

修士論文

超高分解能光電子分光による ペロブスカイト型マンガン酸化物 における金属絶縁体転移の研究

指導教官 辛 埴 教授 

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科
物質系専攻

46138 溝上 智大

平成18年1月提出

目次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性と研究背景	2
1.2.1	結晶構造と電子状態	2
1.2.2	内在する相互作用	4
1.2.3	超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果	7
1.2.4	フィリング制御と 1 電子バンド幅制御	9
1.2.5	金属絶縁体転移近傍での挙動	11
1.2.6	これまでの光電子分光の実験結果	18
1.3	本研究の目的	19
1.4	本論文の構成	20
第 2 章	実験方法	21
2.1	試料と測定準備	21
2.2	光電子分光法	21
2.2.1	光電子分光法の原理	21
2.2.2	光電子分光における Fermi 液体論	25
2.3	実験装置	30
第 3 章	結果と考察	35
3.1	フィリング依存性 : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	36
3.1.1	各組成での温度依存性	38
3.1.2	最低温度におけるスペクトルの組成依存性と金属的組成 ($x \geq 0.17$) での E_F 近傍における構造	41
3.2	1 電子バンド幅依存性 : $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$	44
3.2.1	各組成のスペクトルの温度依存性	44
3.2.2	最低温度におけるスペクトルの組成依存性	47

3.3	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属的な組成のみで観測された構造について	48
第 4 章	まとめ	51
4.1	本研究で得られた成果	51
4.1.1	フィリング制御 : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	51
4.1.2	1 電子バンド幅制御 : $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$	51
4.1.3	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属的な組成のみで観測された構造について .	52
4.2	最後に	52
付録 A	光学伝導度	53
謝辞		59

第 1 章

序論

1.1 はじめに

ペロブスカイト型マンガン酸化物では、電荷・スピン・軌道というマンガン $3d$ 電子の自由度が複雑に絡み合い、超巨大磁気抵抗効果、光誘起相転移など多彩な現象がこれまでに発見されてきた。これらの現象の特質は、外部からのわずかな刺激により系の性質が変化する点にある。これは、ペロブスカイト型マンガン酸化物において、異なる性質を持つ複数の相が競合しあう臨界状態が生じているからに他ならない。このような臨界状態における電子状態は、考えるべき電子の自由度の多さもあって説明することが難しい。しかし、そこにこそ興味深く有用な現象が存在することも確かである。また、電子状態を知ることは基礎科学的観点のみならず物質設計等の応用工学的観点からも重要であると考えられる。そこで本研究では、電子状態を知る上で強力な実験手法である光電子分光法を用いて、この臨界状態における電子状態を知ることを目指した。また本研究では、これまで詳細な光電子分光による研究が行われてこなかった Fermi 準位近傍の電子状態に注目し、新たな知見を得ることを試みた。また、光電子分光から得られたスペクトルを、他の測定から得られた物理量と比較するということも試みている。

1.2 ペロブスカイト型マンガン酸化物の基礎物性と研究背景

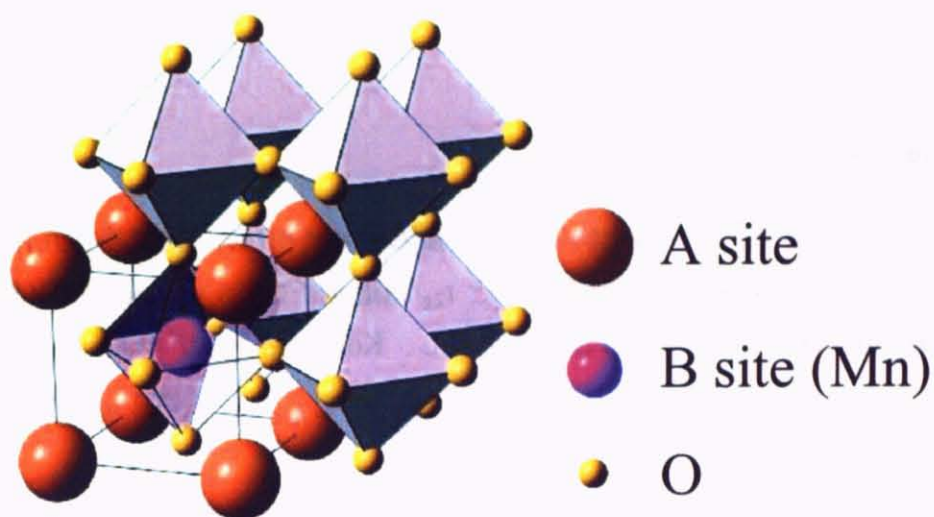
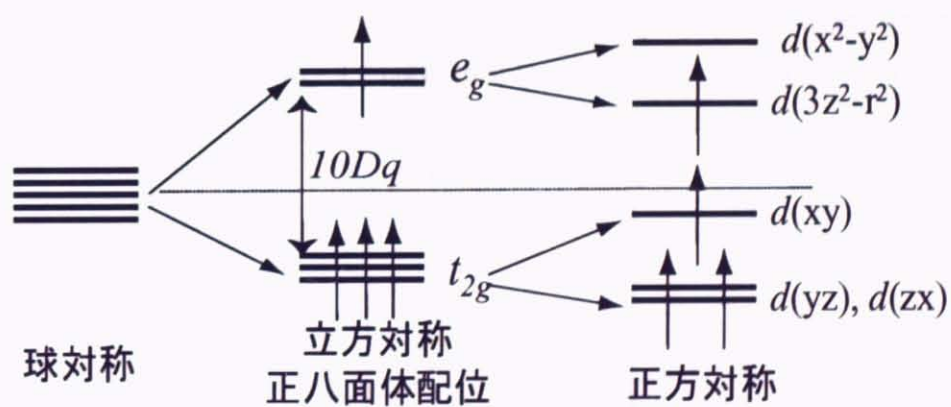
1.2.1 結晶構造と電子状態

ペロブスカイト型 (ABO_3) マンガン酸化物の結晶構造を図 1.1 に示す。図 1.1 では、立方晶構造として描いているが、実際の系においては斜方晶構造 (D_{2h}^{16}) や菱面体晶構造 (D_{3d}^6) をとっている。LaMnO₃ の場合を例にとって説明する (A site : La イオン)[1, 2, 3]。まず、図 1.1 のように Mn イオンの周りに酸素イオンが 8 面体に配位し、MnO₆ の 8 面体が 3 次元的ネットワークを形成している。このネットワークの隙間を希土類 La イオンが埋めようとして、MnO₆ 8 面体が斜方晶の c 軸周りに回転し、さらに Mn-O-Mn の結合角が 180° からずれる (GdFeO₃ 型歪み)。結晶中で、La は 3 価の陽イオン La³⁺ となり、O は 2 価の陰イオン O²⁻ となるから、Mn の形式価数は +3 となり、Mn³⁺ の 3d 電子数は 4 である。図 1.2 に MnO₆ 8 面体中におかれた Mn³⁺ イオンの電子構造を示す。Mn イオンの持つ 4 個の電子のうち 3 個は、取り囲む酸素イオンを避けるようなエネルギーの低い 3 重縮退した軌道 (t_{2g} 軌道) に入り、残り 1 個の電子は、酸素方向に伸び、酸素の 2p 軌道と強く混成したエネルギーの高い 2 重縮退した軌道 (e_g 軌道) に入る。このうち t_{2g} 軌道の電子は動きにくく、Mn 原子サイトに固定された磁気モーメント (スピン量子数 $S = 3/2$ の局在スピン) を形成する。一方、 e_g 軌道の電子は酸素との混成により動き回りやすく、電気伝導を担うことになる。これら 2 つの軌道は酸素の結晶場 ($10Dq$) によって約 1eV のエネルギー差がある。

ここで各マンガンサイトのスピンに注目すると、伝導電子である e_g 電子のスピンと t_{2g} 電子の局在スピンとは強い強磁性的結合 (Hund 結合) が働く。この結合エネルギーは結晶場分裂より大きく約 2eV 程度である^{*1}。

LaMnO₃ では e_g 軌道に電子が 1 個しか入っていないが、系は金属にならず、 e_g 軌道は軌道内の電子相関、協力的 Jahn-Teller 効果により分裂し、Mott 絶縁体になる。

^{*1} このために Mn イオンの 4 個目の電子は t_{2g} 軌道に入らず e_g 軌道に入る。

図 1.1: ペロブスカイト型マンガン酸化物 (ABO_3) の結晶構造図 1.2: $LaMnO_3$ における Mn^{3+} イオンの $3d$ 電子状態

1.2.2 内在する相互作用

ペロブスカイト型マンガン酸化物における低エネルギー電子励起を支配している代表的な機構についてまとめる [3]。

二重交換相互作用

ペロブスカイト型マンガン酸化物における強磁性金属相は、二重交換相互作用によって理解されている。Zener は e_g 軌道電子と t_{2g} 軌道電子は強い Hund 結合 ($J_H \simeq 1\text{eV}$) により強磁性的に結びついていることを考慮し、Kondo 格子モデル

$$\mathcal{H}_{\text{Kondo-Lattice}} = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + h.c.) - J_H \sum_i \vec{\sigma}_i \cdot \vec{S}_i \quad (1.1)$$

を提案した [4]。 t はトランスファーエネルギー、 $\sum_{\langle i,j \rangle \sigma}$ は隣接サイト間、スピン σ について和をとることを意味し、 $d_{i\sigma}^\dagger$ ($d_{i\sigma}$) は、サイト i 、スピン σ の生成 (消滅) 演算子である ($h.c.$ は Hermite 共役)。 J_H は Hund 結合のエネルギー、 $\vec{\sigma}_i$ はサイト i の e_g 遍歴電子スピン、 \vec{S}_i はサイト i の t_{2g} 局在電子スピンである。第1項は e_g 遍歴電子の隣接サイト間のトランスファーであり、第2項は Mn サイト内の e_g 遍歴電子スピンと t_{2g} 局在電子スピンの強磁性的 Hund 結合 ($J_H > 0$) である。1 電子バンド幅 W とは、 $W = 2zt$ (z は配位数) の関係がある。このモデルにおいて、 t_{2g} 局在スピンが各サイト間で強磁性的に揃っていると e_g キャリアは Hund 結合エネルギーのロスなしで各サイト間を遷移でき、逆に e_g 軌道のキャリアの運動によって t_{2g} スピンは強磁性的に揃

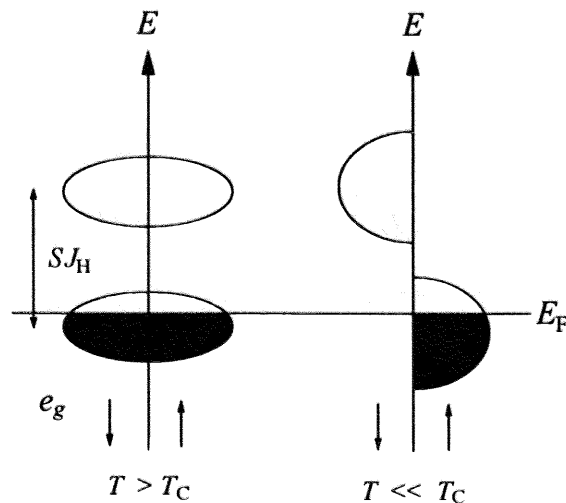


図 1.3: 強結合状態での e_g 伝導バンドの温度変化の模式図

えられる。これが Zener によって提唱された二重交換相互作用の機構である。さらに Anderson-Hasegawa は、 $J_H \rightarrow \infty$ の極限を考え (つまり、サイト内で e_g 軌道と t_{2g} 軌道のスピンを一体とみなす)、次の Anderson-Hasegawa のモデルを導いた [5]。

$$\mathcal{H}_{A-H} = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + h.c.) \quad (1.2)$$

θ_{ij} は隣接サイトのスピンのなす角度である。

このモデルではエネルギーをあらわすパラメータが電子トランスファー t しか入っていないので、強磁性転移温度 (T_C) は t に比例することが導かれる。

また、動的平均場理論によって二重交換モデルを古典スピン ($S \rightarrow \infty$) 仮定のもとで取り扱った結果では [6]、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電氣的性質をある程度再現できたが、1 電子バンド幅の狭い組成の、強磁性転移点 (T_C) 直上の半導体的振る舞いは再現できなかった。また、バンド幅よりも Hund 結合が十分強い ($SJ_H \gg W$) 強結合の状況では、高温の常磁性相では t_{2g} 局在スピンの向きがランダムになることから、 e_g 電子バンドは図 1.3 のように SJ_H の大きさに分裂する。低温強磁性金属相では強結合状況ゆえに 100% スピン分極が実現しており、温度低下に伴いスピン分極した電子状態に変化していくと考えられる。

超交換相互作用

電子が遍歴性を失い、局在スピンとみなせるとき、隣接サイト間の電子トランスファーの摂動によって局在スピン間の交換相互作用が働く。Mn t_{2g} 軌道に入った電子は $S = 3/2$ の局在スピンとみなせ、反強磁性の超交換相互作用 (J_{AF}) が働く。 e_g 軌道の電子の超交換相互作用については、軌道縮退を考慮しなければならない。軌道の自由度がある場合の超交換相互作用については次のようなスピンと軌道の自由度を持つ 2 サイトのモデル (図 1.4) で説明できる [7]。

図 1.4 では t はトランスファーエネルギーであり、 J_H は Hund 結合のエネルギーである。また、 U は同じ軌道での on-site Coulomb 相互作用のエネルギー、 U' は異なる軌道での on-site Coulomb 相互作用のエネルギーを表している。また、a,b は各軌道の名前である。図 1.4 に示すように 2 次の摂動計算でエネルギーが最小となるのは $E_{ab\uparrow\uparrow} = -2t^2/(U' - J_H)$ という異なる軌道 a,b が交互に占められてスピンの強磁性的にそろった状態である。つまり、 e_g 軌道の電子間には強磁性の超交換相互作用 (J_F) が働く。また、図 1.4 からは、軌道の自由度を認めない場合には $E_{aa\uparrow\downarrow} = -2t^2/U$ というスピンの反強磁性にそろった状態でエネルギーが最小になることもわかる (t_{2g} 軌道の電子間には反強磁性の超交換相互作用が働くことに対応している)。

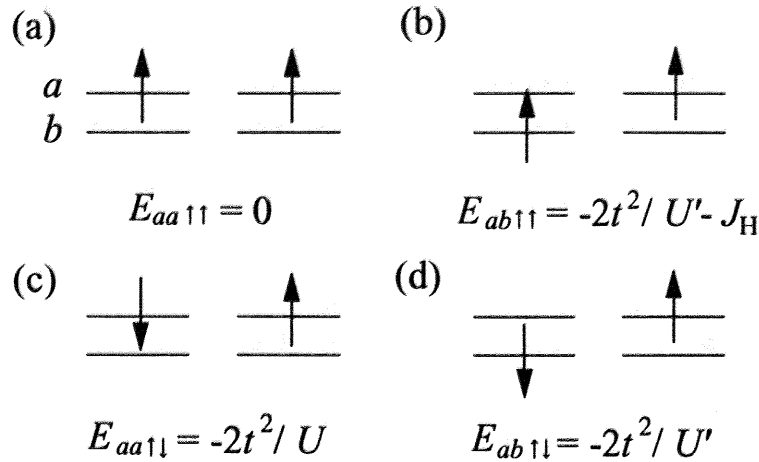


図 1.4: スピンと軌道の自由度をもつ 2 サイトモデル。各々配列の 2 次摂動までのエネルギー利得が示してある。

Jahn-Teller 相互作用

Mn e_g 軌道に入った 1 つの電子は、2 重の軌道縮退のため、結晶構造を Mn イオンの周りで局所的に歪ませて (Jahn-Teller 歪み) 対称性を落とし、軌道縮退を破ってエネルギー的に安定化しようとする相互作用が働く (Jahn-Teller 相互作用)。この相互作用は電子の遍歴性を抑制する。図 1.5 に示した 2 つの変形モード (Q_2, Q_3 モード) が $3z^2-r^2, x^2-y^2$ 軌道と結合する。 $3z^2-r^2, x^2-y^2$ 軌道を基底としてハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -Aq(\sigma_x \sin \theta + \sigma_z \cos \theta) + \frac{M\omega^2 q^2}{2} \quad (1.3)$$

と書ける。 $q \sin \theta, q \cos \theta$ は、それぞれ Q_2, Q_3 モードの振幅である。また、 σ_x, σ_z は Pauli 行列である。第 1 項が電子格子相互作用由来の項で、第 2 項が格子の弾性エネルギーを表している。電子由来の項や、格子の運動エネルギーといったものは無視している。エネルギーは $q = \frac{A}{M\omega^2}$ で極小値 $-\frac{A^2}{2M\omega^2}$ をとり、正 8 面体が歪んで立方対称から正方対称となるが、まだ θ についての縮重が残っている (Q_2, Q_3 モードの比率を任意に選べる)。この縮重を破るためには弾性エネルギーの 3 次の項が重要で以下のようになる。

$$\mathcal{H} = -Aq(\sigma_x \sin \theta + \sigma_z \cos \theta) + \frac{M\omega^2 q^2}{2} + A_3 q^3 \cos 3\theta \quad (1.4)$$

これより

$$\begin{cases} \theta = 0, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3} & \text{正 8 面体が伸びる} & (A_3 < 0) \\ \theta = \frac{\pi}{3}, \pi, \frac{5\pi}{3} & \text{正 8 面体が縮む} & (A_3 > 0) \end{cases} \quad (1.5)$$

となる。

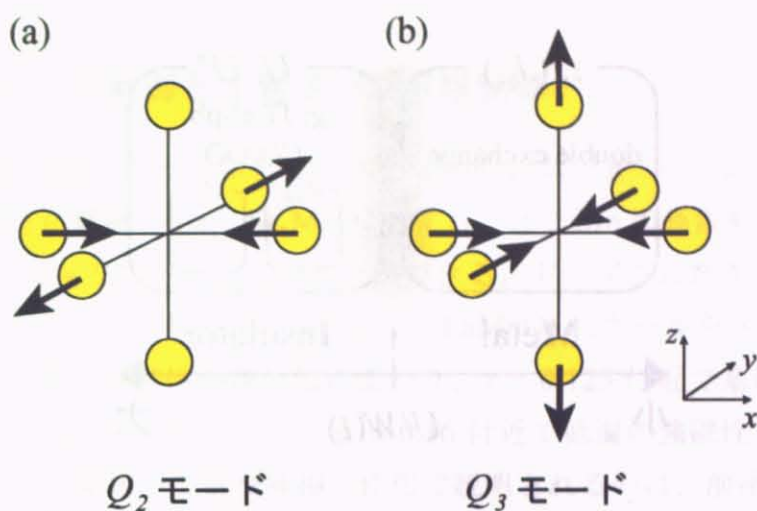


図 1.5: MnO_6 8 面体の変形モード。(a) Q_2 モード, (b) Q_3 モード

1.2.3 超巨大磁気抵抗 (CMR) 効果

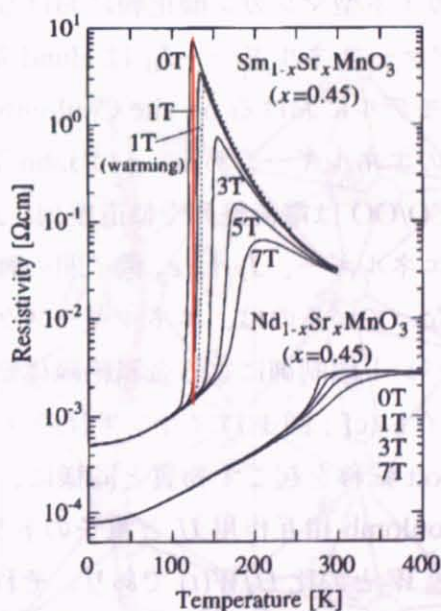


図 1.6: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) と $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) の磁場中における電気抵抗率の温度依存性。破線は $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) での 1T 磁場中での昇温過程における電気抵抗率の温度依存性。[8] より引用

CMR 効果を現象として端的に表すならば「磁場を印加したときに電気抵抗率が著しく減じる (磁場誘起絶縁体金属転移) 効果である」と言う事ができる [1]。図 1.6 に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) と $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) の磁場中における電気抵抗率の

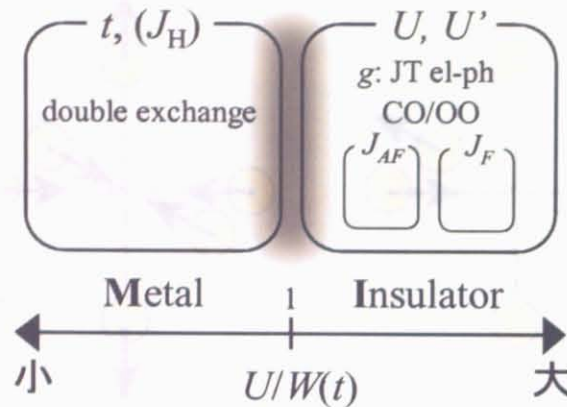


図 1.7: ペロブスカイト型マンガン酸化物における金属相と絶縁体相の競合の模式図。各相互作用については文中を参照。

温度依存性を示す ([8] より引用)。 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) において、ゼロ磁場での T_C 付近から、1T の磁場の印加により電気抵抗率が劇的に減少する様子がわかる (cf : 図中の赤線)。その CMR 効果を考える上で欠かせない概念が、「2 つの電子相の競合」である。図 1.7 にペロブスカイト型マンガン酸化物における 2 相の競合の模式図を示した。 t は電子のトランスファーエネルギー、 J_H は Hund 結合のエネルギー、 U, U' はそれぞれ、拡張 Hubbard モデルにおける on-site Coulomb 相互作用のエネルギーと inter-site Coulomb 相互作用のエネルギーである。 g は Jahn-Teller 相互作用での電子格子相互作用のエネルギー、CO/OO は電荷整列や軌道整列、 J_{AF} は t_{2g} 局在スピン間の反強磁性超交換相互作用のエネルギー、 J_F は e_g 電子間の強磁性超交換相互作用のエネルギーである。ベン図になっているのは、エネルギースケールの大きさを表している。この図は簡単のためにバンド幅制御による金属絶縁体転移を考えているが、実際にはフィリング制御や A サイト (cf : 図 1.1) イオン半径のランダムネスの効果もあり、さらに複雑である。他の Mott 転移を起こす物質と同様に、系の性質を決める最も大きなファクターは on-site Coulomb 相互作用 U と電子のトランスファーエネルギー t から得られた 1 電子バンド幅 W との比 $U/W(t)$ であり、それが 1 より十分大きければ絶縁体、十分小さければ金属となる。ペロブスカイト型マンガン酸化物では、金属相が二重交換相互作用によって強磁性下で安定化するため、磁場中では金属相の自由エネルギーが下がり、金属絶縁体転移が起こることになる。さらに絶縁体相においては、電子間反発力や Jahn-Teller 効果を介した電子格子相互作用、電荷整列相や軌道整列相が電子の強い局在性を安定化させている。これらの競合が、絶縁相における電気抵抗率の著しい増大と、磁場印加による金属化という CMR 効果を引き起こしていると考えられている。

1.2.4 フィリング制御と1電子バンド幅制御

再び LaMnO_3 を例にとって話をしたい。 LaMnO_3 は、 La^{3+} の一部を2価のイオン (Sr^{2+} や Ca^{2+} 等) に置換し $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ とすることで Mn の価数を形式的に3価から陽にずらし、キャリアドーピングすることができる。ドーピングされたキャリアは形式的には Mn1 サイトあたり x 個のホールである。 LaMnO_3 にホールをドーピングしていくと $x = 0.1$ で基底状態は強磁性絶縁体相に変わり、 $x = 0.125$ 付近で基底状態の協力的 Jahn-Teller 歪みが消失し [9]、さらに $x_c = 0.16$ 付近で低温の強磁性金属相が現れる [10]。この強磁性金属相が二重交換相互作用で説明されるのは、前述の通りである。 T_C 直上の電気抵抗率は高く、大きな負の磁気抵抗効果がみられる。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においては、ホールドーピングにより金属相が出現する濃度 ($x_c = 0.16$) 近傍で最も大きな磁気抵抗効果がみられることがわかっている [10]。

ペロブスカイト構造の特徴の1つは、 MnO_6 8面体ネットワークが著しく安定であることである。例えば、La をよりイオン半径の小さな Pr, Nd, Sm と変化させ、 MnO_6

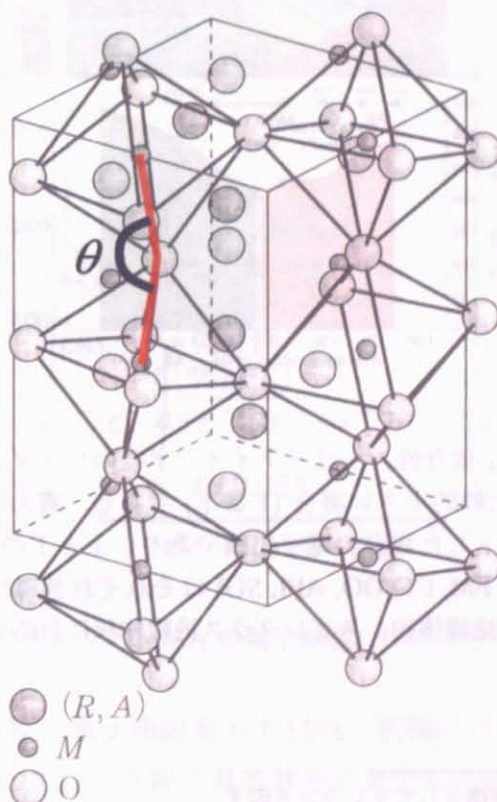


図 1.8: GdFeO_3 型の歪み

8 面体ネットワークの歪み (GdFeO_3 -type) を MnO_6 8 面体ネットワークを壊すことなく増大させ^{*2}(図 1.8 参照)、これにより Mn-O-Mn の角度が減り、Mn と O の間の電子波動関数の重なりを減少させることができる [11, 12]。従って、希土類イオンのイオン半径を変えることによって電子系の 1 電子バンド幅を制御することが可能である。

また、Tomioka らによって $\text{RE}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.45$) において (RE: 希土類元素, AE: アルカリ土類元素) r_A と σ^2 をパラメータとして変化させた際の輸送特性や、CMR 効果に関する詳細な研究が行われた [13]。ここで $r_A = (1-x)r_{\text{RE}^{3+}} + xr_{\text{AE}^{2+}}$ であり

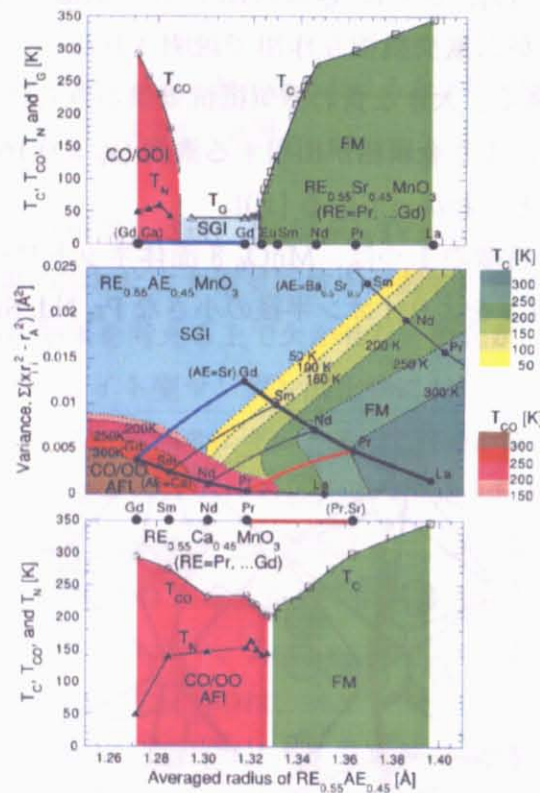


図 1.9: 転移温度の r_A 依存性。A サイトイオン半径のランダムネスが比較的大きい場合 (1 番上) と比較的小さい場合 (1 番下) である。真ん中の図は横軸に r_A 、縦軸に σ^2 をプロットした場合の電子相図であり、上と下の図での r_A の軌跡をトレースしてある。FM, CO/OO, AFI, SGI はそれぞれ強磁性金属相、電荷・軌道整列相、反強磁性絶縁体相、スピングラス絶縁体相に対応している。[13] より引用。

^{*2} この GdFeO_3 型歪みの指標としてトレランス因子

$$f = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O) \quad (1.6)$$

が用いられる。ここで r_A, r_{Mn}, r_O はそれぞれ A サイトイオン、Mn イオン、O イオンの半径である。 f が 1 に近いほど理想的な立方晶に近く、1 より小さくなるにつれて結晶は歪む。

(r_{RE3+} , r_{AE2+} はそれぞれ希土類イオンとアルカリ土類イオンのイオン半径である)、また、 $\sigma^2 = \sum (x_i r_i^2 - r_A^2)$ である (x_i , r_i は希土類イオンとアルカリ土類イオンの x とイオン半径にそれぞれ対応している)。 r_A が 1 電子バンド幅を制御するパラメータである。この実験から、 σ^2 が増大するにつれ (A サイトイオン半径のランダムネスが増加することに対応)、強磁性金属相と反強磁性の電荷・軌道整列絶縁体相の競合に由来する相図上での Y 字型の二重臨界形状が、スピングラス絶縁体相の介入により、複雑なものに変化していくことがわかった (図 1.9 参照)。A サイトイオン半径のランダムネスの増大が長距離相関を抑制し、強磁性金属相、電荷・軌道整列絶縁体相のどちらも現れにくくなり、スピングラス的な絶縁体相が相図の大部分を占めるようになる。また同様の理由で、ランダムネスの増大は T_C を著しく下げる。

1.2.5 金属絶縁体転移近傍での挙動

フィリング制御: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

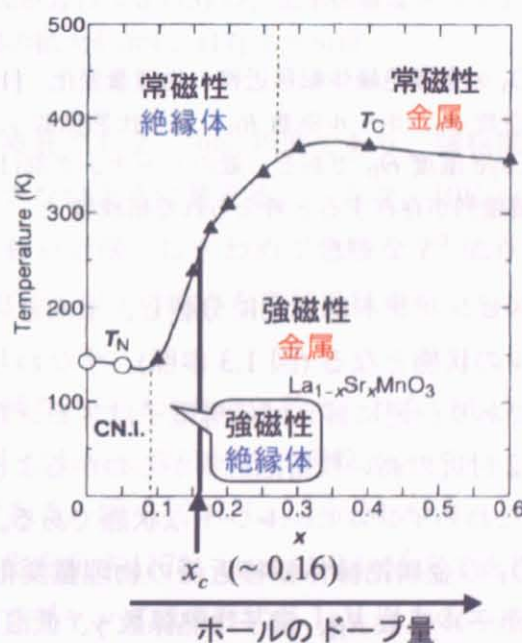


図 1.10: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子相図。[10] より引用。

図 1.10 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子相図を示す [10]。重複になるが、もう一度 LaMnO_3 から La^{3+} を Sr^{2+} で置換していった際の基底状態の変化について追っていく [14, 15]。まず $x = 0$ では面内強磁性・面間反強磁性という A-type の反強磁性絶縁体である。 x が 0.1 を超えると強磁性絶縁体相が現れる。さらに $x = 0.16$ を超えるあたりから強磁性金属状態が基底状態となる。このとき強い Hund 結合によって、 e_g 伝導電子の上向

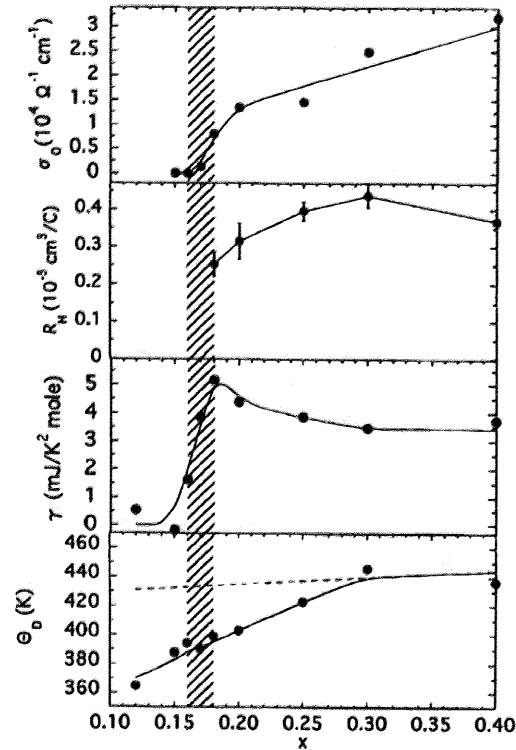


図 1.11: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属絶縁体転移近傍の物理量変化。[16] より引用。上段より残留抵抗率の逆数 σ_0 、ホール係数 R_H 、電子比熱係数 γ 、低温比熱の T^3 項から見積もった Debye 温度 Θ_D である。縦のハッチング部は金属状態ではあるが電荷あるいは軌道整列が存在すると考えられる組成域

きスピンバンドと下向きスピンバンドは完全に分裂し、上向きスピンバンドのみが部分占有されるハーフメタルの状態となる (図 1.3 参照)。すなわち、基底状態では伝導電子のスピン分極は完全であり、逆に言えば伝導電子はスピン自由度を持たないようになる。ところが、 $x = 0.2$ 付近の高い残留抵抗率からわかるように、この基底状態はきわめて「悪い金属」、すなわちインコヒーレントな状態である。

図 1.11 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属絶縁体転移近傍の物理量変化を示す [16]。上段より残留抵抗率の逆数 σ_0 、ホール係数 R_H 、電子比熱係数 γ 、低温比熱の T^3 項から見積もった Debye 温度 Θ_D である。

σ_0 から金属絶縁体転移は $x = 0.16$ 付近で起きることがわかる。図中のハッチング部は金属状態ではあるが、ある温度以下で電気抵抗率上昇がみられる組成で、何らかの電荷・軌道秩序が存在して、ちょうど Mott 絶縁体近傍における反強磁性金属相のように Fermi 面の一部が消失した状態と考えられる。ホール係数 R_H の逆数は典型的な金属の値で、キャリアー濃度は Mn あたり 1 ホール程度であり、 $x > 0.17$ の強磁性金属相では大きな Fermi 面が存在することが示唆される。また、 γ の値は $3 \sim 5 \text{ mJ/mol K}^2$

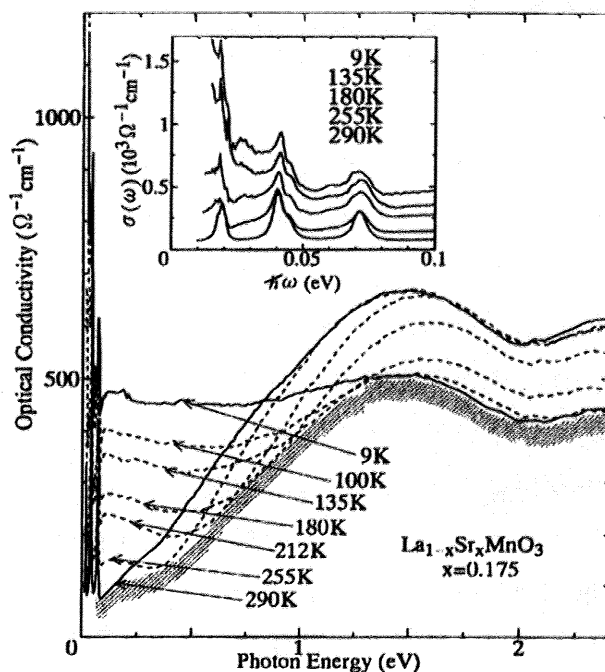


図 1.12: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$) の、光学伝導度スペクトルの温度変化。inset は低エネルギー部の拡大を示す。[17] より引用。

と小さく、バンド質量換算でも $2 \sim 3m_0$ 程度であり、強相関系の金属絶縁体転移に固有な質量増大を全く示さないように見える。一方で、10K 以下の温度域を除くと電気抵抗率は金属絶縁体転移点近傍ではきわめて急峻な T^2 依存性を示す。また、金属絶縁体転移点近傍で $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 以上の大きな残留抵抗率を示し、この値は顕著な圧力依存性を示す^{*3}。

この系が弱相関の単純なハーフメタルと考えられないもう 1 つの理由は、この系の Drude 成分 [17, 18, 19] や Fermi 準位付近の準粒子スペクトル強度 [20, 21, 22, 23] がきわめて小さいことである。図 1.12 に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.175$) における光学伝導度スペクトルの温度変化を示す [17]。inset は 0.1eV までを拡大した図である。 T_C 以下での降温過程においてギャップ様の形状が 1eV 以上のエネルギー域からのスペクトル強度移動で埋まってゆく。大きなスペクトル移動は、Hund 結合により交換分裂した e_g 伝導電子バンドの高温でのバンド間遷移から低温でのバンド内遷移への変化と考えることができる (図 1.3 参照)。図 1.12 の inset より、降温過程でコヒーレント部分の積分強度 (Drude 重率 (D)) が増加していることがわかる。単純な Drude モデルでは $D = n/m^*$ と表され (n は Mn サイトあたりのキャリア数、 m^* は裸の電子質量 (m_0) を単位とした電子の有効質量)、ホール係数の結果 (図 1.11) より、キャリア数を Mn サイト

^{*3} 単純な不純物散乱では圧力に依存しない。

トあたり 1 個程度とすると $m^* \approx 80$ となる。これは、 γ から得られたほとんど増大をしめさない有効質量 ($m^* = 2 \sim 3$) と大きく矛盾する。すなわち、単純な Drude 金属の描像はこの系では成り立たない。

以上の結果はスピンが完全に分極した低温領域においても電子散乱の有効な機構が働いていることを意味するが、関係する自由度としては軌道の自由度 (擬スピン) か、あるいはその格子ダイナミクスとの結合しか残されていないと考えられる。1 つ示唆的な結果は、図 1.11 で Debye 温度 Θ_D が金属絶縁体転移点近傍で異常な減少を示すことである。すなわち、密度変化から期待される変化よりも大きな変化は、軌道自由度の揺らぎに結合した動的な格子歪みによるものかもしれない。この γ の臨界増大を伴わないインコヒーレントな電荷ダイナミクスの原因については、軌道秩序・相関による異方的なバンド分散によるコヒーレンスの抑制や、軌道秩序下の超交換相互作用による強磁性絶縁体と二重交換強磁性金属の 2 成分への相分離など種々のシナリオが考えられつつある。 $x = 0.15$ では、軌道や電荷秩序によると考えられる [24, 25] ギャップが観測されており [19]、それらの前駆現象が見えているのかもしれない。

また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ における磁気抵抗効果は、金属絶縁体転移近傍の $x = 0.16$ 付近で大きく、 $x > 0.2$ の領域では負の磁気抵抗効果は小さくなることがわかっている [26]。

1 電子バンド幅制御：($\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y$) $_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

図 1.13 に $\text{RE}_{0.55}\text{AE}_{0.45}\text{MnO}_3$ における基底状態の相図を示す [13]。横軸は A サイトの平均イオン半径、縦軸は A サイトイオン半径のランダムネスで、図中の温度は転移温度をあらわしている。赤線が本研究において光電子スペクトルを測定した組成領域であり、青線は本節で紹介する光学伝導度スペクトルの組成領域である。ただし $x = 0.45$ ではなく、 $x = 0.4$ の結果である [27]。

A サイトの希土類イオンを La イオンから Pr, Nd, Sm, Eu, Gd と変化させるにつれて A サイトの平均イオン半径 (r_A) が減少し、式 (1.6) のトレランス因子も減少して、1 電子バンド幅が狭くなっていく。それに伴い T_C が 50K 程度まで低下していき、 $\text{RE} = \text{Gd}$ では終に、基底状態でスピングラス絶縁体相を示す。しかし、スピングラス絶縁体相は A サイトイオン半径のランダムネスの効果が大きく、1 電子バンド幅制御の結果生じた相ではない。だが、1 電子バンド幅制御で、電荷・軌道整列相に近づくのは間違いない。図 1.14 に $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4$) における (a) トレランス因子と T_C の関係、(b) 電気抵抗率の温度依存性、(c),(d) 光学伝導度の温度依存性 ((d) は 0.2eV までを拡大したもの) を示す [27]。

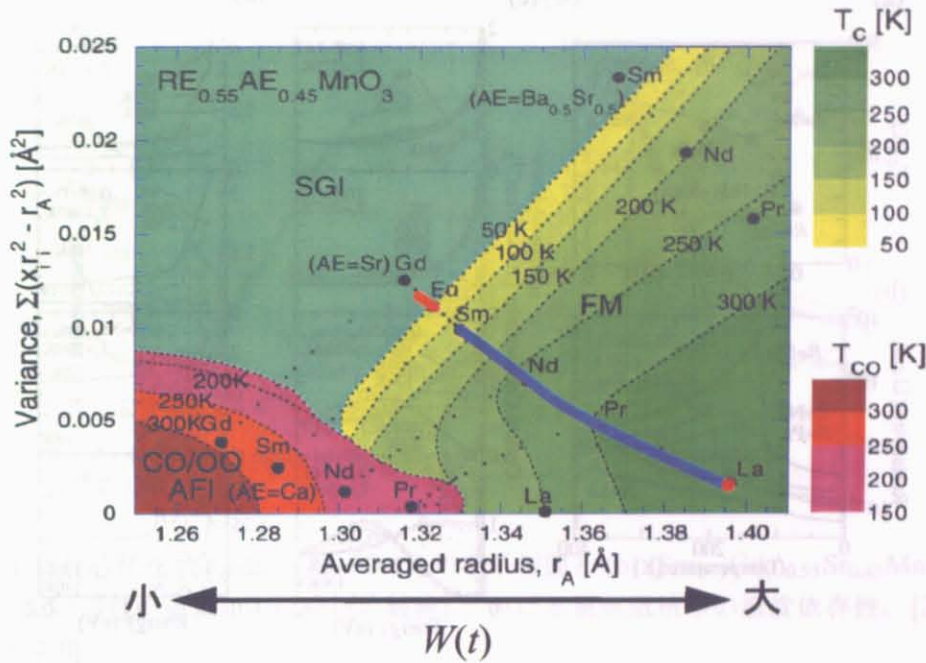


図 1.13: $\text{RE}_{0.55}\text{AE}_{0.45}\text{MnO}_3$ における基底状態の相図。横軸は A サイトの平均イオン半径、縦軸は A サイトイオン半径のランダムネスで、図中の温度は転移温度をあらわしている。赤線が本研究において光電子スペクトルを測定した組成領域であり、青線は本節で紹介する光学伝導度スペクトルの組成領域である。ただし $x = 0.45$ ではなく、 $x = 0.4$ での結果である。[13] から引用。

(a), (b) より、1 電子バンド幅の広い $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($\text{RE} = \text{La}$, $x = 0.4$) では電気抵抗率は低く、 T_C は高い ($\sim 370\text{K}$)。単純な二重交換のモデルでは式 (1.2) から明らかなように T_C はキャリアの運動エネルギーに比例し、従って 1 電子バンド幅に比例する^{*4}。また、トレランス因子 f と比較して f の変化量 Δf が小さいとき、 $\Delta W/W$ は $\Delta f/f$ に比例するとみなしてよい。実際に RE のイオン半径を減少させ、1 電子バンド幅を狭めてゆくと T_C は減少していくが、定量的には $f < 0.965$ ($\text{RE} = \text{Nd}$) においては T_C の減少は非常に急峻である。1 電子バンド幅の減少に伴って、残留抵抗率、 T_C 直上の電気抵抗率はともに上昇するが、 $f < 0.965$ ($\text{RE} = \text{Nd}$) では T_C 直上の電気抵抗率の温度変化は半導体的振る舞いに、強磁性転移は 1 次相転移的な急激な電気抵抗率の変化を伴うものへと変化している。

(c) では、 $\text{RE} = \text{Sm}$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$ の光学伝導度は 1.4eV 付近にピークがあり、その低エネルギー側で擬ギャップ状の構造を作っている。RE = La から RE = Sm まで 1 電子バンド幅を減少させていくと、このピーク構造はより明瞭になり高エネルギー側に

^{*4} $W = 2zt$ (z は配位数)

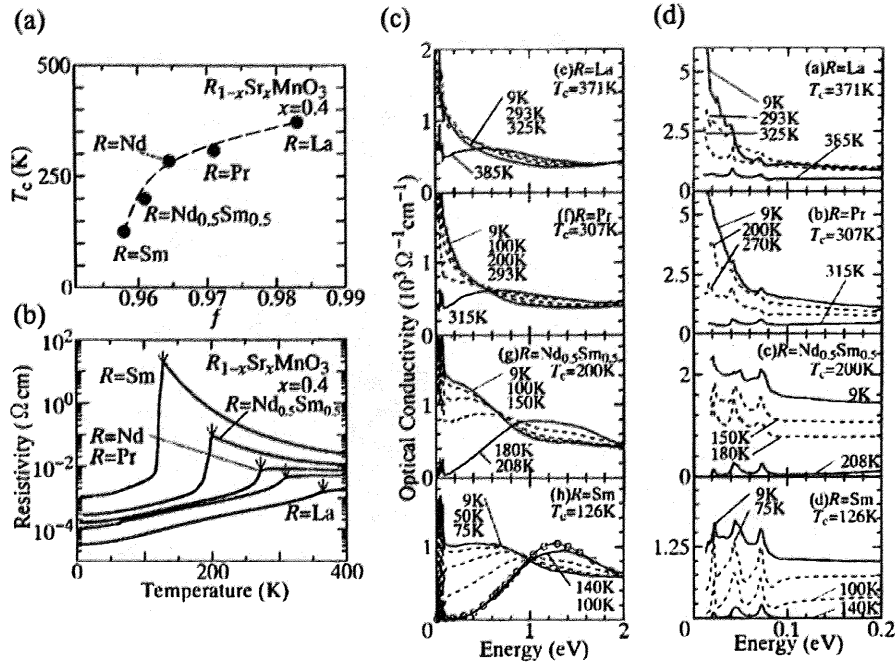


図 1.14: $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.4$) における (a) トレランス因子と T_c の関係、(b) 電気抵抗率の温度依存性、(c),(d) 光学伝導度の温度依存性 ((d) は 0.2eV までを拡大したもの)。[27] より引用。

移動し、擬ギャップ構造は成長している。この擬ギャップの成長によって $\sigma(\omega=0)$ は強く抑制されており、 T_c 直上の電気抵抗率の上昇がもたらされていることがわかる。帯磁率の測定から、 $x=0.5$ 近傍の電荷・軌道整列相の近くでは反強磁性スピンゆらぎの存在が指摘されており [28]、このようなスピンゆらぎにより低エネルギー ($< 1\text{eV}$) のスペクトル重率に寄与するバンド内遷移が抑制されると考えられる。さらに、 $\text{RE}=\text{Sm}$ が隣接する、協力的 Jahn-Teller 歪みを伴った電荷・軌道整列相に関連した電荷・軌道の相関が生じる可能性もあり、これは電荷ダイナミクスに電荷・軌道整列相で観測されるエネルギーギャップ ($\sim 0.4\text{eV}$) のエネルギースケールで擬ギャップを生み出す可能性がある。

(d) に 0.2eV 以下の光学伝導度スペクトルの温度変化を示す。各組成とも、 T_c 直上でみられたピーク状の構造は温度低下とともにその強度を失い、それに変わって 1eV 以下の赤外領域の振動子強度が増大していることがわかる。最低温度のスペクトルを比較すると、 $\text{RE}=\text{La}$ から $\text{RE}=\text{Pr}$ に変化させ、1電子バンド幅を少し狭くすると $\hbar\omega=0$ を中心とするコヒーレントピークは次第に広がっていく。これはキャリアの散乱エネルギーが増大し、準粒子の寿命が短くなったことを反映している。さらにバンド幅の狭い $\text{RE}=\text{Sm}$ になると、完全スピン分極した金属状態にもかかわらずコヒーレントピークはほとんど見当たらなくなってしまう。これに代わって中赤外部 (0.7eV 付

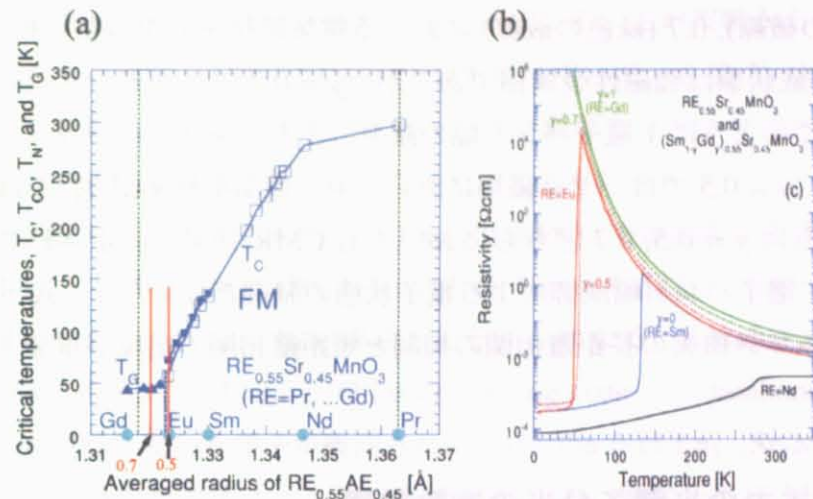


図 1.15: (a) $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.45$) の電子相図と (b) $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ $y = 0.5$ (赤色の破線), 0.7 (緑色の破線) における電気抵抗率の温度依存性。[29] より引用。

近) になだらかなピークをもつインコヒーレントな光学応答がスペクトルを支配している。このインコヒーレント構造の重率は、 T_c 直上で見られた 1.4eV を中心とするピーク状の構造から移動してきたものである ((c) 参照)。RE = $Nd_{0.5}Sm_{0.5}$ の 9K の光学伝導度スペクトルも RE = Sm のそれに酷似しているが、 $\hbar\omega = 0$ に向かって増大する Drude ピークの痕跡が見られる。このように強磁性金属相において 4%程度のわずかな 1 電子バンド幅の減少により、電荷ダイナミクスがコヒーレントなものからインコヒーレントなものにクロスオーバー的に変化していることが明らかになった。RE = Sm ではコヒーレント成分が殆どみられず、インコヒーレント成分をゼロエネルギーに外挿した値がほぼ直流伝導度になっていることから、インコヒーレント成分が異常に低い直流伝導度をも支配していることがわかる。

RE = La で観測された大きなコヒーレント成分の強度は 1 電子バンド幅の抑制と共に掃きだされ、中赤外領域 ($0.1\sim 0.8\text{eV}$) にエネルギー依存性の少ないインコヒーレントな構造を形成している。RE = La から RE = Sm までの 1 電子バンド幅抑制はわずか 4%程度であり、このような Drude 重率の急激な抑制は単に 1 電子バンド幅の変化によるものではなく、1 電子バンド幅の減少により二重交換相互作用と競合する他の相が姿を現し、大きなエネルギースケールの電荷ダイナミクスに影響を及ぼしていることを示唆している。このような相として、 $x = 0.5$ 近傍で顕著な電荷・軌道整列相が考えられる。また、今回測定した試料ではさらに 1 電子バンド幅が抑制されており (cf: 図 1.13)、RE = Sm 以上にインコヒーレントな成分が支配的であることが予想される。

図 1.15 に、(a) $RE_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0.45$) の電子相図と (b) $(Sm_{1-y}Gd_y)_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$

$y = 0.5$ (赤色の破線), 0.7 (緑色の破線) における電気抵抗率の温度依存性を示す [29]。 $y = 0.5$ では基底状態は強磁性金属相であるが、 $y = 0.7$ ではスピングラス絶縁体相になっている。このように1電子バンド幅の減少によりキャリアのトランスファーが抑制されている。 $y = 0.5$ では、ゼロ磁場においても、電気抵抗率が T_C をはさんで7桁も変化し、さらに $y = 0.5, 0.7$ どちらにおいても CMR 効果が測定されている。またこの系では、1電子バンド幅制御による電子状態の制御だけでなく、A サイトイオン半径のランダムネス由来の長距離相関の抑制と短距離相関の出現が重要となっている(前節参照)。

1.2.6 これまでの光電子分光の実験結果

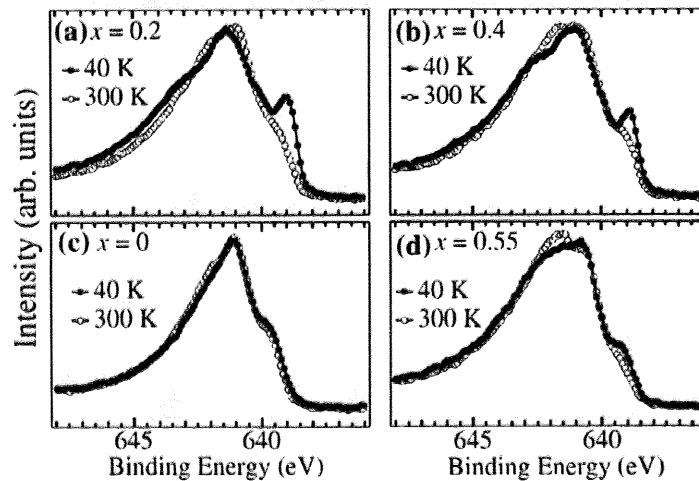


図 1.16: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (a) $x=0.2$, (b) 0.4 , (c) 0 , (d) 0.55 における $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻光電子スペクトルの温度変化。[30] より引用。

まず最初に、本研究の実験のモチベーションに大きな影響を与えた実験から紹介する。Horiba らによって行われた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜での硬 X 線 ($h\nu = 5.95\text{keV}$) を用いた $\text{Mn } 2p_{3/2}$ 内殻光電子分光実験である [31]。実験結果を図 1.16 に示す。(a) $x=0.2$, (b) 0.4 , (c) 0 , (d) 0.55 である。結合エネルギー $E_B \approx 640\text{eV}$ に肩構造が存在するが、 $x = 0.2, 0.4$ の低温相という金属的な領域でのみ見えていることがわかる。この構造は軟 X 線を用いたこれまでの光電子分光実験では見えなかった構造であり、軟 X 線で見えず、硬 X 線で見える理由を光電子の脱出深さで説明している。つまり、脱出深さが深くなれば(バルク敏感)構造が見えてくるというわけである。さらに論文では、入射光の角度を変化させ、光源のエネルギーは同じでも光電子の脱出深さが浅くなると肩構造が見えなくなることを確かめている。この構造は、 E_F 上に電子状態を仮定するとう

まく説明できることがクラスター計算から分かっている。この実験から、硬 X 線と同じくバルク敏感なレーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$) を光源に用いて、直接 E_F 上に状態密度が出現する様子を測定したいと考えた。また、バルク敏感なプローブでのみ測定可能な構造が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で存在するということも示してくれた。

そのほかの実験では、90 年代初頭では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で金属的な組成でも Fermi 端を測定することができなかった [20, 21]。その後 Sarma ら [22] や Saitoh ら [23] の実験で SN が悪いながらも Fermi 端が測定できるようになる。Saitoh ら [23] の実験では、系が金属的になれば、Mn 3d と O 2p の bonding state へと nonbonding state から状態密度の重率が移り変わる様子が観測された。Horiba らは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜において Mn 2p-3d 共鳴の光電子スペクトルを測定し [32]、価電子帯に Mn 3d 軌道由来の構造をはっきりと確認しており、明確な Fermi 端も得られている。その他、ホールが e_g 軌道へとドーピングされことや、 x 依存性が単なる rigid-band モデルでは説明できないことを主張している。J.H.Park らは $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜で E_F 近傍のスピン分解光電子分光を行い、低温相においてハーフメタル状態となっていることが確認された [33]。CMR 効果に関するものとしては T_C 以上の温度でポーラロンの振る舞いがみられている [34]。また、*in-situ* で薄膜を作成後、光電子分光を行うことで角度分解光電子分光も試みられている [30, 35, 36, 37]。

1.3 本研究の目的

ペロブスカイト型マンガン酸化物では、多彩な電子相の出現がその魅力の 1 つであり、また、その相境界では超巨大磁気抵抗効果等の興味深い現象が発現している。2 相の自由エネルギーが拮抗し、相が競合している状況では、説明のつけにくい、特異な物理量の変化が良くみられる。その起源を知る上で、物質中でどのような電子状態が形成されているのかということは、非常に興味を引かれることであるし、今後の物質設計においても有用な知見が得られるのではないかと期待される。しかし、電子状態を知る上で強力な手法である光電子分光法を用いたペロブスカイト型マンガン酸化物における E_F 近傍の電子状態の研究は、 E_F 近傍の光電子強度が弱いこともあり、これまで詳細な測定が行われていなかった。また、この系では電子格子相互作用が強いことが知られており、表面の電子状態とバルクの電子状態が異なっている可能性から、表面敏感なこれまでの光電子分光実験ではバルクの電子状態を測定できていないのではないかという疑念があった。それを裏付けるかのように最近ではバルク敏感な硬 X 線を用いた光電子分光実験で系の金属的な電子状態を反映した、それまでには得られなかった構造が観測されている [31]。そこで本研究では、硬 X 線と同じくバルク敏

感な光源であり、 E_F 近傍の電子状態を高分解能・高強度で測定できるレーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$) を用いてペロブスカイト型マンガン酸化物の光電子分光実験を行い、新たな知見を得ることを目的とした。

本研究で用いた試料は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.2, 0.4$) と $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5, 0.7$) の単結晶試料である。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではフィリング制御における金属絶縁体転移での電子状態の変化を、 $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ では1電子バンド幅制御における金属絶縁体転移での電子状態の変化を測定することを目的として実験を行った。それによりペロブスカイト型マンガン酸化物における電子状態の変化を横断的に測定することが可能になり、多くの知見を得ることができのではないかと期待できる。また、強相関電子系では数 eV の広いエネルギー領域において電子状態が変化することが知られているが、今回は物性を考える上で最も重要である E_F 近傍の電子状態を得ることを目指した。

1.4 本論文の構成

本論文では第1章「序論」で本研究の対象となったペロブスカイト型マンガン酸化物についての予備知識を与え、第2章「実験方法」で光電子分光の原理や実験装置について説明を行う。第3章「結果と考察」では $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で測定した各組成での光電子スペクトルの温度変化や、基底状態におけるスペクトルの組成依存性について議論し、 $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ で測定した各組成での光電子スペクトルの温度変化に関しても考察を行う。最後にフィリング制御と1電子バンド幅制御の両方の観点から総合的な解釈を行い、第4章「まとめ」において本研究で得られた結果をまとめている。

第 2 章

実験方法

2.1 試料と測定準備

本研究で測定した試料は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.2, 0.4$) と $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5, 0.7$) とともに、産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター強相関相制御チーム主任研究員の富岡泰秀博士から提供していただいた。試料はどちらも、フローティングゾーン法 (FZ 法) を用いて作成された単結晶試料である [8, 10]。

いただいた試料は棒状の単結晶で、測定の際は棒から円盤状に切り出し、さらにそれを半分にして半月状にして用いた。サンプルプレートに固定する際には、プレートに穴を開け試料を埋め込み、その周りを銀ペーストで覆った。その上でさらに、試料以外からのシグナルを防ぐために「Torr Seal」という接着剤 (絶縁体) で銀ペースト上を覆っている。

2.2 光電子分光法

2.2.1 光電子分光法の原理

光電子分光は、物質に光を照射したときに電子が物質外へ放出される (外部) 光電効果を基本現象として利用している [38]。物質に仕事関数以上のエネルギーを持った光を照射して、出てきた光電子のエネルギーと強度のスペクトルを測定するわけである。さらに、試料を劈開する等して平坦な単結晶表面を得ることができれば^{*1}、光電子の角度情報と物質内部の電子の運動量を対応させることができるため、物質のバンド分散を測定することができる (角度分解光電子分光)。

^{*1} 劈開以外の手段としては試料研磨後のイオンボンバードやアニール、*in-situ* での単結晶薄膜製作などが挙げられる [39]。

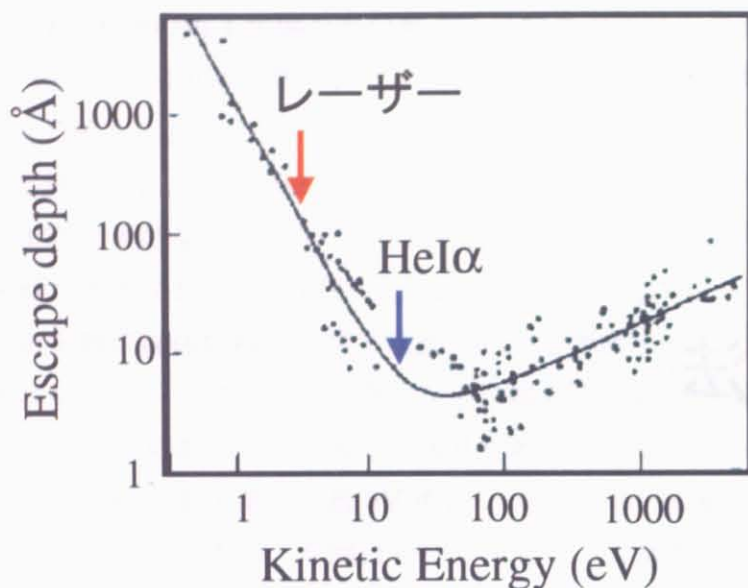


図 2.1: 光電子の運動エネルギーと脱出深さ [40] より引用

また、光電子分光は表面に敏感な実験手法である。励起に使用される紫外線や X 線は物質に対し数千 Å ~ 数 μm は入り込むが、励起された光電子は種々の脱励起過程によりエネルギーを失い緩和してしまうため、それほど奥から表面までは脱出できない。その脱励起過程で最も大きなものがバンド間遷移である。したがって、そのエネルギースケールである数十 eV のエネルギーを持った光電子が最もよく散乱されてエネルギーを失ってしまう。光電子の平均自由行程 (脱出深さ) とエネルギーの関係を図 2.1 に示す [40]。図中の赤矢印と青矢印は本研究で用いた励起光のエネルギーをあらわしており (後述)、それぞれレーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$)、HeI α ($h\nu = 20.2\text{eV}$) に対応している。低いエネルギーを持つ電子はバンド間遷移を励起できず、また高すぎても衝突断面積 (クロスセクション) が減少するため、50 eV 付近に最小を持つカーブを形作る。図 2.1 から、一般的な光電子分光実験 ($h\nu =$ 数十 ~ 数百 eV) では脱出深さが数十 Å であることがわかるが、多くの光電子分光データの蓄積とその解析の結果から、光電子スペクトルは十分に多くの固体バルクの情報を与えることが確認されている。しかし、光電子分光が表面敏感な測定法であることは事実であり、測定の際の試料表面の作成には細心の注意が必要である。1 度でも大気にさらした試料の光電子スペクトルは、表面酸化や表面吸着のため、試料本来のものを反映しにくい。光電子分光を行う際には、真空中において清浄表面を得るために、試料の表面処理が必要となってくる。単結晶表面を得るための方法については前述のとおりだが、それに加えて真空中での試料の破断・やすりがけ等の方法がある。

また、光電子分光のメリットのひとつに、その「速度」を上げることができる。光

による電子準位間の遷移の時間スケールは 10^{-15} 秒程度であるが、数 eV の運動エネルギーを持った電子が物質から飛び出してくるのに要する時間はそれとほぼ同程度である。したがって、物質中の原子は外部光電効果の起きている時間スケールでは「静止」として考えてよく、光電子励起による原子の再配列とそれに伴う電子状態の変化を考慮する必要がない。これは、Franck-Condon 原理や Born-Oppenheimer 近似として知られている。このことが、光電子スペクトルの解釈を容易にして、基底状態の電子状態の理論計算との比較を可能にしている理由である。

次に、角度積分光電子分光の原理について述べる [39]。簡単のために電子相関が無視できる場合について考える。実際には物質中で電子間に Coulomb 反発が働いており、電子は互いに避けあいながら運動している。この電子間の相互作用が無視できるか、それぞれの電子が、他の電子から受ける相互作用を平均した場 (平均場) の中で運動していると考えた近似を、平均場近似、1 電子近似、独立粒子近似などと呼ぶ。この近似は、典型金属や第 2・第 3 遷移系列元素の金属など電子相関が弱い物質に対し有効な近似である。この時、固体内の N 個の電子の状態を 1 個の Slater 行列式からなる波動関数

$$\Psi^N = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N| \quad (2.1)$$

で表すことができる。 N 個の電子はそれぞれの軌道 $\phi_i (i = 1, \dots, N)$ を占め、エネルギー $E_i (i = 1, \dots, N)$ を持つ。電子状態が 1 個の Slater 行列式に表せるということは、それぞれの電子は他の電子の運動と互いに無関係に動き回っているということを意味し、電子相関がないことを波動関数で表現したものである。

物質中で E_i のエネルギーを持った電子に、真空準位 (E_{vac}) より高いエネルギーに励起できる十分なエネルギー $h\nu$ を持った光を照射する。すると電子はエネルギー $h\nu$ の光子を吸収して非占有状態の終状態 (E_f) に励起され、運動エネルギー E_{kin} を持って物質の外へ飛び出してくる (図 2.2)。

$$E_{kin} = E_f - E_{vac} \quad (2.2)$$

これが Einstein の関係式である。また、エネルギー保存則より以下の関係が成り立っている。

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin} + W + E_B \quad (2.3)$$

ここで W は仕事関数、 E_B は結合エネルギーである。仕事関数の値は既知なので、電子の運動エネルギーを測定することで物質中の結合エネルギーを知ることができる。1 電子近似では、光電子放出は 1 個の Bloch 電子 ϕ_j が光を吸収して真空準位より上の状態に遷移し、固体表面から真空中に放出されることである。あとに残された $N - 1$ 個の電子状態は $(N - 1)$ 行 \times $(N - 1)$ 列の Slater 行列で表される。エネルギー保存則から

E_F からの Bloch 電子のエネルギー $\varepsilon(k_j)$ を用いて

$$E_{kin} = h\nu - W + \varepsilon(k_j) \quad (2.4)$$

となり、式 (2.3) との比較から結合エネルギーは単に

$$E_B = -\varepsilon(k_j) \quad (2.5)$$

で与えられる。これを Koopmans の定理という。したがって、価電子帯の光電子スペクトルは、クロスセクションと自由電子の状態密度を一定にすれば、Bloch 電子の状態密度で与えられる。当然のことながら、物質の基本的物性を特徴付ける Fermi 準位近傍の情報をも得ることができる。また励起光に高エネルギー光を用いれば内殻も含めた電子状態までも測定できる。このようにして電子エネルギーの絶対的位置を測定することができるため、電子エネルギー準位の相対的位置のみしかわからない光吸収実験に対して優位に立つことができる。

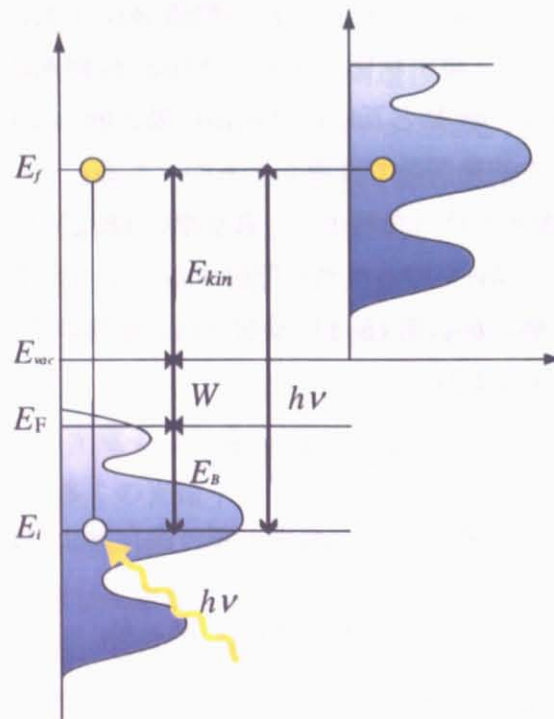


図 2.2: 光電子放出過程におけるエネルギー保存則

2.2.2 光電子分光における Fermi 液体論

それでは、バンド電子に対する電子相関の効果に関して Fermi 液体論の範囲内で議論してみる [41]。まず、1 粒子 Green 関数を考える。外場として N 電子系の基底状態 ($|\Psi_{N,g}\rangle$) に時刻 $t=0$ で座標 \mathbf{r}' (スピンは簡単のため考えない) に電子を生成する場の演算子 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', 0)$ とホールを生成する場の演算子 $\hat{\psi}(\mathbf{r}', 0)$ を考える。外場に応答する物理量として、時刻 $t (> 0)$ において、座標 \mathbf{r} に電子を見出す確率振幅 $\theta(t)\langle\Psi_{N,g}|\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', 0)|\Psi_{N,g}\rangle$ ($\theta(t)$: 階段関数) と、ホールを見出す確率振幅の複素共役 $\theta(t)\langle\Psi_{N,g}|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t)\hat{\psi}(\mathbf{r}', 0)|\Psi_{N,g}\rangle^*$ ($=\theta(t)\langle\Psi_{N,g}|\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', 0)\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)|\Psi_{N,g}\rangle$) の重ねあわせとして遅延 Green 関数

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = -\frac{i}{\hbar}\theta(t)\langle\Psi_{N,g}|\{\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', 0)\}|\Psi_{N,g}\rangle \quad (2.6)$$

を定義する。ここで $\{A, B\} \equiv AB + BA$ 、 $A(t) \equiv e^{\frac{iHt}{\hbar}}A(0)e^{-\frac{iHt}{\hbar}} = e^{\frac{iHt}{\hbar}}Ae^{-\frac{iHt}{\hbar}}$ である。結晶では、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, 0)$ の代わりに $t=0$ に Bloch 軌道 $\psi_{k\lambda}(\mathbf{r})$ (k は第 1 Brillouin 域内、 λ はスピン状態も含むバンド指標) に電子を生成させる演算子 $c_{k\lambda}^\dagger(0)$ と共役な消滅演算子 $c_{k\lambda}(0)$ を用いて書き表す。ここで、 $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ 、 $\hat{\psi}(\mathbf{r})$ と規格直交系をなす任意の 1 電子状態の生成・消滅演算子 c_k^\dagger, c_k は、

$$\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \equiv \sum_k \psi_k^*(\mathbf{r})c_k^\dagger, \quad \hat{\psi}(\mathbf{r}) \equiv \sum_k \psi_k(\mathbf{r})c_k \quad (2.7)$$

なる関係にある。

また、

$$\{c_{k\lambda}^\dagger, c_{k'\lambda'}\} = \delta_{k,k'}\delta_{\lambda,\lambda'} \quad (2.8)$$

$$\{\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'), \hat{\psi}(\mathbf{r})\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.9)$$

$$\{\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\} = 0 \quad (2.10)$$

$$\{\hat{\psi}(\mathbf{r}'), \hat{\psi}(\mathbf{r})\} = 0 \quad (2.11)$$

である。

さて、ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \int d\mathbf{r} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}) \\ & + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{\psi}(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.12)$$

で書き表すことができる。 $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ である。

それでは、まず相互作用のない場合 ($v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 0$) を考える。Heisenberg 方程式より

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= [\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \mathcal{H}] \\ &= h(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.13)$$

この時、式 (2.9) を用いた。

Green 関数も同様にして

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) &= \delta(t) \langle \Psi_{N,g} | [\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', 0)] | \Psi_{N,g} \rangle \\ &\quad + \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | \left[\frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', 0) \right] | \Psi_{N,g} \rangle \\ &= \delta(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + h(\mathbf{r}) G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

式をまとめて

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) \right] G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \delta(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.15)$$

Green 関数の運動方程式が得られた。式 (2.15) を Fourier 変換して

$$[\varepsilon + i0^+ - \varepsilon_k] G_0^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = 1 \quad (2.16)$$

ここで、 0^+ は、積分範囲 $0 < t < \infty$ での収束を保証する無限小の数である。また、自由電子 ($v_{core}(\mathbf{r}) = \text{const}(0)$) の場合を考えており、 $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ である。

式 (2.16) より自由電子 (または Bloch 電子) の Green 関数は

$$\begin{aligned} G_0^R(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_k + i0^+} \\ &= \frac{\mathcal{P}}{\varepsilon - \varepsilon_k} - i\pi \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる*2。

$$A_0(\mathbf{k}, \varepsilon) \equiv -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_0^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad (2.19)$$

を1粒子スペクトル関数といい、これを \mathbf{k} について積分したもの

$$N_0(\varepsilon) \equiv \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} A_0(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (2.20)$$

を (1 粒子) 状態密度と呼ぶ。また、 $A_0(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を占有状態 ($\varepsilon < \mu$) でエネルギーに関して積分したもの

$$n_0(\mathbf{k}) \equiv \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon A(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (2.21)$$

*2 ここでは公式

$$\frac{1}{x + i0^+} = \frac{\mathcal{P}}{x} - i\pi \delta(x) \quad (2.18)$$

をもちいた。

は運動量分布関数である。

では、相互作用がある場合について考える。相互作用が無い場合と異なり $[\hat{\psi}(\mathbf{r}, t), \mathcal{H}] \neq h(\mathbf{r})\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$ であり、余分な項がでてくる。

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) &= \delta(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle \Psi_{N,g} | [i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')] | \Psi_{N,g} \rangle \\ &\equiv \delta(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + h(\mathbf{r})G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \\ &\quad + \int_0^t dt'' \int d\mathbf{r}'' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; t - t'') G^R(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; t'') \end{aligned} \quad (2.22)$$

式を変形して

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - h(\mathbf{r}) \right] G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) - \int_0^t dt'' \int d\mathbf{r}'' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; t - t'') G^R(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; t'') = \delta(t)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.23)$$

式 (2.23) の、左辺の第 2 項は Hartree-Fock の方法を使うなどして平均場として取り扱われる。 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; t - t'')$ を自己エネルギーといい、 Σ 中の \mathbf{r}, \mathbf{r}'' は非局所的なポテンシャル、 $t - t''$ は動的なポテンシャルを表している。式 (2.23) を Fourier 変換して

$$[\varepsilon - \varepsilon_k - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)] G^R(\mathbf{k}, \varepsilon) = 1 \quad (2.24)$$

これを Dyson 方程式という。 $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は ε に依存する複素数で、実部と虚部は Kramers-Kronig 関係式を満たす。式 (2.24) より 1 粒子スペクトル関数は

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_k - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon))^2 + (\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon))^2} \quad (2.25)$$

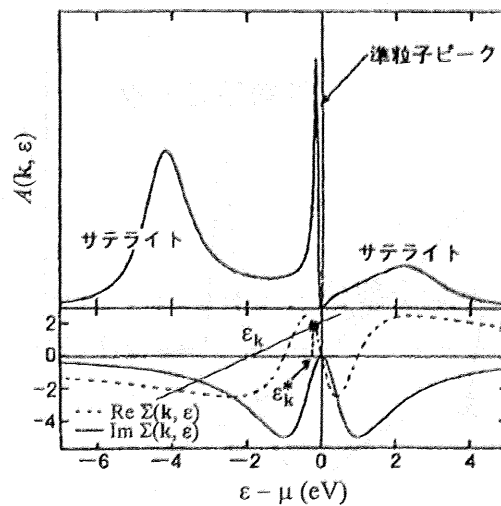


図 2.3: 自己エネルギーと 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の図。自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon) = 10(\varepsilon - \mu)/(\varepsilon - \mu + i)^2$ 、1 電子近似バンドエネルギー $\varepsilon_k - \mu = -2\text{eV}$ とした場合のスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を示す。[42] より引用。

となり、ローレンツ型関数に似た形になる。 $A(k, \varepsilon)$ のピークのエネルギーは電子相関が無いときの $\varepsilon = \varepsilon_k$ のピークに比べて $\text{Re}\Sigma(k, \varepsilon)$ だけエネルギーがシフトし、 $2\text{Im}\Sigma(k, \varepsilon)$ に比例する寿命幅を持つ。式 (2.25) のピークは、分母が極小となる

$$\varepsilon - \varepsilon_k = \text{Re}\Sigma(k, \varepsilon) \quad (2.26)$$

で与えられる。

式 (2.26) の解は、図 2.3 に示すように左辺の直線 $\varepsilon - \varepsilon_k$ と右辺 $\text{Re}\Sigma(k, \varepsilon)$ の交点 $\varepsilon = \varepsilon_k^*$ で与えられ、Fermi 準位 μ 近くの $A(k, \varepsilon)$ の鋭いピーク (準粒子ピーク) を与える。ピーク位置はバンド構造 $\varepsilon = \varepsilon_k$ を反映して k 依存性 (運動量分散) を示し、準粒子バンド構造を与える。

$A(k, \varepsilon)$ は準粒子ピーク以外にも Fermi 準位から離れたところにサテライトと呼ばれる幅広いピークを示す。サテライトは Fermi 準位から離れたところで $\text{Im}\Sigma(k, \varepsilon)$ が比較的小さく $\varepsilon \simeq \varepsilon_k + \text{Re}\Sigma(k, \varepsilon)$ が満たされる場合に生じる。1 粒子スペクトル関数にサテライトが出現することは電子相関が重要であることの証拠となる。準粒子ピークは 1 粒子スペクトル関数のコヒーレント部分、サテライトを含む残りの部分は非コヒーレント部分と呼ばれる。

では、Fermi 液体について考えてみる。磁気秩序も超伝導も示さない「普通の金属」であっても、電子相関を完全に無視することはできない。一方、どんなに電子相関を強くしていても相転移が起こらない限り、その金属の性質は定性的に相互作用の無い場合と同じである。このような「定性的に普通の金属と同じ状態」を Fermi 液体と呼ぶ [41]。相互作用の無いときは電子の励起自体が素励起であったが、Fermi 液体で

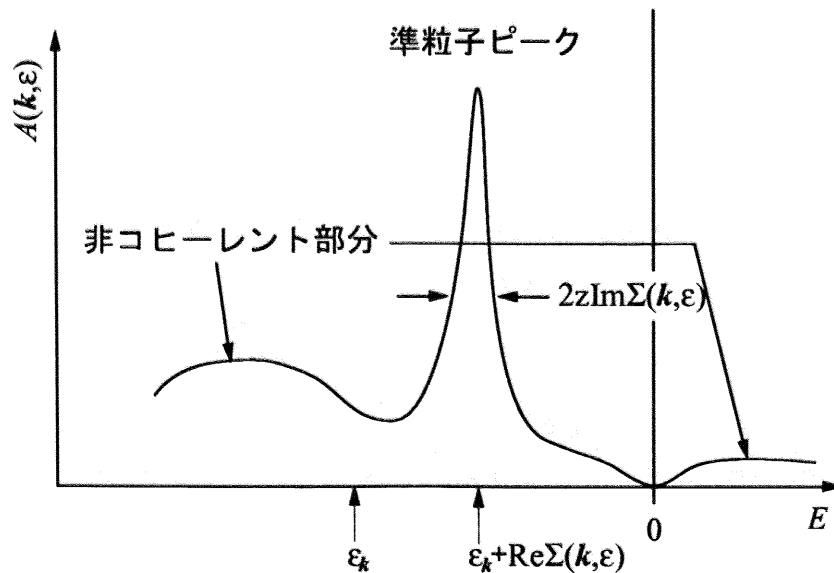


図 2.4: Fermi 液体の 1 粒子スペクトル関数

は相互作用を衣のようにまとった準粒子の励起が素励起である。相互作用の影響は準粒子の質量と寿命に繰り込まれ、自己エネルギーによって表される。Kramers-Kronig の関係を満たす Σ のうちの 1 つとして

$$\Sigma(k, \varepsilon) = \frac{g(\varepsilon - \mu)}{(\varepsilon - \mu + i\gamma)^2} \quad (2.27)$$

$$\simeq -\alpha(\varepsilon - \mu) - i\beta(\varepsilon - \mu)^2 \quad (2.28)$$

を考える。式 (2.28) は式 (2.27) の $\varepsilon = \mu$ 近傍での Taylor 展開であり、 α, β は正の定数で、一般には k に依存するが、ここでは k 依存性は考えない。式 (2.28) を用いるとスペクトル関数は

$$A(k, \varepsilon) \simeq \frac{1}{\pi} \frac{\beta(\varepsilon - \mu)^2}{[\varepsilon - \varepsilon_k + \alpha(\varepsilon - \mu)]^2 + \beta^2(\varepsilon - \mu)^4} \quad (2.29)$$

$$= \frac{z}{\pi} \frac{z\beta(\varepsilon - \mu)^2}{[\varepsilon - \mu - z(\varepsilon_k - \mu)]^2 + [z\beta(\varepsilon - \mu)^2]^2} \quad (2.30)$$

となる。ここで $z \equiv 1/(1 + \alpha) (< 1)$ としている。式 (2.30) より、図 2.4 のように $\varepsilon = \varepsilon_k^* = \mu + z(\varepsilon_k - \mu)$ にピークを持つ。ただし、全体に 1 より小さい係数 z がかかっており、準粒子ピークの積分強度は 1 から減少している。残りのスペクトル強度 $1 - z$ は非コヒーレント部分として Fermi 準位から離れたエネルギー領域まで幅広く分布する。また、 $\varepsilon \sim \mu$, $k \neq k_F$ で $A(k, \varepsilon) \propto (\varepsilon - \mu)^2$ である。図 2.5 に $\varepsilon = \varepsilon_k^* = \mu + z(\varepsilon_k - \mu)$ が与える準粒子バンドの分散を示す。この準粒子バンドは、電子相関のない場合のバンド $\varepsilon = \varepsilon_k$ に比べて μ を中心にバンドの分散幅が $z (< 1)$ 倍に狭くなっている。すなわち準粒子の質量 m^* が、電子相関のない場合の m_b に比べて $z^{-1} (> 1)$ 倍に増大して

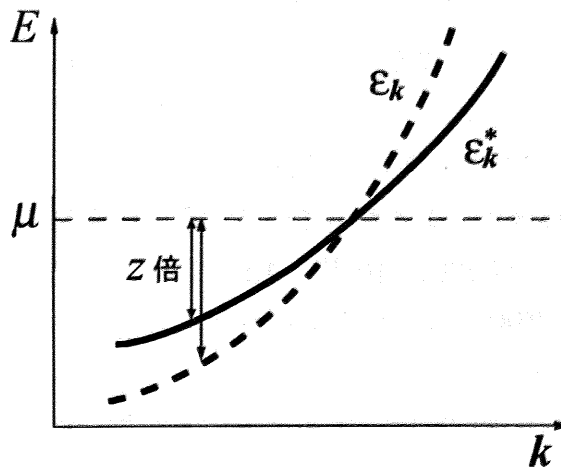


図 2.5: 電子相関が無い場合のバンド ε_k と準粒子バンド ε_k^*

いる。あるいは、準粒子バンドが Fermi 準位を横切るときの速度 $v_F \equiv \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon_k^*}{dk}$ (Fermi 速度) が z 倍に減少している。この z は、繰り込み因子と呼ばれる。一般の自己エネルギーに対して z は、

$$z \equiv \left[1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma(k, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]^{-1} \bigg|_{k=k_F, \varepsilon=\mu} \quad (2.31)$$

で与えられる。Fermi 面上の電子の生成・消滅演算子 c_k^\dagger, c_k に対して $z \equiv \langle \Psi_{N+1,g} | c_k^\dagger | \Psi_{N,g} \rangle = \langle \Psi_{N-1,g} | c_k | \Psi_{N,g} \rangle$ であり、 z が小さいほど電子またはホールの付加により他の電子が追従して変化する電子相関の効果が強いことを示す。

自己エネルギーが k に依存しない場合 ($\Sigma(\varepsilon) \equiv \Sigma(k, \varepsilon)$ と書ける場合)、 z は k に依存せず、電子相関効果の増大 (z の減少) に伴い、準粒子の状態密度 (単位エネルギーあたりの k 点の数で与えられる) の増大 (z^{-1} 倍) と準粒子ピークの重みの減少 (z 倍) が厳密に打ち消しあって、Fermi 準位での状態密度 $N(\mu)$ は相互作用の無い場合の $N_b(\mu)$ と変わらない。

2.3 実験装置

本研究で用いた2台の光電子分光装置は、東京大学物性研究所の先端分光棟に存在する。装置に関する詳細は [43] を参照していただきたい。2台の光電子分光装置は、それぞれ極超高分解能光電子分光装置 (通称1号機)、レーザー励起極低温超高分解能光電子分光装置 (通称2号機) という名称で呼ばれている。それでは光電子分光実験の流れを、サンプルの視点で説明する。試料がサンプルプレートに固定されるまでは前述の通りなので、それ以降を描く。図2.6には2号機の概略図を示しているので参照していただきたい。まず試料はサンプルバンクという真空を粗引きする部分に入れられる。ここでは、試料の表面処理等のためにアニールを行うことも可能である。この槽で、真空度が $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Torr 程度になるまで放っておかれる。その後試料準備槽に移送される。ここでは、サンプルプレートをクライオスタットに固定する操作や、実験の成否がかかる、ファイラーを用いた試料の表面処理が行われる。この槽では真空度が $10^{-10} \sim 10^{-11}$ Torr 程度までよくなっている。最後に測定槽へと移送される。この槽で測定が行われるため、真空度は $10^{-11} \sim 10^{-12}$ Torr と装置中で最も高真空になっている。ここで試料は光を照射され、光電子が飛び出し、それをアナライザーを用いてエネルギー分解するのである*3。

1号機と2号機の大きな違いは励起光源の違いである。1号機的光源は He 放電管 ($h\nu = 21.2\text{eV}(\text{HeI}\alpha), 40.8\text{eV}(\text{HeII}\alpha)$)、一方2号機的光源はレーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$)

*3 角度分解光電子分光では角度方向も分解する。

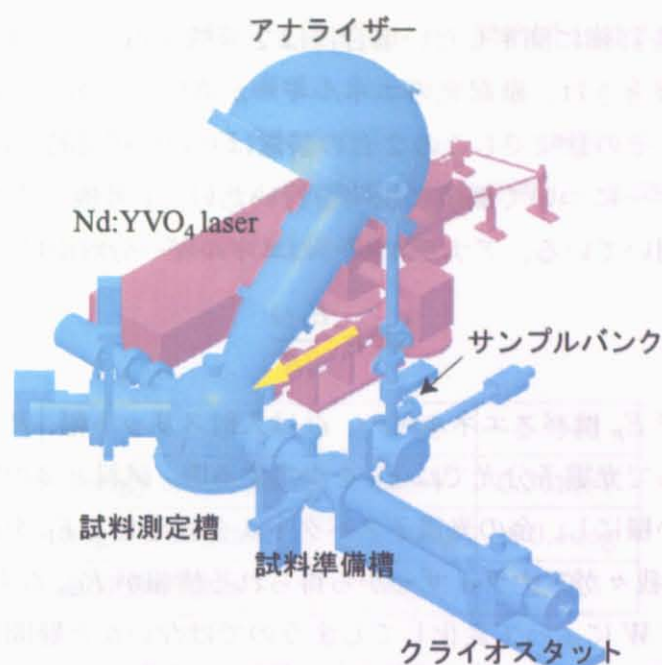


図 2.6: 2 号機概略図

	He 放電管	レーザー
size of spot	3 ~ 5mm	0.2 ~ 0.5mm
photon energy	21.2eV	6.994eV
frequency	CW	80MHz (quasi-CW)
FWHM (pulse width)	~ 1meV	~0.26meV (~10ps)
photon flux	~ 10^{13} photons/sec	~ 10^{15} photons/sec
polarization	impossible	possible

表 2.1: He 放電管とレーザーの諸性能比較

である。表 2.1 で光源の諸性能を比較している。前節において光電子の脱出深さについて紹介したが、He 放電管とレーザーについて各々の脱出深さは図 2.1 に示したとおりである。このように He 放電管のエネルギー範囲 ($h\nu = 20 \sim 40\text{eV}$) で脱出深さ (λ) が数 Å と最も浅くなっていることがわかる。一方、本研究で用いたレーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$) では $\lambda \sim 100\text{\AA}$ と深く、バルクの電子状態を測定することができる。しかし、励起光のエネルギーが低いことは、 E_F からの測定可能なエネルギー範囲が狭いことを意味し、2 号機で測定可能なエネルギー範囲は E_B で 2eV 程度である。つまり、価電子帯全域にわたるような広い領域を測定することはできない。一方 1 号機は、価電子帯全域をカバーできる。価電子帯測定などの広いエネルギー領域を測るときは

1号機を、 E_F 近傍を詳細に測定したい場合には2号機を用いると良い。また、角度分解光電子分光を行うときは、励起光のエネルギーが高いほうが広い運動量空間を測定することができる。その意味でもこの2台の装置は互いに相補的な役割がある。

次に、アナライザーについて簡単に説明を行いたい。1号機も2号機も静電半球型のアナライザーを用いている。アナライザーのエネルギー分解能は、

$$\Delta E = \frac{E_p \omega}{2R} \quad (2.32)$$

で表される。ここで E_p はパスエネルギー、 ω は入射スリット幅、 R はアナライザーの半径である。ところで光電子分光では E_F を決定する際、試料と金の電氣的接触をとって電荷の移動が無い様にし、金の光電子スペクトルを測定して E_F を決定している。その際式 (2.3) より、我々がアナライザーから得られる情報が E_{kin} ならば、 $E_B = 0$ ともいえる E_F の位置が W によって変化してしまうのではないかと疑問に思ったことがある。結局答えは原理と実際の測定は異なるということであった。それでは図 2.7 に光電子とアナライザーとの、エネルギーの関係を簡単に示す。 E_A はアナライザーから得られる電子の情報、 W_A はアナライザーの仕事関数、 V_R は阻止電圧である。図 2.7 より

$$E_A = h\nu - E_B - W_A - eV_R \quad (2.33)$$

となり、結局試料の仕事関数にはよらないことがわかる。要は、試料と金の電氣的平衡状態を作り出すだけでなく、さらにアナライザーとも金属的接触をとればよいのである。

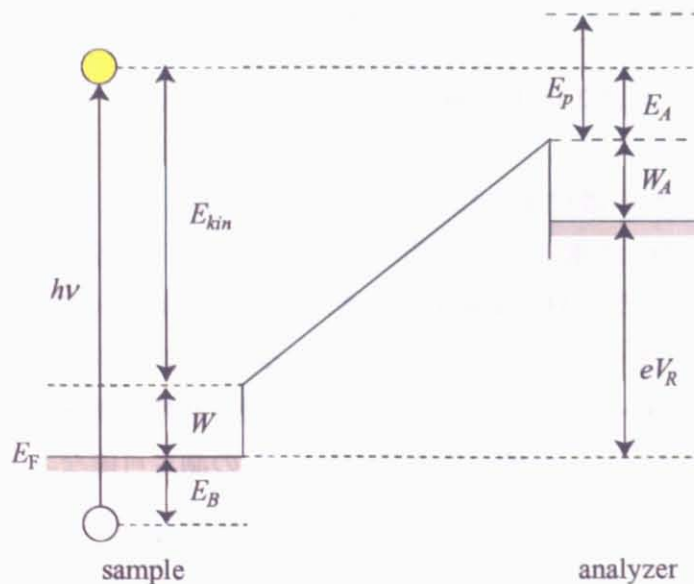


図 2.7: 光電子とアナライザーのエネルギー関係

1号機の全景を図2.8に、2号機の全景を図2.9、概略図を図2.6示す。また、基本的なスペックを表2.2にまとめた。表2.2からわかるように、2号機のほうが低温かつ高分解能で測定が可能であり、さらにこのスペックは、現時点では世界最高である。低温化や高分解能化については[43, 44]に詳しい。1号機も、光源にHe放電管を用いた装置のなかでは世界トップクラスの性能である。

	1号機	2号機
energy resolution	1.4meV	0.36meV
angle resolution	$\pm 0.1\text{deg}$	$\pm 0.1\text{deg}$
到達最低温度	4K	2.7K

表 2.2: 1号機と2号機のスペック

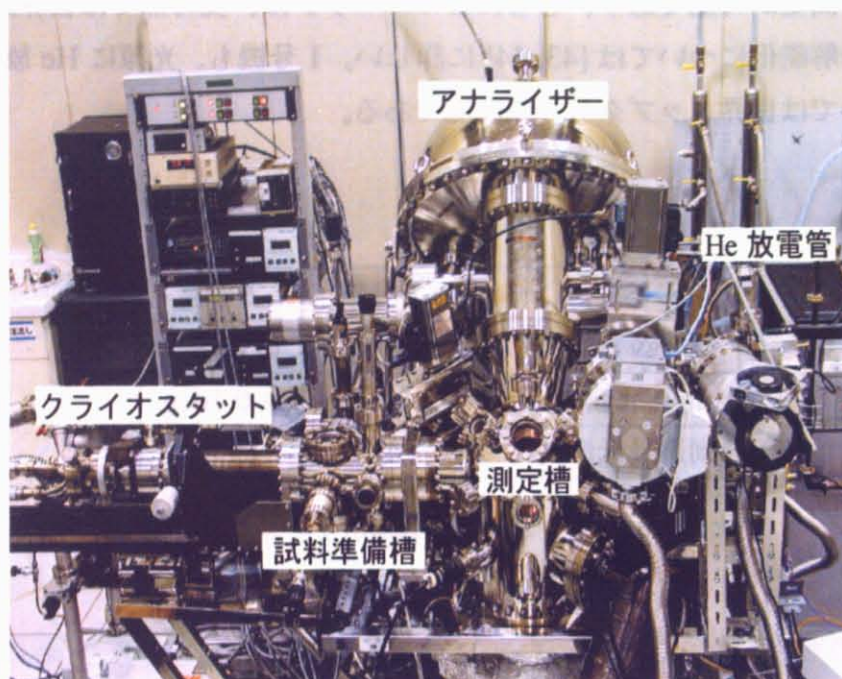


図 2.8: 1 号機全景

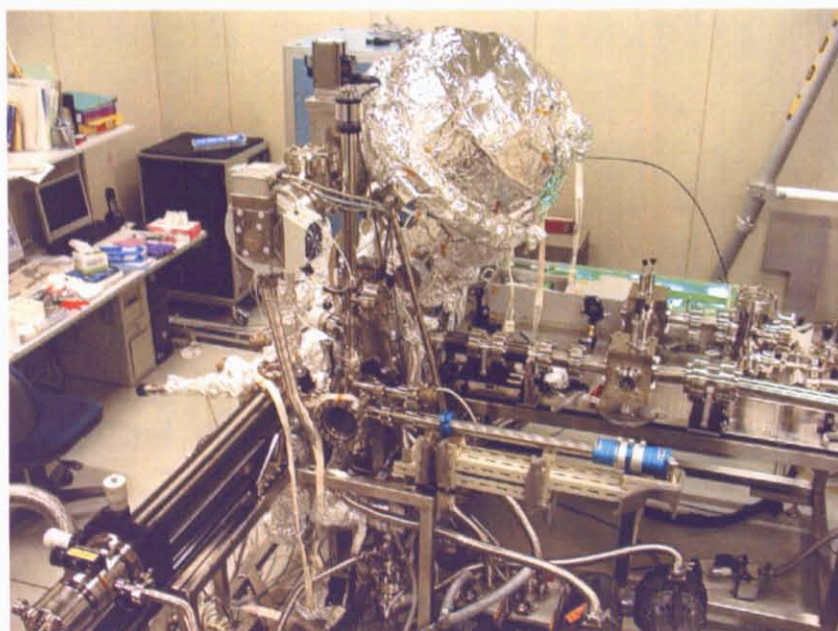


図 2.9: 2 号機全景

第 3 章

結果と考察

具体的な結果の前に、本研究で測定した 2 種類の組成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) と $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ (SGSMO)、それぞれに対応したフィリング制御と 1 電子バンド幅制御について簡単にまとめておく。図 3.1 に、LSMO と SGSMO で変化させたパラメータの範囲を示す。

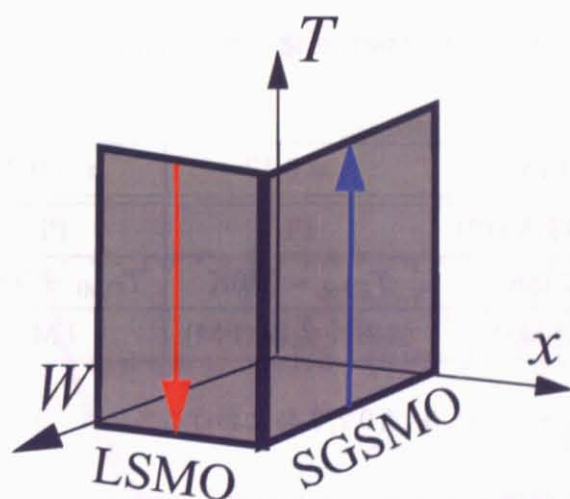


図 3.1: 本研究で変化させたパラメータ範囲の概略図

x はフィリング (ホールのドーピング量)、 W は 1 電子バンド幅、 T は温度をそれぞれ表す。LSMO では、 x を変化させても W はほとんど変化しないと考えている (実際には変化している) ので、 W を一定に保ち、 x と T で張られた面上に存在すると考えられる。一方 SGSMO では、LSMO とは逆に x を一定に保ち W を変化させており、 x 一定で W と T で張られた面上を動くと考えられる。また、LSMO では Mn-O-Mn の歪みが比較的小さく W は大きい。SGSMO も本研究で測定した試料は $x=0.45$ であり、フィリングの値は比較的大きい。

3.1 フィリング依存性 : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

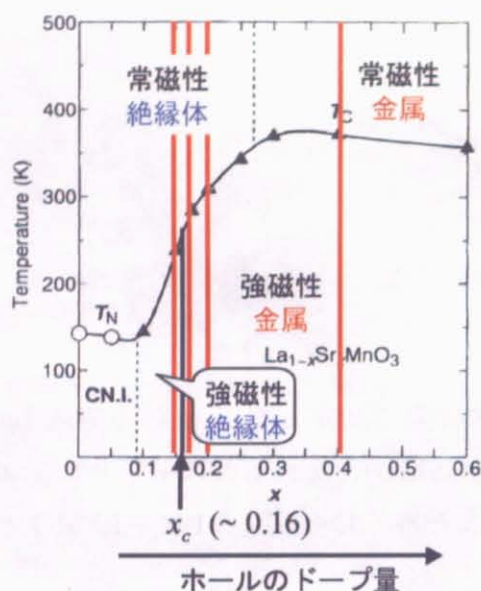


図 3.2: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子相図。[10] より引用

	$x = 0.15$	$x = 0.17$	$x = 0.2$	$x = 0.4$
高温相	常磁性絶縁体 (PI)	PI	PI	常磁性金属 (PM)
転移温度	$T_C = 238\text{K}$	$T_{C,MI} \sim 280\text{K}$	$T_{C,MI} = 309\text{K}$	$T_C = 371\text{K}$
低温相	強磁性絶縁体	強磁性金属 (FM)	FM	FM

表 3.1: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.17, 0.2, 0.4$) における高温相・低温相とその転移温度

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の電子相図を図 3.2 に示す [10]。今回測定した試料は $x = 0.15, 0.17, 0.2, 0.4$ である (cf: 図 3.2 中の赤線)。各組成での、高温相、低温相、転移温度 (T_C : 強磁性転移温度, T_{MI} : 金属絶縁体転移温度) について表 3.1 にまとめた。

まず図 3.3 は、 $\text{HeI}\alpha$ を用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の価電子帯である。Fermi 準位 (E_F) 近傍を拡大したものが図 3.4 である。図 3.3 の A, B, C の構造は、A が Mn 3d と O 2p の bonding state、B が O 2p の nonbonding state であり、C についても Mn 3d の t_{2g} state であるとアサインされている [23, 32]。図 3.4 では Fermi 端がはっきりと測定できている。単結晶試料を用いた He 放電管の結果では、これほどきれいに確認できた例はない。しかし、図 3.3, 図 3.4 より、 E_F 近傍の光電子強度が弱いことがわかる。状態密度の定量的な議論のためには Mn 3d と O 2p のクロスセクションを考える必要がある。

が、それを考慮しても光電子強度は弱い。また、低温から $T_{\text{C,Mi}}(309\text{K})$ に向けて E_{F} 近傍の状態密度が減少していく様子も観測された。これから後の結果は、レーザーを用いて E_{F} 近傍 0.2eV の範囲を測定したものであり、価電子帯全体から見ればいかに狭い範囲であるかがわかると思う。

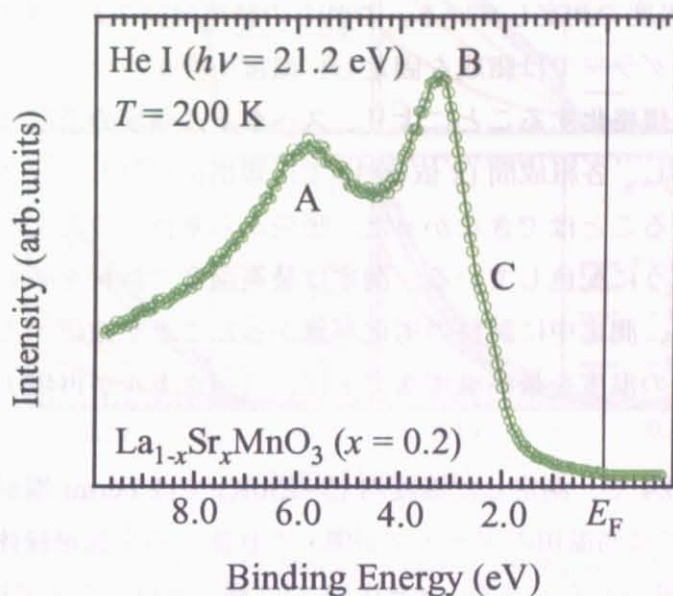


図 3.3: HeI α を用いた $T = 200\text{K}$ における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x = 0.2)$ の光電子スペクトル

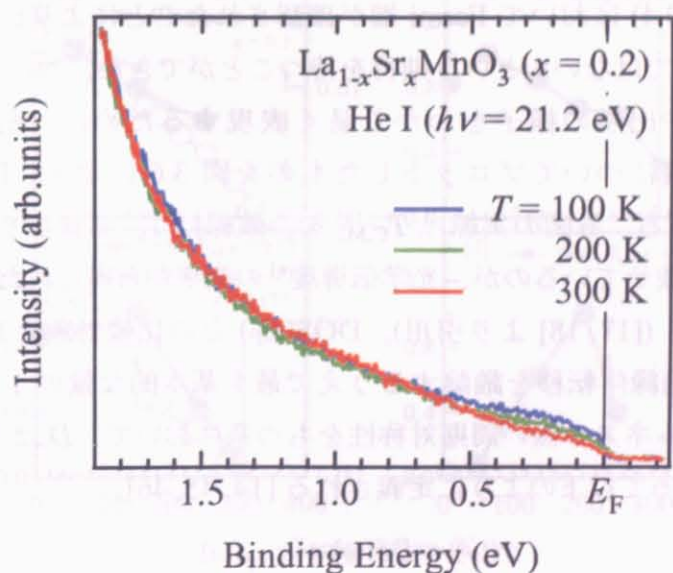


図 3.4: HeI α を用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(x = 0.2)$ の、 E_{F} 近傍における光電子スペクトルの温度依存性

3.1.1 各組成での温度依存性

図 3.5 に、レーザー ($h\nu = 6.994\text{eV}$) を用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = (\text{a}) 0.4, (\text{b}) 0.2, (\text{c}) 0.17, (\text{d}) 0.15$) の E_F 近傍 (150meV) での光電子スペクトルの温度依存性を示す。分解能 (ΔE) は、 4meV 程度で測定している。これらの結果は図 3.1 の赤色の矢印に対応しており、それぞれのグラフでは組成を固定し、温度を変化させている。さらに、スペクトルを測定時間で規格化することにより、スペクトル強度の温度依存性を議論できるようにした。しかし、各組成間 (x 依存性) では規格化が難しく、スペクトル強度の組成依存性を議論することはできなかった。暖色から寒色への変化が高温から低温への変化に対応するように配色している。測定は最高温度で試料を破断し、温度を下げながら行った。また、測定中に試料の劣化が無かったことを確認するために、最低温度での測定後に試料の温度を最高温度まで上げ、スペクトルが再現することを確認している。

図 3.5 から、 $x = 0.4$ で、測定した温度内 ($5\sim 250\text{K}$) では Fermi 端が存在していることや、 $x = 0.2, 0.17$ では高温相のギャップが開いた状態から金属絶縁体転移にともなう Fermi 端の出現が確認された。また、 $x = 0.15$ では測定を行った全温度領域 ($5\sim 250\text{K}$) でギャップが開いている様子が観測されている。マンガン系をレーザー光電子で測定するにあたって気がかりだったことの 1 つが、これまでの光電子分光で E_F 近傍の強度が小さかったことである [21, 23, 20, 22]。しかし、マンガン系の中で最も金属的な $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.4$) において Fermi 端が確認されたことにより、それ以外の組成でも測定を行えるのではないかという期待を持つことができた。

Fermi 端の消失や出現の様子をわかり易く表現するために、 E_F での状態密度 ($\text{DOS}(E_F)$) を各温度についてプロットしたものを図 3.6 に示す。 $\text{DOS}(E_F)$ は、最大値で規格化してある。各図の実線は $T_{C,\text{MI}}$ を、破線は T_C を表している。(a) と (c) で $\text{DOS}(E_F)$ と共に載せているのが、光学伝導度^{*1}の測定から得られた Drude 重率 (D) の温度依存性である ([17, 18] より引用)。 $\text{DOS}(E_F)$ との比較対象として D を選んだ理由は、 D が金属絶縁体転移を議論するうえで最も基本的な量の 1 つだからである [14, 19, 3]。ランダムネスの無い周期対称性をもつ系において、 D は $T=0$ の伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ によって以下のように定義される [14, 45, 46]。

$$\sigma(\omega) = D\delta(\omega) + \sigma_{\text{reg}}(\omega) \quad (3.1)$$

ここで、 $\sigma_{\text{reg}}(\omega)$ は電荷のインコヒーレントな運動による項であり、 ω に対してなだらかな関数となる。 $D\delta(\omega)$ はコヒーレントな電荷応答に対応しており、実際の結晶では

*1 付録 A 参照

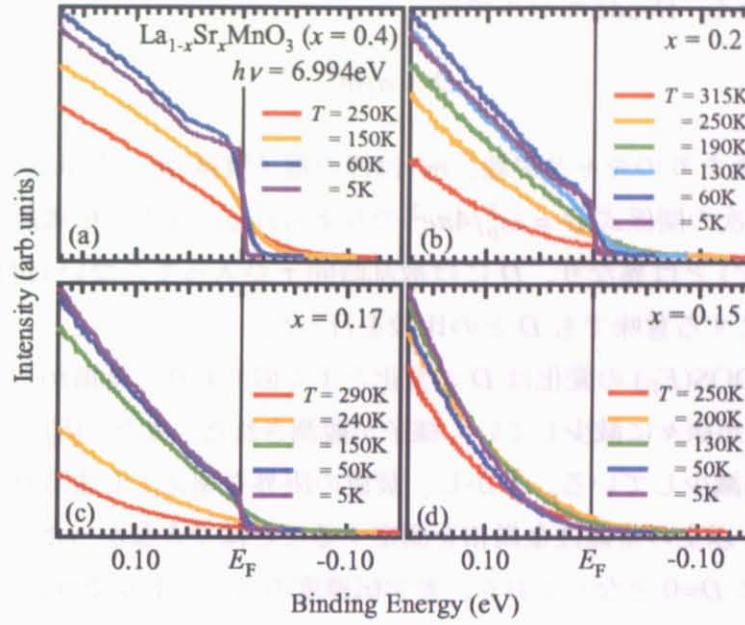


図 3.5: レーザーを用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x =$ (a) 0.4, (b) 0.2, (c) 0.17, (d) 0.15) の、 E_F 近傍の光電子スペクトルの温度依存性

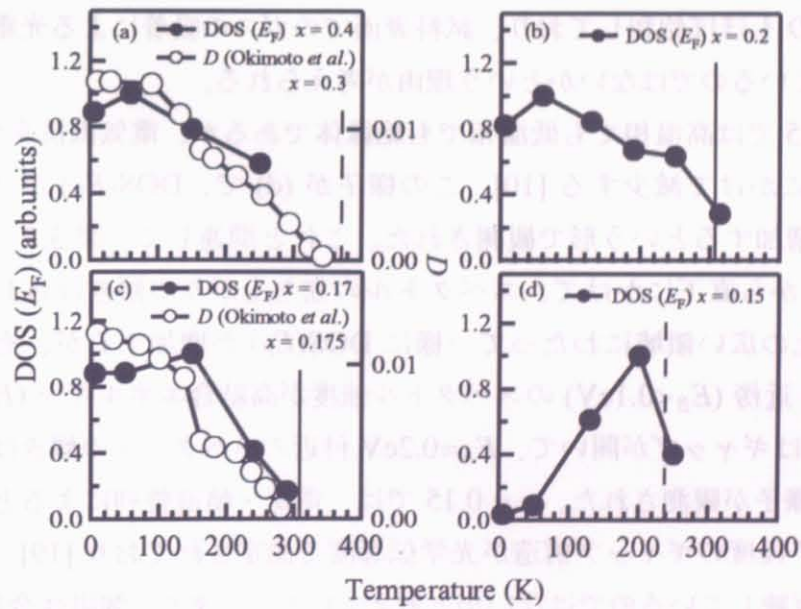


図 3.6: レーザーを用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ((a) $x = 0.4$, (b) 0.2, (c) 0.17, (d) 0.15) の、 E_F での状態密度の温度依存性と Drude weight の温度依存性 ([17, 18] より)

温度ぼけや、欠陥やランダムネスのため若干幅 (τ^{-1}) を持つ。 D はコヒーレントな運動をしているキャリアの運動エネルギーに対応する量で、絶縁体では $D=0$ となり、金属では $D \neq 0$ となる。Drude モデルでは

$$D = n/m^* \quad (3.2)$$

(n は Mn サイトあたりのキャリア数、 m^* は裸の電子質量 (m_0) を単位とした電子の有効質量) であり、次の関係式 $D = \omega_p^2/4\pi e^2$ で与えられる。また、伝導度 (Drude モデルでは $\sigma = ne^2\tau/m^*$) とは異なり、 D には散乱時間 τ が入ってこない (付録 A)。このため、議論を簡単にする意味でも D との比較を行った。

(a), (c) より、 $\text{DOS}(E_F)$ の変化は D の変化とよく似ており、低温から T_C や $T_{C,M1}$ に向けて $\text{DOS}(E_F)$ が徐々に減少していく様子が観測された。また、(b) でも、 $T_{C,M1}$ に向けて $\text{DOS}(E_F)$ が減少している。しかし、装置の限界を超えてしまうため、 $x = 0.4$ における $T_C(371\text{K})$ 以上の常磁性金属相を測定することはできなかった。この相では (a) からわかるように $D=0$ となっており、光学伝導度のスペクトルでコヒーレントなピークはたっていない。しかし、電気抵抗率は降温過程において減少しており、金属的な挙動を示す。このような領域で E_F 近傍の電子状態は、どのようになっているのか大変興味深い。

この他に、(a), (b), (c) すべてで $\text{DOS}(E_F)$ が最低温度で減少している。この減少が本質的なものかそうでないかは、よくわからない。本質的でないとすると、この温度領域においては D もほぼ飽和しており、試料表面でのガスの吸着による光電子強度の減少が効いてきているのではないかという理由が考えられる。

また、 $x=0.15$ では高温相でも低温相でも絶縁体であるが、電気抵抗率が $T_C(238\text{K})$ 直上から直下にかけて減少する [10]。この様子が (d) で、 $\text{DOS}(E_F)$ が T_C 直上から直下にかけて増加するという形で観測された。これと関連して、図 3.5 の (d) においては、 T_C 直上から直下にかけて、スペクトルの立ち上がりの傾きはさして変わらず $E_B=0.2\text{eV}$ 以上の広い領域にわたって一様に $\text{DOS}(E_F)$ が増加するが、その後降温過程において E_F 近傍 ($E_B < 0.1\text{eV}$) のスペクトル強度が高結合エネルギー (E_B) 側に移動し、 E_F 近傍にはギャップが開いて、 $E_B=0.2\text{eV}$ 付近のスペクトルの傾きはきつくなっていくという様子が観測された。 $x = 0.15$ では、電荷・軌道整列によると考えられる [24, 25] 50meV 程度のギャップ構造が光学伝導度で測定されており [19]、本研究の結果も、それを反映しているのではないかと考えている。つまり、強磁性金属相と電荷・軌道整列絶縁体相の 2 相の競合を電子状態から捉えることができた。

3.1.2 最低温度におけるスペクトルの組成依存性と金属的組成 ($x \geq 0.17$) での E_F 近傍における構造

図 3.8 (a) にレーザーを用いた $T = 5\text{K}$ における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (上から $x=0.4, 0.2, 0.17, 0.15$) の光電子スペクトルを示す。温度を固定して各組成でのスペクトル形状を議論するので、図 3.7 に示したようなイメージである。

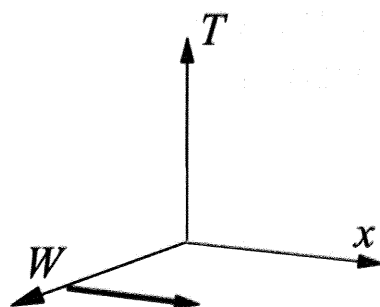


図 3.7: 基底状態におけるパラメータの振り方 (フィリング制御)

しかし、各組成間でのスペクトル強度は規格化することが難しく、定性的な議論しかすることができなかった。

図 3.8 (a) で、 $x = 0.4$ ではスペクトルの形状は上に凸であるが、 $x = 0.17$ では下になってきており、 $x_c (= 0.16)$ をはさんで $x = 0.15$ になるとギャップが生じて絶縁体になっていることがわかる。このように、基底状態において、フィリングを制御することで金属絶縁体転移が起こる様子を測定した。

また、 $x = 0.4, 0.2$ において、状態密度に 2 つの微細な構造が観測された。レーザーのエネルギーで $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の Brillouin zone 全体をカバーできることは確認している。また、クライオスタットの角度を変えて測定を行い、スペクトルに変化が無いことを確認し、スペクトルが角度積分光電子分光によるものであり、角度分解にはなっていないことを確かめている。この構造をはっきりさせるためにスペクトルのエネルギー微分をとったものを、図 3.8 (b) に示す。上から $x = 0.4, 0.2, 0.17$ である。各スペクトルは、Fermi 端を微分した際に生じるピークの面積 (つまりは Fermi 端の大きさ) で規格化してある。

図 3.8 (b) より、 60meV と 85meV 付近に構造が存在することがわかる。過去には $\text{Ba}_{0.67}\text{K}_{0.33}\text{BiO}_3$ の光電子分光実験で、結合エネルギーで 70meV 付近から擬ギャップが開く様子が観測されており、Breathing phonon mode ($\sim 70\text{meV}$) と電子が相互作用し、それが電子状態に反映しているのではないかと考えられている [47]。構造の由来としてこの事をふまえ、さらに Raman 散乱によるフォノンスペクトル (図 3.9、[3] より引

用) とのエネルギー比較や、中性子散乱実験から得られたフォノンの分散 [48, 49, 50] との比較により、60meV 付近の構造は Jahn-Teller phonon mode に、85meV 付近の構造は Breathing phonon mode にそれぞれ対応しているのではないかと考えている [51]。(図 3.10 参照)

また、 $x = 0.4, 0.2$ では構造を確認することができるが、 $x = 0.17$ では SN の問題もあって、構造を確認することはできない。これは、Ioffe-Regel 極限ぎりぎりの高い電気抵抗率や、光学伝導度におけるコヒーレンス成分の抑制 [19] から示唆される低温領域における強い電子散乱機構が、電子格子相互作用由来の構造の観測を困難にしているのではないかと考えている (次節参照)。

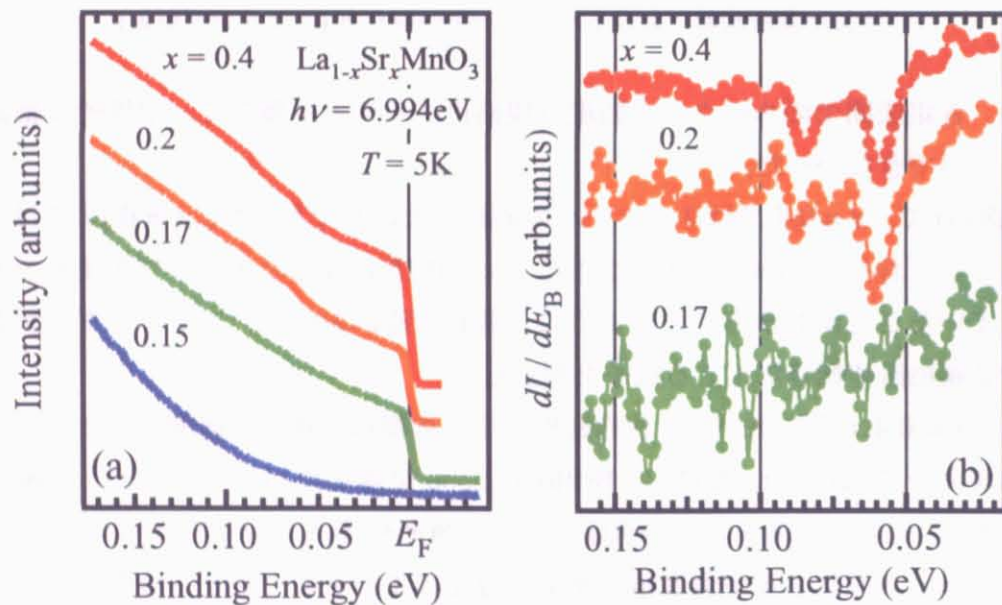


図 3.8: (a) レーザーを用いた $T = 5\text{K}$ における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (上から $x = 0.4, 0.2, 0.17, 0.15$) の光電子スペクトル, (b) (a) の 1 階微分

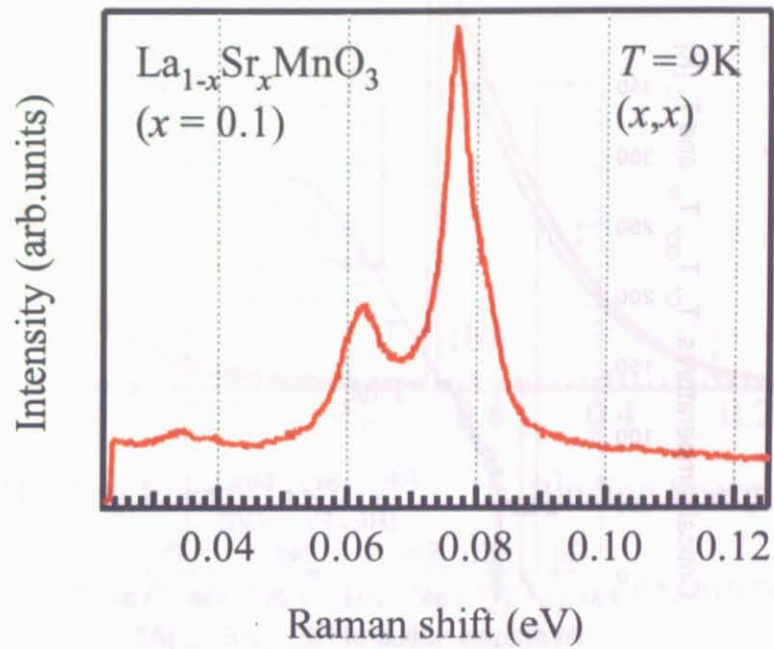


図 3.9: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1$) における Raman 散乱スペクトル。[3] より引用

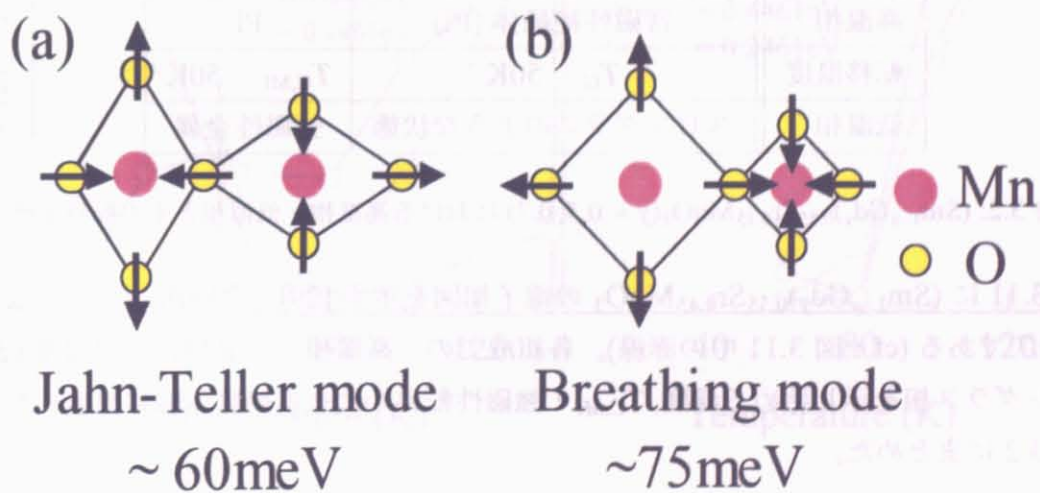


図 3.10: Jahn-Teller mode (~60 meV) と Breathing mode (~75 meV)

3.2 1 電子バンド幅依存性： $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

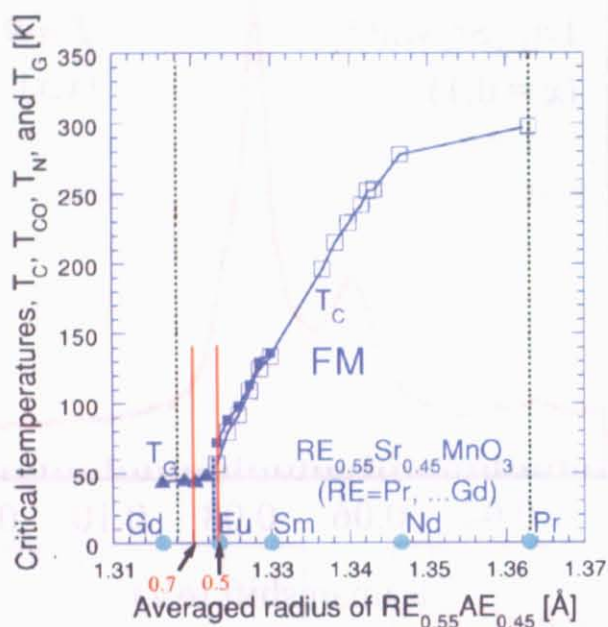


図 3.11: $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の電子相図。[29] より引用

	$y = 0.7$	$y = 0.5$
高温相	常磁性絶縁体 (PI)	PI
転移温度	$T_G \sim 50\text{K}$	$T_{C,MI} \sim 50\text{K}$
低温相	スピングラスのような状態	強磁性金属

表 3.2: $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5, 0.7$) における高温相・低温相とその転移温度

図 3.11 に $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の電子相図を示す [29]。今回用いた試料は $y = 0.5, 0.7$ である (cf: 図 3.11 中の赤線)。各組成での、高温相、低温相、転移温度 (T_G : スピングラス相を示し始める温度, $T_{C,MI}$: 強磁性転移かつ金属絶縁体転移温度) について表 3.2 にまとめた。

3.2.1 各組成のスペクトルの温度依存性

図 3.12 に、レーザーを用いた $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = (a) 0.5, (b) 0.7$) の光電子スペクトルの温度依存性を示す。(a) の inset は、 E_F 近傍のスペクトルを拡大したも

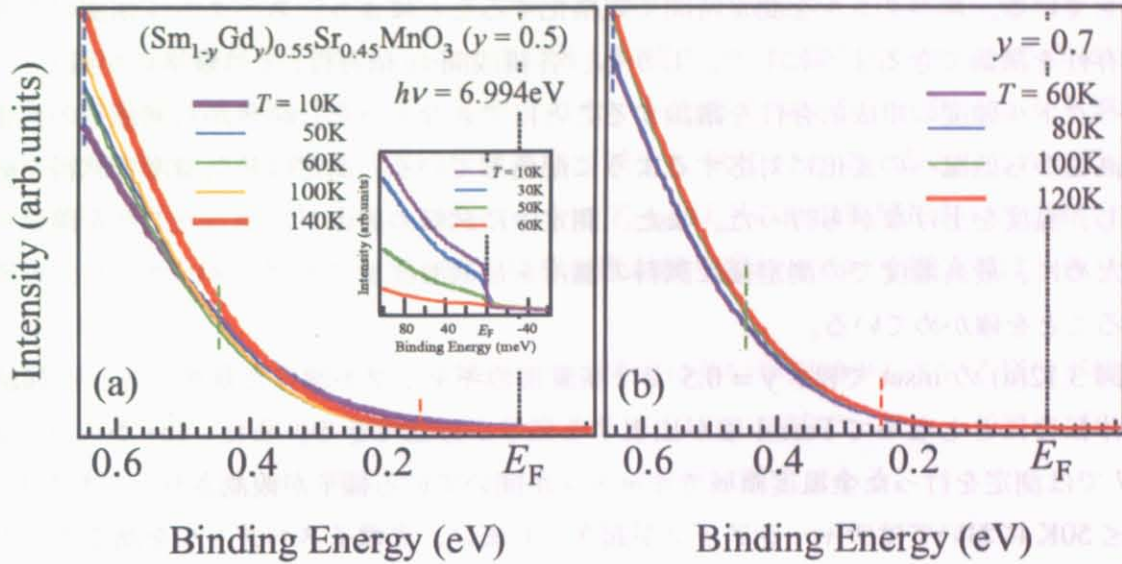


図 3.12: レーザーを用いた $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = (a) 0.5, (b) 0.7$) の、光電子スペクトルの温度依存性。(a) の inset は、 E_F 近傍を拡大したもの。

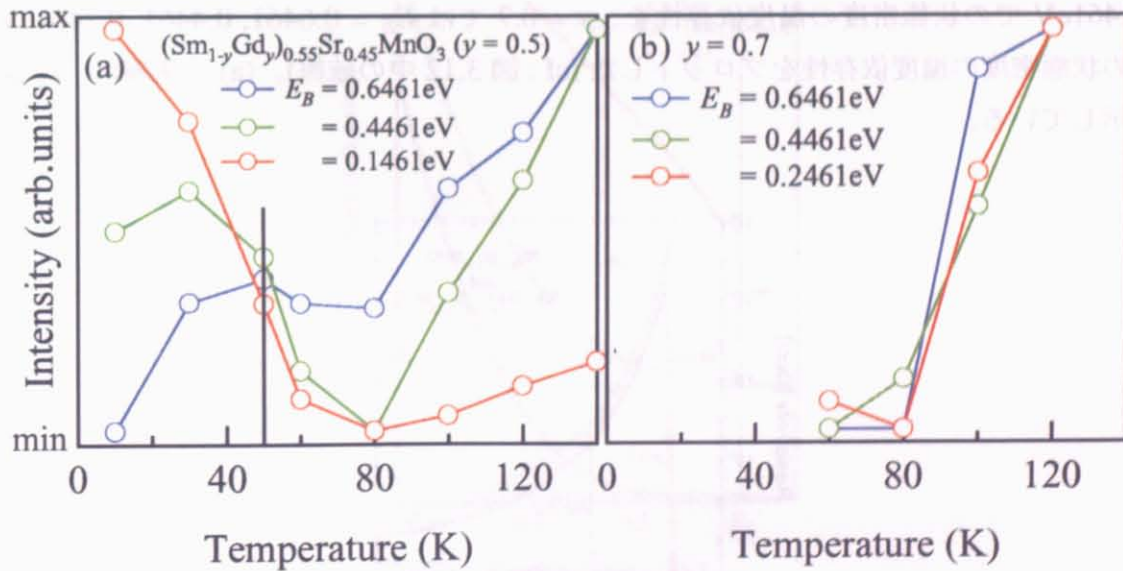


図 3.13: レーザーを用いた $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = (a) 0.5, (b) 0.7$) の、(a) $E_B = 0.6461, 0.4461, 0.1461 \text{ eV}$, (b) $E_B = 0.6461, 0.4461, 0.2461 \text{ eV}$ における状態密度の温度依存性

のである。分解能 (ΔE) は、4meV 程度で測定している。これらの結果は図 3.1 の青色の矢印に対応しており、それぞれのグラフでは 1 電子バンド幅を固定し、温度を変化させている。スペクトルを測定時間で規格化することにより、スペクトル強度の温度依存性を議論できるようにした。しかし、各組成間 (y 依存性) では規格化が難しく、スペクトル強度の組成依存性を議論することはできなかった。暖色から寒色への変化が高温から低温への変化に対応するように配色している。測定は最低温度で試料を破断し、温度を上げながら行った。また、測定中に試料の劣化が無かったことを確認するために、最高温度での測定後に試料の温度を最低温度まで下げ、スペクトルが再現することを確かめている。

図 3.12(a) の inset では、 $y = 0.5$ では高温相のギャップが開いた状態から、金属絶縁体転移にともなって Fermi 端が出現する様子が確認できる。また、(b) からは $y = 0.7$ では測定を行った全温度領域でギャップが開いている様子が観測された。しかし、 $T \leq 50\text{K}$ においてはチャージアップが起きてしまい、光電子スペクトルを測定することができなかった。

さらに、 $y = 0.5$ において、高温相のギャップが開いた状態から低温相で Fermi 端が出現する過程において、 $E_B = 0.4\text{eV}$ 付近を固定点として、状態密度が高結合エネルギー側から低結合エネルギー側へと移り変わっていく様子が観測された。

これらの変化を見やすくするために図 3.13 に $y = 0.5$ では $E_B = 0.6461, 0.4461, 0.1461\text{eV}$ での状態密度の温度依存性を、 $y = 0.7$ では $E_B = 0.6461, 0.4461, 0.2461\text{eV}$ での状態密度の温度依存性をプロットした (cf: 図 3.12 中の破線)。(a) の実線は、 $T_{C,MI}$ を示している。

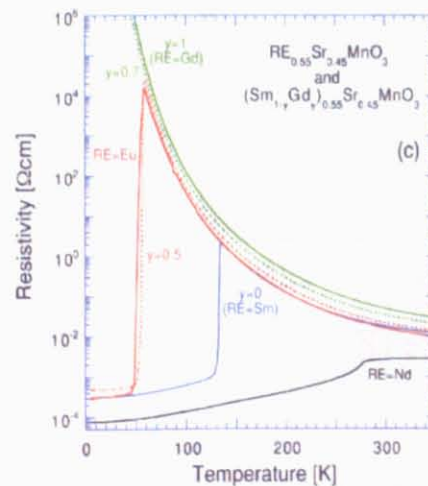


図 3.14: $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5, 0.7$) (それぞれ図中の赤の点線と緑の点線) の電気抵抗率の温度依存性。[29] より引用

(a) から、 E_F に近い $E_B = 0.1461\text{eV}$ での状態密度は温度依存性が伝導度とよく似ており (参考のために図 3.14 に $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率の温度依存性を示す [29])、降温に伴い $T_{C,MI}$ 直上まで徐々に減少し、 $T_{C,MI}$ 以下は急激に増加している。これより、電気抵抗率の T_C 直上での著しい増大は、光電子スペクトルでの E_F 近傍の状態密度の減少に対応しているのではないかと考えられる。一方、 E_F から遠い $E_B = 0.6461\text{eV}$ では、降温に伴い状態密度が減少し 80K 付近で一定となるが、 $T_{C,MI}$ 以下では再び急に減少している。このように $T_{C,MI}$ 以下の低温領域において高結合エネルギー側から低結合エネルギー側に状態密度が移り変わっていく様子がはっきりと観測された。

(b) からは、各結合エネルギーで状態密度が降温に伴い単調減少している様子が観測された。スピングラス的な様相を呈し始める $T \leq 50\text{K}$ の領域で、チャージアップのために光電子スペクトルが測定できなかったことは非常に残念である。

3.2.2 最低温度におけるスペクトルの組成依存性

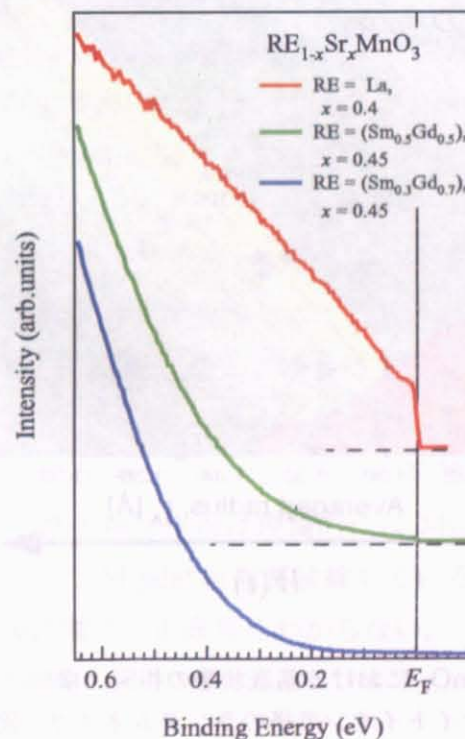


図 3.15: レーザーを用いた $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の光電子スペクトル。上から $\text{RE} = \text{La}$ で $x = 0.4$, $\text{RE} = (\text{Sm}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})$ で $x = 0.45$, $\text{RE} = (\text{Sm}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})$ で $x = 0.45$ となっている。相図については図 3.16 を参照。

図 3.15 にレーザーを用いた $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の光電子スペクトルを示す。上から RE

= La で $x = 0.4$, RE = (Sm_{0.5}Gd_{0.5}) で $x = 0.45$, RE = (Sm_{0.3}Gd_{0.7}) で $x = 0.45$ となっている。1 電子バンド幅は、上から下へと減少している (図 3.16)。1 電子バンド幅の大きな RE = La においては、はっきりとした Fermi 端や E_F 近傍における状態密度を確認することができるが、RE = (Sm_{0.5}Gd_{0.5}), (Sm_{0.3}Gd_{0.7}) においては一見するとそれぞれ 0.3~0.4eV のギャップが開いているように見える^{*2}。これは $x = 0.5$ の電荷・軌道整列相で観測されるエネルギーギャップのエネルギースケールと対応しており、電荷・軌道整列相に関連した電荷・軌道の相関が生じている可能性がある。

また、La_{1-x}Sr_xMnO₃ の金属的な組成で観測された電子格子相互作用を示唆する構造は、 $y = 0.5, 0.7$ では観測することができなかった。

3.3 La_{1-x}Sr_xMnO₃ の金属的な組成のみで観測された構造について

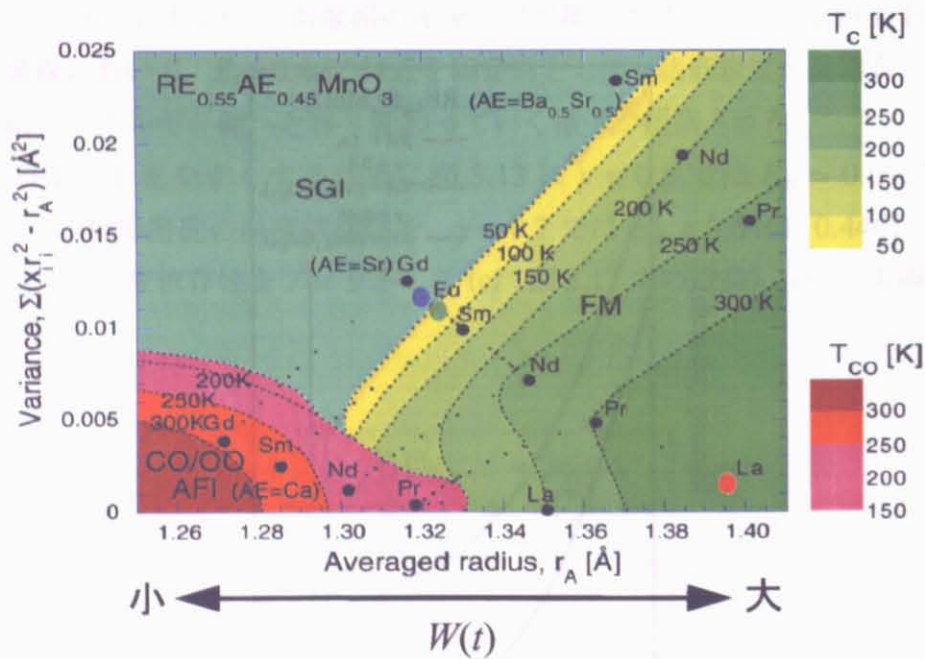


図 3.16: RE_{0.55}AE_{0.45}MnO₃ における基底状態の相図。横軸は A サイトの平均イオン半径、縦軸は A サイトイオン半径のランダムネスで、図中の温度は転移温度をあらわしている。[13] から引用。

本研究の対象となった系は RE_{1-x}AE_xMnO₃ と書くことができるが、フィリングを x

^{*2} 前述の通り、RE = (Sm_{0.5}Gd_{0.5}) では Fermi 端が存在し、RE = (Sm_{0.3}Gd_{0.7}) では Fermi 端が消失している。

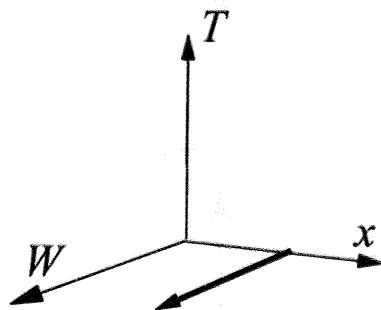


図 3.17: 基底状態におけるパラメータの振り方 (1 電子バンド幅制御)

= 0.45 に固定して、1 電子バンド幅を変化させた際の基底状態の相図を図 3.16 に示す [13]。縦軸は A サイトイオン半径のランダムネスであり、図中の温度は高温相からの転移温度である。つまり図 3.17 のようなパラメータの変化を考えている (A サイトイオン半径のランダムネスは考えない)。図 3.16 中の青・緑・赤の 3 点は本研究で測定した試料の組成である^{*3}。 $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5$) から $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ までだいぶ開きがあるが、問題の構造は $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ($y = 0.5, 0.7$) では観測されず、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ でのみ観測されている。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ においても $x = 0.4, 0.2$ の金属的な組成においてのみ構造が観測された。これらのことから考えると、フィリング制御、1 電子バンド幅制御にかかわらず構造は金属的な組成で観測されていることがわかる。電子格子相互作用の強さをあらわすパラメータ λ には状態密度の項も含まれている^{*4}。それから考えると金属的な試料のほうが構造が見えやすくて良いのかもしれない。しかし、私にはむしろ電子散乱機構が構造を見えにくくしているのではないかという気がする。電子格子相互作用による電子の散乱確率 $1/\tau_{el-ph}$ と他の要因による電子の散乱確率 $1/\tau_{others}$ を比較した場合に $1/\tau_{others} \gg 1/\tau_{el-ph}$ であれば、電子格子相互作用由来の状態密度の構造は見えてこないわけである。構造が見えないということが、基底状態におけるコヒーレントな電子の抑制と関係があることは間違いないと思う。金属中の電子格子相互作用は理論的には Migdal 近似をもとに議論されるが、金属絶縁体転移近傍では Migdal 近似が破綻している可能性があり^{*5}、結果をどのように扱って良いのか現段階では正直良くわからない。

^{*3} 正確には $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ で $x = 0.4$ までしか測定しておらず、 $x = 0.45$ は測定していない

^{*4} $\lambda \equiv \frac{2}{\omega_0} g^2 \rho_F$ であり、 ω_0 がフォノンの周波数、 g が電子と格子の結合定数、 ρ_F が E_F (Fermi 面) における 1 電子状態密度である。

^{*5} $\lambda \frac{\omega_0}{E_F} \ll 1$ ならば弱結合であり繰り込めるが、 ≈ 1 の強結合状態では Migdal 近似が破綻しており、繰り込むことができない。

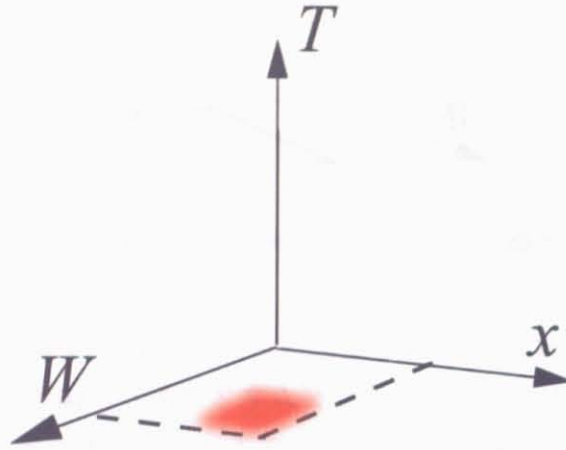


図 3.18: 基底状態において状態密度に構造が見える領域

第 4 章

まとめ

4.1 本研究で得られた成果

4.1.1 フィリング制御 : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

- $x = 0.4$ において、5K~250K の範囲で Fermi 端を観測した。
- $x = 0.2, 0.17$ において、金属絶縁体転移に対応して Fermi 端が出現する様子を観測した。
- $x = 0.15$ において、5K~250K の範囲でギャップを観測した。
- $x = 0.4, 0.17$ において E_F 上の状態密度の温度変化と Drude 重率の温度変化が類似の変化を示すことがわかった。
- $x = 0.15$ において、 E_F 上の状態密度が T_C 直上から直下にかけて増加した後、降温過程で減少していく様子を観測した。
- $T = 5\text{K}$ において $x > 0.16(x_c)$ で Fermi 端の存在を、 $x < x_c$ で Fermi 端の消失を観測した。
- $x = 0.4, 0.2$ で $E_B = 60\text{meV}, 85\text{meV}$ に強い電子格子相互作用を反映していると思われる構造を観測した。

4.1.2 1 電子バンド幅制御 : $(\text{Sm}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$

- $y = 0.5, 0.7$ における光電子スペクトルで、0.3~0.4eV のギャップが開いているように見え、そのエネルギースケールから、 $x = 0.5$ の電荷・軌道整列相に関連した電荷・軌道の相関が $y = 0.5, 0.7$ において生じている可能性がある。
- $y = 0.5$ において、金属絶縁体転移に対応してギャップ内に Fermi 端が出現する様子を観測した。

- $y = 0.5$ において、 $T_{C,Mi}$ 以下の温度領域で高結合エネルギー側から低結合エネルギー側に状態密度が移り変わっていく様子を観測した。
- $y = 0.5$ において T_C 直上での E_F 近傍における状態密度の減少が、電気抵抗率の著しい増加と対応していると考えられる。
- $y = 0.5$ では、 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ で得られたような電子格子相互作用を反映していると思われる構造を観測することはできなかった。
- $y = 0.7$ では、60K~120K の範囲でギャップを観測した。

4.1.3 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の金属的な組成のみで観測された構造について

- 構造は金属的な組成のみで観測され、他の組成で観測されないのは強い電子散乱機構が観測を困難にしているからだと考えられる。

4.2 最後に

本研究の特長について考えてみた。私の知る限り、マンガン系における過去の光電子分光実験で、 E_F 近傍の光電子スペクトルの温度変化をここまで詳細に、幅広い組成にわたって測定したものは無い。やはり、レーザー励起光電子分光装置という E_F 近傍のスペクトルを測定するのに適した装置の存在が本研究では大きい。強相関電子系では、電子状態が数 eV のオーダーで変化することが知られており、 E_F 近傍のスペクトルだけでは議論することが難しかったが、金属絶縁体転移において重要な物理量である Drude 重率と、 E_F 上の状態密度を関連付けることができたのは大変意味のある事であると思う。

また、研究開始当初は金属絶縁体転移近傍において擬ギャップの存在などを期待していたが、観測することはできなかった。しかし、その代わりとってはなんだが、強い電子格子相互作用を反映していると思われる構造を発見できたことは、大きな成果であると思う。この構造に関しては理論の面からのフォローが不足しているが、突き詰めていけば興味深い考察が得られそうな気がする。

心残りなのが SGSMO では測定できた状態密度の移り変わりが LSMO で測定できていないことである。また、 $T_{C,Mi}$ 近傍で Fermi 端がどのように形成されていくのかに関しても示唆的な結果が得られそうであるが本論文で語る時間は無かった。

本研究は他の強相関電子系においても、 E_F 近傍の光電子スペクトル (特に温度変化) を測定する際の指針を与えるものであると確信している。そういったところにも本研究の特長はあるかもしれない。

付録 A 光学伝導度

まず、Drude 描像における光学伝導度は電子の運動方程式から

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m^*} \frac{1}{1/\tau - i\omega} \quad (4.1)$$

と求められる。ここで n は単位体積あたりのキャリア数、 m^* は電子の有効質量、 τ は電子の緩和時間である。ここで、 $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E}$ より、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{4\pi}{i\omega} \sigma(\omega) \quad (4.2)$$

という関係を満たしている。

式 (4.1) の実部は

$$\text{Re}(\sigma(\omega)) = \frac{ne^2}{m^*} \frac{1/\tau}{\omega^2 + (1/\tau)^2} \quad (4.3)$$

となり、これを図 4.1 に示す。 $\omega = 0$ の $\text{Re}(\sigma(0))$ は、直流伝導度に対応する。また、0 から ∞ までを積分したものが Drude 重率であり、その面積は $D = \frac{\pi}{2} \frac{ne^2}{m^*}$ である。これは繰り込み定数 z に比例する。

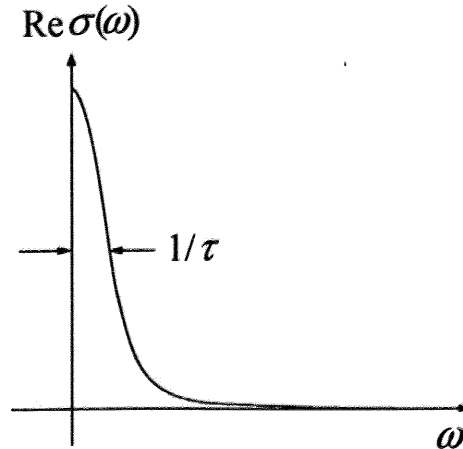


図 4.1: $\text{Re}\sigma(\omega)$ の概略図

参考文献

- [1] For a review, see for example, *Colossal magnetoresistive oxides*, edited by Y.Tokura (Gordon Breach Science Publishers, 2000).
- [2] 十倉好紀. 「強相関電子と酸化物」. 岩波書店, 2002.
- [3] 齊藤英治. 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士論文, 2001.
- [4] C.Zener. *Phys.Rev.*, Vol. 82, p. 403, 1951.
- [5] P.W.Anderson and H.Hasegawa. *Phys.Rev.*, Vol. 100, p. 675, 1955.
- [6] N.Furukawa. *J.Phys.Soc.Jpn.*, Vol. 64, p. 2734, 1995.
- [7] 溝川貴司. 「固体物理」, Vol. 37, p. 733, 2002.
- [8] Y.Tomioka, H.Kuwahara, A.Asamitsu, M.Kasai, and Y.Tokura. *Appl.Phys.Lett.*, Vol. 70, p. 3609, 1997.
- [9] H.Kawano, R.Kajimoto, M.Kubota, and H.Yoshizawa. *Phys.Rev.B*, Vol. 53, , 1996.
- [10] A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido, and Y.Tokura. *Phys.Rev.B*, Vol. 51, p. 14103, 1995.
- [11] J.B.Torrance, P.Lacorre, A.I.Nazzal, E.J.Ansaldo, and Ch.Nidermayer. *Phys.Rev.B*, Vol. 45, p. 8209, 1992.
- [12] H.Y.Hwang, S-W. Cheong, P.G.Radaelli, M.Marezio, and B.Batlogg. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 75, p. 914, 1995.
- [13] Y.Tomioka and Y.Tokura. *Phys.Rev.B*, Vol. 70, p. 014432, 2004.
- [14] M.Imada, A.Fujomori, and Y.Tokura. *Rev.Mod.Phys.*, Vol. 70, p. 1039, 1998.
- [15] 十倉好紀. 「日本物理学会誌」, Vol. 54, p. 98, 1999.
- [16] T.Okuda, A.Asamitsu, Y.Tomioka, T.Kimura, Y.Taguchi, and Y.Tokura. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 81, p. 3203, 1998.
- [17] Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, A.Urushibara, T.Arima, and Y.Tokura. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 75, p. 109, 1995.
- [18] Y.Okimoto, T.Katsufuji, T.Ishikawa, T.Arima, and Y.Tokura. *Phys.Rev.B*, Vol. 55, p. 4206, 1997.

- [19] E.Saitoh, A.Asamitsu, Y.Okimoto, and Y.Tokura. *J.Phys.Soc.Jpn.*, Vol. 69, p. 3614, 2000.
- [20] A.Chainani, M.Mathew, and D.D.Sarma. *Phys.Rev.B*, Vol. 47, p. 15397, 1993.
- [21] T.Saitoh, A.E.Bocquet, T.Mizokawa, H.Namatame, A.Fujimori, M.Abbate, Y.Takeda, and M.Takano. *Phys.Rev.B*, Vol. 51, p. 13942, 1995.
- [22] D.D.Sarma, N.Shanthi, S.R.Krishnakumar, T.Saitoh, T.Mizokawa, A.Sekiyama, K.Kobayashi, A.Fujimori, E.Weschke, R.Meier, G.Kaindl, Y.Takeda, and M.Takano. *Phys.Rev.B*, Vol. 53, p. 6873, 1996.
- [23] T.Saitoh, A.Sekiyama, K.Kobayashi, T.Mizokawa, A.Fujimori, D.D.Sarma, Y.Takeda, and M.Takano. *Phys.Rev.B*, Vol. 56, p. 8836, 1997.
- [24] Y.Yamada, O.Hino, S.Nohdo, R.Kanao, T.Inami, and S.Katano. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 77, p. 904, 1996.
- [25] Y.Endoh, K.Hirota, S.Ishihara, S.Okamoto, Y.Murakami, A.Nishizawa, T.Fukuda, H.Kimura, H.Nojiri, K.Kaneko, and S.Maekawa. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 82, p. 4328, 1999.
- [26] Y.Tokura, A.Urushibara, Y.Moritomo, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido, and N.Furukawa. *J.Phys.Soc.Jpn.*, Vol. 63, p. 3931, 1994.
- [27] E.Saitoh, Y.Okimoto, Y.Tomioka, T.Katsufuji, and Y.Tokura. *Phys.Rev.B*, Vol. 60, p. 103621, 1999.
- [28] H.Kuwahara, Y.Moritomo, Y.Tomioka, A.Asamitsu, M.Kasai, and Y.Tokura. *J.Appl.Phys.*, Vol. 81, p. 4954, 1997.
- [29] Y.Tomioka, Y.Okimoto, J.H.Jung, R.Kumai, and Y.Tokura. *Phys.Rev.B*, Vol. 68, p. 094417, 2003.
- [30] K.Horiba, H.Ohguchi, H.Kumigashira, M.Oshima, K.Ono, N.Nakagawa, M.Lippmaa, M.Kawasaki, and H.Koinuma. *Rev.Sci.Instrum.*, Vol. 74, p. 3406, 2003.
- [31] K.Horiba, M.Taguchi, A.Chainani, Y.Takata, E.Ikenaga, D.Miwa, Y.Nishino, K.Tamasaku, M.Awaji, A.Takeuchi, M.Yabashi, H.Namatame, M.Taniguchi, H.Kumigashira, M.Oshima, M.Lippmaa, M.Kawasaki, H.Koinuma, K.Kobayashi, T.Ishikawa, and S.Shin. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 93, p. 236401, 2004.
- [32] K.Horiba, A.Chikamatsu, H.Kumigashira, M.Oshima, N.Nakagawa, M.Lippmaa, K.Ono, M.Kawasaki, and H.Koinuma. *Phys.Rev.B*, Vol. 71, p. 155420, 2005.
- [33] J.-H.Park, E.Vescovo, H.-J.Kim, C.Kwon, R.Ramesh, and T.Venkatesan. *Nature*, Vol. 392, p. 794, 1998.

- [34] N.Mannella, A.Rosenhahn, C.H.Booth, S.Marchesini, B.S.Mun, S.-H.Yang, K.Ibrahim, Y.Tomioka, and C.S.Fadley. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 92, p. 166401, 2004.
- [35] M.Shi, M.C.Falub, P.R.Willmott, J.Krempasky, R.Herger, K.Hricovini, and L.Patthey. *Phys.Rev.B*, Vol. 70, p. 140407.
- [36] A.Chikamatsu, H.Wadati, M.Takizawa, R.Hashimoto, H.Kumigashira, M.Oshima, A.Fujomori, N.Hamada, T.Ohnishi, M.Lippmaa, K.Ono, M.Kawasaki, and H.Koinuma. *J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom.*, Vol. 144, .
- [37] A.Chikamatsu, H.Wadati, H.Kumigashira, M.Oshima, A.Fujimori, N.Hamada, T.Ohnishi, M.Lippmaa, K.Ono, M.Kawasaki, and H.Koinuma. cond-mat/0503373, 2005.
- [38] 高橋隆. 「固体物理」, Vol. 29, p. 25, 1994.
- [39] 馬場輝久. 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 修士論文, 2004.
- [40] M.P.Seah and W.A.Dench. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 1, p. 2, 1979.
- [41] 藤森淳. 「強相関物質の基礎」. 内田老鶴圃, 2005.
- [42] 伊達宗行監修. 「大学院物性物理 2 強相関電子系」. 講談社, 1996.
- [43] 木須孝幸. 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士論文, 2004.
- [44] T.Kiss, F.Kanetaka, T.Yokoya, T.Shimajima, K.Kanai, S.Shin, Y.Onuki, T.Togashi, C.Zhang, C.T.Chen, and S.Watanabe. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 94, p. 057001, 2005.
- [45] M.Imada. *J.Phys.Soc.Jpn.*, Vol. 67, p. 45, 1998.
- [46] A.J.Millis and S.N.Coppersmith. *Phys.Rev.B*, Vol. 42, p. 10807, 1990.
- [47] A.Chainani, T.Yokoya, T.Kiss, S.Shin, T.Nishio, and H.Uwe. *Phys.Rev.B*, Vol. 64, p. 180509, 2001.
- [48] W.Reichardt and M.Braden. *Physica B*, Vol. 263, .
- [49] D.Reznik and W.Reichardt. *Phys.Rev.B*, Vol. 71, p. 092301, 2005.
- [50] J.Zhang, P.Dai, J.A.Fernandez-Baca, E.W.Plummer, Y.Tomioka, and Y.Tokura. *Phys.Rev.Lett.*, Vol. 86, p. 3823, 2001.
- [51] K.Yamamoto, T.Kimura, T.Ishikawa, T.Katsufuji, and Y.Tokura. *Phys.Rev.B*, Vol. 61, p. 14706, 2000.

謝辞

本研究は、辛埴教授の指導のもとに行われました。ペロブスカイト型マンガン酸化物という、大変興味深いテーマを与えて下さったおかげで、この2年間忙しくも楽しく研究を行え、また多くの知識と経験を得ることができました。深く感謝致します。

東京大学大学院工学系研究科の十倉好紀教授、産業技術総合研究所強相関電子技術研究センター強相関相制御チーム主任研究員の富岡泰秀博士には良質の試料を提供していただき、深く感謝しております。

私が本研究を無事に終えることが出来たのは、以下の方々の支えがあったからこそです。

本研究室の石坂香子助手には、研究計画の策定や結果の解析・解釈に関して多くの助言や議論をしていただきました。また、私の不勉強からくる質問にも快く御教授くださり、感謝しております。江口律子博士には、実験装置の使い方や測定に関するノウハウ、光電子分光全般についてや結果のまとめ方など多くのことを教えていただきました。本研究室を出られた後も、私の疑問に答えてくださったり、いろいろと気に掛けてくださり、感謝しております。木須孝幸博士、津田俊輔博士には実験装置の使い方やメンテナンス、光電子分光に関することなど多くのことを教えていただきました。感謝しております。堀場弘司博士には $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ に関して教えていただいたり、議論をしていただきました。感謝しております。大沢仁志博士には光誘起相転移に関して教えていただきました。感謝しております。馬場輝久氏、下志万貴博氏、安藤博徳氏には装置や光電子分光に関して多くのことを教えていただきました。また、本論文の書き方や内容についても助言をいただきました。感謝しております。下山田篤史氏と共に徹夜し、本論文を書き上げたのは良い思い出です。秋元達也氏、和泉信哉氏、柴田裕希氏、大川万里生氏にはソフトの使い方がわからない時など教えていただきました。感謝しております。柴田亜矢子氏には事務の面で大変お世話になりました。感謝しております。

私はこの4月からは研究室を離れますが、今後も、この2年間の辛研での経験を活かして励んでいきたいと思います。2年間本当に有難うございました。