

Title	高温超伝導体のSTM/STSと強相関電子系の特異な電子状態
Author(s)	川合, 知二
Citation	大阪大学低温センターだより. 1995, 92, p. 15-20
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7474">https://hdl.handle.net/11094/7474</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 高温超伝導体のSTM/STSと 強相関電子系の特異な電子状態

産業科学研究所 川合 知二 (内線8445)

E-mail : kawai@sanken.osaka-u.ac.jp

高温超伝導体は、 $\text{CuO}_2$ 平面とストロンチウムやカルシウム、イットリウムなどのイオンの積層からなっている。この様な原子層単位の層状構造をレーザー-MBE法によって作り、結晶成長の様子やこの物質に特有な電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) およびRHEED(高速反射電子線回折) でみていくことができる。本稿は、無限層化合物と呼ばれる  $(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{CuO}_2$  を例として、STM/STS (走査トンネル分光) によって明らかにされた特異な電子状態について解説する。

## 1. 原子層、分子層単位での結晶成長

図1に示すように、レーザー-MBE法によって  $(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{CuO}_2$  無限層薄膜をレイヤーバイレイヤーに形成し、その成長過程をSTMおよびRHEEDで観察する。図2は、分子層単位で成長させた場合の

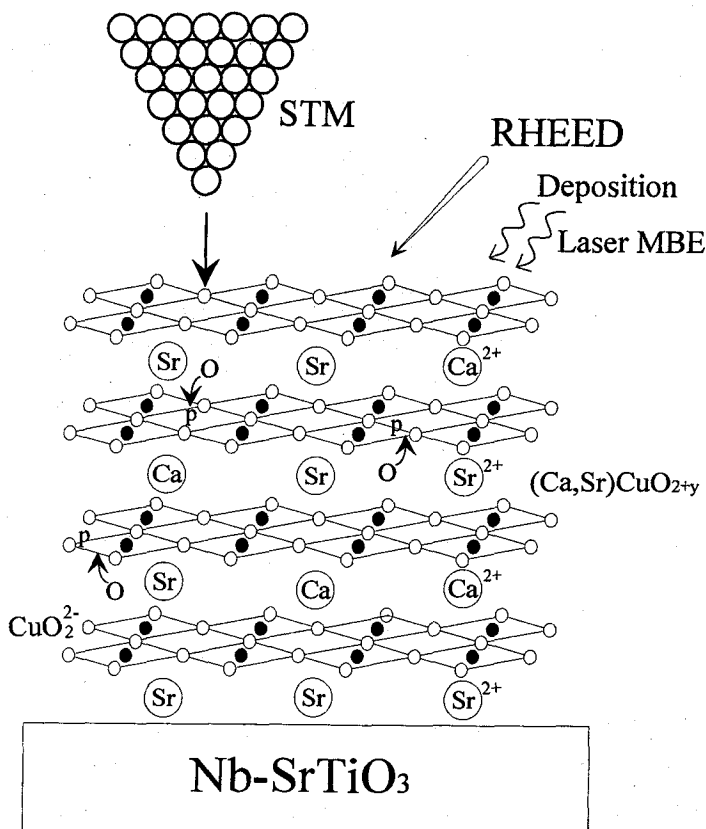


図1. Laser MBEによる  $(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{CuO}_2$  層の成長と、STM, RHEEDによる観察の模式図

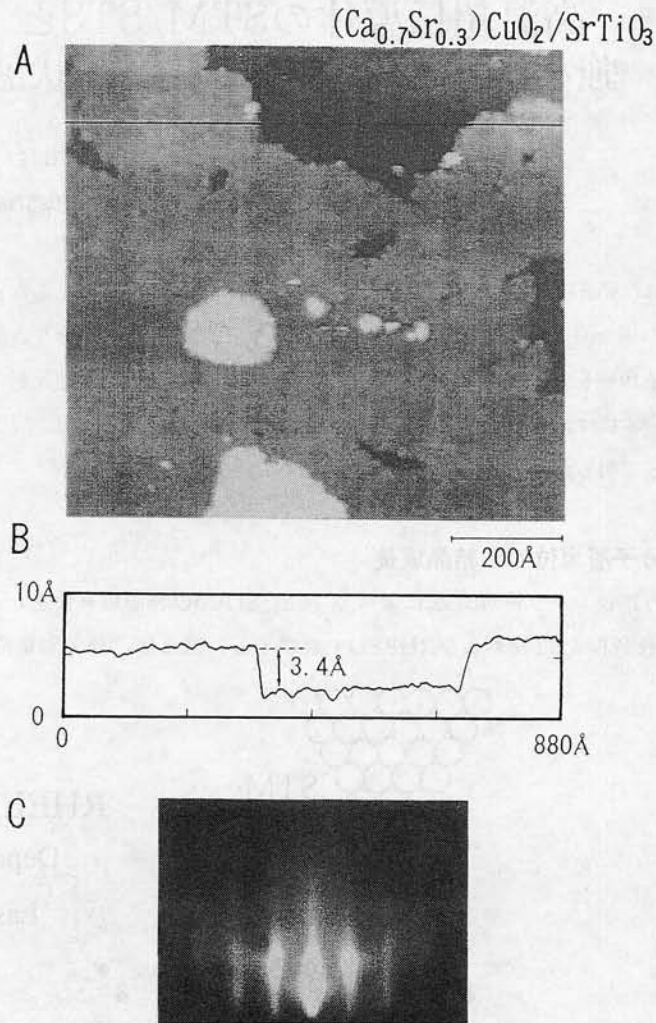


図2.  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ 薄膜のSTM像とRHEEDパターン

STM像とRHEEDの回折パターンである。これから薄膜が分子層単位で非常になめらかに成長していることが、良くわかる。RHEEDのパターンもストリーク状を示しており、この平坦性を支持している。そのような表面の上に、さらに一層酸化銅の層を堆積したときのSTM像では、分子層単位の3.4 Åに加えて $\text{CuO}_2$ 原子層単位の2.1 Åの高さがみられる。またRHEEDパターンでは、さらにエキストラピークと呼ばれる新しい回折パターンがみられ、 $\text{CuO}_2$ 層が層状に成長していることがわかる。

## 2. 酸化銅化合物の特異な電子状態

図3は、高温超伝導体の $\text{CuO}_2$ の二次元正方格子のスキームとエネルギーダイアグラムを示している。2価の銅は9個のd電子を持つ。銅は3d遷移金属群の後方にあり電子相関が非常に強い（オンサイトのクローン反発力が強い）ため、図3に示すように $d^{10}$ のエネルギー準位と $d^9$ のエネルギー準位間にはギャップ（モットーハバードギャップ）が生じる。さらに、酸素の2p準位が $d^9$ 準位より高く、電荷

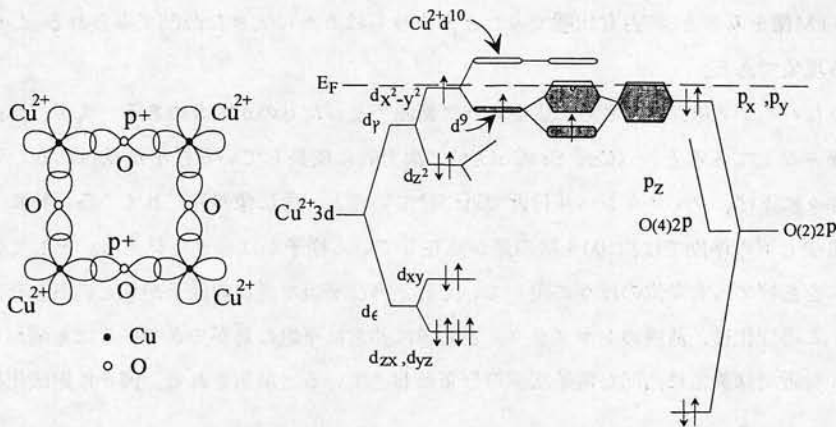


図3. CuO<sub>2</sub>系の電子構造のダイアグラム

移動型のギャップ構造をもつ。d<sup>9</sup>と02p軌道は混成しており、これをSTMで観察していくと、非占有準位に対してはd<sup>10</sup>の、又、占有準位ではd<sup>9</sup>+02p状態の状態密度を反映したマッピングができるはずである。

図4(a)には非占有準位（チップバイアス：-2V）の電子状態のマッピングを高分解能でとったSTM像が示されている。図3に示したCuO<sub>2</sub>の正方格子に対応する4Å周期の原子分解像が得られており、また非常に平坦な表面であることがわかる。これは図3に示したCu<sup>2+</sup>（dの状態）に電子を入れるときの状態密度のマッピング、すなわちd<sup>10</sup>軌道からなる正方格子のマッピングを表していると考えられる。非常に興味があるのは、図4(b)に示してあるように同じ場所をフェルミレベル付近の占有準位（チップバイアス：+0.5V）でみると、表面の凸凹が全く違うことである。フェルミレベル付近の占

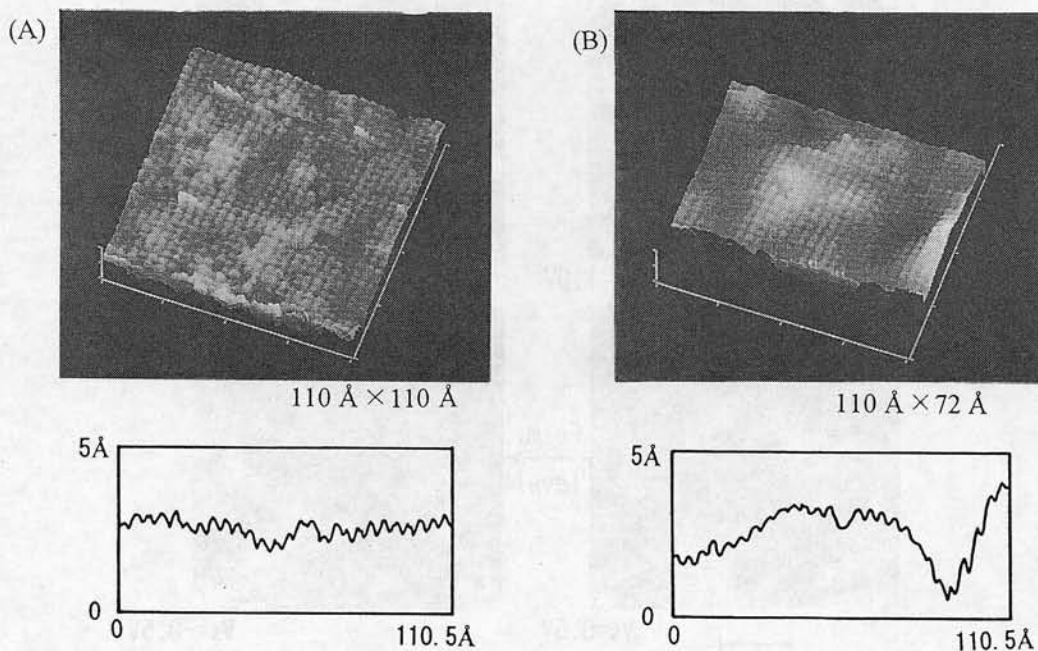


図4. (a) (Ca, Sr)CuO<sub>2</sub>の非占有準位 (V<sub>tip</sub> = -2V) の高分解能STM像と、(b) 占有準位 (V<sub>tip</sub> = +0.5V) の高分解能STM像

有状態のSTM像をみると、非占有状態で見たとときよりもはるかに大きな凸凹がみられる。これはきわめて興味ある現象である。

このようなバイアス依存性をさらに広いエリア範囲でとったものが図5である。まず、非占有状態で表面でスキャンしてみると、(Ca, Sr)CuO<sub>2</sub>が二次元的に成長している様子が見られる。そのバイアス電位を徐々に下げ、フェルミレベル付近で近づけていくと、急に像がみだれてくる。特にフェルミレベルよりも少し下の準位では約100Å状の島が点在している様子をはっきり見える。そしてさらにチップバイアスをあげて占有準位のほうに戻していくと、再び平坦な島状の様子が見え、占有非占有とも変わらない。この変化は、薄膜のトポグラフィとしては非常に平坦な島ができていても関わらず、フェルミレベル付近では異常に凸凹な電子状態の分布がおきていると解釈される。図6に銅酸化物系の電子

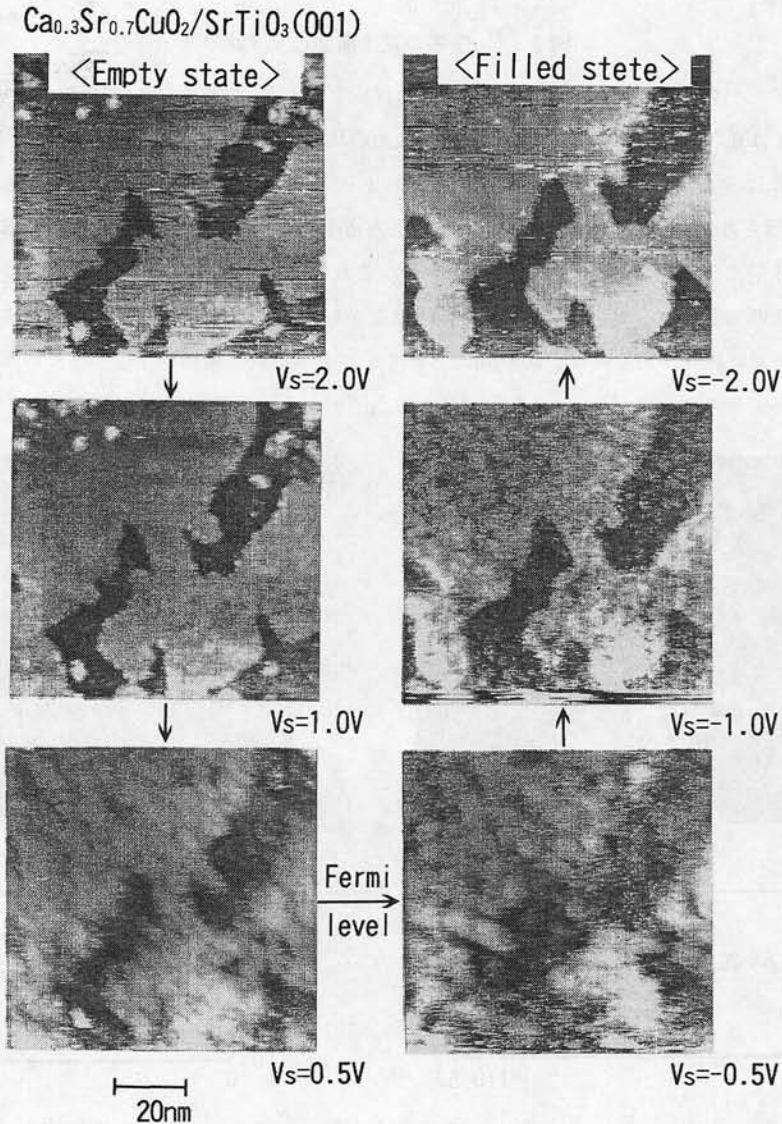


図5. ワイドスキャンのバイアス依存性

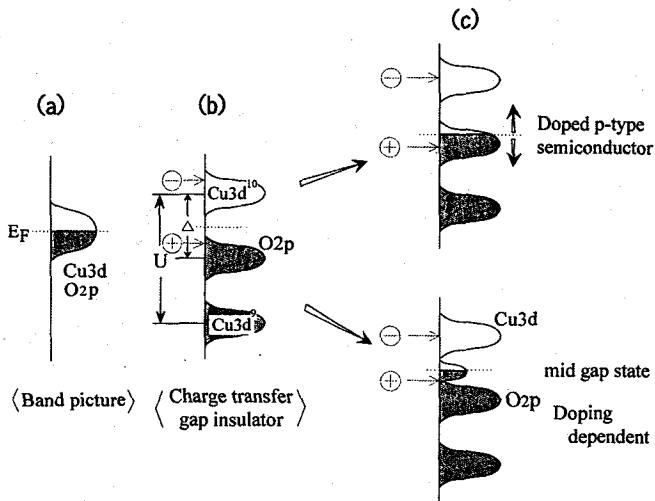


図6. 銅酸化物の電子状態スキーム  
 (a)バンド描像 (b)電荷移動型絶縁体  
 (c)p型半導体モデルとミッドギャップ準位のモデル

状態を示すが、STMで観察された電位依存性は銅酸化物の強相関電子系に特有な電子状態を反映しているようである。図6の一番左に示してあるようないわゆるバンド描像で表されるエネルギーダイアグラムではこの様なバイアス依存性は考えにくい。銅酸化物は図6の中央に示してあるように、酸素の2pレベルと銅の $d^{10}$ レベル間でギャップを生じる電荷移動型絶縁体であることが知られている。ここにホールをドーピングしていったときに図6に右上にあるように単に半導体的にフェルミレベルがシフトしていくのであれば、前述したような電位依存性はみられないはずである。実験結果から、ドーピングによってちょうどフェルミレベル付近に新たな準位を生じる、すなわち図6の右下にあるようなミッドギャップ準位を生じると考えればこれが説明できる。フェルミレベル直下の占有状態で観察された凸凹は、 $(Ca, Sr)CuO_2$ へのドーピングの分布をミッドギャップ準位の分布として見ていることになる。このようなミッドギャップ準位の状態密度の形を見るために、以下に示すように走査トンネル分光(STS)を測定してみた。

### 3. 高温超伝導体のSTS(走査トンネル分光)

図7の(a)(b)には、ドーピングしていない $(Ca, Sr)CuO_2$ 無限層薄膜のSTSと(a)、ドーピングした状態のSTS(b)が示されている。ドーピングしていない無限層薄膜では約1eV程度のギャップが明瞭にみら

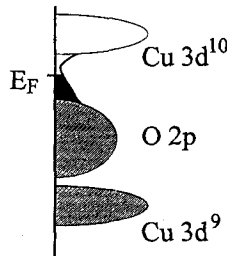
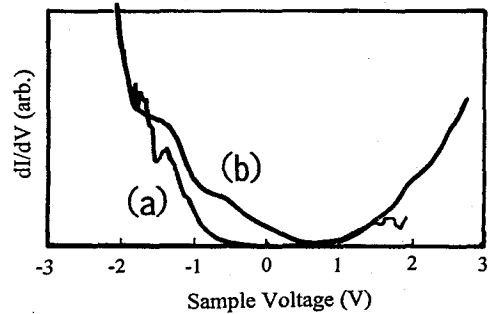


図7. (a)ドーピングしていない $(Ca, Sr)CuO_2$ のSTSと、(b)ドーピングした状態のSTS。下に、ギャップ内準位の形をスキームとして表している。

れる。サンプル電圧のマイナス側が占有準位であり、またプラス側が非占有準位である。ホールをドーピングすることによって、フェルミレベル付近に状態が出現することがわかる。ただし、その出現の仕方は図6の右下に示したようにピークとして出現するのではなく、むしろ占有準位側および非占有準位側からわき出すように現われてきている。このようなインギャップ準位の特異な現れ方は、決して無限層薄膜だけに特有のものではない。図8に示すように $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$ でも同様にみられる。ドーピングを行うにしたがって、フェルミレベルの両側に準位が生じ始め、やがてフェルミレベルに明瞭な状態密度があらわれ、金属へと変化していく様子が見られる。このような変化は、バンド描像で示される通常の金属と違うCuO強相関電子系の特徴的な電子状態を表している。図9にドーピングにともなう $E_F$ 付近の状態変化の3つのモデルを示すが、ミッドギャップ準位が $E_F$ のところでピークとなって現れるという考え方(a)は今回の実験で否定される。またドーピングにしたがって、 $E_F$ が急激に大きくシフトして、価電子帯の上に動くという考え方(b)も本実験で否定される。むしろ藤森らが指摘しているように、 $E_F$ はあまり大きく動かず、その上と下から新たなインギャップ状態が生じるというのが本当の姿であるようである。このように高温超伝導体は、通常非金属/金属転移の様子とはまったく異なった様相を呈する。STM/STSは表面のトポグラフィに関する情報を与えるだけでなく、このように強い電子相関を持った系の特異な電子状態の変化を明瞭に我々を示してくれる。

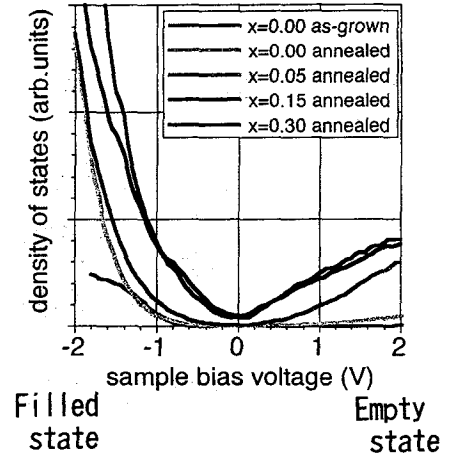


図8.  $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$  ( $x = 0 \sim 0.30$ ) の STSのドーピング依存性

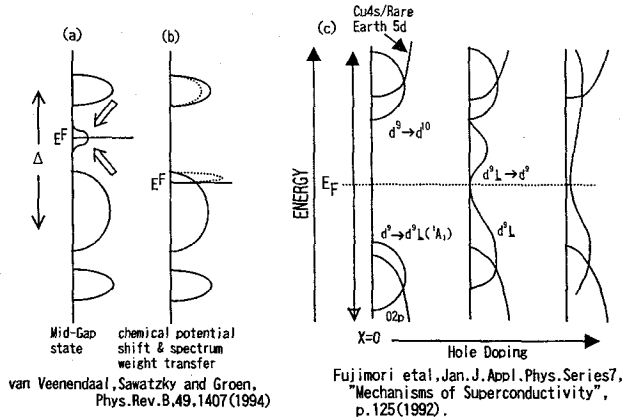


図9. ドーピングにともなう $E_F$ 付近の変化のモデル (a)ピークをもったミッドギャップ準位の形成、(b)フェルミレベルのシフト、(c)両側からのインギャップ準位の形成

(文献)

1. K.Koguchi et al. : Science, 267, 71(1995)
2. D.Matsuura et al. : Phys. Rev. B rapid commun., 52 (No.6), R3888 (1995)