

東京大学大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度

修士論文

超高分解能光電子分光を用いた3d遷移金属窒化物における
超伝導及び絶縁性の起源の研究

2007年1月30日提出
指導教員：辛 埴 教授 

47-56106 : 和泉 信哉

序論

岩塩型遷移金属窒化物 MN ($M:3d \sim 5d$ 遷移金属元素) は、9 ~ 11 個の価電子を有し、融点、硬度が共に高い物質として応用面からも研究されている。CrN を除けば、電気伝導性、熱伝導性に非常に優れており、中には比較的高い転移温度 ($T_c = 5 \sim 16$ K) を有した超伝導体も存在する。遷移金属窒化物及び関連する炭化物を価電子数ごとに分類したものを、表 1 に示した。ここで、太字は超伝導体、下線は絶縁体、それ以外は金属である。

表 1: 遷移金属窒化物超伝導体 (VE: 価電子数)

	8-VE	9-VE	10-VE	11-VE	
Nitride		TiN	VN	<u>CrN</u>	3d
		ZrN	NbN	MoN	4d
		HfN	TaN	WN	5d
Carbide	TiC	VC			3d
	ZrC	NbC			4d
	HfC	TaC			5d

特に注目したいのが TiN、ZrN、HfN のような価電子数 9 の物質と VN のような価電子数 10 の物質である。これらは高い転移温度を持つ超伝導体であり、中性子非弾性散乱の測定によって得られた音響フォノンの分散には異常なソフト化が生じていることが発見された。中でも TiN、VN において、そのソフト化は強く現れている [1,2]。一方、TiC のような価電子数 8 の物質は超伝導を示さず、音響フォノンのソフト化といったフォノン異常も観測されない。これらの結果は、この物質群において、フォノン異常と超伝導との間に密接な関係があることを示唆している。

本研究では、フォノン異常が強く生じる VN、TiN を超高分解能光電子分光 (PES) で測定し、超伝導ギャップを含めた光電子スペクトルを観測することにより、フォノン異常、電子格子相互作用、超伝導の関係を詳細に議論する。

さらに、表 1 の遷移金属窒化物において、唯一 CrN のみが絶縁体であることが報告されている [3]。しかし、バンド計算よれば、CrN も E_F に高い状態密度を持つ金属であり、理論的には $T_c = 12.4$ K の超伝導を示すことが予想されている [4]。バンド計算が実験と合わないことから、CrN の絶縁性の起源として強い電子相関による可能性 (Mott 絶縁体) や正確な見積りの難しい結晶場分裂の重要性などが考えられている。本研究では、超高分解能光電子分光で CrN の E_F 近傍の電子状態を観測することによって、その絶縁性の起源について議論する。

本論文の構成について簡単に述べる。第 1 章では BCS 理論を始めとする超伝導の微視的理論、第 2 章では光電子分光の原理について述べる。第 3 章では本研究で用いた高分解能光電子分光装置について述べる。第 4 章では超伝導体である VN 及び TiN、第 5 章では絶縁体である CrN の物性と光電子分光の結果と考察を中心に述べていく。第 6 章には結論をまとめておく。さらに本論とは直接関わって来ないが必要と思われるものについては付録をつけた。

序論：参考文献

- [1] W. Weber *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 868(1979).
- [2] W. Kress *et al.*, Phys. Rev. B. **17**, 111 (1978).
- [3] D. Gall *et al.*, J. Appl. Phys. **91**, 5882 (2002).
- [4] D. A. Papaconstantopoulos *et al.*, Phys. Rev. B **31**, 751(1985).

目次

序論	i
第 1 章 超伝導の微視的理論	1
1.1 BCS 理論	1
1.1.1 状態密度	3
1.1.2 エネルギーギャップ	4
1.2 Gor'kov 方程式	6
1.3 Eliashberg 方程式	7
1.3.1 電子格子相互作用のハミルトニアン	8
1.3.2 電子 Green 関数の運動方程式	8
1.3.3 フォノン演算子の運動方程式	9
1.3.4 Γ の運動方程式	11
1.3.5 自由フォノン Green 関数の運動方程式	11
1.3.6 Eliashberg 方程式の導出	12
1.3.7 ギャップ方程式	13
第 2 章 光電子分光の原理	15
2.1 光電子分光法の概要	15
2.2 光電子励起過程	16
2.2.1 遷移確率	17
2.2.2 突然近似	19
2.2.3 Koopmans の定理	19
2.2.4 光電子スペクトル強度	20
2.3 光電子輸送過程	21
2.4 光電子脱出過程	22
第 3 章 高分解能光電子分光装置	23
3.1 光電子分光装置の概要	23
3.2 冷却機構	24
3.3 超高真空槽	24
3.4 励起光源	25

3.5	アナライザー	27
第4章	超伝導体 VN 及び TiN の光電子分光	31
4.1	遷移金属窒化物の物性	31
4.1.1	フォノン異常の分類と比較	32
4.1.2	フォノン異常の起源	34
4.1.3	遷移金属窒化物超伝導体の特徴のまとめ	35
4.2	研究目的	36
4.3	実験条件と方法	37
4.4	VN の実験結果及び考察	38
4.4.1	VN の超伝導ギャップ	38
4.4.2	Dynes 関数による超伝導スペクトル解析	39
4.4.3	VN のギャップ温度依存性	42
4.4.4	VN のフォノンの構造	44
4.4.5	フォノン構造の温度依存性	46
4.5	強結合理論による解析	48
4.6	TiN の実験結果及び考察	53
第5章	絶縁体 CrN の光電子分光	55
5.1	CrN の物性及び研究目的	55
5.2	実験条件と方法	57
5.3	CrN の実験結果及び考察	57
第6章	結論	61
付録 A	Green 関数	63
A.1	基底状態における Green 関数	63
A.2	有限温度における Green 関数	64
付録 B	Eliashberg 計算結果	67
B.1	Pb の数値計算	67
B.2	VN の数値計算	68
B.2.1	$\alpha^2F(\omega)$ より計算したパラメータ	68
B.2.2	フォノンの状態密度より計算した超伝導電子状態密度	69
	参考文献	71
	謝辞	75

第1章 超伝導の微視的理論

Heの液化に成功した3年後[1]、1911年にOnnesは、Hgの電気抵抗が $4.2K$ 以下で測定できないほどの小さな値に近づくことを発見し[2]、この現象を超伝導と名づけた。のちに、Hg以外の多くの物質も、ある臨界温度 T_c 以下に冷却されると超伝導性を示すことが発見された。超伝導現象の微視的な説明は1電子近似の枠内では不可能で、この微視的理論が確立したのは、現象発見のほぼ半世紀も後のことであった。すなわち、ようやく1960年近くになって、Bardeen、Cooper、Schrieffer[3]によって超伝導の微視的理論の突破口を開く決定的な理論が提案された。超伝導相の2つの基本的な性質である、 $T < T_c$ における電気抵抗の消失、Meissner-Ochsenfeld効果[4]も彼らの名前にちなんで名づけられたBCS理論によって、説明された。

この章では、BCS理論[3]に始まり、BCS理論をGreen関数で表したGor'kov方程式[5, 7]、さらにGor'kov方程式を強結合超伝導体まで拡張したEliashberg方程式[8, 9]について説明をしていく。

1.1 BCS理論

電子の2体散乱過程のうち、反平行スピンを持つ全運動量ゼロの電子対、Cooper対[10]が $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow) \rightarrow (\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$ のように散乱される過程のみを取り出す近似をする。これはスピン一重項電子対の形成による超伝導状態と考えることに対応する。すなわち、BCS還元ハミルトニアンは

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \quad (1.1.1)$$

と取ることができる。 $\xi(\mathbf{k}) = \varepsilon(\mathbf{k}) - \mu$ は化学ポテンシャル μ から測った電子のエネルギー¹。 $c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ 、 $c_{\mathbf{k}\sigma}$ は波数 \mathbf{k} 、スピン σ の電子の生成・消滅演算子。 $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は電子間の有効引力相互作用。平均場近似を行うために、BCS還元ハミルトニアンで、いま考えている対の間の遷移を起こさせる相互作用の項だけを残す。秩序変数として $\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle^2$ を取る。そして、

$$c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} = \langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle + (c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} - \langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle) \quad (1.1.2)$$

¹ $\varepsilon(\mathbf{k})$ はバンド分散

² $\langle \dots \rangle$ は熱平衡分布に関する平均

を (1.1.1) に代入する。

$$H_{BCS} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \{ \Delta(\mathbf{k}) c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} + \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \} \quad (1.1.3)$$

平均値からのゆらぎが小さいとして、2次の項を無視した。ここで

$$\Delta(\mathbf{k}) \equiv - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \langle c_{\mathbf{k}'\uparrow} c_{-\mathbf{k}'\downarrow} \rangle \quad (1.1.4)$$

とギャップ関数を定義する。この $\Delta(\mathbf{k}) \neq 0$ の状態が超伝導状態である。平均場ハミルトニアンは、 cc^\dagger に関する2次形式だから、線形変換 (Bogoliubov 変換)

$$\begin{cases} \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^\dagger \\ \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} \end{cases} \quad (1.1.5)$$

により対角化される³。また、 $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}$ 、 $\alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ は Bogoliubov 準粒子と呼ばれ、

$$u_{\mathbf{k}}^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (1.1.6)$$

を課すことでフェルミ粒子の交換関係

$$\begin{cases} \{ \alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \} = \{ \alpha_{\mathbf{k}\sigma}, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'} \} = 0 \\ \{ \alpha_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \alpha_{\mathbf{k}'\sigma'} \} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\sigma\sigma'} \end{cases} \quad (1.1.7)$$

を満たす。また、(1.1.5) の逆変換

$$\begin{cases} c_{\mathbf{k}\uparrow} = u_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + v_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger = u_{\mathbf{k}} \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \end{cases} \quad (1.1.8)$$

を (1.1.3) に代入し、非対角項の係数を0にするために

$$2\xi(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* - \Delta(\mathbf{k}) v_{\mathbf{k}}^{*2} + \Delta^*(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}}^2 = 0 \quad (1.1.9)$$

を満たすように、 $u_{\mathbf{k}}$ 、 $v_{\mathbf{k}}$ を選ぶと、(1.1.6)、(1.1.9) より

$$\begin{cases} u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right] \\ |v_{\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k})} \right] \end{cases} \quad (1.1.10)$$

³ $u_{\mathbf{k}}$ は一般性を失うことなく実数に取れる。

$$E(\mathbf{k}) = \sqrt{\xi^2(\mathbf{k}) + |\Delta(\mathbf{k})|^2} \quad (1.1.11)$$

となる。以上より、対角化されたハミルトニアンは

$$H_{BCS} = E_{GS} + \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \left(\alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} + \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \right) \quad (1.1.12)$$

$$E_{GS} = \sum_{\mathbf{k}} \left[2\xi(\mathbf{k}) |v_{\mathbf{k}}|^2 + 2\Delta(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* + \Delta(\mathbf{k}) \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \rangle \right] \quad (1.1.13)$$

となる。 E_{GS} は基底状態のエネルギー。式 (1.1.12) の右辺第 2 項は基底状態からの準粒子の励起エネルギー。また、基底状態 $|\Psi_{BCS}\rangle$ は、準粒子の真空状態、 $\alpha_{\mathbf{k}\uparrow} |\Psi_{BCS}\rangle = 0$ 、 $\alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} |\Psi_{BCS}\rangle = 0$ であり、BCS 状態

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle \quad (1.1.14)$$

で与えられる ($|0\rangle$ は真空準位)。

1.1.1 状態密度

議論を簡単にするために基底状態を考える。Cooper 対を作る準粒子は運動量とスピン、 \mathbf{k} 、 σ で指定されるから、特定の σ をもつ準粒子励起の状態密度はフェルミ面付近では、

$$D(E) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - |E|) \simeq D(\varepsilon_F) \int d\xi \delta(\varepsilon - |E|) = D(\varepsilon_F) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} \theta(|E| - |\Delta|) \quad (1.1.15)$$

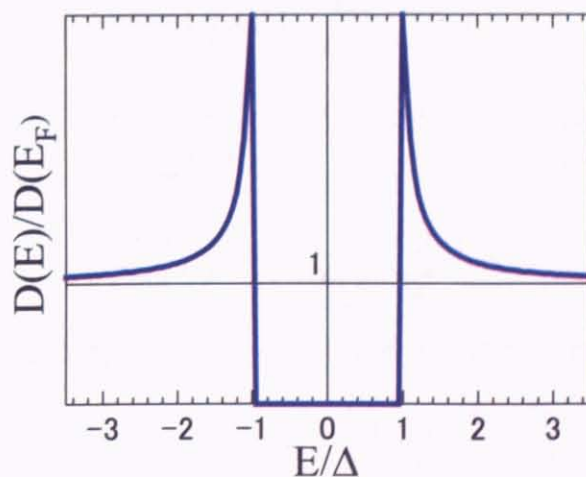


図 1.1: 超伝導状態での状態密度

で与えられる。この式よると超伝導状態では、図 1.1 のようにギャップ内の状態が外に押し出され、超伝導ギャップ Δ_0 を形成し、 $E \rightarrow \pm|\Delta_0|$ のとき $\sqrt{E^2 - |\Delta_0|^2}$ の逆数に比例しているため、無限大になるという BCS 超伝導特有の状態密度を持つことがわかる [11]。

1.1.2 エネルギーギャップ

一方、ギャップ関数 $\Delta(\mathbf{k})$ は通常のアVERAGE場近似と同じように理論がセルフコンシステントであるための条件から決まる。すなわち、式 (1.1.4) の右辺の $\langle \dots \rangle$ を式 (1.1.12) のハミルトニアンで評価することにより $\Delta(\mathbf{k})$ を用いて表せば、 $\Delta(\mathbf{k})$ に関する方程式が得られる。準粒子は相互作用しないフェルミ粒子だから、温度 $k_B T \equiv 1/\beta$ での平均個数は、

$$\langle \alpha_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \alpha_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \alpha_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = f(E(\mathbf{k})) \quad (1.1.16)$$

ここで $f(E) \equiv 1/(e^{\beta E} + 1)$ はフェルミ分布関数である。これと式 (1.1.5) の Bogoliubov 変換より

$$\langle c_{\mathbf{k}\uparrow} c_{-\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{\Delta(\mathbf{k})}{2E(\mathbf{k})} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k})\right) \quad (1.1.17)$$

を得る。よって、ギャップ方程式 $\Delta(\mathbf{k})$ は

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k}')\right) \quad (1.1.18)$$

となる。ここで $V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ をフェルミ面上の平均値 $-V \equiv \langle V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle_{FS}$ で近似して \mathbf{k} 依存性を無視する⁴。

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\Delta}{2E(\mathbf{k}')} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta E(\mathbf{k}')\right) \quad (1.1.19)$$

となり、右辺の波数依存性がなくなるため Δ の波数依存性もなくなる。超伝導転移温度 T_c を求めるために両辺を Δ で割った後 $E(\mathbf{k})$ の中で $\Delta \rightarrow 0$ とすると

$$1 = V \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{2\xi(\mathbf{k}')} \tanh\left(\frac{1}{2} \frac{\xi(\mathbf{k}')}{k_B T_c}\right) \quad (1.1.20)$$

となる。フェルミ準位からデバイエネルギー ω_D 程度の範囲で積分すると

$$1 \simeq V D(\varepsilon_F) \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{1}{2\xi} \tanh\left(\frac{1}{2} \frac{\xi}{k_B T_c}\right) d\xi \simeq \lambda \log\left(\frac{2\gamma\omega_D}{\pi k_B T_c}\right) \quad (1.1.21)$$

⁴ V は有効引力を考えているので $-V < 0$ である。

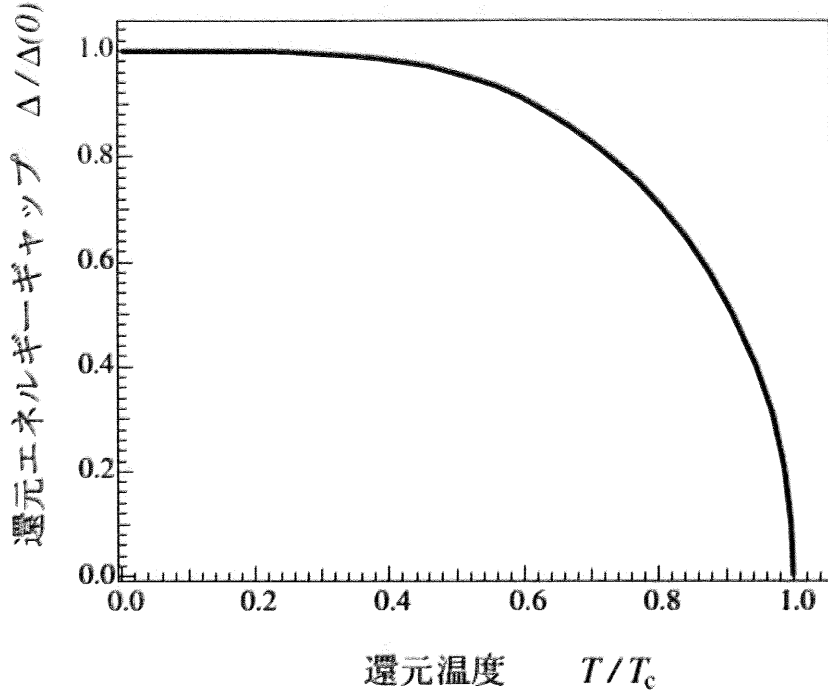


図 1.2: 超伝導ギャップの温度変化 (BCS 曲線)

と近似する。 ω_D は電子のエネルギースケールと比べて非常に小さいとして積分範囲内では状態密度 $D(\varepsilon_F)$ は一定とした。また $k_B T_c \ll \omega_D$ と仮定し、 $\lambda \equiv VD(\varepsilon)$ と定義した。 $\log \gamma = 0.577 \dots$ はオイラー一定数である。

$\lambda > 0$ (引力) のときに限り T_c が存在し、

$$k_B T_c = 1.13 \omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.1.22)$$

この式から、 $k_B T_c \ll \omega_D$ という仮定は結果的に $\lambda \equiv VD(\varepsilon) \ll 1$ の弱い電子格子相互作用を仮定したことになることが分かる。

一方、絶対零度におけるギャップ Δ_0 は式 (1.1.19) で $T = 0$ として

$$1 = \lambda \int_{-\omega_D}^{\omega_D} \frac{d\xi}{2\sqrt{\xi^2 + \Delta_0^2}} \simeq \lambda \log \frac{2\omega_D}{\Delta_0} \quad (1.1.23)$$

が得られる。よって

$$\Delta_0 = 2\omega_D \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right) \quad (1.1.24)$$

となる。式 (1.1.22) と式 (1.1.24) の比を取ると、BCS 理論の範囲では物質に依らない普

遍的な関係式である還元ギャップ

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = 3.52 \quad (1.1.25)$$

を得ることができる。この式を見ると、超伝導ギャップを大きいほど T_c も高くなること
が分かる。これは高い超伝導転移温度を持つ物質を探す上での一つの指標となっている。
以上の BCS 理論によって、電気抵抗の消失、Meissner-Ochsenfeld 効果を始めとする多
数の実験事実が説明されたため、微視的に見た金属超伝導体に関する理論は一応完成さ
れた。

1.2 Gor'kov 方程式

超伝導の BCS 理論は、Hartree-Fock 近似を一般化したものと言える。ここでは、強結
合理論の準備として BCS 理論を、Green 関数に対する運動方程式という見地から Gor'kov
方程式 [5] を導出する⁵。

電子に対する温度 Green 関数は

$$G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = -\langle T c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (1.2.1)$$

で与えられる。また、

$$A(\tau) \equiv \exp(\tau H) A \exp(-\tau H) \quad (1.2.2)$$

と定義する。ハミルトニアンは、式 (1.1.1) を考える。また、 T は虚時間 τ の順序付け演
算子であり、 A 、 B を生成・消滅演算子として

$$TA(\tau)B(\tau') = \begin{cases} A(\tau)B(\tau') & (\tau > \tau') \\ \pm B(\tau')A(\tau) & (\tau < \tau') \end{cases} \quad (1.2.3)$$

である。但し、複合は $-$ はフェルミ粒子、 $+$ はボーズ粒子である。温度 Green 関数の満
たすべき運動方程式は、式 (1.2.1) の両辺を τ で微分して

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') + \sum_{\mathbf{k}'} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \\ \times \langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{k}'\downarrow}(\tau) c_{\mathbf{k}'\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle = \delta(\tau - \tau') \quad (1.2.4)$$

である。ここで BCS 理論で導入した平均場近似に対応して

$$\langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau) c_{-\mathbf{k}'\downarrow}(\tau) c_{\mathbf{k}'\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \rightarrow -\langle c_{\mathbf{k}'\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{k}'\downarrow}(\tau) \rangle \langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (1.2.5)$$

⁵Gor'kov 方程式と Eliashberg 方程式に関しては [6] を参考にした。Eliashberg 方程式に関しては本論
文の重要事項なので、より詳細に記した。

という平均場近似を施す。ここで異常 Green 関数

$$F^*(\mathbf{k}, \tau - \tau') = -\langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (1.2.6)$$

を定義する。ギャップ関数の方程式 (1.1.4) を用いると、式 (1.2.4) は

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') - \Delta(\mathbf{k}) F^*(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') \quad (1.2.7)$$

となる。この方程式は未定関数 $F^*(\mathbf{k}, \tau - \tau')$ が含まれているため、単独では解けない。したがって、もうひとつ運動方程式を得るために式 (1.2.6) を微分すると

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \tau} + \xi(\mathbf{k}) \right] F^*(\mathbf{k}, \tau - \tau') - \Delta^*(\mathbf{k}) G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = 0 \quad (1.2.8)$$

という方程式を得ることができる。これらの運動方程式を、フェルミ粒子に対する松原振動数 $\varepsilon_n = (2n + 1)\pi k_B T$ を導入し、 $\tau - \tau'$ に関してフーリエ変換すると

$$[i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k})] G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta(\mathbf{k}) F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 1 \quad (1.2.9)$$

$$[i\varepsilon_n + \xi(\mathbf{k})] F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta^*(\mathbf{k}) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 0 \quad (1.2.10)$$

が得られる。式 (1.2.9) と式 (1.2.10) の2つの運動方程式を Gor'kov 方程式 [5] という。

一方、この連立方程式を解き得られるギャップ方程式は

$$\Delta(\mathbf{k}) = -k_B T \sum_{\mathbf{k}', n} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{\Delta(\mathbf{k}')}{\varepsilon_n^2 + E^2(\mathbf{k}')} \quad (1.2.11)$$

である。これは式 (1.1.18) に対応する。実際に ε_n に関する和を ω_D の範囲内に制限してギャップ方程式を解くと BCS 理論と同じ結果が得られる。

Gor'kov 方程式は実空間で考えることにより不純物がある場合のように非一様な系に対して応用ができ、また超伝導の現象論である Ginzburg-Landau 理論 [12] と微視的理論とのつながりも明確に与える。

1.3 Eliashberg 方程式

BCS 理論では、電子間に引力相互作用が生じているとして超伝導状態を論じた。このとき、電子間相互作用の原因は全く問わなかった。通常の金属超伝導体においては引力相互作用の起源はフォノンを媒介としたものであることが分かっている。これは 1950 年、Fröhlich により提案された理論 [13] が、Maxwell [14]、Serin [15] 等によって独立に研究された同位体効果の存在によって、実験的な裏づけを与えられたことで知られている。

では、ハミルトニアンに実際に電子格子相互作用を取り込んだ場合、通常の BCS 理論とどのように違ってくるだろうか。この問いに答えたのが強結合理論である。強結合理論

論でのギャップ方程式は弱結合極限でBCSのギャップ方程式に一致する。また、PbやHgのように電子格子相互作用が強い系においてはBCS理論が定量的に正しい結果を与えないことが知られており、これらの物質の超伝導状態の振る舞いは強結合理論によって説明される。この節では、強結合理論について語る上で重要なEliashberg方程式の導出を詳細に説明していく。

1.3.1 電子格子相互作用のハミルトニアン

強結合理論において、Gor'kov方程式の導出過程に電子と格子の自由度を含めることによって、Green関数の方程式であるEliashberg方程式を導出する。電子格子相互作用のハミルトニアンとして

$$H_{el-ph} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \quad (1.3.1)$$

を採用する。ここで $a_{\mathbf{q}}$ はフォノンの消滅演算子、 $c_{\mathbf{k}}$ は電子の消滅演算子である。全ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph} \\ &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{\mathbf{q}}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

を用いることにする。

1.3.2 電子 Green 関数の運動方程式

電子のGreen関数は

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') &= -\langle T c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') \rangle \\ &= -\langle c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') \theta(\tau - \tau') \rangle - c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) \theta(\tau' - \tau) \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

と式(1.2.1)で定義した。このGreen関数に対する運動方程式を求める。Green関数を τ で微分すると

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') + \langle T [H, c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau)] c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') \rangle \quad (1.3.4)$$

となる。ここで $[H, c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau)]$ を計算するには

$$[H_{el}, c_{\mathbf{k}\uparrow}] = \xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (1.3.5)$$

$$[H_{ph}, c_{\mathbf{k}\uparrow}] = 0 \quad (1.3.6)$$

という交換関係と、これらを用いて導出される

$$\begin{aligned} [H_{el-ph}, c_{\mathbf{k}\uparrow}] &= \frac{-1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow} \\ &= \frac{-1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}}^{\dagger} + a_{-\mathbf{q}}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

という交換関係を用いる必要がある。ここでは $\alpha(\mathbf{q}) = \alpha(-\mathbf{q})$ とした。よって、求める交換関係は

$$[H, c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau)] = -\xi(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) + a_{-\mathbf{q}}(\tau)) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) \quad (1.3.8)$$

と表すことができる。以上より

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \tau} G(\mathbf{k}, \tau - \tau') &= \delta(\tau - \tau') - \xi(\mathbf{k}) \langle T c_{\mathbf{k}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') \rangle \\ &\quad - \langle T \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) (a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) + a_{-\mathbf{q}}(\tau)) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') \rangle \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

となる。ここで

$$\begin{cases} \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \equiv a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) + a_{-\mathbf{q}}(\tau) \\ \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau'', \tau') \equiv -\langle T \phi_{\mathbf{q}}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'') c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(\tau') \rangle \end{cases} \quad (1.3.10)$$

と定義すると、これより Green 関数の運動方程式

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \alpha(\mathbf{q}) \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau, \tau') \quad (1.3.11)$$

を得ることができる。しかし、 Γ がわからなければこの運動方程式を解くことはできない。そこで Γ に関する運動方程式を考える必要があるが、その前にフォノンの生成・消滅演算子に関する運動方程式を求めることにする。

1.3.3 フォノン演算子の運動方程式

フォノンの生成演算子 $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ に対する運動方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) &= [H, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau)] \\ &= e^{H\tau} [H, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}] e^{-H\tau} \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

と書くことができる。ここで

$$[H, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = [H_{ph} + H_{el-ph}, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}] \quad (1.3.13)$$

である。フォノンの生成演算子と H_{el} の交換関係は H_{el} にフォノンの演算子が含まれていないためゼロになる。

$$\begin{cases} [H_{ph}, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^{\dagger} \\ [H_{el-ph}, a_{\mathbf{q}}^{\dagger}] = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma} \end{cases} \quad (1.3.14)$$

これらの交換関係を用いると $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ に対する運動方程式は

$$\left[\frac{\partial}{\partial \tau} - \omega(\mathbf{q}) \right] a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \quad (1.3.15)$$

となる。同様にフォノンの消滅演算子についても運動方程式を求めると

$$\left[\frac{\partial}{\partial \tau} + \omega(\mathbf{q}) \right] a_{-\mathbf{q}}(\tau) = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \quad (1.3.16)$$

となる。式 (1.3.16) に関して $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$ と付け替え、 $\omega(\mathbf{q}) = \omega(-\mathbf{q})$ と仮定した。次に $\phi_{\mathbf{q}}(\tau)$ に対する運動方程式を求める。式 (1.3.15) の両辺に左から $[\partial/\partial\tau + \omega(\mathbf{q})]$ をかけると

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] a_{\mathbf{q}}^{\dagger}(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} + \omega(\mathbf{q}) \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \quad (1.3.17)$$

となる。同様に式 (1.3.16) の両辺に左から $[\partial/\partial\tau - \omega(\mathbf{q})]$ をかけると

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] a_{-\mathbf{q}}(\tau) = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \alpha(\mathbf{q}) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \omega(\mathbf{q}) \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma}(\tau) \quad (1.3.18)$$

となる。式 (1.3.17)、式 (1.3.18) の和をとると、 $\phi_{\mathbf{q}}(\tau)$ に関する運動方程式

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] \phi_{\mathbf{q}}(\tau) = \frac{2\omega(\mathbf{q})\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{l}, \sigma} c_{\mathbf{l}\sigma}^{\dagger}(\tau) c_{\mathbf{l}-\mathbf{q}\sigma}(\tau) \quad (1.3.19)$$

が得られる。また、 $\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{l}$ と置き換えた。

1.3.4 Γ の運動方程式

式 (1.3.19) を用いると、 Γ に関する運動方程式は容易に得ることができる。

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] \Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau'', \tau) &= -\frac{2\omega(\mathbf{q})\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \sum_{l,\sigma} \langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}l}(\tau'') c_{\mathbf{k}l}^\dagger(\tau') \rangle \\ &= -\frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \int_0^\beta d\tau_1 2\omega(\mathbf{q}) \delta(\tau - \tau_1) \sum_{l,\sigma} \langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}l}(\tau'') c_{\mathbf{k}l}^\dagger(\tau') \rangle \end{aligned} \quad (1.3.20)$$

この Γ に対する微分方程式を自由フォノンの Green 関数を用いて形式的に積分表示で表すことを考える。実際に用いるべきフォノンの Green 関数は相互作用により繰り込まれたフォノンの Green 関数であるが、近似的に自由フォノンの Green 関数を用いる⁶。

1.3.5 自由フォノン Green 関数の運動方程式

フォノンの Green 関数を

$$D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = -\langle T \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{-\mathbf{q}}(\tau') \rangle \quad (1.3.21)$$

と定義する。このとき T 積はボーズ粒子に関するものなので

$$D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = -\langle \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{-\mathbf{q}}(\tau') \theta(\tau - \tau') + \phi_{-\mathbf{q}}(\tau') \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \theta(\tau' - \tau) \rangle \quad (1.3.22)$$

と書ける。また、電子と相互作用を無視した自由なフォノンを考えると、

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \tau} a_{\mathbf{q}}^\dagger(\tau) = \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}}^\dagger(\tau) \\ \frac{\partial}{\partial \tau} a_{-\mathbf{q}}(\tau) = -\omega(\mathbf{q}) a_{-\mathbf{q}}(\tau) \end{cases} \quad (1.3.23)$$

という関係が得られる。Green 関数を τ で微分すると

$$\frac{\partial}{\partial \tau} D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = -\langle T \frac{\partial}{\partial \tau} \phi_{\mathbf{q}}(\tau) \phi_{-\mathbf{q}}(\tau') \rangle \quad (1.3.24)$$

となる。ここで $\langle [\phi_{\mathbf{q}}(\tau), \phi_{-\mathbf{q}}(\tau')] \rangle \delta(\tau - \tau') = 0$ という交換関係を用いた。さらに τ で微分すると自由フォノンに関する Green 関数の運動方程式

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \omega^2(\mathbf{q}) \right] D(\mathbf{q}, \tau - \tau') = 2\omega(\mathbf{q}) \delta(\tau - \tau') \quad (1.3.25)$$

が得られる。

⁶Migdal の定理により正当化されている [16]。

1.3.6 Eliashberg 方程式の導出

式 (1.3.20) と式 (1.3.25) を比較すると

$$\Gamma(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \tau, \tau'', \tau') = -\frac{\alpha(\mathbf{q})}{\sqrt{N}} \int_0^\beta d\tau_1 D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \sum_{l,\sigma} \langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'') c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (1.3.26)$$

となる。この式を式 (1.3.11) に代入すると

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \alpha^2(\mathbf{q}) \int_0^\beta d\tau_1 D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \times \sum_{l,\sigma} \langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau'') c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (1.3.27)$$

Γ が明確になり、運動方程式を得ることができた。ここで、BCS 理論や Gor'kov 方程式で導入した平均場近似に対応して

$$\begin{aligned} & \sum_{l,\sigma} \langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \\ & \longrightarrow \langle T c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}^\dagger(\tau_1) \rangle \langle T c_{\mathbf{k}\downarrow}(\tau_1) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \\ & - \langle T c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}(\tau_1) \rangle \langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau_1) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \end{aligned} \quad (1.3.28)$$

という平均場近似を導入する。このとき、異常 Green 関数を

$$F^*(\mathbf{k}, \tau - \tau') = -\langle T c_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau_1) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \quad (1.3.29)$$

と定義すると、平均場近似は

$$\begin{aligned} & \sum_{l,\sigma} \langle T c_{l\sigma}^\dagger(\tau_1) c_{l-\mathbf{q}\sigma}(\tau_1) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}(\tau) c_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(\tau') \rangle \\ & \longrightarrow G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1) G(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') - F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1) F^*(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') \end{aligned} \quad (1.3.30)$$

となり、電子に関する Green 関数の運動方程式は

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\partial}{\partial \tau} - \xi(\mathbf{k}) \right] G(\mathbf{k}, \tau - \tau') = \delta(\tau - \tau') - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \alpha^2(\mathbf{q}) \int_0^\beta d\tau_1 D(\mathbf{q}, \tau - \tau_1) \\ & \times [G(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1) G(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau') - F(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \tau - \tau_1) F^*(\mathbf{k}, \tau_1 - \tau')] \end{aligned} \quad (1.3.31)$$

と書けることが分かる。この方程式を導出した過程と、同様の議論を異常 Green 関数 F^* についても行う。つまり、異常 Green 関数 F^* の定義式を微分することによって求めれば閉じた連立方程式を得ることができる。

正常自己エネルギー

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) G(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (1.3.32)$$

異常自己エネルギー

$$\Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) F(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \quad (1.3.33)$$

この2つのエネルギーを導入し、得られた連立方程式を $\tau - \tau'$ について Fourier 変換して方程式を書き下すと

$$[i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)] G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 1 \quad (1.3.34)$$

$$[i\varepsilon_n + \xi(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, -i\varepsilon_n)] F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) - \Delta^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = 0 \quad (1.3.35)$$

という方程式を得る。式 (1.3.32) から式 (1.3.35) までの連立方程式を Eliashberg 方程式 [8] と呼び、常伝導状態における Dyson 方程式を超伝導状態に拡張したものになっている。

Eliashberg 方程式と Gor'kov 方程式を比べて異なるのは、正常自己エネルギー Σ の効果を取り込まれていることと、電子間の有効引力がフォノンの Green 関数によって表現され、そこに τ 依存性が入っていることである。この結果は、フォノンを媒介とする電子間相互作用が有限の時間で伝わること (遅延効果) が取り込まれたことによる。

1.3.7 ギャップ方程式

Eliashberg 方程式を F と Δ が小さいとして線形化する。式 (1.3.34) より

$$G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) = \frac{1}{i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)} \quad (1.3.36)$$

となる。このとき異常 Green 関数 F^* は式 (1.3.35) より

$$\begin{aligned} F^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= \frac{\Delta^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)}{i\varepsilon_n + \xi(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, -i\varepsilon_n)} \\ &= -\frac{\Delta^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n)}{-i\varepsilon_n - \xi(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, -i\varepsilon_n)} \\ &= -G(\mathbf{k}, -i\varepsilon_n) \Delta^*(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) G(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) \end{aligned} \quad (1.3.37)$$

と書くことができる。Green 関数の時間反転対称性を考慮すれば、式 (1.3.33) において

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{k}, i\varepsilon_n) &= -\frac{k_B T}{N} \sum_{\mathbf{q}, m} \alpha^2(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i\varepsilon_n - i\varepsilon_m) \\ &\quad \times G(\mathbf{q}, i\varepsilon_n) G(-\mathbf{q}, -i\varepsilon_n) \Delta(\mathbf{q}, i\varepsilon_m) \end{aligned} \quad (1.3.38)$$

と書ける。これが強結合理論におけるギャップ方程式である。

第2章 光電子分光の原理

2.1 光電子分光法の概要

光電子分光法 (Photoemission spectroscopy: PES) は物質に光を照射したときに電子が外部へ放出される光電効果が基本原理である [17]。

$$E_{kin} = E_{fin} - E_{vac} \quad (2.1.1)$$

物質中において E_{ini} 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を持った励起光 $h\nu$ を照射する。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_{fin} 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行く。その様子を図 2.1 に示す。

この過程をエネルギー保存則で記述する。

$$h\nu = E_{fin} - E_{ini} = E_{kin} + W + E_B \quad (2.1.2)$$

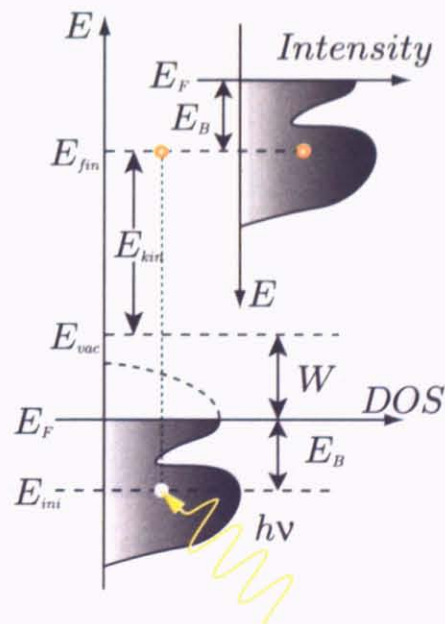


図 2.1: 光電子励起過程の模式図 [18]

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。さらに、その強度は状態密度と対応している。すなわち、光電子分光法とは固体中のフェルミ準位 E_F 以下の占有状態を調べる実験方法である。

2.2 光電子励起過程

光電子の励起過程を説明するために、三段階モデルを適用する [18]。三段階モデルとは、図 2.2 のように、以下の三段階が独立に生じると仮定したものである。

1. 固体中の電子が光子を吸収し励起される過程
2. 励起された電子が表面へ輸送される過程
3. 励起された電子が表面を抜けて真空中に脱出する過程

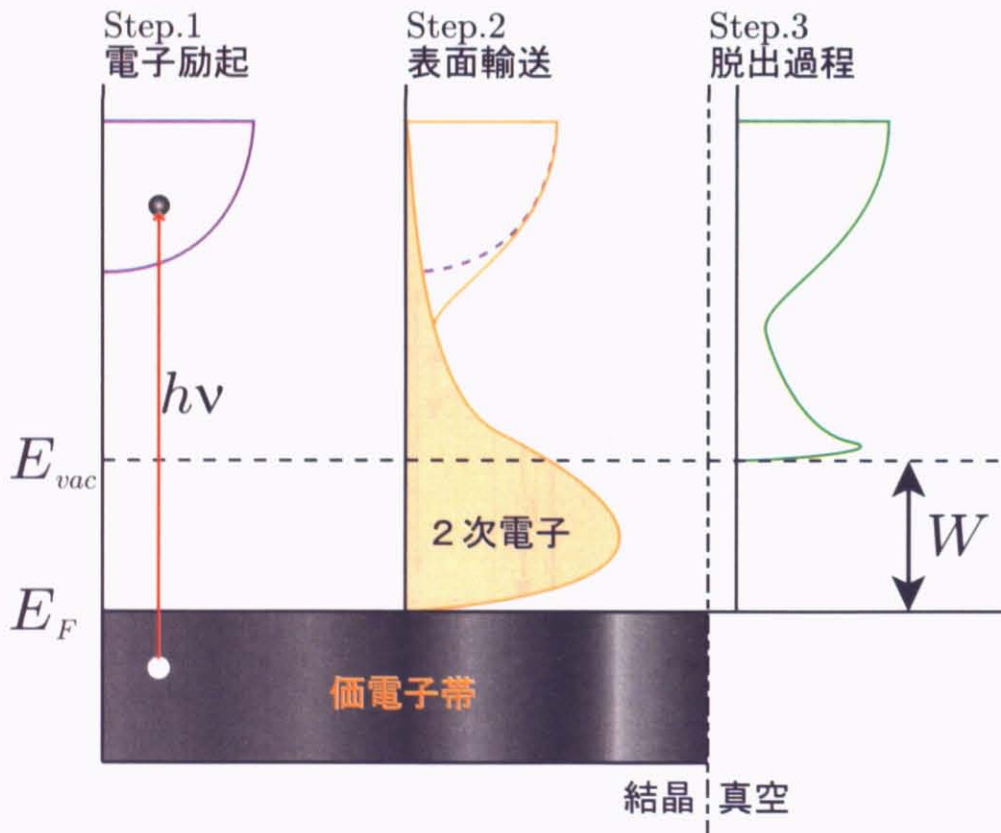


図 2.2: 三段階モデル [18]

本来、光電子励起過程を記述する上で、励起、輸送、脱出という過程は、単一の非弾性散乱の過程(一段階モデル)として扱われるべきである。しかし、一段階モデルと比較して、単純な三段階モデルは結果的に良い近似を与えるので、経験的に三段階モデルを用いることが良いとされている [18]。

2.2.1 遷移確率

光電子励起過程をさらに詳しく見ていくことにする。Franck-Condon 原理より、「物質中の原子は光電効果が生じている時間スケールでは静止している」と考えることができる。これは電子準位間の遷移が 10^{-16} sec 程度で、原子の振動周期が $10^{-12} \sim 10^{-14}$ sec に対して非常に短いためである。

これより、光電子励起過程において原子の運動を考える必要はなく、 N 電子系に着目すればよい。入射光 $h\nu$ による励起過程の前後を、始状態 ini 、終状態 fin とし、波動関数 Ψ_{ini}^N から Ψ_{fin}^N への励起を考え、エネルギー固有値をそれぞれ E_{ini}^N 、 E_{fin}^N とする。さらに、フォトンと電子の相互作用を表す摂動ハミルトニアン H_{int} とし、電子の遷移確率 $w_{fin,ini}$ を表す。

フェルミの黄金則より

$$w_{fin,ini} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2 \delta(E_{fin}^N - E_{ini}^N - h\nu) \quad (2.2.1)$$

ここで、 H_{int} を具体的に見てみる。電磁場中にある質量 m 、電荷 e/c をもつ荷電粒子は、電場 \mathbf{E} 、磁場 \mathbf{B} の下でローレンツ力を受けるので、運動方程式は

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \frac{e}{c} (\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (2.2.2)$$

で与えられる。ここで、スカラーポテンシャル φ とベクトルポテンシャル \mathbf{A} を導入すると便利である。

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad (2.2.3)$$

これより、ラグランジアンは

$$L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{c} \varphi \quad (2.2.4)$$

で与えられる。

次に、式 (2.2.4) のラグランジアンからハミルトニアンを導く。定義より、一般化された運動量は

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (2.2.5)$$

となる。これからハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
 H_e(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} - L \\
 &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \left(m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) - \left(\frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{c} \varphi \right) \\
 &= \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{e}{c} \varphi \\
 &= \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e}{c} \varphi
 \end{aligned} \tag{2.2.6}$$

となることがわかる。

原子の作る周期ポテンシャル $V_A(\mathbf{r})$ を考慮し、交換関係 $[\mathbf{A}, \mathbf{p}] = i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$ を用いると式 (2.2.6) は

$$\begin{aligned}
 H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V_A(\mathbf{r}) \\
 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V_A(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{2.2.7}$$

と変形できる。実験で実際に使用している入射光のベクトルポテンシャルは十分小さいので \mathbf{A}^2 の項を無視する。さらに、原子のスケールより十分に長い波長の光において、電磁場は位置に依存しないものとみなせる¹ので、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ となる。その結果ハミルトニアン (2.2.7) は

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_A(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \tag{2.2.8}$$

と表される。固体中での周期的な系におけるハミルトニアン $H_0 = \mathbf{p}^2/2m + V_A(\mathbf{r})$ に対して

$$H_{int} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \tag{2.2.9}$$

は摂動項として働く。

ところで、無摂動系における位置 \mathbf{r} に関するハイゼンベルグ方程式は

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0] = \frac{\mathbf{p}}{m} \tag{2.2.10}$$

である。これを用いて次のように計算する。

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_{fm}^N | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi_{im}^N \rangle &\propto \langle \Psi_{fm}^N | \mathbf{e} \cdot [\mathbf{r}, H_0] | \Psi_{im}^N \rangle \\
 &= \langle \Psi_{fm}^N | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{im}^N \rangle (E_{im} - E_{fm}) \\
 &\propto \langle \Psi_{fm}^N | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{im}^N \rangle
 \end{aligned} \tag{2.2.11}$$

¹ 双極子近似

よって、遷移確率 (2.2.1) は

$$w_{fin,ini} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{fin}^N | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2 \delta(E_{fin}^N - E_{ini}^N - h\nu) \quad (2.2.12)$$

と表すことができる。

2.2.2 突然近似

物質中では電子間にクーロン反発が働いており、電子は互いに避けあいながら運動している。簡単のため、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の中で運動していると考え (一電子近似)。

始状態と終状態の波動関数を $N - 1$ 電子系と光電子に分離する。

$$\Psi_{ini}^N = C \phi_{ini}^{\mathbf{k}} \Psi_{ini}^{N-1} \quad (2.2.13)$$

$$\Psi_{fin}^N = C \phi_{fin}^{E_{kin}} \Psi_{fin}^{N-1} \quad (2.2.14)$$

ここで、始状態 ini の $\phi_{ini}^{\mathbf{k}}$ は励起前における波数 \mathbf{k} を持った光電子の波動関数。 Ψ_{ini}^{N-1} は残された電子の波動関数。同様に終状態 fin の $\phi_{fin}^{E_{kin}}$ は運動エネルギー E_{kin} を持った光電子の波動関数。 $(C$ は全波動関数を反対称化する演算子)

このような近似は突然近似²と呼ばれ、励起された電子は即座に消え、系に対する有効ポテンシャルは不連続に変化するものと仮定している。これらを用いて、遷移確率 (2.2.1) を記述する。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle &= \langle \phi_{fin}^{E_{kin}} | H_{int} | \phi_{ini}^{\mathbf{k}} \rangle \langle \Psi_{fin}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle \\ &= M_{fin,ini}^{\mathbf{k}} \langle \Psi_{fin}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle \\ &\left(M_{fin,ini}^{\mathbf{k}} \equiv \langle \phi_{fin}^{E_{kin}} | H_{int} | \phi_{ini}^{\mathbf{k}} \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

2.2.3 Koopmans の定理

ここで、光電子が励起するとき、励起前後で $N - 1$ 電子系には一切影響を及ぼさないものと仮定すると、 $N - 1$ 電子系の重なり積分は

$$\langle \Psi_{fin}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle = 1 \quad (2.2.16)$$

となり、遷移行列は一電子行列のみとなる。

²突然近似は多体系における高エネルギーの光電子放出過程を計算するのによく使われる。

また、始状態と終状態のエネルギーを $N - 1$ 電子系と光電子に分離する。

$$E_{ini}^N = E_{ini}^{N-1} - E_B^k \quad (2.2.17)$$

$$E_{fin}^N = E_{fin}^{N-1} + E_{kin} \quad (2.2.18)$$

励起前後で $N - 1$ 電子系には一切影響を及ぼさないわけだから、始状態と終状態におけるエネルギーの関係も $E_{fin}^{N-1} = E_{ini}^{N-1}$ となる。さらに、エネルギー保存則 (2.1.2) を用いて変形すると

$$E_B^k = -E_{kin} + h\nu = -\epsilon_{\mathbf{k}} \quad (2.2.19)$$

となる。このように、結合エネルギーは単に Bloch 電子のエネルギーで与えられることがわかる。これを Koopmans の定理という。

2.2.4 光電子スペクトル強度

前項では、励起前後での $N - 1$ 電子系の状態は変わらないという仮定の下で Koopmans の定理を導出してきた。しかし、実際の系では電子相関が存在するので、これを考慮しなければならない。光電子が励起した後、 $N - 1$ 電子系には正孔が生じる。電子相関が働くと、この正孔を遮蔽するために電子の再配列が生じ、系全体のエネルギーを減少させる方向に動く。ここでは、その再配列を s 励起状態と呼ぶことにし、その波動関数を $\Psi_{fin,s}^{N-1}$ 、そのエネルギー固有値を E_s^{N-1} と表す。すると、遷移行列要素 (2.2.15) は

$$\langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle = M_{fin,ini}^k \sum_s c_s \quad (c_s = \langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle) \quad (2.2.20)$$

ここで、 $|c_s|^2$ は 1 電子が N 電子系の始状態から消え、それによって生じた $N - 1$ 電子系が再配列することにより、 s 励起状態 $\Psi_{fin,s}^{N-1}$ へ遷移する確率を表す。

以上より、波数 \mathbf{k} 、エネルギー E_{kin} の光電子スペクトル強度は $w_{fin,ini}$ を用いて

$$\begin{aligned} I(\mathbf{k}, E_{kin}) &= \sum_{fin,ini} w_{fin,ini} \\ &\propto \sum_{fin,ini} |M_{fin,ini}^k|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_{kin} + E_s^{N-1} - E_{ini}^N - h\nu) \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

で与えられる。また、電子の多体効果を考慮すると、 s 励起状態に関わらず $|c_s|^2 \neq 0$ となる。ここで、光電子放出に関する 1 粒子状態 Green 関数を次のように定義する。

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \sum_s \frac{|\langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2}{\omega - E_s^{N-1} + E_{ini}^N + i0^+} \quad (2.2.22)$$

$c_{\mathbf{k}}$ は波数 \mathbf{k} 、エネルギー ω の電子の消滅演算子である。これより、1粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega) = -(1/\pi) \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega)$ は

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \sum_s |\langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_s^{N-1} + E_{ini}^N) \quad (2.2.23)$$

と表せる。また、この1粒子スペクトル関数を \mathbf{k} について積分したものと

$$N(\omega) \equiv \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} A(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.2.24)$$

を(1粒子)状態密度という。今、 $\omega = E_{kin} - h\nu$ であり、 $c_s = \langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_{ini}^N \rangle$ と書けるので、式(2.2.21)の光電子強度は $A(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて

$$I(\mathbf{k}, \omega) = I_0(\mathbf{k}, \nu, \mathbf{A}) A(\mathbf{k}, \omega) f(\omega) \quad (2.2.25)$$

と書ける。ここで、 $I_0(\mathbf{k}, \nu, \mathbf{A}) \propto \sum_{fin, ini} |M_{fin, ini}^{\mathbf{k}}|^2$ であり、 $f(\omega)$ はフェルミ分布関数である。この光電子強度を \mathbf{k} について積分すると

$$I(\omega) = I_0(\nu) N(\omega) f(\omega) \quad (2.2.26)$$

となり、状態密度を得ることができる。このように強度を Green 関数で表すと、角度分解光電子分光により式(2.2.25)のスペクトル関数を、角度積分光電子分光により式(2.2.26)の状態密度を得られることが分かる。

2.3 光電子輸送過程

前節の光電子励起過程の議論は、光によって励起された電子が固体から脱出する過程において、電子正孔対形成や格子振動の励起を無視した単純な話しである。これらの摂動は光電子スペクトルのバックグラウンドを形成して、 E_{ini} の情報を覆い隠してしまう可能性がある。しかし、実際には固体中で光励起した電子の大部分が何のエネルギーロスも受けずに固体の外へ放出される。1つの電子が非弾性散乱を起こしてから、次の非弾性散乱を起こすまでの平均自由行程を λ として、距離 z を電子が走行したときに電子が全く衝突しない確率は

$$P(z) = \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) \quad (2.3.1)$$

である。これより試料表面から平均自由行程程度の深さで励起された電子の4割程度は非弾性散乱の影響を受けることなく表面に到達する。

また、非弾性散乱を受けた電子(2次電子)は高結合エネルギー側に構造のない滑らかなバックグラウンド(図2.2参照)を形成するため、低結合エネルギー側に細かな構造を与える1次電子とは簡単に区別することができる[19]。

2.4 光電子脱出過程

光励起した電子が固体表面にたどり着き、真空中に電子が放出されるためには、表面障壁ポテンシャルを超える必要がある。このポテンシャルを仕事関数という。仕事関数を超えて電子は真空中に脱出し、これによって光電子分光測定を行うことができる。

単結晶試料の劈開面に対して光電子分光測定を行うと、表面での運動量保存則により光電子の放出角度は固体中での運動量を反映する。光電子の運動エネルギーを角度依存性まで測定するのが角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES) である。一方で、多結晶試料や試料表面での秩序が不十分な試料の場合には、角度依存性が平均化されている。そこで励起された光電子をあらゆる角度に対して集め、測定するものが角度積分光電子分光 (Angle-Integrated Photoemission Spectroscopy: AIPES) である。本研究では、多結晶試料を用いた角度積分光電子分光によって光電子スペクトルを測定した。