

強相関係の光電子分光

藤森 淳 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)

神戸大学 集中講義 2001 年 7 月 3-5 日

目次

1	光電子分光の基礎	2
1.1	1 電子近似	2
1.2	電子相関効果	4
1.3	強相関フェルミ液体	6
2	実験方法	7
2.1	光源	7
2.2	電子エネルギー分析器	10
2.3	超高真空、清浄表面、エネルギーの較正	12
3	物性物理学への応用	14
3.1	遷移金属化合物	14
3.1.1	モット・ハバード型、電荷移動型	14
3.1.2	電子構造の系統的变化	15
3.1.3	モデル・ハミルトニアン	18
3.1.4	金属-絶縁体転移	18
3.2	高温超伝導体	23
3.2.1	擬ギャップ的振る舞い	23
3.2.2	バンド分散とフェルミ面	25
3.2.3	化学ポテンシャルのシフト	26
3.3	近藤効果	26
3.4	擬 1 次元系	28
3.4.1	1 次元絶縁体の光電子スペクトルにおけるスピン電荷分離	28
3.4.2	擬 1 次元金属の非フェルミ液体的ふるまい	28

参考書

- (1) 強相関一般の光電子分光 : 「大学院物性物理 2 強相関電子系」(講談社、1996 年)
- (2) 光電子分光の実験技術 : 「物性測定の進歩 II」シリーズ物性物理の新展開第 8 巻(丸善、1993 年)
- (3) 光電子分光、軟 X 線分光 : 「新しい放射光科学」菅野暁、藤森淳、吉田博 編著(講談社、2000)
- (4) 遷移金属化合物の電子構造 : 「電気伝導性酸化物(改訂版)」津田惟雄他著(裳華房、1993 年)
- (5) 遷移金属酸化物、高温超伝導体の光電子分光 : 藤森淳、日本物理学会誌 54 (1999) 83.

はじめに

強相関電子系の複雑なふるまいは、種々の実験手法を用いて得られたさまざまな結果を整理し関連づけることによって、ようやくその一端が見えてくる。放射光の利用などで近年とくに発展した実験手法である光電子分光法が、強相関系の研究に果たしてきた役割は非常に大きい。光電子分光実験では、一定のエネルギー $h\nu$ をもった光子を吸収して物質より放出される電子のエネルギー分布・運動量分布を測定する。その分布は、1粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ [あるいは、それを運動量 \mathbf{k} で積分したスペクトル状態密度 $\rho(\omega)$] という、多体系の量子・統計力学でおなじみの基本的な物理量を与える [1]。 $A(\mathbf{k}, \omega)$ は、エネルギー ω 、運動量 \mathbf{k} の電子またはホール1個を多電子系に励起するときの遷移確率を表わしている。電子の化学ポテンシャルを μ とすると、フェルミ分布関数 $f(\omega) \equiv 1/[1 + \exp(\frac{\omega - \mu}{k_B T})]$ を用いて、 $A(\mathbf{k}, \omega)f(\omega)$ および $\rho(\omega)f(\omega)$ が占有状態を反映する光電子スペクトル、 $A(\mathbf{k}, \omega)(1 - f(\omega))$ および $\rho(\omega)(1 - f(\omega))$ が非占有状態を反映する逆光電子スペクトルを与える。

また、 $A(\mathbf{k}, \omega)$ は多電子系におけるコヒーレントな励起である準粒子励起もインコヒーレントな励起も含んだ、1粒子のダイナミクスに関する情報をすべて含んだ量である。1粒子の振る舞いは、複素電気伝導度 $\sigma(\omega)$ 、動的帯磁率 $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ などの2粒子応答とともに、強相関系の熱物性、磁性、輸送現象などを理解する上での基本となっている。光電子分光のエネルギー分解能が向上し、熱エネルギー ($k_B T$) 程度の分解能で測定が可能になったことで、光電子スペクトルと上記の物性を関連づけ検討することが可能となった。

さらに光電子分光では、 $k_B T$ をはるかに超えた高いエネルギー (数 eV あるいはそれ以上) の範囲のスペクトルを容易に測定できる。このことは強相関系の研究において非常に重要な意味を持つ。なぜなら、強相関系においては、 $k_B T$ 程度の低エネルギー・スケールの電子構造・物性と高エネルギー・スケールの電子構造・物性が互いに密接に関連しているからである。ここで、“高エネルギーの電子構造”とは、各原子軌道のエネルギー ($\varepsilon_d, \varepsilon_p, \dots$)、原子軌道間の移動積分 (t)、原子内の電子間クーロン反発 (U) が直接顔を出す eV (1万度 K) スケールの電子構造をさす。これらの大きな“裸の”量が相互作用によって繰り込まれ、近藤温度 T_K 、超交換相互作用 J など $k_B T$ のオーダーの小さなエネルギー・スケールが出現する。本講では、“高エネルギー”から“低エネルギー”まで、光電子分光によって明らかになってきた強相関系の側面に焦点をあてて述べていく。

1 光電子分光の基礎

1.1 1電子近似

最も簡単な場合として、電子相関が無視できる場合から話を始める。このとき、固体内の N 個の電子の状態を1個のスレーター行列式からなる波動関数 $\Psi^N = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N|$ で表わすことができる。 N 個の電子はそれぞれの軌道 ϕ_i ($i = 1, \dots, N$) を占め、エネルギー ε_i ($i = 1, \dots, N$) を持つ。光電子分光では、図1(a)に示すように、単色光を吸収して真空準位より上に飛び出てきた電子(光電子)の運動エネルギー分布を測定する。エネルギー ε_i の電子がエネルギーを $h\nu$ の光子を吸収し、固体の外に光電子として飛び出したとき、光電子のエネルギー ε_{kin} は、

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_i + h\nu - V_0 \quad (1)$$

(V_0 : 真空準位) で与えられる。光電子スペクトルは、フェルミ準位 μ から放出された光電子の運動エネルギーを原点とし、運動エネルギーの減る方に向かって測る結合エネルギー E_B (\equiv

$h\nu - \varepsilon_{\text{kin}} - V_0 + \mu = h\nu - E_{\text{kin}} = -\varepsilon_i + \mu$ を横軸としてプロットされることが多い。ここで、 $E_{\text{kin}} = \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - \mu$ は、 μ から測った運動エネルギーである。

逆光電子分光では、図 1(b) に示すようにエネルギーの揃った電子線を物質に当て、放出される光子を観測することによって非占有電子状態を調べる。入射電子の運動エネルギーを ε_{kin} 、電子の落ち込む先の固体内の終状態のエネルギーを ε_f 、放出される光子のエネルギーを $h\nu$ とすると、

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_f + h\nu - V_0 \quad (2)$$

の関係がある。

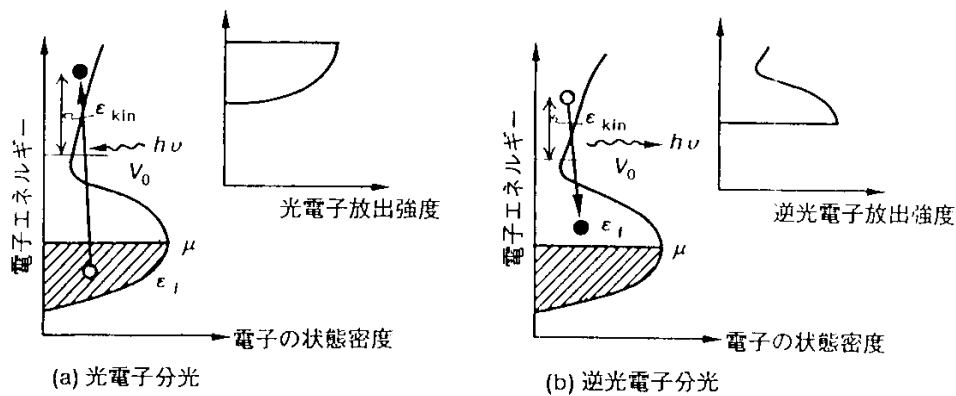


図 1: 光電子分光・逆光電子分光の原理

一電子近似では、結晶中では電子はそれぞれブロッホ状態 $\phi_{\mathbf{k}}$ を占める。単結晶試料を用い、特定の方向に放出される光電子を観測する角度分解型光電子分光・逆光電子分光では、ブロッホ電子のエネルギー $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ のみならず運動量 $\hbar\mathbf{k}$ も測定する。 $\hbar\mathbf{k}$ を決めるには、エネルギー保存則(式(1))に加えて、運動量の単結晶表面に平行な成分が光電子放出において保存することを用いる。1次元性または2次元性の強い物質を1次元鎖または2次元面に平行な面で僻開した場合、ブロッホ電子の結晶表面に垂直な方向の \mathbf{k} -分散を無視できるので、光電子の運動量 $\hbar\mathbf{K}$ の表面に平行な成分 $\hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ を決めれば、ブロッホ電子の運動量の1次元鎖または2次元面に平行な成分 $\hbar\mathbf{k}_{\parallel} = \hbar\mathbf{K}_{\parallel}$ を決められ、バンドの分散関係 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ を決定できる。 $\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2\mathbf{K}^2}{2m_e}$ (m_e : 電子の質量)であるから、運動量の表面に平行な成分は、 $\hbar|\mathbf{k}_{\parallel}| = \hbar|\mathbf{K}_{\parallel}| = \sqrt{2m_e\varepsilon_{\text{kin}}|\cos\theta|}$ (θ : \mathbf{K} と表面のなす角)で与えられる。3次元結晶のバンドの分散関係の決定には、結晶表面に垂直な成分 \mathbf{k}_{\perp} も決めなければならない。そのためにはいろいろな仮定を設けてスペクトルを解析する必要がある [2]。

角度分解光電子・逆光電子スペクトルを表わすスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ は、一電子近似が成り立つときには鋭いピークとなる。

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0) \quad (3)$$

ここで、 $\omega = \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - h\nu$ とし、 $A(\mathbf{k}, \omega)$ の $\omega < \mu$ の部分が光電子スペクトル、 $\omega > \mu$ の部分が逆光電子スペクトルを表わす。光電子放出過程・逆光電子放出過程は、固体内のブロッホ状態と真空準位より上の自由電子的な状態との間の光学遷移であるから、実測されるスペクトルは、スペクトル関数に遷移確率(双極子遷移行列要素の絶対値の2乗で、偏光方向、原子軌道成分に依存する)をかけたものである [2]。

角度積分型光電子分光・逆光電子分光では、スペクトル関数を運動量で積分した状態密度 $\rho(\omega) (\equiv \sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k}, \omega))$ が測定される。一電子近似では、状態密度は結晶中のブロッホ電子の状態密度に等しくない： $\rho(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}})$ 。

1.2 電子相関効果

電子相関のある場合、多電子系の波動関数は複数のスレーター行列式の線型結合で表わす必要があり、各々のブロッホ軌道のエネルギーは意味を失う。光電子分光・逆光電子分光で測定されるのは、系の電子数を N 個から $N - 1$ 個あるいは $N + 1$ 個に増減させたときの電子系全体のエネルギーおよび運動量の変化である。基底状態 Ψ_g^N にある N -電子系の光電子・逆光電子スペクトルを与えるスペクトル関数は、一般に

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \sum_i |\langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) + \sum_i |\langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_i^{N+1} + E_g^N), \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 Ψ_i^{N-1} は $N - 1$ -電子系の、 Ψ_i^{N+1} は $N + 1$ -電子系の固有状態、 E_g^N は N -電子系基底状態の固有エネルギー、 E_i^{N-1} 、 E_i^{N+1} は $N - 1$ -電子系、 $N + 1$ -電子系の固有エネルギー、 $c_{\mathbf{k}}$ 、 $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ は運動量 \mathbf{k} を持つブロッホ電子の消滅・生成演算子である。 $\omega \equiv \varepsilon_{\text{kin}} + V_0 - h\nu < \mu$ は光電子スペクトル部分を、 $\omega > \mu$ は逆光電子スペクトル部分を表わす。光電子スペクトルにおける結合エネルギーは $E_B = -\omega + \mu = E_i^{N-1} - E_g^N + \mu$ で定義される。

スペクトル関数 (式 (4)) は、1 粒子グリーン関数 $G(\mathbf{k}, \omega)$ の虚部で与えられる：

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \omega). \quad (5)$$

ここで $G(\mathbf{k}, \omega)$ は $G(\mathbf{k}, t) \equiv -i\theta(t) \langle \Psi_g^N | \{c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}^\dagger\} | \Psi_g^N \rangle$ のフーリエ変換、 $\{A, B\} \equiv AB + BA$ 、 $A(t) \equiv e^{iHt} A e^{-iHt}$ である。式 (5) は次のように導かれる。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \omega) &= -i \int_0^\infty dt \langle \Psi_g^N | \{c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}\} | \Psi_g^N \rangle e^{i\omega t - 0^+ t} \\ &= \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}}^\dagger \frac{1}{\omega + i0^+ + H - E_g^N} c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle + \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega + i0^+ - H + E_g^N} c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \\ &= \sum_i |\langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle|^2 \left[\frac{P}{\omega + E_i^{N-1} - E_g^N} - i\pi \delta(\omega + E_i^{N-1} - E_g^N) \right] \\ &\quad + \sum_i |\langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle|^2 \left[\frac{P}{\omega - E_i^{N+1} + E_g^N} - i\pi \delta(\omega - E_i^{N+1} + E_g^N) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 H は固体のハミルトニアン、 P は積分主値を表わす。

一電子近似では、グリーン関数は $G_0(\mathbf{k}, \omega) = 1/[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + i0^+]$ で与えられることが式 (6) から容易に導ける。これを式 (5) に代入すると、 $A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0)$ (式 (3)) が得られ、 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ に重み 1 のデルタ関数的ピークが現われる。電子相関が働くと、裸の電子、ホールに代って「相互作用の着物を引きずった」電子、ホールが系の素励起 (準粒子) となる。準粒子は有限の寿命を持ち、エネルギーは電子・ホールのエネルギー $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ からずれる。このエネルギーのずれと寿

命幅を、複素数である自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ の実部と虚部で表わし、グリーン関数を

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (7)$$

と表わす (ダイソン方程式)。自己エネルギーの補正が加わったスペクトル関数は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2}. \end{aligned} \quad (8)$$

と書けるから、方程式

$$\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega). \quad (9)$$

の解 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ は $A(\mathbf{k}, \omega)$ のピークを与え、ピークの \mathbf{k} -分散は準粒子のバンド構造を与える。図 2 に、一電子近似のバンド構造 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0$ と $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ が与えられたとき、作図により式 (9) を解く方法を、得られるスペクトル関数とともに示す。 $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ を $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ のまわりでテーラー展開して式 (8) に代入すると、

$$A(\mathbf{k}, \omega) \simeq \frac{z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*)}{\pi} \frac{-z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^*]^2 + [z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2}, \quad (10)$$

が得られる。ここで、 $z_{\mathbf{k}}(\omega) \equiv [1 - \partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) / \partial \omega]^{-1} (< 1)$ は繰り込み因子と呼ばれる量である。式 (10) は、準粒子ピーク近傍のスペクトル関数が、積分強度 $\sim z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) (< 1)$ 、半値幅 $\sim 2z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*) \text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)$ をもつローレンツ型関数で近似されることを示している。

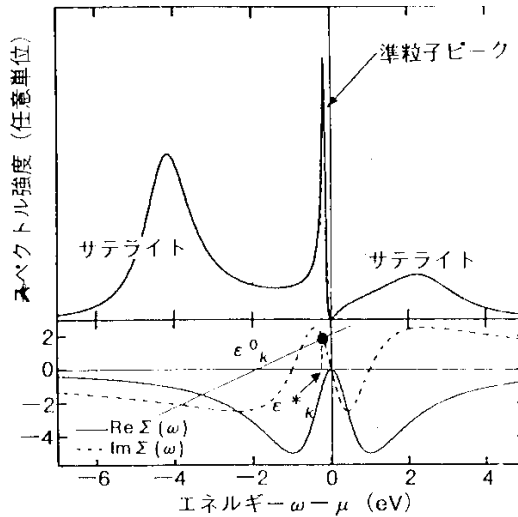


図 2: 自己エネルギー $\Sigma(\omega) = 10(\omega - \mu)/(\omega - \mu + i)^2$ と $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = -2$ eV に対する式 (9) の解 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ (黒丸) およびスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ 。

グリーン関数は線型応答関数であり、因果率に従う。すなわち、グリーン関数の実部と虚部はクラマース-クロニツヒの関係を満たし、 ω 複素平面の上半分で解析的になる。このために、自己エネルギーの実部と虚部もクラマース-クロニツヒの関係を満たす: $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \mu) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} d\omega'$ 、 $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega') - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \mu)}{\omega - \omega'} d\omega'$ 。この関係は、系の微視的な性質 (絶縁体か、金属かなど) に関わらず満足されなければならない。

1.3 強相関フェルミ液体

フェルミ液体として振る舞う（相互作用が準粒子の質量などに繰り込まれ、定性的には相互作用のない系と同様な物性を示す）普通の金属を考える。簡単のために、自己エネルギーが運動量に依存しない（ $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \equiv \Sigma(\omega)$ ）とし、また、 $\Sigma(\mu) = 0$ と仮定する。フェルミ液体中の準粒子はフェルミ面近傍で $(\omega - \mu)^{-2}$ に比例する寿命を持つから、自己エネルギーの虚部は $(\omega - \mu)^2$ に比例し、クラマース-クローニツヒの関係から、実部は $(\omega - \mu)$ に比例し負の傾きを持つ：

$$\Sigma(\omega) \simeq -a(\omega - \mu) - ib(\omega - \mu)^2 \quad (11)$$

ここで、 a, b は正の定数。式(11)を方程式(9)に代入すると、準粒子バンドのバンド構造 $\omega - \mu = z \times (\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu)$ が得られる。繰り込み因子 z は定数 $z = \frac{1}{1+a} (< 1)$ となり、電子相関によりバンド幅が z 倍に狭くなり、伝導電子の質量は $z^{-1} = 1 + a$ 倍に増大する。

実は、式(11)の自己エネルギーは、 $\omega = \mu$ 近傍でのテーラー展開であって、高エネルギーまで式(11)を拡張できない。全エネルギー領域でクラマース-クローニツヒの関係を満たし、フェルミ準位付近で式(11)のように振る舞う解析的な自己エネルギーを選ぶ必要がある[3]。この条件を満たす簡単な関数 $\Sigma(\omega) = g(\omega - \mu)/(\omega - \mu + i\gamma)^2$ を用いて計算したスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ を図2に示す。図によれば電子相関のない（ $\Sigma(\omega) \equiv 0$ ）場合に比べて、準粒子ピークは有限の幅を持ち、フェルミ準位に向かってシフトし、スペクトル強度が1から $z = 1/(\frac{g}{\gamma^2} + 1) (< 1)$ に減少する一方、フェルミ準位から離れた深い位置（ $\omega \sim \mu - 4\text{eV}$ ）とフェルミ準位より上の非占有状態（ $\omega \sim \mu + 2\text{eV}$ ）に幅広いスペクトル強度（サテライト）が現れている。

スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega)$ を $\omega < \mu$ で積分した運動量分布関数 $n_{\mathbf{k}} (\equiv \int_{-\infty}^{\mu} d\omega A(\mathbf{k}, \omega))$ は、準粒子ピークがフェルミ準位を横切る \mathbf{k} （フェルミ面）で $z_{\mathbf{k}}(\mu) (< 1)$ の不連続なとびを示す。 $\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ に現われる準粒子ピークは1より小さい重み $z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*)$ を持つので、スペクトル強度の総和則 $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega A(\mathbf{k}, \omega) = 1$ を満たすために、 $1 - z_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^*)$ のスペクトル強度が準粒子ピーク以外に分布していなければならない。このスペクトル強度は、図2に示すように、準粒子ピークよりも主に高エネルギー側（ $|\omega - \mu|$ の大きい側）に幅広い分布をする。空間的にコヒーレントな準粒子励起に対して、準粒子ピーク以外のスペクトル強度は非コヒーレント部分と呼ばれる。コヒーレント部分は空間的に広がった励起を、非コヒーレント部分は原子に局在した励起を表わしており、電子相関が強くなるにつれコヒーレント部分から非コヒーレント部分にスペクトル強度が移動する。

自己エネルギーが運動量に依存しないときは、準粒子のバンド幅の減少（質量の増大）とスペクトル強度の移動は、繰り込み因子 z を通じて1対1に対応している。バンド計算で与えられる一電子近似でのフェルミ準位での伝導電子の質量を m_b 、準粒子の質量を m^* とする。フェルミ準位での一電子近似での状態密度を $N_b(\mu)$ 、準粒子の状態密度を $N^*(\mu)$ とすると、 $N^*(\mu)/N_b(\mu) \equiv m^*/m_b = z^{-1}$ である。準粒子の状態密度が z^{-1} 倍に増大するのに対して、準粒子1個あたりの重みは1から z に減るので、フェルミ準位での状態密度 $\rho(\mu)$ は $N_b(\mu)$ と変わらない。したがって、

$$N^*(\mu) = z^{-1} \rho(\mu) \quad (12)$$

である。図3に示す、動的平均場理論によるハバード・モデルの理論計算[4]は、この状況を示している。（無限次元では、自己エネルギーが運動量に依存しないことが知られている。）

次に自己エネルギーが運動量にも依存する場合を考える。まず、式(11)の係数 a, b が \mathbf{k} に依存する場合が考えられるが[3]、この場合には $\rho(\mu) = N_b(\mu)$ である。次に、 $\Sigma(\mathbf{k}, \mu) \neq 0$ の場合が考えられる[5, 9]。このとき、フェルミ準位近傍での自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \simeq -a(\omega - \mu) - ib(\omega - \mu)^2 + \Sigma(\mathbf{k})$ （ここで、 $\Sigma(\mathbf{k}) \equiv \Sigma(\mathbf{k}, \mu)$ ）を式(9)に代入すると、解 $\omega - \mu = z(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \Sigma(\mathbf{k}) - \mu)$ が得られる。従っ

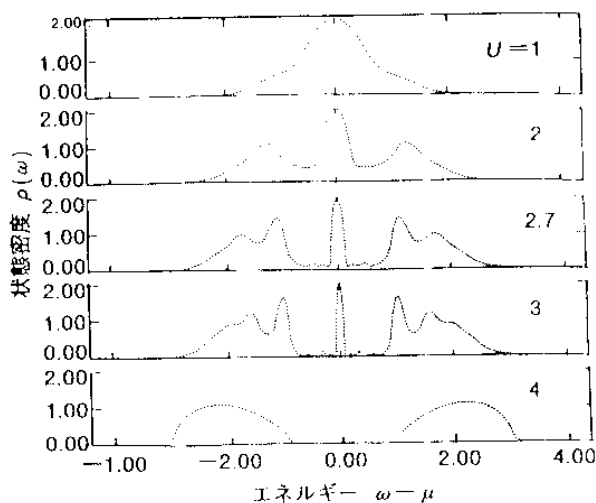


図 3: 無限次元ハバード・モデルで計算された状態密度 $\rho(\omega)$ [4]。 U は原子内クーロン・エネルギー。エネルギー単位は移動積分 t

て、準粒子のバンド幅が一電子近似に比べて単純に z 倍に狭くなるのではなく、一電子近似のバンド分散 ε_k^0 に $\Sigma(k)$ が付け加わった後に z 倍に狭くなる。準粒子 1 個あたりの重みは、自己エネルギーの運動量依存性がない場合と同様に z に減るので、フェルミ準位での状態密度 $\rho(\mu)$ は、一般に一電子近似の状態密度 $N_b(\mu)$ と異なる。

2 実験方法

標準的な光電子分光の装置は、図 4 に示すように、X線管・紫外線源などの単色光源、電子エネルギー分析器、光電子検出・増幅・計数系、データ採集系、超高真空排気系などからなる。試料表面を清浄化する機構、試料導入・交換、試料マニピレータなども必要である。以下では、それぞれの部分を順を追って説明する。

2.1 光源

X線管

軟X線 ($h\nu = \text{数百 eV} \sim \text{数 keV}$) を光源とする光電子分光をX線光電子分光 (X-ray photoemission spectroscopy: XPS) と呼ぶ。実験室での光源には、X線管から出る特性X線が用いられる。特性X線とは、電子衝撃により内殻準位に空いたホールを、他の内殻からの電子遷移が埋める際に放出するエネルギーの揃ったX線である。内殻ホールの寿命を τ とすると、特性X線は \hbar/τ 程度のエネルギー自然幅を持つ。一般に、深い内殻ほど大きな自然幅を持ち、光電子分光の光源としてはエネルギー分解能が悪くなっていく。XPSに最もよく用いられるのはMg $K\alpha$ 線とAl $K\alpha$ 線で、それぞれ、エネルギーは1253.6 eV、1486.6 eV、自然幅は約0.4 eVである。さらに、それぞれの $K\alpha$ 線は、エネルギーの近接した2本の線 ($K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線) からなるために、実用上の分解能はエネルギー分析器の分解能も含めて、それぞれ0.8 eV、1 eV程度となる。

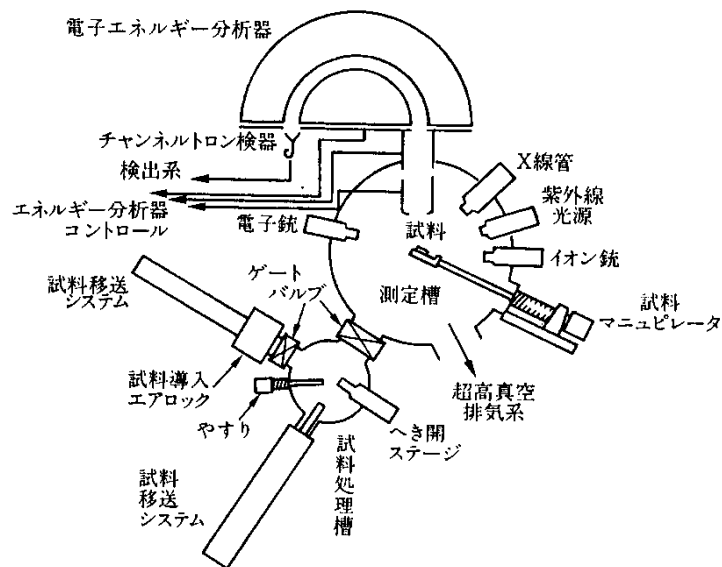


図 4: 光電子分光の実験装置の概念図

図 5 に、典型的な XPS 用の X 線管の構造を示す。陽極は水冷されている。XPS 測定では、内殻準位の光電子ピークとオージェ・ピークが偶然重なることがある（特に、数多くの構成元素からなる物質を試料としているときにその確率が高い）。このような場合、オージェ電子は運動エネルギー ϵ_{kin} が一定で、光電子エネルギーは結合エネルギー $E_B = h\nu - \epsilon_{kin} - V_0 + \mu$ が一定であることを利用して、 $h\nu$ を変えることにより、ピークの重なりを防いだり、あるピークが光電子ピークかオージェ電子ピークかの判断ができる。

XPS のエネルギー分解能を上げるのに、結晶分光器を使って X 線を単色化することが行われる。単色化 XPS (monochromatized XPS) の原理 [6] を図 6 に示す。SiO₂ 単結晶を用いた結晶分光器の一方の焦点に Al 陽極が、もう一方に試料が置かれており、Al $K\alpha$ 線のピーク波長で分光器のブラッグ反射条件が満たされている。単色化 XPS の分解能は 0.3–0.5 eV 程度である。

希ガス放電管

紫外線を用いる光電子分光を紫外線光電子分光 (ultra-violet photoemission spectroscopy: UPS) と呼ぶ。実験室での UPS の光源としては、希ガス放電管が用いられる。励起された希ガス原子から放出される共鳴線は、1～数 meV の狭いエネルギー幅を持つ。He I 線 (21.2 eV)、He II 線 (40.8 eV) が広く用いられているが、そのほかに、Ne I 線 (16.8 eV)、Ar I 線 (11.8 eV) などにも用いられることがある。

希ガス原子を励起するには、希ガスを数 Torr の圧力に満たし、数 100 V の電圧をかけて放電させる。放出された紫外線を超高真空測定槽に導くわけであるが、数十 eV の紫外線を透過する窓材料は存在しない。従って、図 7 に示すような“差動排気”の機構により、紫外光は放電室から数段の差動排気を通して超高真空の測定槽まで達する。これにより、測定槽の真空度は、He 放電中でも 10^{-9} Torr から 10^{-10} Torr 台に保つことができる。高純度の希ガス (例えば 99.9999 %) を

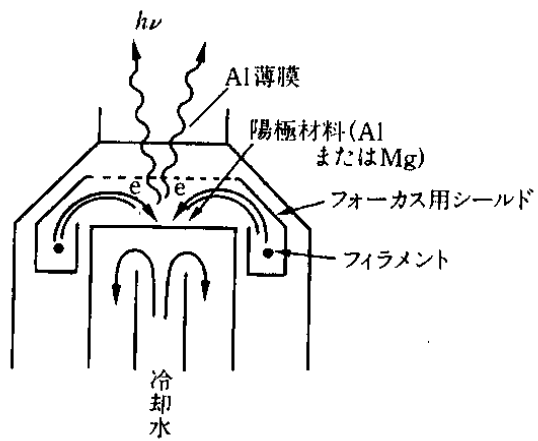


図 5: XPS 用 X 線管

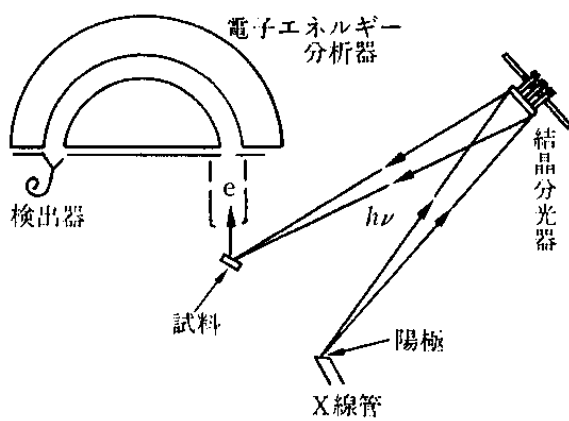


図 6: モノクロ化 XPS 用 X 線光源

用いるが、液体窒素トラップを通して希ガスを導入すれば、表面を汚染する残留酸素ガスは実用上無視できる。

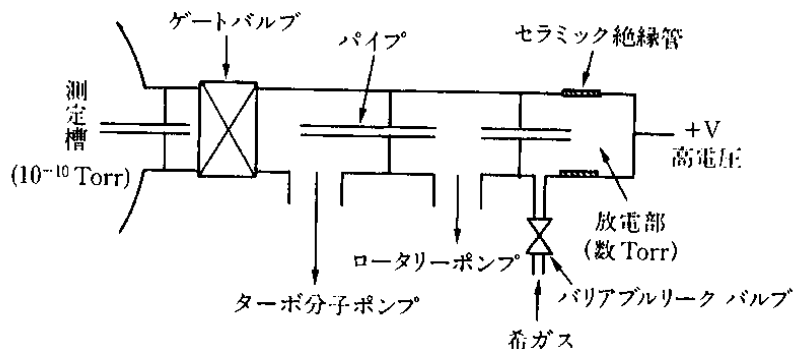


図 7: UPS 用希ガス放電管

シンクロトロン放射

荷電粒子が高速で円運動するときに放射する光をシンクロトロン放射と呼ぶ。シンクロトロン放射で得られる光のうち、光電子分光に用いられるエネルギー領域は、10 eV 前後から 2–3 keV にわたり、実験室での UPS、XPS 光源のエネルギーをカバーしている。どのエネルギー領域が使えるかは、放射光施設とビームラインに設置されている分光器によって決まる。1 keV 以下の光は回折格子を用いた分光器で、800 eV 以上の光は結晶分光器（分光結晶を 2 枚用いた二結晶分光器）で分光される。分光器の分解能は、方式や設計により異なるが、典型的には回折格子分光器の場合、 $E/\Delta E$ ($E = h\nu$ 、 ΔE : エネルギー幅) が数 1000 から数 10000、二結晶分光器は 1000 ないし数 1000 である。従って、高分解能 ($E/\delta E > 10000$)、低エネルギー (数 10 eV) 用回折格子分光器では、数 meV のエネルギー幅を実現することは容易である。シンクロトロン放射を用いた UPS のエネルギー分解能を制限するのは、多くの場合電子エネルギー分析器の分解能である。

放射光の利点はエネルギーの連続可変性と偏光性にある。エネルギーの連続可変性は共鳴光電子分光や X 線吸収の実験には不可欠である。一方、強度に於いては、通常の偏向電磁石から出るシンクロトロン放射は、希ガス放電管、X 線管と差がないか、むしろ弱いことが多い。しかし、最近ではウィグラー、アンジュレータといった挿入型光源 (insertion devices) が開発されており、強度に於いても放射光利用の価値が出てきている。また、挿入型光源から出る光は、高度の指向性と集光性 (輝度) を持ち、微小試料の測定に威力を発揮する。

2.2 電子エネルギー分析器

電子の運動エネルギーを測るには、磁場を用いる方式と静電場を用いる方式がある。電子に働くロレンツ力を利用する磁場方式は、 β 線スペクトロスコピーのような高エネルギー電子のエネルギー分析には適しているが、電子分光に用いる高々数 keV の比較的低エネルギーの電子には静電場を用いる方式が優れている。静電場を用いたエネルギー分析器にも、電極の形状によりいろいろな方式があるが、固体試料に最もよく用いられるのは半球型エネルギー分析器 (hemispherical analyzer) と呼ばれる方式である。

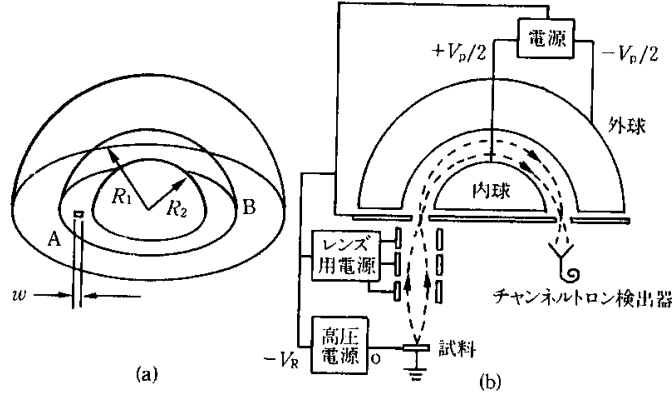


図 8: 半円球型電子エネルギー分析器の原理図

図 8 に示す半円球型エネルギー分析器では、外側の半円球に負の電位、内側の円球に正の電位をかけ、一方のスリット (A) から入った電子のうち一定の運動エネルギーを持つ電子を選んでもう一方のスリット (B) まで通過させる。両円球間にかかる電位差を V_p 、内円球・外円球の半径をそれぞれ R_1 、 R_2 とすると、通過する電子の運動エネルギー E_P は、

$$E_P = \frac{eV_p}{R_2/R_1 - R_1/R_2} \quad (13)$$

で与えられる。また、内円球と外円球の半径とスリット幅 w によってエネルギー分解幅 ΔE が決まる：

$$\Delta E = \frac{wE_P}{R_1 + R_2} \quad (14)$$

従って、通過エネルギーとエネルギー分解幅の比 $E_P/\Delta E$ (「エネルギー分析器の分解能」と呼ぶ) は

$$\frac{E_P}{\Delta E} = \frac{R_1 + R_2}{w} \quad (15)$$

となり、通過エネルギーによらず、スリット幅も含めたエネルギー分析器の形状のみに依存する定数となる。分解能は、半円球の半径 (50 ~ 150 mm) とスリットの幅 (0.5 ~ 2 mm) にもよるが、典型的には $E_P/\Delta E = 50 \sim 200$ 程度である。

E_P を掃引することによって電子エネルギーを掃引し、光電子スペクトルを測定することができる。しかし、 E_P の掃引では、 $E_P/\Delta E$ が一定なので、高い運動エネルギー (低い結合エネルギー) の光電子に対してはエネルギー分解幅 ΔE が大きくなってしまふ。とくに、用いる光源のエネルギーの大きい XPS では電子の運動エネルギーも大きく、 $\Delta E \sim 10$ eV にものぼり、使いものにならなくなってしまうし、UPS でも 0.1 eV あるいはそれ以下の分解能をねらうのは難しい。そこで、光電子を静電場で減速させてからエネルギー分析器を通すことが通常行われている。図 9 に、試料のフェルミ準位から測った光電子の運動エネルギー $E_{kin} (= \varepsilon_{kin} - V_0 + \mu)$ 、通過エ

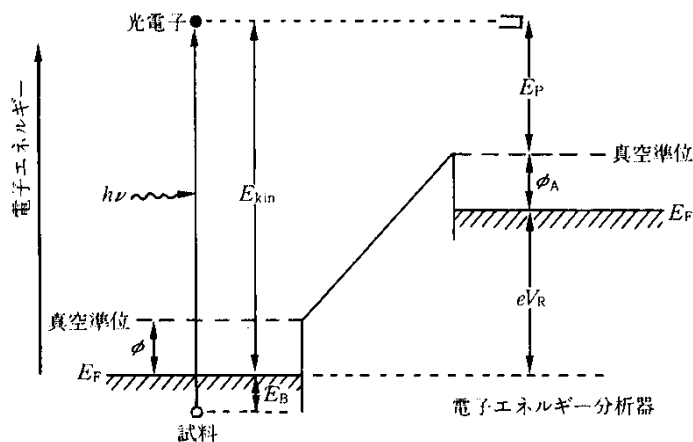


図 9: 光電子の運動エネルギー ε_{kin} 、通過エネルギー E_P 、減速電場 V_R の関係。 ϕ 、 ϕ_A はそれぞれ試料とエネルギー分析器の仕事関数。

エネルギー E_P 、阻止電圧 (retarding potential) V_R 、エネルギー分析器の仕事関数 ϕ_A の関係を示す。すなわち、これらの量の間には

$$E_P = E_{\text{kin}} + V_R - \phi_A \quad (16)$$

の関係がある。ここで、 E_P はエネルギー分析器での真空準位から、 E_{kin} は試料のフェルミ準位から測られていることに注意。 V_R を掃引することによって、 E_P を小さく (従って ΔE を小さく) 保ったまま、光電子スペクトルを測定することができる。

エネルギー分析器を通り抜けた電子は、チャンネルトロンにより増幅されてパルス・カウントされる。エネルギー分析器の入口スリットの前に、図 8 のように電子レンズを置いて、光電子の取り込み角度を大きくすることが行われている。取り込み角度は電子レンズの電圧を調節することによって変えることができる。明るさを犠牲にしても角度分解能を向上させたいときには、電子レンズにかける電圧を変え、取り込み角度を小さくする。

ここで、電子エネルギー分析器に対する磁場の遮蔽について述べておく。運動エネルギー数 10eV で運動する電子の軌道は地球磁場程度の弱い磁場によって曲げられてしまうので、通過エネルギーを下げてエネルギー分解能を向上させるには、電子エネルギー分析器あるいは真空容器全体を磁場から遮蔽することが必要になってくる。電子エネルギー分析器は通常、透磁率の大きい μ メタルで覆われているが、真空容器の内側に μ メタルのシールドを行ったり、真空容器自体を μ メタルで作ることが行われている。さらに、真空容器内で用いる部品は、消磁をして真空容器にいれる必要がある。電子エネルギー分析器についての詳細は、文献 ([7]) に詳しい。

2.3 超高真空、清浄表面、エネルギーの較正

電子分光は表面敏感な実験手段である。従って、測定試料、光源、エネルギー分析器はすべてステンレス製の超高真空排気系に収められている。試料表面の汚染を嫌うので、排気にはオイル・

フリーのイオン・ポンプ、ターボ分子ポンプが用いられる。残留ガスのうち、酸素、水、酸化炭素、炭化水素などが表面の汚染の原因として嫌われる。

どのくらいの真空度が必要かは、試料の酸化のされ易さによるが、多くの場合 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ Torr が要求される。Au 以外の金属は一般に酸化され易い。とくに希土類、アルカリ金属、アルカリ土類金属は非常に酸化され易く、表面から酸素を取り除くのは容易でない。酸化物やハロゲン化物、カルコゲン化合物は概して酸化に対して強い(フッ化物には空気中でも酸化されないものもある)が、一方、価数の高い一部の酸化物は、真空中で表面から酸素を失って、低い価数の酸化物になる傾向がある。このような場合には、試料を冷却し酸素の拡散を抑えたり、表面を頻繁に清浄化することが行われる。電子の平均自由行程の運動エネルギー依存性(図10)から、XPS より UPS の方が表面敏感で、より完全に表面を清浄化する必要がある。

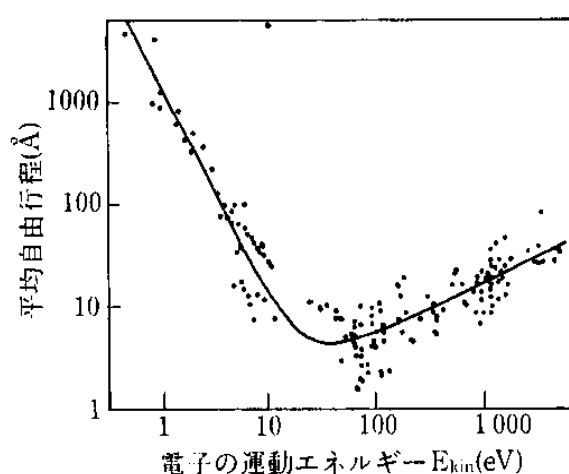


図 10: 固体中での電子の平均自由行程

超高真空容器内で試料の清浄表面を得るには、次のような方法があり、それぞれの試料に適した方法を用いる。

へき開 超高真空中で、単結晶または多結晶試料を割って新しい表面を出す。棒状の試料を折る、刃状のものを押し当てて割る、薄い試料の表面に金属棒を接着し棒を叩く、などいろいろな方法が考えられる。単結晶をある結晶面に沿ってへき開できれば、角度分解光電子分光に際して表面に平行な運動量成分 $k_{\parallel} = K_{\parallel}$ の保存則が使える。多結晶体のへき開に際しては、結晶粒界で試料が割れ、バルク結晶とは異なった表面が出てしまう危険性がある。単体金属のように、塑性のある物質はへき開できない。

ファイリング ダイヤモンド、アルミナなどの硬い物質でできたやすりで試料表面を削り取る。殆どあらゆる物質に適用できる、繰り返して清浄化を行えるなどの利点がある

イオン・エッチング 試料表面の汚れた層をアルゴン・イオンでスパッタして取り除く方法も、広く行われている。エッチング後の表面は、欠陥ができたり、アモルファス化するなど原子構造が乱れているので、とくに、単結晶表面の物性の研究の場合には、これを数 100 ~ 千度 100 度 C に加熱アニールして原子が整列した表面を作る必要がある。加熱とともに試料内部や試料ホルダー等から試料表面に拡散・析出する炭素を再びイオン・スパッタで取り除いてから再びアニールを

行う、というサイクルを繰り返す。試料に直接電流を流す通電加熱、フィラメントから出る熱電子を試料の裏側から電圧で加速し試料に当てる電子線衝撃の方法がある。化合物のイオン・エッチングに際しては、選択的スパッタリングによる表面の化学組成変化に注意を要する。

その場 (in situ) 試料製作 超高真空容器 (測定槽あるいは試料処理槽) 内で、蒸着、スパッタリング、分子線エピタキシー、パルス・レーザー蒸着などの方法で製作した薄膜状の試料を、大気に触れさせることなく測定する。

表面が清浄化されたかどうかの判断には、内殻準位の XSP やオージェ電子分光が用いる。さらに、元素の化学状態をスペクトルの形状から判断する必要がある場合もある。例えば、酸化物の酸素 $1s$ 内殻 XPS スペクトルでは、表面の欠陥や変質により本来のピークより高い結合エネルギー側に他のピークが現れるので、1本のピークになったことを確認してから測定を始める必要がある。価電子帯のスペクトルから表面の清浄さを経験的に判断できる場合も多い。単結晶表面で原子層が整列していることの確認は、低速電子線回折 (Low energy electron diffraction : LEED) 反射型高速電子線回折 (Reflection high energy electron diffraction : RHEED) が用いられる。

3 物性物理学への応用

3.1 遷移金属化合物

3.1.1 モット・ハバード型、電荷移動型

強相関電子系の理論的な研究には、ハバード・モデル、アンダーソン・モデル、 $t-J$ モデル、 $d-p$ モデルなどのモデル・ハミルトニアンがよく使われる。これらのモデル・ハミルトニアンは、原子軌道エネルギー、移動積分、クーロン反発エネルギーなどをパラメータとして含んでいる。従って、現実の物質の物性を理論的に解明するには、これらの“電子構造パラメータ”の値を正しく見積もることが先決である。光電子スペクトルにおける高エネルギー・スケールの構造は電子構造パラメータの値を直接反映するので、光電子スペクトルの解析からパラメータを見積もることが可能である。例えば、スペクトルには、原子軌道エネルギー ε_d 、 ε_p 、... に対応した位置に構造が現われる。また、モット絶縁体では、電子相関で分裂した上下ハバード・バンドがそれぞれ光電子スペクトルと逆光電子スペクトルにあらわれるので、上下ハバード・バンドの分裂の大きさからクーロン反発 U を見積もれる。さらに、原子軌道間の移動積分 t を取り入れて、軌道混成によるエネルギー・シフトとスペクトル強度を考慮して解析すれば、 t を見積もれると同時に、 U 、 ε_d 、 ε_p 、などもより正確に見積もることができる。

光電子スペクトルから電子構造パラメータを評価するのによく使われてきた手法は、遷移金属化合物の場合は電子配置間相互作用 (CI) クラスタ・モデル、希土類化合物の場合はアンダーソン不純物モデルを用いた解析である [2]。クラスタ・モデルは、図 11 に示すように、 $d-p$ モデルで表わされる結晶格子

から 1 個の遷移金属イオンとそれをとり囲む最近接非金属イオンからなるクラスタを切り出したものである。ここで、“ $d-p$ モデル”の“ d ”は遷移元素イオンの d 軌道、“ p ”は非金属元素イオンの p 軌道をあらわす。 $d-p$ モデルは、パラメータとして d 電子間の原子内クーロン反発 U 、 d 軌道- p 軌道間の移動積分 t_{pd} 、 d 軌道から p 軌道への電荷移動エネルギー Δ ($\equiv \varepsilon_d - \varepsilon_p$: ここで ε_d は d 軌道の電子親和準位、 ε_p は p 軌道のイオン化準位を表わす) を含んでいる。

パラメータ Δ 、 U の相対的な大きさによって、遷移金属化合物の電子構造は大きく変化する。図 12(a) は、モット絶縁体となっている遷移金属化合物の電子状態を示しており、非金属イオンの

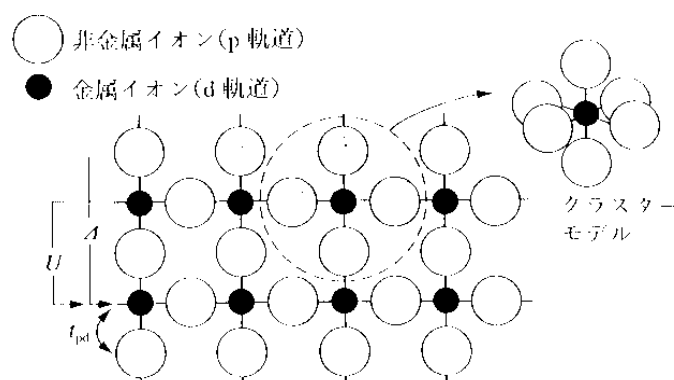


図 11: $d-p$ モデルとクラスター・モデル。 Δ は電荷移動エネルギー、 U はクーロン反発エネルギー、 t_{pd} は p, d 原子軌道間の移動積分。

p 軌道は閉殻としている。 $\Delta > U$ の場合、モット絶縁体は、ハバード分裂した d バンドが $U - W$ 程度 (ここで、 W はバンド幅) のバンド・ギャップをもつ。これをモット・ハバード型絶縁体と呼ぶ。 $\Delta < U$ の場合、モット絶縁体は、 p バンドと上部ハバードバンドの間に $\Delta - W$ 程度の大きさのバンド・ギャップをもち、電荷移動型絶縁体と呼ばれる。

現在までに、さまざまな遷移金属化合物の電子構造パラメータが光電子分光により見積もられてきた。図 12(b) は、 Δ, U を縦軸、横軸にさまざまな物質をプロットしたものである [8]。このプロットは Zaanen-Sawatzky-Allen 相図 [10] とよばれ、 $\Delta = U$ の線が電荷移動型とモット・ハバード型を分けている。 Δ は遷移金属イオンの原子番号 Z とともに減少し、イオンの価数とともに減少するが、これは化学的な直感と一致する。 Z とともに U が増加するのは、 d 軌道半径の減少で説明される。また、バンドギャップの大きさが $\sim U - W$ または $\sim \Delta - W$ で与えられるので、 U 軸や Δ 軸の近くではギャップが閉じて金属となる。

3.1.2 電子構造の系統的変化

電子構造パラメータ Δ, U および、 p 軌道- d 軌道間の混成相互作用を表わす $p-d$ 移動積分 t_{pd} は物質によって異なるが、それらは遷移金属イオンの原子番号、価数、非遷移元素イオンの電気陰性度によって規則的に変化することが、光電子分光法を用いた研究により明らかになっている [11, 13]。原子のスペクトルあるいは原子の計算から求まっている多重項補正を加えて、クラスター・モデルの範囲内でバンドギャップを始めとする様々な物性量が予測できる。バンド幅 W の見積りは、周期的な結晶格子を考えなければならないのでクラスター・モデルの範囲では不可能であるが、類似した結晶構造の物質のなかでは、バンド幅はあまり物質に寄らないであろうから、バンドギャップの変化をクラスター・モデルを用いて議論することは十分意味がある。まず、 Δ の物質による変化は次の規則に従う：

- (1) 遷移金属イオンの原子番号 Z とともに減少する。
- (2) 遷移金属イオンの価数 v とともに大きく減少する。
- (3) 配位子の電気陰性度に伴って増加する。

これらは、いずれも化学的な直感にかなったものである。次に、 U の物質による変化は、

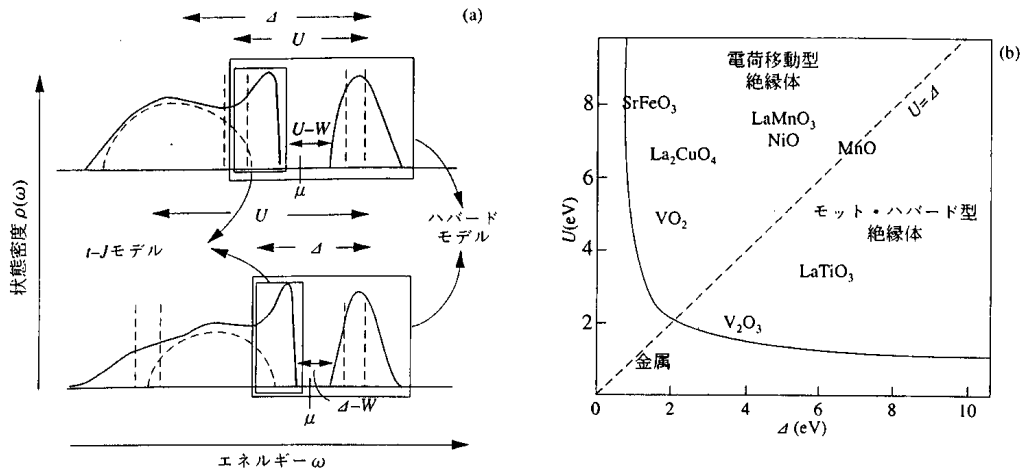


図 12: (a) 遷移金属化合物モット絶縁体の電子構造。 $\Delta > U$ の場合をモット・ハバード型絶縁体、 $\Delta < U$ の場合を電荷移動型絶縁体と呼ぶ。破線が $p-d$ 混成前、実線が混成後の状態密度 $\rho(\omega)$ 。(b) さまざまな遷移金属酸化物を電荷移動エネルギー Δ とクーロン反発エネルギー U に従ってプロットした Zaanen-Sawatzky-Allen 相図 [8]。

- (1) 遷移金属イオンの原子番号 Z とともにゆるやかに増加する。
- (2) 遷移金属イオンの価数 v とともにわずかに増加する。
- (3) 配位子の分極率とともに減少する。

(1), (2) は、原子核やイオン全体の正の電荷の増加により、 d 軌道の大きさが縮小することによる。上記の規則を半定量的にまとめると、酸化物に対しては、

$$\Delta \simeq 26 - 0.6Z - 2.5v, U \simeq -2.5 + 0.3Z + 0.5v \quad (17)$$

(単位 eV) と、パラメータはスムーズに変化する。 t_{pd} は遷移金属イオンの原子番号 Z とともに減少する。これも、 d 軌道の広がりが増小し、 p 軌道との重なりが減少することによる。例えば、NiO は約 0.6 eV で、LaTiO₃ で約 1.3 eV である。酸化物からカルコゲナイドになると、 p 軌道のエネルギーの上昇により Δ が減少し、陰イオンの分極率の増加により U が減少する。硫化物の Δ は酸化物より約 2.5 eV 小さく、セレン化物、テルル化物と行くに従ってさらに 0.5 eV, 1.0 eV 減少する。

いろいろな遷移金属化合物のバンドギャップを、上記の規則を用い多重項補正も入れてクラスタ・モデルで計算した結果を図 13(a) に示す [14]。計算値は $n = 5$ で極大値、 $n = 4$ で極小値をとっているが、これは式 (17) のようなパラメータのスムーズな変化では説明できず、図 14 に示した多重項補正が原因である。現実の物質は $p-d$ 混成のため、モット・ハバード型の性格と電荷移動型が混ざっているために、バンドギャップに対する多重項補正の効果は両者の特徴を反映している。光学測定により実験的に求めた LaMO₃ のバンドギャップ (図 13(b)) [15] の遷移元素 (M) 依存性は、このようにしてよく説明される。

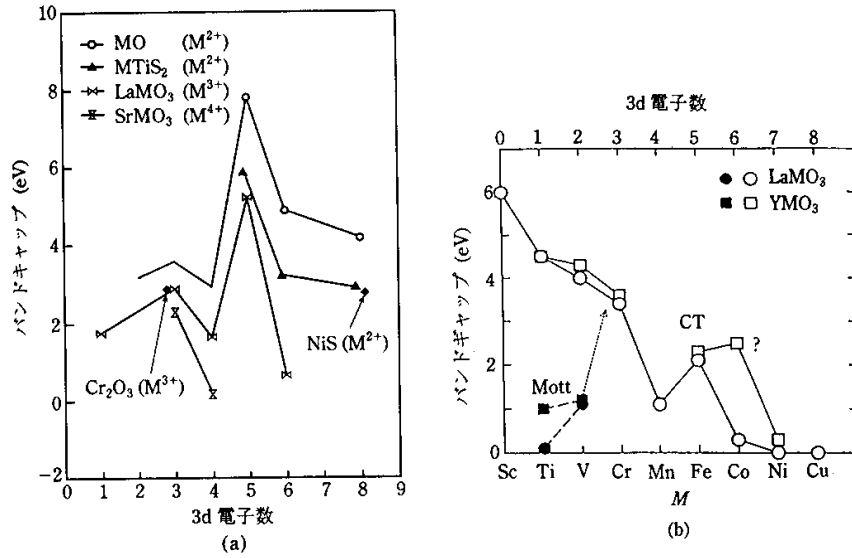


図 13: 遷移金属酸化物のバンドギャップ。(a) クラスタ・モデルによる計算値 [14]。(b) 光学測定による LaMO_3 のバンドギャップの実験値 [15]。

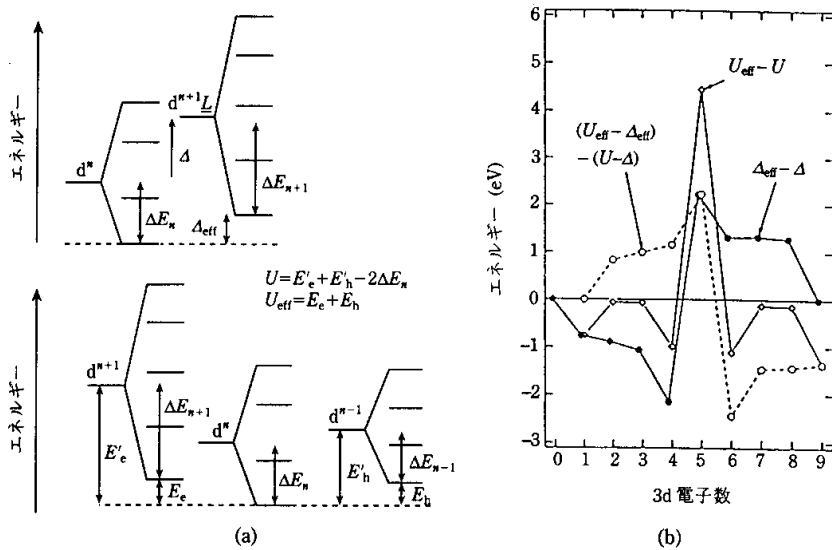


図 14: 多重項補正 (a) と、それによるモット・ハバード型 (b)、電荷移動型 (c) のバンドギャップへの補正 [11, 12]

3.1.3 モデル・ハミルトニアン

$d-p$ モデルは d 軌道、 p 軌道をあらわに含み、最も現実的なモデルであるが、理論的に取り扱うには多くの場合あまりにも複雑すぎる。このために、 d 軌道のみ注目したハバード・モデルを考えることが多い。ハバード・モデルは U と t ($\equiv t_{dd}$) をパラメータに持つが、これらの U 、 t は“裸の” d 軌道間の相互作用ではなく、 p 軌道が混成した d 軌道間の有効的な相互作用パラメータである。図 12(a) が示すように、モット・ハバード型絶縁体とそれから派生した金属は、化学ポテンシャル近くに d バンドしかないから、ハバード・モデルが有効である。ハバード・モデルにおける原子軌道の 2 重占有を排除することによって、ハバード・モデルをさらに簡単化したのが $t-J$ モデルである。図 12(a) に示したように、 $t-J$ モデルでは上部ハバード・バンドが省略されていることになる。 $t-J$ モデルはモット・ハバード型ばかりではなく、電荷移動型にも適用される。銅酸化物高温超伝導体は電荷移動型絶縁体にホールをドーブしたものであるが、このホールの記述に $t-J$ モデルがよく用いられる [16]。 $t-J$ モデルのパラメータ (t および原子間超交換相互作用 J) も、光電子分光で求めた $d-p$ モデルの電子構造パラメータ Δ 、 U 、 t_{pd} を使って書き下せる。

上で述べたモデルの簡単化では、簡単化と同時にモデルが記述できるエネルギー範囲が狭くなって行くことが図 12(a) に示されている。 $d-p$ 軌道間の電荷移動、上部ハバード・バンドへの電子励起などの高エネルギーの自由度を排除する代わりに、高エネルギー励起の影響をモデル・パラメータに繰り込む“低エネルギー有効モデル”の思想がそこにある。しかし、無視した高エネルギーの自由度が場合によっては重要な役割を果たすこともある。例えば、強相関係の特徴的なふるまいの一つとして、パラメータのわずかな変化により低エネルギー（化学ポテンシャル近傍）と高エネルギー（化学ポテンシャルから十分離れた部分）の間にスペクトル強度の移動が起こる現象があるが、低エネルギー有効モデルでは低エネルギー範囲でスペクトル強度が保存してしまうという不都合が起きる。

3.1.4 金属-絶縁体転移

金属-絶縁体転移は温度の変化により起ることも多いが、ここでは絶対零度において圧力や組成の変化により起こる相転移に話を限る。このような金属-絶縁体転移に際しては、バンド幅 $W \propto t$ やバンドを占有する金属原子あたりの電子数（バンド・フィリング） n が物質パラメータとして制御される。モット絶縁体のバンド・ギャップは $U - W$ または $\Delta - W$ で与えられるから（図 12）、物理的圧力や化学的圧力によりバンド幅を広げてギャップを閉じることができれば、モット絶縁体を金属に転移させることができる（バンド幅制御型金属-絶縁体転移）。また、モット絶縁体にホールまたは電子をドーブして n を整数値からずらすことによって、金属に転移させることができる（フィリング制御型金属-絶縁体転移）。図 15 に、 $U/t-n$ （または $\Delta/t-n$ ）平面上での模式的な金属-絶縁体相図を示す。 n の整数値からのずれ δ が、ドーブしたホールまたは電子濃度をあらわす。理想化された格子モデルでは無限小の δ で金属に転移するはずだが、現実には、 δ がある程度大きくないと不純物ポテンシャルや格子歪みにキャリアーがトラップされ、系は絶縁体になってしまう。

バンド幅制御

モット転移といえば、本来はバンド幅制御型の金属-絶縁体転移を指していた。Hubbard は、金属から絶縁体への転移を図 16 の右側に示すように、 U/t の増加にともない伝導バンドが上下ハバード・バンドに分裂すると考えた [17]。一方 Brinkman と Rice は、同図の左側に示すように、

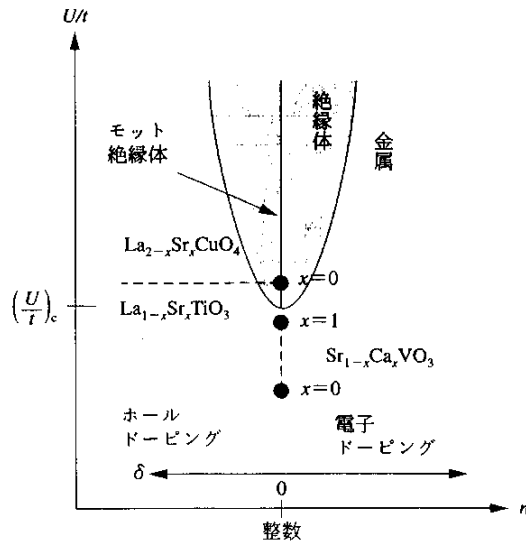


図 15: バンド・フィリング n を横軸に、 U/t を縦軸にとった模式的な相図。 $U/t > (U/t)_c$ 、 $n =$ 整数がモット絶縁体。

U/t が増加すると伝導バンドの幅が狭くなり (伝導電子の有効質量 m^* が重くなり) バンド幅がゼロになり (m^* が転移点で発散し) 絶縁体になると考えた [18]。この 2 つ考えは一見、まったく異質で相容れないように思える。しかし、実はそれぞれが強相関の異なった側面を捕えていることが、最近の光電子分光の実験から明らかになってきた。図 17 に示すバンド幅制御系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の光電子スペクトル・逆光電子スペクトル $\rho(\omega)$ は、金属側から金属-絶縁体転移に近づくにつれて、化学ポテンシャルから $U/2$ 程度離れた上下ハバード・バンドの強度が増加し、化学ポテンシャルを横切る準粒子バンドの強度が減少することを示している [9]。ハバード・バンドは原子位置に局在した (インコヒーレントな) 励起を表わし、準粒子バンドは結晶全体に広がった (コヒーレントな) 励起を表わしている。Brinkman-Rice の理論はスペクトルのコヒーレント部分にのみ、Hubbard の描像はインコヒーレント部分にのみ注目していたことになる。Kotliar らの提唱した動的平均場理論は両部分を統一的に取り扱うのに成功している [4]。

ところで、金属から絶縁体へ転移に伴う準粒子バンドの強度の減少が、Brinkman-Rice の提唱したように準粒子バンド幅の減少、すなわち有効質量 m^* の増大を引き起こすかどうかは、実は実験的には明らかではない。動的平均場理論によれば、準粒子バンドの積分強度の減少はもっぱら準粒子バンド幅の減少によってもたらされ (図 16 の破線)、 m^* は増大せざるをえない。しかし、図 17 のスペクトルでは、減少しているのは準粒子バンド幅でなく $\rho(\omega)$ の高さである。実際、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の電子比熱係数 $\gamma (\propto m^*)$ は $x \rightarrow 0$ でほとんど増加していない! 動的平均場理論は、時間的な量子ゆらぎ (自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ のエネルギー依存性) は効果的に取り入れているが、空間的な量子ゆらぎ (3.3 節で述べた自己エネルギーの運動量依存性) は取り入れていないために、強い量子ゆらぎの支配する金属-絶縁体転移近傍の記述で困難に直面していると考えられる。

フィリング制御

バンド幅制御系に対して、フィリング制御系の代表は銅酸化物高温超伝導体である。超伝導銅酸化物に共通の構造ユニットである CuO_2 面にホールがドーピングされると、ドーピング量の増加とともに、

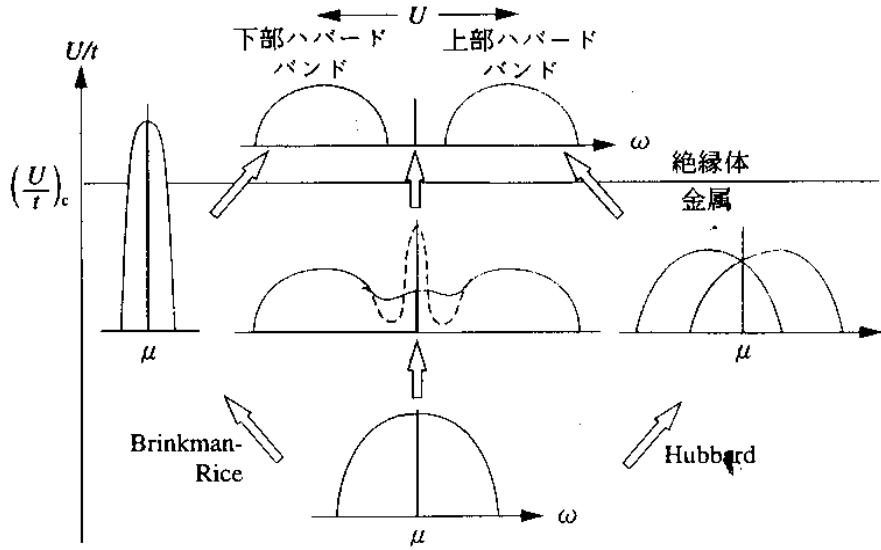


図 16: バンド幅制御型金属 → 絶縁体転移にともなう電子状態の変化。電子構造モデルとしてはハバード・モデルに基き、 p バンドは無視している。破線は動的平均場理論の予言 [?]

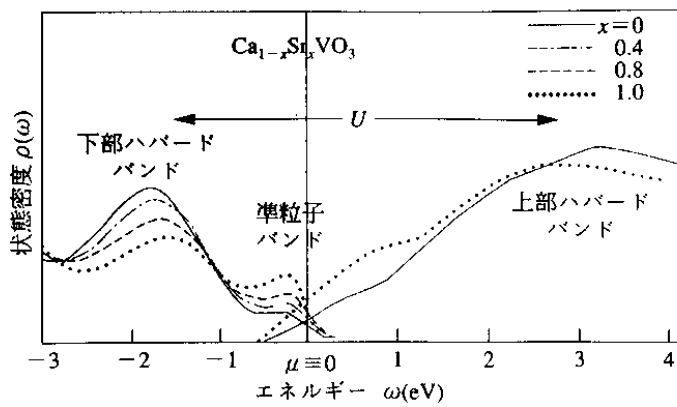


図 17: バンド幅制御系 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の光電子・逆光電子スペクトル $\rho(\omega)$ [9]。分解能はそれぞれ、0.3 eV、0.8eV。

基底状態が反強磁性絶縁体 → 超伝導体 → 通常金属と変化していく。銅酸化物は電荷移動型であるために、下部ハバード・バンドに代わって“Zhang-Rice 一重項”と呼ばれるバンドがバンド・ギャップの直下に位置している (図 12(a)) [16]。銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x < \sim 0.35$) は、図 15 に示すように、 La_2CuO_4 が $n = 9$ のモット絶縁体であり、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ 置換により CuO_2 面にホールがドーブされる。図 18 に示した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子スペクトル・逆光電子スペクトルによれば、ホールのドーブ量 $\delta = x$ の増加にともない、上部ハバード・バンドと Zhang-Rice 一重項バンドからスペクトル強度が電荷移動ギャップを埋めるように移動して“ギャップ中状態”を形成する [19, 20]。高濃度のホールがはいり超伝導が消える領域 ($x > 0.25$) では、上部ハバード・バンド、“Zhang-Rice 一重項”の強度は弱くなり、フェルミ端の強度 (準粒子バンドの強度) が強くなる。

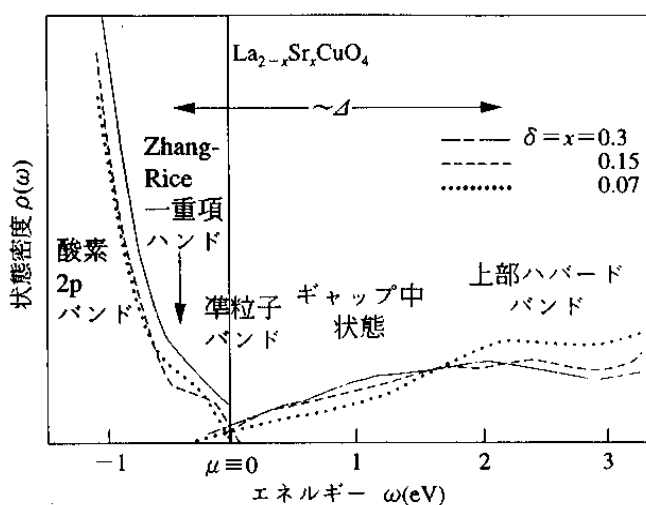


図 18: フィリング制御系 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子・逆光電子スペクトル [19, 20]。分解能はそれぞれ、0.03 eV、0.8 eV。

電荷整列・軌道整列

フィリング制御系での絶縁相の安定性には、軌道整列や電荷整列の安定性が重要な寄与する場合がある。電荷整列は、整列の周期と格子の周期との整合性が重要であり、 $x = 0.5$ 、 $x = 0.33$ など特定の組成で絶縁相が安定化される。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 、 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ などでは、 x が $1/2$ 、 $1/3$ などの分数に近づいたとき、電気抵抗が上昇し絶縁体 (半導体) 的な温度依存性を示す現象が見られる。このとき、電子線や中性子線の回折実験から、2 倍、3 倍などの超周期構造が見られ、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ では Ni^{2+} と Ni^{3+} が、 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ では Mn^{3+} と Mn^{4+} が周期的に配列する電荷整列が起こっていることが確かめられている。

常磁性絶縁体の高温相から強磁性金属の低温相に転移する $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、すべての x で電荷整列は見られないが、La を Nd に置き換えた $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ では、強磁性金属相をさらに温度を下げると、 $T_{co} = 160$ K で電荷整列した反強磁性絶縁体に転移する [21]。この電荷整列相では、スピンと軌道が図 19 のような、CE 型反強磁性構造と呼ばれる状態に整列する。この場合、 Mn^{3+} から e_g 軌道が伸びた方向にある Mn^{4+} には、 e_g 電子が飛び移る摂動と飛び移り先のイオン内でのフント結合により、強磁性的な相互作用が働く。 e_g 軌道が伸びた方向と直角方向にある

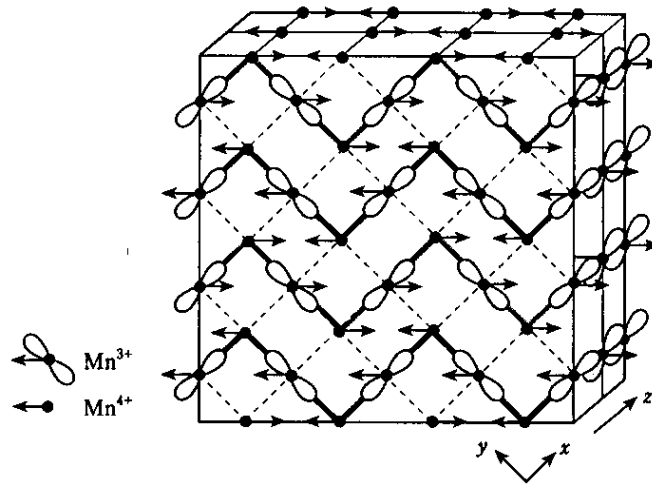


図 19: $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ における電荷、スピン、軌道の配列構造 [21]。図は $(1,0,0)$ 面内の配列であり、 $(0,0,1)$ 方向はスピンのみが反転した構造が繰り返される。

Mn^{4+} とは、この相互作用は弱く、 t_{2g}^3 スピン間の超交換相互作用による反強磁性的な相互作用が勝つ。また、 e_g 軌道が特定の方向に伸びることによって、 Mn^{3+} イオンの周りの酸素位置がシフトし、ヤーン・テラー歪を起こす。この歪みは LaMnO_3 に於けるヤーン・テラー歪と同じものと考えられる。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ が電荷整列を起こさず $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ が起こすのは、A サイトの平均イオン半径の違いによる。さらにイオン半径の小さい $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ では転移温度 T_{co} がさらに上昇し、常磁性絶縁体高温相から（強磁性金属を経ないで）直接、電荷整列した反強磁性絶縁体相に転移する。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3 \rightarrow \text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ と電荷整列が起こりやすくなる原因として、A サイトのイオン半径の減少により正方晶の歪みが増大し Mn-O-Mn 結合角が減少して、

- (1) e_g バンド幅が減少するために強磁性金属相の安定性が減ること、
- (2) ヤーン・テラー歪が起きやすくなること、

が考えられる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の $x=2/3$ での電荷配列は、Mn や Ni 酸化物から推測されるような $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{4+} = 1 : 2$ の電荷整列でなく、 $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} = 2 : 1$ の電荷整列であることが、メスバウアー効果、中性子回折の実験よりわかっている [22, 23]。つまり、本来存在すべき Fe^{4+} イオンが、 $2\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$ のように電荷不均化しているのである。これは、 CaFeO_3 ($\text{Fe}^{4+} : d^4$) が低温で電荷不均化を起こし半導体になるのと同じ原因と考えられる。酸化物中の Fe^{4+} イオンがこのような不均化に対して不安定なのは、図 13 に示したように、バンドギャップがゼロに近いことが原因である。 $E_{\text{gap}} < 0$ の場合はギャップが閉じて金属になる以外に、電荷不均化を起こすこともあり得るのである。ここで、“ Fe^{4+} ” の形式的な電子配置は d^4 であるが、実際の電子配置は $d^5 \underline{L}$ が支配的であることに注意されたい。さらに“ Fe^{5+} ” も、 d^4 ではなく $d^5 \underline{L}^2$ に近い。つまり、 Fe^{4+} の電荷不均化は、 d 電子の分布は殆ど d^5 のままで、主に p バンドで起こっている現象であると言える。そのためか、この電荷不均化は格子変形を伴わず、形式価数の異なる Fe イオンがほとんど同じイオン半径を持っているように見える。

3.2 高温超伝導体

3.2.1 擬ギャップ的振る舞い

ほとんどの領域 ($0.08 < x < \sim 1$) でフェルミ液体的ふるまい (常磁性金属) を示す $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ と、非フェルミ液体的ふるまいを示すアンダー・ドープ領域の超伝導銅酸化物を比較する。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ のホール係数の大きさと符号は、 d バンドに入った $1-x$ 個の電子が伝導キャリアーであることを示している。一方、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x < 0.2$) のホール係数は、 x 個のホールが伝導キャリアーであることを示しており、反強磁性絶縁体にホールが入って行く描像を支持している。つまり、両系におけるフィリング制御型金属-絶縁体転移は、2種類の金属 \rightarrow 絶縁体転移、(1) $m^* \rightarrow \infty$ と (2) キャリアー数 $\rightarrow 0$ [24]、にそれぞれ対応していると考えられる。

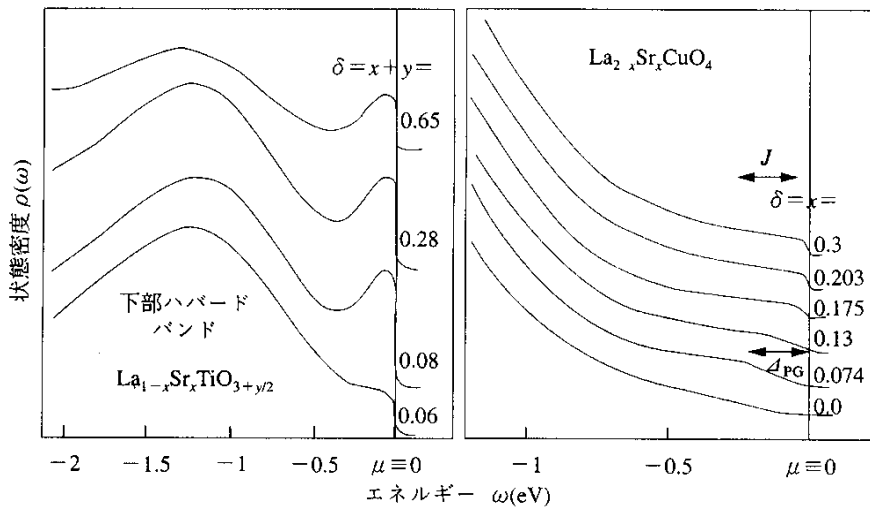


図 20: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の高分解能光電子スペクトル $\rho(\omega)$ [32, 19]。右図の縦線は“大きな擬ギャップ”の位置 (Δ_{PG}) を示す。

アンダー・ドープ銅酸化物のホール係数のホール濃度依存性は、母体の絶縁体のギャップの名残りがホールがドープされても残っているとして直観的に理解できる。実際、図 20 の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子スペクトル $\rho(\omega)$ は、化学ポテンシャル近傍の状態密度がアンダー・ドープ領域で減少しており、また、状態密度が減少しているエネルギー範囲が拡大している [19]。これは、化学ポテンシャル上に擬ギャップが開いており、ホール濃度の減少とともに擬ギャップの深さと大きさが増大していることを示している。一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ では、 $\rho(\mu)$ の減少は常磁性領域 ($\delta > 0.08$) では起こらず、反強磁性金属相 ($\delta < \sim 0.08$) に入ってはじめておこる (図 20)。これは、図 21 に示すように、

電子比熱係数 γ やパウリ常磁性帯磁率 χ_s^c の δ 依存性と定性的に一致している。図 21 はまた、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ における反強磁性長距離秩序による $\rho(\mu)$ の減少と、アンダー・ドープ領域の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における $\rho(\mu)$ の減少の類似性を示している。アンダー・ドープ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では強い反強磁性スピンゆらぎが存在することが知られているから、擬ギャップの原因は反強磁性短距離秩序と考えれば自然である。さらに、図 22 に示すように、擬ギャップの幅 ($\equiv \Delta_{PG}$) と帯磁率がピークを示す温度 ($\equiv T_\chi$) の増加は、同じホール濃度依存性を示す。このことも、擬ギャップの原因が反強磁性短距離秩序であることを示唆している。

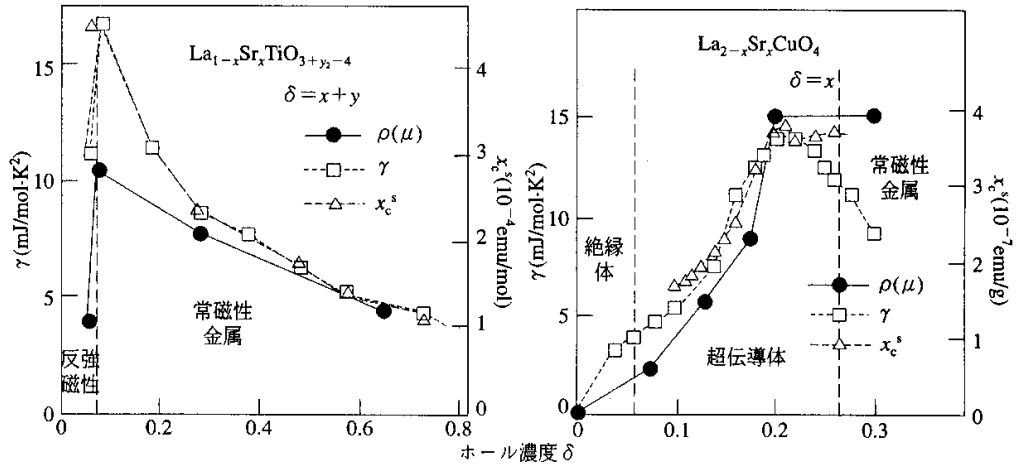


図 21: フィリング制御系 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_{3+y/2}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子比熱係数 γ 、パウリ常磁性帯磁率 χ_s^c 、化学ポテンシャルでのスペクトル状態密度 $\rho(\mu)$ (任意単位) [34, 25, 35]。いずれの物理量も、モット絶縁体に向かって両物質で異なったふるまいを示している。

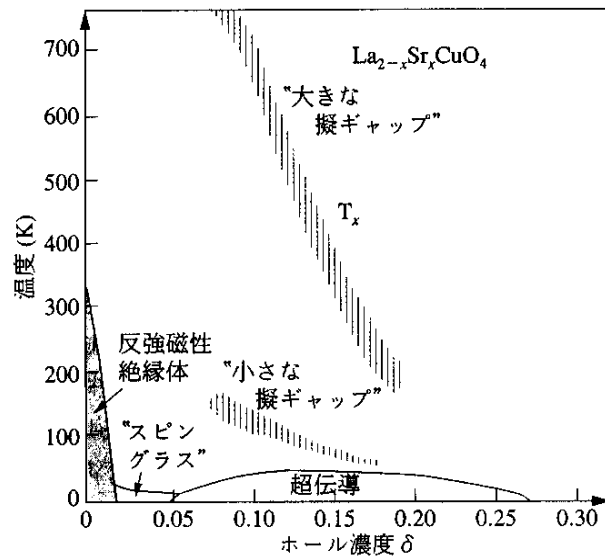


図 22: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図。反強磁性相関によると思われる大きな擬ギャップと、超伝導ギャップにつながった小さな擬ギャップの大きさを温度スケール ($\Delta_{PG}/3k_B$ 、 $\Delta_S/2.15k_B$) でプロットしている。 T_χ は帯磁率がピークを示す温度。

アンダー・ドープ領域の銅酸化物高温超伝導体は、上に述べた比較的大きな ($\Delta_{PG} \sim 100$ meV) 擬ギャップの他にも、超伝導ギャップと直接関連した $\Delta_S \sim 20$ meV 程度の小さな擬ギャップを示す [26, 27]。高温超伝導体の超伝導ギャップは d -波対称性を持つが、そのギャップの大きさは図 22 に示すように、ホール濃度の低下とともに増大する。臨界温度 T_c が下がるにも関わらず、超伝導ギャップの大きさは上昇するという、非常に奇妙なふるまいである。したがって、アンダー・ドープ領域での超伝導ギャップの大きさ (の半分) Δ_S は $k_B T_c$ に比べて圧倒的に大きくなるため、 T_c 以上の常伝導状態でも超伝導ギャップは完全には閉じずに擬ギャップとして残る。このことは、角度分解光電子分光やトンネル分光で見いだされ、“常伝導ギャップ” と呼ばれている [30]。大きな擬ギャップと小さな擬ギャップが、どのように $\delta \rightarrow 0$ の極限でモット絶縁体のギャップに移行するかは、金属-絶縁体 (超伝導-絶縁体) 転移の本質に迫る問題で、これから追及すべき重要な課題である。

3.2.2 バンド分散とフェルミ面

銅酸化物高温超伝導体における金属-絶縁体 (超伝導-絶縁体) 転移をさらに詳細に見るために、角度分解光電子分光により得られた化学ポテンシャル付近のバンド分散を図 23 にまとめる。オーバードープ領域ではスペクトル関数 $A(k, \omega)$ は ($k = (\pi, 0)$ 周辺を除いて) 比較的確かなピークを示し、ピークのエネルギ-の k 分散はバンド計算とよく対応している。すなわち、 $k = (\pi, 0)$ で鞍点となり、 $k = (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ 付近では強い分散をもって化学ポテンシャルを横切る。その結果、図 23 の右上に示したようなフェルミ面が形成される。ただし、実験で得られたバンド分散は弱く、バ

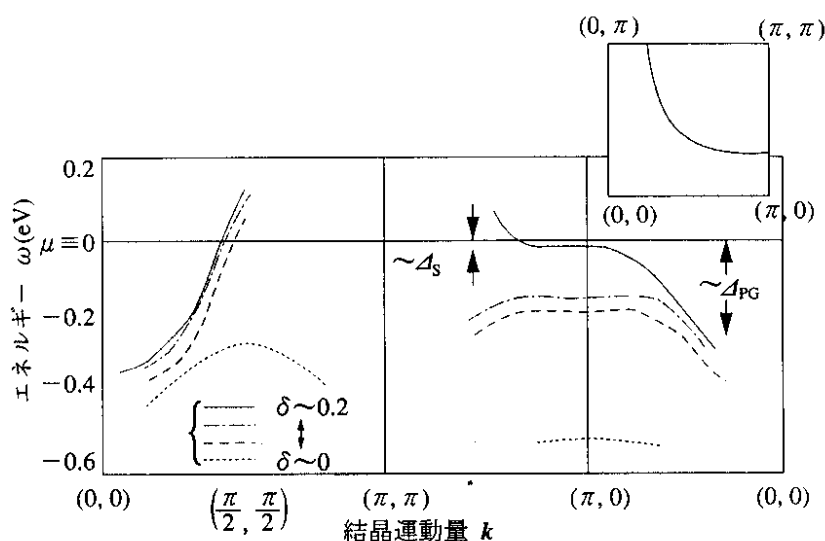


図 23: 角度分解光電子分光による銅酸化物高温超伝導体のバンド分散。Bi₂Sr₂Ca_{1-y}Dy_yCu₂O₈ [28]、La_{2-x}Sr_xCuO₄ [27] および反強磁性絶縁体 Sr₂CuO₂Cl₂ [29] のデータをもとに描く。“小さな擬ギャップ” Δ_{PG} は光電子スペクトル $A(k, \omega)$ の立ち上がりの位置で定義される。右上は、 k 空間 (第 1 ブリルアン域の 1/4) でのフェルミ面。 k の単位は 1/ 格子定数。

ンド幅がバンド計算の半分程度になっている。とくに $(\pi, 0)$ 周辺のバンドは非常に分散が弱くほとんど平らである。 d 波超伝導ギャップは $(\pi, 0)$ 付近に大きく開き、 $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ 付近は開かない。ド-

ピング δ が減少すると、 $(\pi, 0)$ 周辺の“平らなバンド”は化学ポテンシャルから遠ざかり、ピークはさらに幅広くなる。さらに、このバンドは化学ポテンシャルを横切らず強度が消える擬ギャップ(上記の“小さな擬ギャップ” Δ_S)のふるまいを示す。そして、 $\delta = 0$ (反強磁性絶縁体)になると、 $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ 付近のバンドは反強磁性的なバンドの折り返しを示し、 $(\pi, 0)$ 付近のバンドは非常に深くなる。“平らなバンド”のエネルギー位置は“大きな擬ギャップ” Δ_{PG} に対応している。

3.2.3 化学ポテンシャルのシフト

光電子スペクトルのエネルギー軸はすべて電子の化学ポテンシャル μ を基準としているので、スペクトルの一様なシフトから μ のシフトを実験的に見積もれる。フィリング制御により電子数 n を増加させると、一般に化学ポテンシャル μ は上昇し、上昇速度 $\partial\mu/\partial n$ は電荷感受率 χ_c の逆数に等しい: $\partial\mu/\partial n = \chi_c^{-1}$ 。 χ_c は多電子系の最も基本的な物理量の一つであるから、化学ポテンシャルのシフトは重要な量であり、フィリング制御型金属-絶縁体転移の研究には重要な情報をもたらす。フェルミ液体論が適用できる普通の金属では、リジッド・バンド的な関係式 $\partial\mu/\partial n = (1 + F_s^0)/N^*(\mu)$ が成り立つ [31]。ここで、 $N^*(\mu)$ は化学ポテンシャルでの準粒子状態密度で m^* に比例し、 $F_s^0 (> 0)$ は準粒子間の反発を表わすパラメータである。したがって化学ポテンシャルのシフトは、準粒子の質量が増大すれば抑えられ、準粒子間の反発が増大すれば加速される。

常磁性金属-反強磁性絶縁体転移を示す多くのフィリング制御系では、ホール濃度の高い領域では μ は早くシフトするが (~ 1 eV/電子)、モット絶縁体に近づく ($\delta \rightarrow 0$) にしたがってシフトは抑えられ、 m^* の増大が示唆されている [33, 32]。実際、典型的フェルミ液体とされている3次元フィリング制御系 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) では、 $\delta = x \rightarrow 0$ で、電子比熱係数 γ の増大 (図 21) が示すように、 m^* が増大している [34]。ここで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ は、 $x = 0$ で $n = 1$ のモット絶縁体 LaTiO_3 、 $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ 置換により x 個のホールをドープすると、Ti 3d バンドに $n = 1 - x$ 個の電子が入った金属となる。一方、超伝導酸化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のアンダー・ドープ領域では、 $\delta = x \rightarrow 0$ で m^* が減少するにも関わらず (図 21) [35]、 μ のシフトが抑えられている。これは、フェルミ液体に成り立つ関係式 $\partial\mu/\partial n \propto 1/m^*$ が破綻していることを意味する。このような非フェルミ液体的ふるまいは、上で述べたように、フェルミ面での“擬ギャップ”の形成によっている。

3.3 近藤効果

図 24 に示す価数揺動状態にある Ce 化合物 [36] の光電子・逆光電子スペクトル (いずれも角度積分型スペクトル $\propto \rho(\omega)$) はスペクトル関数のコヒーレント部分、非コヒーレント部分が明確に現われる典型的な例である。非コヒーレント部分に当たる $\omega \sim \mu - 2.5$ eV の $4f^1 \rightarrow 4f^0$ スペクトル強度と

$\omega \sim \mu + 5$ eV の $4f^1 \rightarrow 4f^2$ スペクトル強度、そしてコヒーレント部分に当たる $\omega \sim \mu$ の“近藤ピーク”の3つの構造からなる。近藤温度が高く f 電子の遍歴性が強い CeRu_2 ではコヒーレント部分のスペクトル強度が高く、 $\text{CeRu}_2 \rightarrow \text{CeIr}_2 \rightarrow \text{CeAl}$ と近藤温度が低下し f 電子の局在性が増すにつれ、コヒーレント部分から非コヒーレント部分へスペクトル強度が移動することを示している。

希土類化合物のうち、 $4f$ 殻にほぼ1個の電子を持つ Ce 化合物、ほぼ1個のホールを持つ Yb 化合物は多重項構造が単純で、アンダーソン不純物モデルの適用が比較的容易である [37]。図 25 に、価数揺動状態にある Ce (Yb) 化合物の模式的な状態密度を示し [38]、これに基づいて図 24 の

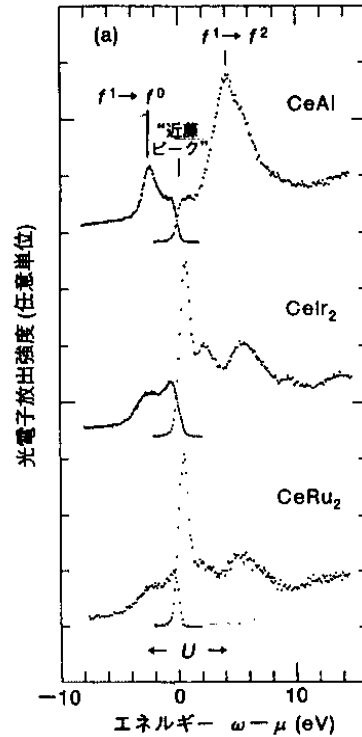


図 24: 価数揺動状態にある Ce 化合物の光電子、逆光電子スペクトル [36]。

Ce 化合物の光電子スペクトルの説明を行う。価数揺動状態にある Ce 化合物の基底状態は、エネルギーの近接した f^0 と $f^1 L$ の 2 つの電子配置が混成した状態である。従って、光電子分光スペクトルでは $f^1 L \rightarrow f^0 L$ スペクトル強度が、逆光電子スペクトルでは $f^1 L \rightarrow f^2 L$ スペクトル強度が、ともにフェルミ準位より十分離れたところに現われ、両構造はフェルミ準位を隔てて f 電子間の原子内クーロン相互作用 U (~ 5 eV) だけ離れている。逆光電子スペクトルでは、基底状態の f^0 成分から来る f^1 終状態が近藤ピークとしてフェルミ準位よりわずかに上に現われる。価数揺動状態にある Ce 化合物は、基底状態ではパウリ常磁性金属で、近藤温度 T_K より高温では、 f 電子が局在モーメントを持つ常磁性金属になる。したがって、逆光電子分光の f^1 終状態は 1 個の f 電子が局在磁気モーメントを持つ状態で、基底状態よりも kT_K 程度エネルギーが高いために、フェルミ準位から kT_K 程度離れたところに近藤ピークをつくる。近藤ピークの裾はフェルミ準位を横切り、光電子スペクトル側にも観測される。図 24(a) は、原子的な f 電子状態 (電子相関が強い極限) から出発し、 f 電子と伝導電子との混成を強くし近藤温度を高くしていくと (電子相関を弱くしていくと) スペクトル強度が原子的な構造 ($f^1 L \rightarrow f^0 L$, $f^1 L \rightarrow f^2 L$) から近藤ピークへ移動していくと見ることができる。

逆光電子スペクトルの分解能は通常 ~ 0.7 eV、最高でも ~ 0.3 eV であるので、Ce 化合物の近藤ピークを観測し低エネルギー励起を議論するのは不可能である。一方、Yb 化合物の近藤ピークはフェルミ準位より下に現われ、最近の高分解能光電子分光により観測可能である。フェルミ準位から測った近藤ピークのエネルギー $\bar{\epsilon}_f$ は、 f ホールの数 \bar{n}_f 、 f 軌道と伝導帯との混成強度 $\bar{\Delta}$ 、 f 準位の有効縮重度 N_f (スピン軌道相互作用、結晶場により分裂した結果の、近藤効果に寄与する軌道の数) との間に $\bar{n}_f = \frac{\bar{\Delta}}{\bar{\Delta} + (\pi/N_f)\bar{\epsilon}_f}$ の関係がある [39]。 \bar{n}_f は高エネルギー領域での原子的スペクトル強度の比より見積もられる。また、低温でのパウリ常磁性帯磁率は $\chi(0) = kCn_f/\bar{\epsilon}_f$ で

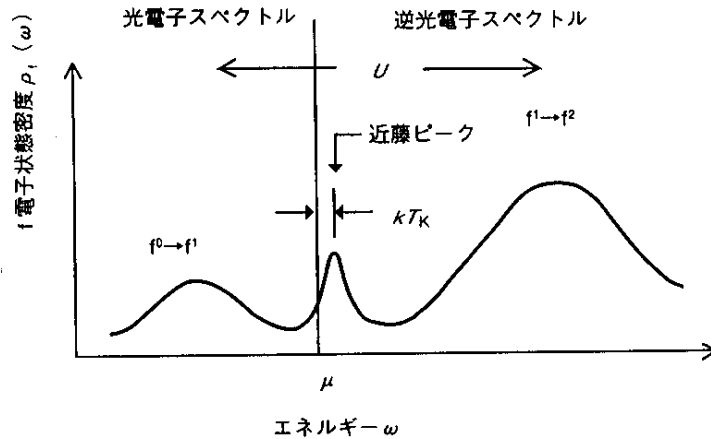


図 25: 価数揺動状態にある Ce 化合物の $4f$ 状態密度 [38]

与えられる。ここで、 C は $\text{Yb}^{3+} (f^{13})$ イオンのキュリー定数である。 f 電子系の光電子分光に関する代表的・歴史的な文献は、最近の論文選集 [40] にまとめられている。

3.4 擬 1 次元系

3.4.1 1 次元絶縁体の光電子スペクトルにおけるスピン電荷分離

電子は電荷とスピンを持ち、電子が運動すればスピンも電荷も同じ運動をする。しかし、1 次元系では、スピンの運動と電荷の運動があたかも異なった運動をする、いわゆるスピン電荷分離が起こる。図 26(a) に示したように [41]、1 次元反強磁性モット絶縁体に光電子分光によって生じたホールが、スピン欠陥 (スピン・ソリトンあるいはスピノン) と電荷欠陥 (電荷ソリトンあるいはホロン) に分離して、それぞれ異なった速度で結晶を伝播する。スピノンの分散とホロンの分散は、それぞれ超交換相互作用定数 J 程度と移動積分 t 程度のバンド幅を持つ (図 26(b), (c))。光電子の運動エネルギー E_{kin} と運動量 K は、スピノンのエネルギー E_s と運動量 k_s 、ホロンのエネルギー E_h と運動量 k_h と

$$E_{\text{kin}} + E_s + E_h = h\nu \quad (18)$$

$$K = k_s + k_h \quad (19)$$

なる保存則を満たす。従って、光電子スペクトル $A(k, \omega)$ は、図 26(d) に示したように、スピノンとホロンの畳み込みとなり、スピノンの分散を反映した構造と、ホロンの分散を反映した構造を持つ。このような光電子スペクトルの 2 重構造は、1 次元電荷移動型絶縁体 SrCuO_2 [41]、1 次元モット・ハバード型絶縁体 NaV_2O_5 [42] で観測されている。

3.4.2 擬 1 次元金属の非フェルミ液体的ふるまい

電子相関の強い金属の物性には、しばしば、典型的なフェルミ液体の挙動からのずれが見られる。特に低次元系ではこの傾向が強く、擬 1 次元導体、低ドーピング側の銅酸化物高温超伝導体で非フェルミ液体的振る舞いが指摘されている。

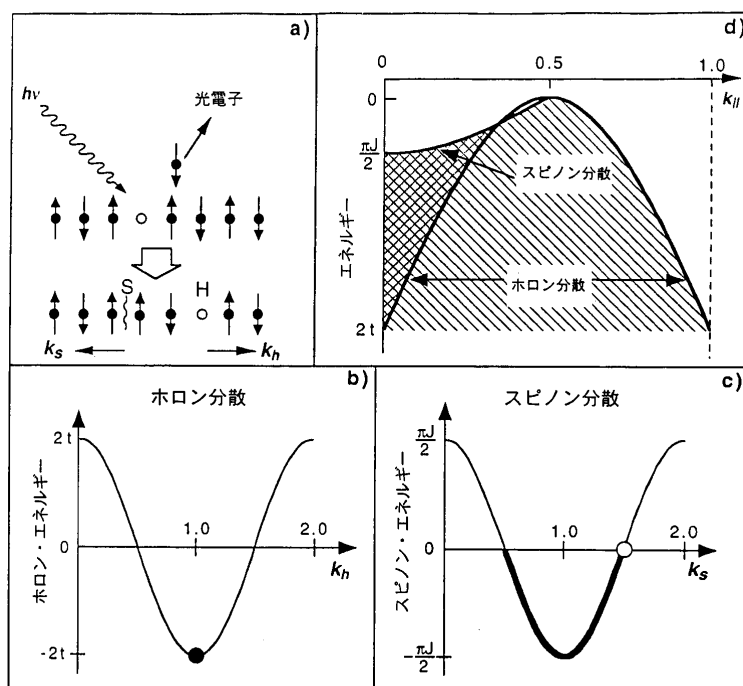


図 26: 1次元モット絶縁体の光電子放出後のスピン電荷分離の模式図 [41]。

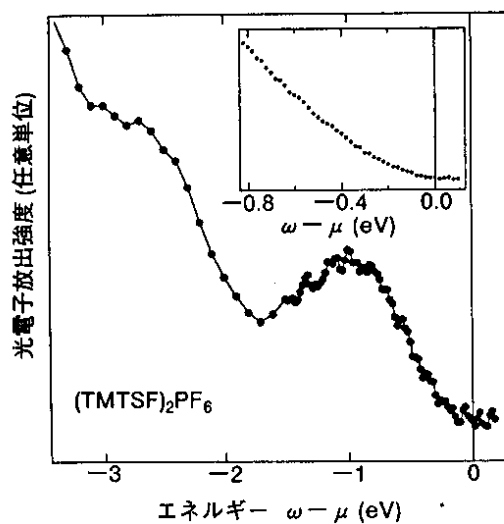


図 27: 擬一次元有機金属 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の光電子スペクトル [44]。挿入図はフェルミ準位近傍の拡大図

1次元金属では、わずかでも電子間に相互作用があるとフェルミ液体が不安定になる。その結果実現される1次元の(パウリ)常磁性金属は朝永-ラッティンジャー液体と呼ばれる。朝永-ラッティンジャー液体では、集団的な電荷密度のゆらぎ(速度 = v_c)とスピン密度のゆらぎ(速度 = v_s)が準粒子に代わって系の素励起となる[43]。これに応じて、スペクトル関数 $A(k, \omega)$ は準粒子ピークを持たず、代わりに冪的な特異性をもつ。その結果、状態密度は、

$$\rho(\omega) \propto |\omega - \mu|^\alpha, \quad (20)$$

となり、普通の金属で見られるフェルミ端が消失する(図27参照[44])。ここで、 α は運動量分布関数 n_k のフェルミ点($k = k_F$)での異常($n_k \propto -\text{sgn}(k - k_F)|k - k_F|^\alpha + \text{定数}$)をあらわす冪 α と等しい[45]。スペクトルの解析から求まる α は、電荷密度 $n(x)$ 、スピン密度 $s(x)$ の相関関数($\langle n(x)n(0) \rangle \propto A_0/x^2 + A_2 \cos(2k_F x)/x^{\beta_{2k_F}} + A_4 \cos(4k_F x)/x^{\beta_{4k_F}}$), $\langle s(x)s(0) \rangle \propto B_0/x^2 + B_2 \cos(2k_F x)/x^{\beta_{2k_F}}$)にあらわれる冪 $\beta_{4k_F}, \beta_{2k_F}$ と関係している(バンドに縮退のない場合、 $\alpha = (\beta_{4k_F})^2/16\beta_{4k_F}, \beta_{2k_F} = 1 + \beta_{4k_F}/4$ [43])。

1次元金属の角度分解光電子スペクトル $A(k, \omega)$ では、スピノンの分散を持つバンド(傾き = v_s)とホロンの分散を持つバンド(傾き = v_c)の両方がフェルミ波数 $k = k_F$ でフェルミ準位を横切ることが、理論的に予言されている。 $A(k, \omega)$ におけるスピン・電荷分離の観測長い間困難であったが、最近、Auを蒸着したSi表面上にできた1次元金属[46]、高温超伝導の関連物質 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のCu-O鎖で[47]でこのようなスペクトル形状が観測された。

参考文献

- [1] 藤森淳:「大学院物性物理2」伊達宗行監修(講談社、1996年)p.321.
- [2] 藤森淳:「物性測定の進歩II」小林俊一編(丸善、1996年)p.149.
- [3] J. W. Allen *et al.*: J. Phys. Chem. Solids **56** (1995) 1849.
- [4] X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg, and G. Kotliar: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1666.
- [5] K. Morikawa, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, F. Iga and Y. Nishihara: Phys. Rev. B **52** (1995) 13711.
- [6] Y. Baer, G. Busch, and P. Cohn: Rev. Sci. Instr. **46** (1975) 466.
- [7] 鈴木洋、柳下明: 電子分光、化学総説 No.16 (学会出版センター、1977年)p.20.
- [8] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, K. B. Maiti, S. R. Barman, D. D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda: Phys. Rev. B **53** (1996) 1161.
- [9] I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haryuama, T. Maruyama and Y. Nishihara: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2539.
- [10] J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 418.
- [11] 津田惟雄、那須奎一郎、藤森淳、白鳥紀一: 電気伝導性酸化物(裳華房、1993年)
- [12] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori and K. Siratori: *Electronic Conduction in Oxides*, 2nd Edition (Springer-Verlag, Berlin, 2000)

- [13] 藤森淳：遷移金属化合物、「新しい配位子場の科学」田辺行人監修（講談社サイエンティフィック、1999年）p. 63.
- [14] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, and A. Fujimori: Phys. Rev. B **52** (1995) 7934.
- [15] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance: Phys. Rev. B **48** (1993) 17006.
- [16] F. C. Zhang and T. M. Rice: Phys. Rev. B **37** (1988) 3759.
- [17] N. F. Mott: *Metal Insulator Transitions* (Taylor & Francis, 1974) p. 124.
- [18] W. F. Brinkman and T. M. Rice: Phys. Rev. B **2** (1970) 4302.
- [19] A. Ino, T. Mizokawa, K. Kobayashi, A. Fujimori, T. Sasagawa, T. Kimura, K. Kishio, K. Tamasaku, H. Eisaki, and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2124.
- [20] A. Fujimori, A. Ino, T. Mizokawa, C. Kim and Z.-X. Shen, T. Sasagawa, T. Kimura, K. Kishio, M. Takaba, K. Tamasaku, H. Eisaki, S. Uchida: J. Phys. Chem. Solids **59** (1999) 1892.
- [21] 富岡泰秀、吉沢英樹、三浦登：固体物理 **31** (1997) 124.
- [22] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi and Y. Tokura: J. Solid State Chem. **39** (1981) 75.
- [23] P.D. Battle, T.C. Gibb and P. Lightfoot: J. Solid State Chem. **84** (1990) 271.
- [24] M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 1105.
- [25] T. Katsufuji, Y. Taguchi and Y. Tokura: Phys. Rev. B **56** (1997) 10145.
- [26] J. M. Harris, Z.-X. Shen, P. J. White, D. S. Marshall and M. C. Shabel: Phys. Rev. B **54** (1996) R15665.
- [27] A. Ino, C. Kim, T. Mizokawa, Z.-X. Shen, A. Fujimori, M. Takaba, K. Tamasaku, H. Eisaki, and S. Uchida: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 1496.
- [28] D. S. Marshall, D. S. Dessau, A. G. Loeser, C.-H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, and Z.-X. Shen: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4841.
- [29] B. O. Wells, Z.-X. Shen, A. Matsuura, D. M. King, M. A. Kastner, M. Greven, and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 964.
- [30] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis: Nature **382** (1996) 51.
- [31] N. Furukawa and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3331.
- [32] T. Yoshida, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Taguchi, T. Katsufuji and Y. Tokura: 投稿中.

- [33] A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Tamasaku, S. Uchida, T. Kimura, T. Sasagawa and K. Kishio: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2101.
- [34] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye: Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2126.
- [35] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima and K. Yamaya: Physica C **233** (1994) 395.
- [36] J. W. Allen, A.-J. Oh, M. B. Maple and M. S. Torikachvili: Phys. Rev. B **28** (1983) 5347.
- [37] O. Gunnarsson and K. Schönhammer: Phys. Rev. B **28** (1983) 4315.
- [38] A. Fujimori, T. Shimizu, and H. Yasuoka: Phys. Rev. B **35** (1987) 8945.
- [39] Y. Kuramoto and E. Müller-Hartmann: Z. Phys. **52** (1985) 122.
- [40] 藤森淳、小谷章雄、難波孝夫編：物理学論文選集「強相関 f 電子系の分光」(日本物理学会、2000)
- [41] C. Kim *et al.*: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 4054.
- [42] K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe, Y. Ueda, T. Tohyama and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 803.
- [43] 川上則雄、梁成吉：固体物理 **26** (1991) 109.
- [44] B. Dardel *et al.*: Europhys. Lett. **24** (1992) 687.
- [45] 藤森淳、関山明：固体物理 **30** (1995) 763.
- [46] P. Segovia, D. Purdie, M. Hengsberger and Y. Baer: Nature **402** (1999) 504.
- [47] T. Mizokawa *et al.*, C. Kim, Z.-X. Shen, A. Ino, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Goto, H. Eisaki, S. Uchida, M. Tagami, K. Yoshida, A. I. Rykov, Y. Siohara, K. Tomimoto, S. Tajima, Y. Yamada, S. Horii, N. Yamada, Y. Yamada and I. Hirabayashi: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4779.