Photoemission Study of Bi-System High-Tc Superconductor

Bi系高温超伝導体の光電子分光

Takashi Takahashi and Toshiaki Kusunoki

Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980, Japan

TEL: 022-222-1800 FAX: 022-225-1891

(Received 30, May 1991 Accepted 19, June 1991)

ABSTRACT

Angle-resolved photoemission study on hole-concentration dependence in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ high-Tc superconductor has been reported. The result clearly shows that (1) there exist two large Fermi surfaces as predicted from the band structure calculation, (2) the Fermi liquid states giving such large Fermi surfaces are formed by hole-doping, and (3) the hole-doping does not necessarily cause a rigid shift of the Fermi level but creates new electronic states in the charge-transfer gap.

Key Words : high-Tc superconductor, photoemission, electronic structure, Fermi surface.

1 はじめに

酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構を解明し、さらに高い超伝導転移温度を持つ新物質提案の指針を与えるためには、そのクーパー対形成の舞台であるフェルミ準位近傍の電子状態を明らかにする必要がある。光電子分光は、電子状態を直接観測できるという点で非常に強力な実験手段であり、高温超伝導体発見の初期から積極的に適用され、高温超伝導体の電子構造解明に大きく貢献している。さらに最近、高エネルギー分解能化、低温での測定が進み、超伝導ギャップの直接観測の報告もある。本稿では、酸化物高温超伝導体の光電子分光、逆光電子分光研究の現状を説明し、それらに基づいて高温超伝導体の電子状態について考察したい。

2 光電子分光法

物質に光を入射すると外部光電効果により占有準位にあった電子が真空中に放出される。Figure 1に示すように、入射する光のエネルギーを $\hbar\omega$ 、放出された電子の運動エネルギーを E_k 、放出された電子が物質中にあった時の結合エネルギー（フェルミ準位からのエネルギー）を E_s とすると、その間には

$$\hbar\omega = E_k + E_s + \phi$$

のエネルギー保存則が成立する。ここで ϕ は物質の仕事関数（フェルミ準位と真空準位のエネルギー差）で、物質固有の量である。従って、真空中に飛び出した電子の運動エネルギー E_k とその強度を測定することにより、物質中の電子状態を直接調べることができる。角度分解光電

Fig.1 Schematic diagram of photoemission spectroscopy. The energy-conservation law, $\hbar\omega = E_k + E_B + \phi$, is established.

子分光法とは単結晶表面から放出された光電子の立体角中への放出分布を測定するもので、電子が単結晶表面を通過する際、運動量の表面平行成分が保存することを利用して、単結晶の二次元的バンド分散を描き出すことができる。¹ 高温超伝導体、とりわけBi系高温超伝導体は強い2次元性を持ち、単結晶表面に垂直な方向にはほとんどバンド分散はないと考えられる。このことが高温超伝導体研究において光電子分光の有用性をさらに高めている。角度分解光電子分光測定には励起光として真空紫外領域の励起光を使う。この領域の光で励起された光電子の固体内での平均自由行程は非常に短く、10～100 Å程度であり表面の状態に非常に敏感である。そのため超高真空中でのへき開などによる清浄な試料表面の作成が必要となる。

3 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈の角度分解光電子分光

角度分解光電子分光を行うためには、平坦な表面を持つ比較的大きな単結晶が必要である。我々はflux法により5×5×0.2 mm³ほどのBi₂Sr₂CaCu₂O₈単結晶を育成した。まずBi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃、及びCuO粉末を化学量論比で混合したものに、約20重量%のKClをfluxとして加え、混合し、白金るつぽ中で890℃に加熱した後、～0.5℃/hの割合で850℃まで徐冷し、

炉冷したものである。Bi₂Sr₂CaCu₂O₈単結晶であることはX線回折により確認した。またT_cは85 Kである。光電子分光実験は、分子科学研究所シンクロトロン放射光実験施設(UVSOR)のBL-8B2で行い、エネルギー及び角度分解能はそれぞれ0.2 eVと2°である。測定試料表面は超高真空中でのへき開によって得た。フェルミ準位の決定は測定後、試料上に金を蒸着し、そのフェルミ準位を基準にした。

角度分解測定は、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈を斜方晶系と見たときのブリルアンゾーン中の対称性の高いΓ-X(Y)、Γ-M方向で行った。Γ-X(Y)方向は、CuO₂面内のCu-Cu、あるいはO-Oの結合方向であり、Γ-M方向はCu-Oの結合方向に対応している。しかしながら、Bi系ではa軸とb軸の長さはほぼ同じであり正方晶系に非常に近いため光電子分光ではΓ-XとΓ-Y方向は区別できない。

Figure2にBi₂Sr₂CaCu₂O₈単結晶の角度分解光電子分光スペクトルを示す。² スペクトル中にはいくつかの構造(A～F)が見い出される。ここで注目すべきは、スペクトル中に明らかなフェルミ端構造が観測されることである。

Fig.2 Angle-resolved photoemission spectra of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ measured at $\hbar\omega = 18\text{eV}$. Polar angle(θ) referred to the surface normal is indicated on each spectrum.

Fig.3 Angle-resolved photoemission spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ in the vicinity of the Fermi level. Two bands crossing the Fermi level are observed.

Figure 3 にフェルミ準位近傍を拡大して測定したスペクトルを示す。2本のバンドA、Bが明確なエネルギー分散を示していることがわかる。Γ-X方向においてはバンドAが $\theta = 7.5^\circ$ で、バンドBが $\theta = 17.5^\circ$ で、またΓ-M方向でもバンドAが $\theta = 7.5^\circ$ でフェルミ準位を横切っているように見える。Figure 2、3の角度分解光電子分光スペクトルから求められる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の2次元的なバンド分散を描いたものがFigure 4である。バンドAは0.2 eV程度のバンド分散を示しΓ点を離れるとすぐフェルミ準位を切っているように見える。またバンドBは約0.5 eVの分散を示し、Γ点とX点の midpoint 付近でフェルミ準位を切っている。これらの事はBi系高温超伝導体において、バンド計算から予測されているような「大きな」フェルミ面が存在していることを示唆している。このようなフェルミ面端構造は、細かな違いはあるものの、アメリカのOlsonら³やドイツのManzkeら⁴によっても観測され、またY系などの他の高温超伝導体でも観測されている。⁵ このことは高温超伝導体に明確なフェルミ面が

Fig.4 Band structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ determined by the present angle-resolved photoemission study. Thin solid lines show the band structure calculation by Massidda et al.⁷

存在し、超伝導発現機構を理解する上でフェルミ液体状態を出発点とするアプローチの正当性を示している。

4 ホールのドーブ量を変化させた $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.4, 0.6$)の角度分 解光電子分光

非超伝導体(絶縁体)から超伝導体への転移における電子状態の変化を調べることは、フェルミ液体状態形成の起源を探る上で重要である。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶はas-grownの段階で過剰酸素のため既にホールがドーブされ超伝導体となる。ホール濃度のコントロールは、2価のCaを3価のYで置換することにより行った。単結晶 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.4, 0.6$)は Bi_2O_3 、 CaCO_3 自身をfluxとするself-flux法で育成した。育成した単結晶中のYとCaの組成比は、EPMA (Electron-Probe-Micro-Analysis) およびc軸の格子定数の測定(Yの

Fig.5 Comparison of representative angle-resolved photoemission spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x=0.0, 0.4$, and 0.6)

ドーピング量によってc軸の長さが変わる)から求めた。電気抵抗および帯磁率の測定から、 $x = 0.6$ の単結晶は非超伝導体(絶縁体)、 $x = 0.4$ の単結晶は $T = 50\text{ K}$ 付近で一度抵抗の減少がみられるものの、さらに低温で再び抵抗が増加し、超伝導体と非超伝導体の境界付近の組成であると考えられる。

Figure 5に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.0, 0.4, 0.6$)の価電子帯とフェルミ準位付近の角度分解光電子分光スペクトルの比較を示す。非超伝導体($x = 0.6$)から超伝導体($x = 0.0$)への変化(ホールのドーピング量の増加)に伴い、結合エネルギー $2.2\text{ eV} \sim 1.4\text{ eV}$ に見られる肩構造(バンドC)が連続的に 0.8 eV 程度フェルミ準位に近い方へシフトしている。一方深い結合エネルギーの領域(バンドD~F)は、多少($\sim 0.2\text{ eV}$)のシフトはあるもののバンドCのような顕著な変化は見られない。 $x = 0.6$ ではフェルミ準位近傍に全く電子状態は観測されない。ホールが僅かにドーピングされた $x = 0.4$ では、フェルミ準位より少し離れた位置にブロードなピークが観測され、絶縁体のギャップ中に新たな電子状態が成長していることがわかる。さらにホールがドーピングされ、超伝導体となった $x = 0.0$ ではフェル

Fig.6 Band structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x=0.0, 0.4$, and 0.6) determined by angle-resolved photoemission. Symbols $\circ$, $\bullet$ and $\blacktriangle$ represent the results for $x=0.0, 0.4$, and 0.6 , respectively.

ミ準位近傍に系の金属的性格を示す大きな電子状態密度が観測される。次に角度分解光電子分光から求めた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x = 0.0, 0.4, 0.6$)のバンド分散の比較をFigure 6に示す。高結合エネルギー領域のバンドD、E、Fは非超伝導体-超伝導体転移において特に大きな変化は示さない。一方、低結合エネルギー領域のバンドCはホールのドーピング量の増加に伴いフェルミ準位側へ顕著なシフトを示している。フェルミ準位近傍においては、 $x = 0.6$ の試料で全く電子状態は観測されないが、 $x = 0.4$ ではフェルミ準位より少し離れた位置に僅かに分散を示すバンドが観測され、さらにホールがドーピングされ超伝導体($x = 0.0$)になると、フェルミ準位を切る明確なエネルギー分散を示す2本のバンドA、Bが出現する。

このように非超伝導体-超伝導体転移における電子状態の変化は、ホールのドーピングによってフェルミ準位付近に新たな電子状態が形成されることによって引き起こされていることがわかる。⁷ また、フェルミ準位付近のバンドA~Cは共鳴光電子分光²、軟X線吸収分光⁷からいずれも $0-2\text{ p}$ 的性格が強いバンドであることがわかっている。

5 超伝導ギャップの観測

光電子分光における高エネルギー分解能化は高温超伝導体の超伝導ギャップの直接観測を可能にした。Figure 7 に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ について、超伝導転移点 T_c の上下で測定した角度分解光電子スペクトルを示す。³ T_c より上の温度ではフェルミ準位上に有限な電子状態密度が観測されるが、 T_c より下の温度ではフェルミ準位上の状態密度は減少し、逆にフェルミ準位よりやや低結合エネルギーの状態密度が増加している事がわかる。この変化は、超伝導転位点温度の下で超伝導ギャップが開いている事を直接示しているものである。これをBCS的な等方的超伝導ギャップと考えると $2\Delta/k_B T_c \sim 7$ であり、BCS弱結合理論の値3.5よりもはるかに大きく、高温超伝導体が強結合領域にあることを示唆している。

Fig.7 Angle-resolved photoemission spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ taken at temperatures above (open circles) and below (crosses) T_c .³ Opening of the superconducting gap is observed.

6 逆光電子分光

逆光電子分光法は、外部光電効果の逆過程を利用して、物質の非占有電子状態を調べる最も直接的な方法である。⁸ とりわけ、フェルミ準位近傍の電子状態を調べる場合には、光電子分光と逆光電子分光の併用が強力な手段となる。Figure 8 に、Bi系超伝導体でCaをYで置換して、ホール濃度を变化させた焼結体試料につ

いての逆光電子スペクトルを光電子スペクトルと比較して示す。非超伝導体 ($x = 0.5$) ではほとんど見られないフェルミ準位近傍のスペクトル強度が、ホールのドーピング量の増加に伴い単調に増加することがわかる。注目すべき事は、ホールのドーピング量の変化によって、非占有電子状態から占有電子状態への電子状態の移動、さらにその逆過程も観測されないことである。このことは、光電子分光の結果でも推測されたが、ホールのドーピングによりフェルミ準位のシフトは起きず、ギャップ中に新たな電子状態が形成されることを示している。

Fig.8 Comparison of photoemission and inverse photoemission spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ ($x=0.0-0.5$). Hole doping creates new electronic states in the vicinity of the Fermi level.

7 高温超伝導体の電子構造

以上の光電子分光、逆光電子分光実験の結果から導かれる高温超伝導体の非超伝導体-超伝導体転移の電子状態の模式図をFigure 9 に示す。非超伝導体においては強いCu-3d電子間のクーロン反発力によりモットーハバードギャップが開き、その間に0-2p占有準位が位置することから、約2eV程度の電荷移動ギャップが形成される (Figure 9 (a))。ホールがドーピングされると (b) (c) に示すようにギャップ

中に新しい電子状態が形成される。この新しい mid-gap-states は、ホールがドーピングされることにより初めて形成され、さらにその強度がホールのドーピング量に相関するという意味で、一種の不純物準位と見なすことができる。この mid-gap-states は共鳴光電子分光、軟 X 線吸収分光実験から強い $O-2p$ 的性格を持っていることがわかっている。また、ホールのドーピングにより、バンド C がフェルミ準位に近づくと同時に、新たに形成された電子状態の重心もフェルミ準位に近付くことが観測される。さらにホールがドーピングされ系が超伝導体になると (d)、フェルミ準位を切るような 2 本のバンド A、B が出現し「大きな」フェルミ面を形成する。このようにして高温超伝導発現の舞台となるフェルミ液体状態が形成されるものと考えられる。高温超伝導はこのフェルミ液体状態中のホール（または電子）が強い電子-格子相互作用を媒介として、クーパ対を形成することにより引き起こされるものと推測される。

8 おわりに

光電子分光をはじめとする高エネルギー分光による酸化物高温超伝導体の研究は世界中で精力的に行われており、大きな成果を挙げている。フェルミ液体状態や超伝導ギャップの存在はすでに多くのグループによって確認され、実験的には既に確立したと言える。しかしながら、電子相関の影響がどの程度大きいのか、またバンド計算がどこまで正しいのかという点については各実験グループの間で立場が異なる。高温超伝導発現機構解明に最終的な結論を与えるためには、より高分解能で精度の良い、系統的な実験が必要である。

Fig.9 Schematic diagram of the electronic structure and formation-process of the Fermi-liquid states in Bi system high-Tc superconductor.

REFERENCES

- ¹T.Takahashi, Solid State Physics 24, 391 (1989) (in Japanese).
- ²T.Takahashi et al., Nature 334, 691 (1988).
- ³C.G.Olson et al., Science 245, 731 (1989).
- ⁴R.Manzke et al., Physica C 162, 1381 (1989).
- ⁵J.C.Campuzano et al., Phys. Rev. Lett. 64, 2308(1990).
- ⁶T.Takahashi et al., Physica C 170, 416(1990).
- ⁷H.Matsuyama et al., Physica C 160, 567(1989).
- ⁸T.Takahashi, Solid State Physics 23, 397 (1988) (in Japanese).