 \bar{M} 点回りの電子的な振る舞いを示すものと期待された。この事を踏まえ、従来の角度分解光電子分光において、 \bar{M} 点近傍のバンド分散関係が注意深く調べられた。角度分解光電子分光の結果は期待通り \bar{M} 点近傍においてフェルミ準位近傍の状態密度の増加が観測されが、BiOフェルミ面によるフェルミ準位を横切るバンドは示されなかった^{5,6)}。この系に関する観測以後、超電導機構を考える出発点として、これらの角度分解光電子分光により示された電子構造がしばしば用いられた¹⁾。超電導ギャップの対称性^{7,8)}や擬ギャップの変化⁹⁾もこのフェルミ面の形状がどのように変化するかということに目を向けられた。

§ 4 放射光を用いたBSCCOの電子構造の研究

我々は、次のステップとして、放射光を用いた角度走査光電子分光実験を試みた。放射光を用いる理由は、実

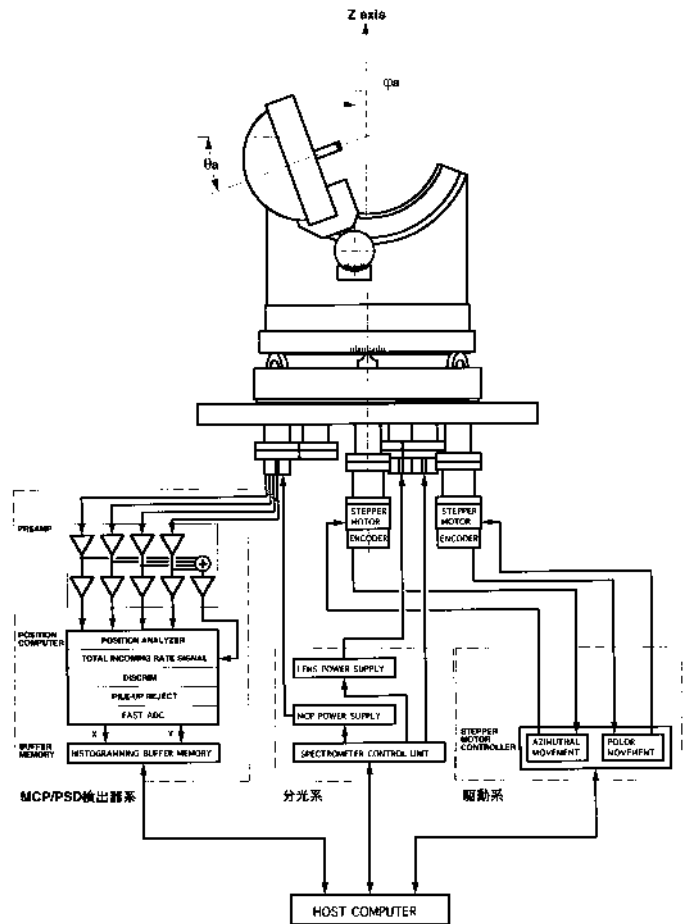


図1 角度走査光電子分光装置の分析器の概略図。改良点は、検出感度の向上及び高いエネルギー分解能での測定を可能にするために分析器の検出部に位置敏感検出器を用いた点と、角度走査光電子分光実験を可能にするために分析器の駆動を自動化した事である。これらの改良により、高いエネルギー分解能での角度走査光電子分光の実験が可能となった。

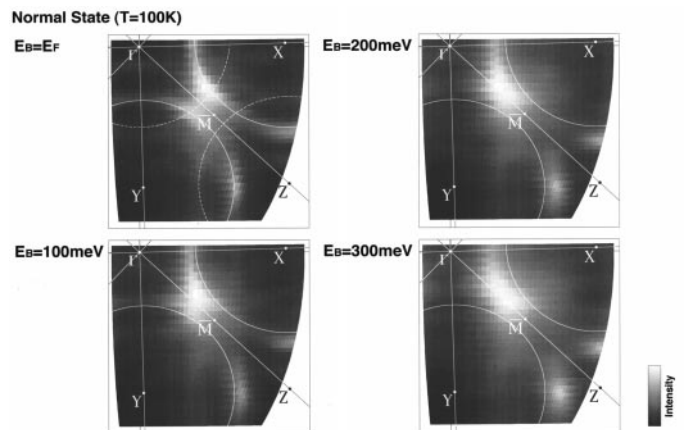


図2 0meV（フェルミ面）、100meV、200meV、及び300meVの結合エネルギーでのBSCCOの正常状態の等エネルギー面。

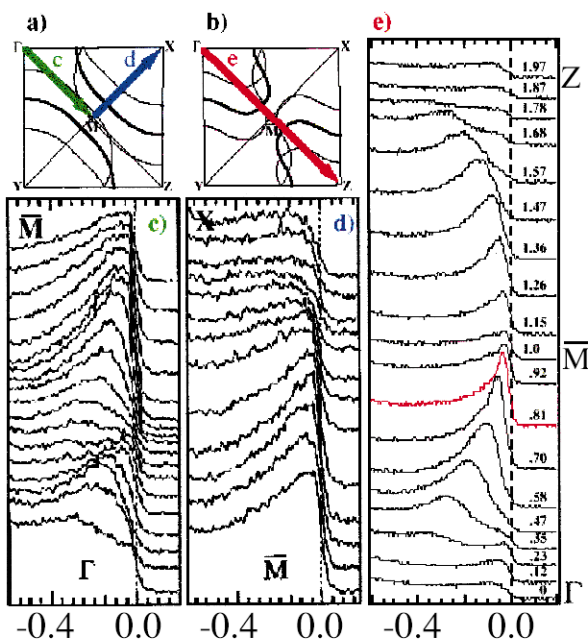


図3 a)及びc), d)は, Ding等により報告されたBSCCOの正常状態でのフェルミ面及び Γ - \bar{M} , \bar{M} -Y方向のバンド分散関係⁶⁾。測定は, 22eVのエネルギーの放射光を用いて測定された。b)及びe)は, $h\nu=33\text{eV}$ の放射光を用いて測定したフェルミ面及び Γ - \bar{M} -Z方向の角度分解光電子スペクトル。

験室のHe放電管の共鳴線を用いる場合より光源の強度が1桁高くなることに加え, 試料に入射する光の波長を変えることが出来るためである。

図3 c)およびd)は, 従来の角度分解光電子分光により示されたBSCCOの正常状態でのフェルミ面及び Γ - \bar{M} 及び \bar{M} -Y方向のバンド分散関係の結果である⁶⁾。図3 a)は, これらのバンド分散関係を用いて描き出されたBSCCOのフェルミ面の形状である。測定は, 22eVのエネルギーの放射光を用いて測定された。この結果は, He放電管の共鳴線 ($h\nu=21.22\text{ eV}$) を用いて測定を行った我々の結果 (図2) と本質的に一致する。一方, 図3 e)は, 今回我々が $h\nu=33\text{eV}$ の放射光を用いて測定した Γ - \bar{M} -Z方向の角度分解光電子スペクトルである。この角度分解光電子スペクトルは, BSCCOの電子構造に対して非常に興味深い結果を示している。つまり, 図に示されるように, \bar{M} 近傍においてフェルミ準位を横切るバンドの存在が示唆されたのである。従来の研究においては, この方向でのフェルミ準位を横切るバンドは, (少なくとも角度分解光電子分光の研究では) 無いと考えられていたのである。

このフェルミ準位を横切る構造の起源を考える前に, 我々の Γ - \bar{M} -Z方向の角度分解光電子スペクトルの結果が, 「本当に」フェルミ準位を横切っているのかどうかについて考える。 Γ - \bar{M} -Z方向のフェルミ準位の光電子の運動量分布の変化 (青色) と光電子の (フェルミ準位近傍の) 結合エネルギーに関する積分強度 (赤色) の運動

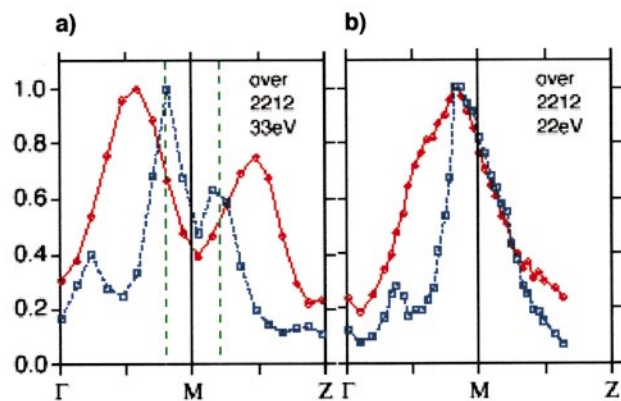


図4 a) $h\nu=33\text{eV}$ の放射光を用いて測定された, Γ - \bar{M} -Z方向のフェルミ準位の光電子の運動量分布の変化 (青色) と0.6eVの結合エネルギーからフェルミ準位までの光電子の積分強度 (赤色) の運動量分布。b) $h\nu=22\text{eV}$ の放射光を用いて測定された, Γ - \bar{M} -Z方向のフェルミ準位の光電子の運動量分布の変化 (青色) と積分強度 (赤色) の運動量分布。

量分布を図4 a)に示した。フェルミ準位を横切るバンドが存在するならば, フェルミ準位の光電子の強度はその横切るときの運動量 (フェルミ波数) で極大値をとることが期待される。一方, この方向の積分強度はフェルミ波数の場所で横切る前の積分強度の半分になると考えられる。図4 a)の緑色の線は, 積分強度が最大値の半分になる位置を示したものである。この位置は, ほぼフェルミ準位の強度の極大となる場所と一致していることが分かる。つまりこの Γ - \bar{M} -Z方向 (緑線で示した場所) において, フェルミ準位を横切るバンドが一つ存在することを示しているのである。 $h\nu=22\text{eV}$ の放射光を用いて測定した場合の光電子スペクトルの強度変化を図4 b)に示す。この結果は, 過去の結果とほぼ一致し, フェルミ準位の強度 (青色) および積分強度 (赤色) 共に極大値を持たない。このことにより, 従来の光電子分光の議論において, フェルミ準位を横切るバンドがこの Γ - \bar{M} -Z方向に於いて存在しないと考えられてきたのである。また, $h\nu=22\text{eV}$ で観測された \bar{M} 回りの強度の極端な非対称性は, 光電子分光においてしばしば現われるブリルアンゾーン境界における遷移確率の変化によるものと考えられ¹⁴⁾, この系の電子構造の議論においては詳細に取り扱われてこなかった。これに対して, $h\nu=33\text{eV}$ で測定した強度分布は, \bar{M} 点において対称的であり, \bar{M} 点の前後でフェルミ準位を横切るバンドが存在することを強く示唆している。

次に, フェルミ面の形状を描き出すために, 角度走査光電子分光を用いて広範囲の波数空間での光電子スペクトルの測定を行った。図3 b)は, $h\nu=33\text{eV}$ を用いて測定したBSCCOのフェルミ面の形状である。我々の結論は,

BSCCO系のフェルミ面は、 \bar{M} 点を中心とする「電子的」なフェルミ面が存在するということである。では、なぜこれまでの結果と今回の我々の結果にこれ程までの差が生じたのであろうか。この原因として、以下のようなことが関連しているのではないかと我々は考えている：

- 1) 一つには、我々の用いた試料が良質で平坦だったことが考えられる。従来結果(図3 c))と我々の結果(図3 e))を比べると、我々が測定を行った角度分解光電子スペクトルの各構造のエネルギー幅がかなり狭いことが分かる。装置のエネルギーや空間分解能は従来測定とほぼ同程度と考えられるので、今回我々が用いた試料が良質であったことが考えられる。
- 2) 次に、 Bi_2O_2 ブロック層の超周期構造の影響が考えられる。従来研究では、たとえば、図3 b)の Γ 点近傍の超周期の構造の光電子強度と \bar{M} 点近傍の主構造の構造の光電子強度を比較すると、相当の割合で超周期の構造の影響を受けていることが分かる。一方、今回の我々の光電子分光において、主構造に比較して超周期の構造の影響が従来結果と比べて大幅に抑えられている事が分かる(図3 b))。また、図4 b)のフェルミ準位光電位の強度変化と積分強度の変化が非対称性でフェルミ準位を横切るバンドが無いこともこの超周期が影響しているとも考えられる。つまり、図4 b)に示されているように、 \bar{M} 点近傍に超周期の構造があらわれ、その結果、主構造との分離を困難にしていると考えられる。では、なぜ今回我々がこの超周期の構造を抑えることが出来たのであろうか。原因は、二つ考えられる。一つは、今回用いた試料の超周期の構造による影響が、従来用いられた試料のものに比べ少なかったこと。もう一つの可能性は、主構造と超周期構造の光源の波長依存性の差異が考えられる。
- 3) これ以外に、非弾性散乱の波長依存成効果、前述したような光電子励起に伴う行列要素の差異等が考えられる。

何れにせよ、これまでの結果が(広義の意味において)「外因的な」影響を受け、この系に「特有な」電子構造を描き出していなかったものと考えられる。

次に考えなければならないことは、今回観測されたBSCCO系の Γ 点回りの「電子的な」フェルミ面を、どのように解釈すればよいのかという問題である。残念ながら現在のところ、この問題に関しては明確な答えを出すに至っていない。ただし、今回の光電子分光の結果とバンド計算を比較することにより、以下の点を考慮する必要があると考えられる：

- 1) 始めに、先程述べた Bi_2O_2 ブロックによる BiO フェルミ面の影響が考えられる。しかし、 $h\nu=33\text{eV}$ で観測されたフェルミ準位を横切るバンドが \bar{M} 点近で非占有状態に分散していることから、 BiO フェルミ面では説明することは不可能である(BiO フェルミ面は、 \bar{M} 点近傍の「電子的な」フェルミ面)。
- 2) バンド計算で予測されている BiO フェルミ面は、今回の実験では観測されなかった。
- 3) 今回観測された、 Γ 点を中心とする「電子的な」フェルミ面は、Masiida等による Bi_2O_2 ブロックによるフェルミ準位近傍の構造と CuO_2 面の構造との相互作用を取り込まない場合の CuO フェルミ面の形状と良く類似している¹³⁾。

これらの実験事実は、今後、この系の電子構造を解明する上での重要な手がかりを与えたものと考えられる。

近年、この系に関して、ストライプの影響が電子構造に示されているのではないかと報告がされている^{10, 11)}。Saini等のグループは、今回我々が用いたのと同程度のエネルギー($h\nu=33\text{eV}$)の放射光を用いて角度走査光電子分光の実験を行った¹¹⁾。彼等の結論の一つに、この系のフェルミ面が \bar{M} 点近傍でストライプに関連したエネルギーギャップが開いているのではないかと指摘がある。しかし、この結論は、従来フェルミ面を元にして導き出された結論であり、我々の結論を元にして考えるとこの系の \bar{M} 点近傍の光電子強度の減少はストライプの根拠とはならないと考えられる。つまり、 \bar{M} 点近傍には占有された電子状態が無く、それが超周期の構造と結び付くことにより、 \bar{M} 点近傍でb軸に沿った様なギャップのようなものが観測されたと考えられるのである(図4 a)参照)。このことは、図3 d)のバンド分散関係において Γ - \bar{M} -Z方向のバンド分散関係で \bar{M} 点近傍に(ストライプ構造による)エネルギーギャップが開いているのではなく、バンドが非占有状態に分散していることに対応している。

近年、 Sr_2RuO_4 酸化物でも、ここで述べたようなBSCCOの電子構造の入射光のエネルギー依存性が報告されている¹⁵⁻¹⁷⁾。従来角度分解光電子分光によるこの系の電子構造は、バンド計算の予測と異なり1枚の電子的なフェルミ面と2枚のホールのなフェルミ面からなり、 M 点近傍にextended van Hove特異点(evHS)が存在すると報告されていた^{15, 16)}。このevHSは、BSCCO系の \bar{M} 点近傍のvan Hove特異点の構造と類似しており、これらの2次元構造を持つ酸化物に共通に現われる特異なバルク電子構造の振る舞いと考えられてきた。しかし、近年報告されたPuchkov等によるRu酸化物の角度分解光電子スペクトルの入射光エネルギー依存性の結果は、 $h\nu=26.4\text{eV}$ の放射光を用いた場合、2枚の電子的なフェルミ面と1枚の

ホール的なフェルミ面からなり、M点近傍のevHSは観測されないという従来の結果と異なる結果が報告された¹⁷⁾。彼等の結果は、バンド計算やde-Hass-van Alphenの結果を矛盾無く説明出来るとしている。残念ながら、彼等の論文においても、角度分解光電子スペクトルの光のエネルギー依存性の原因に関しては明確な答えが出ていない。しかし、 $h\nu=23\text{eV}$ 以上の光を用いて測定した角度分解光電子スペクトルの結果が他の物性測定やバンド計算と良く一致することと、 $h\nu=23\text{eV}$ 以下の光を用いて観測されたM点近傍の電子構造の振る舞いがバルクの電子構造から容易に説明つかないことから、以前に報告されたM点近傍のevHS等の特異な電子構造は何か「外因的な」原因より引き起こされているのではないかと結論づけられている。この結果は、ここで紹介したBSCCOの結論と非常に良く類似している。現在、このような例は、ここで紹介したBSCCOとSr₂RuO₄酸化物だけであるが、他の2次元構造を持つ酸化物でも引き起こされている可能性が十分にあると考えられる。

§ 5 まとめ

今回我々の研究において、従来と異なるフェルミ面を描き出すことに成功した。このフェルミ面は、BSCCOのバルクの本質的な電子構造を表わしており、従来の結果は何か「外因的な」原因によりのバルクの電子構造を反映していないと考えられる(特に、 \bar{M} 点近傍の電子構造)。今後の緊急の課題として、今回観測されたフェルミ面を基にして、これまで行われてきた種々の研究、例えば、超電導ギャップ及び擬ギャップの対称性、キャリアー依存性等の超電導に直接関連すると考えられる問題を全て再調査する必要がある。

これらの結果は、BSCCO系の高温度超電導体の超電導機構に関する実験及び理論の再構築を促すものになると考えられる。

謝 辞

角度走査光電子分光装置の開発をするにあたりご尽力を頂いた多くの関係各位の皆様に感謝申し上げます。装置の設計・建設に重要な役割を果たされた阪東寛、春山雄一両氏に深く感謝いたします。BSCCO試料に関しては、岡邦彦氏からご提供いただき、山口祐二氏には同試料に関して貴重なコメントを頂きました。また、白川直樹氏には、Sr₂RuO₄系の電子構造に関して貴重なコメントを頂きました。本実験は、コロラド大学Dan Dessau, Yi-De Chuang, Adam Gromko氏との共同研究である。本角度走

査光電子分光装置の開発の一部は産業科学技術研究開発制度の一環としてNEDOから委託されました。

参 考 文 献

- 1) Z. -X. Shen and D. S. Dessau, Physics Reports 253 (1995) 1.
- 2) Y. -D. Chuang *et. al.*, Phys. Rev. Lett.に投稿中.
- 3) 相浦義弘他, 電子技術総合研究所彙報 61 (1997) 479.
- 4) 相浦義弘, 日本物理学会誌 53 (1998) 430.
- 5) D. S. Dessau *et. al.*, Phys. Rev Lett. 71 (1993) 2781.
- 6) H. Ding *et. al.*, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1533.
- 7) Z. -X. Shen *et. al.*, Rev. Lett. 70 (1993) 1553.
- 8) Z. -X. Shen *et. al.*, Science 267 (1995) 343.
- 9) A. G. Loser *et. al.*, Science 273 (1996) 325.
- 10) Z. -X. Shen *et. al.*, Science 280 (1998) 259.
- 11) N. L. Saini *et.al.*, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3467.
- 12) P. Aebi *et. al.*, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2757; J. Osterwalder *et. al.*, Appl. Phys. A60 (1995) 247.
- 13) S. Massida *et. al.*, Physica C152 (1988) 251.
- 14) S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy (Springer, 1995)"の7章参照
- 15) T. Yokoya *et. al.*, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3009.
- 16) D. H. Lu *et. al.*, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4845.
- 17) A. V. Puchkov *et. al.*, Phys. Rev. B58 (1998) R13322. (1999. 2.25受付)