

強相関物質の電子状態を放射光分光で探る

東京大学大学院新領域創成科学研究科 溝川貴司

mizokawa@k.u-tokyo.ac.jp

§ 0 はじめに

遷移金属および希土類化合物は、金属絶縁体転移、エキゾチックな超伝導、スピン・電荷・軌道秩序などの多彩な物性を示し、その電子状態への興味は尽きない。遷移金属 L 殻や希土類 M 殻の多くは軟X線領域にあり、これらの内殻分光は電子状態を探る有力な実験手段として活躍してきた[1]。一方、真空紫外線を用いた角度分解光電子分光は、バンド分散やフェルミ面の形状を観測できる貴重な実験手法であり、近年の電子線エネルギー分析器の改良によって飛躍的な発展を遂げた[2]。1990年代以降、国内外の放射光施設においてアンジュレータを用いた真空紫外線・軟X線ビームラインの開発が進み、軟X線領域での高エネルギー分解能のX線吸収分光と共鳴光電子分光[3]、真空紫外線による高エネルギー分解能角度分解光電子分光[4]が可能となり、重い電子系[5]、銅酸化物高温超伝導体[6]、半導体表面の低次元電子系[7]などの多岐にわたる分野で威力を発揮している。さらに、紫外線レーザーの進歩や国内の放射光施設での真空紫外線・軟X線・硬X線ビームラインの開発によって、紫外線から硬X線までの幅広いエネルギー領域の励起光が光電子分光に用いられるようになり、物性研究の手段としての光電子分光は更なる進化を遂げつつある。以上の流れを背景として、放射光分光によって遷移金属および希土類化合物の電子状態を観測する手法について概説し、最近の研究成果と今後の展望について議論する。具体的には以下のような項目をカバーする予定である。

1. 角度分解光電子分光によって高温超伝導体を含む強相関物質のバンド分散やフェルミ面を調べる手法の解説と最近の研究成果の紹介
2. 放射光の特徴を活かした分光法（X線吸収分光、共鳴光電子分光など）によって強相関物質の電子構造を調べる手法の解説と最近の研究成果の紹介

§ 1 1次元および2次元強相関電子系の角度分解光電子分光

1-1 角度分解光電子分光と1電子励起スペクトル

真空中で固体表面に真空紫外線や軟X線を照射すると光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーと運動量を測定することにより、固体中・固体表面で電子が占めている状態を調べることができる（光電子分光法）。特に、固体中の価電子が光電子放出されるプロセスでは、最初に M 個の電子が固体中にあったとすると、プロセスの最後では $N-1$ 個の電子が固体中に取残されることになる。固体中の M 個の価電子の全エネルギーを $E(N)$ 、そこから1個の電子を取り出すことによって得られる $N-1$ 個の価電子の全エネルギーを $E(i, N-1)$ 、照射する励起光のエネルギーを $h\nu$ 、観測される光電子の運動エネルギーを E_k とすると、以下のようなエネルギー保存則が成立する。

$$h\nu - E_k = E(i, N-1) - E(N) \quad (1.1)$$

真空紫外線や軟X線を用いた通常的光電子分光では、光電子の運動エネルギーは十分に大きく、「真空中に放出された光電子が固体中に残された電子と相互作用しない」とする近似（突然近似）が妥当である。この突然近似の下では、(1.1)のエネルギー保存則を満たす遷移の強度を $A(\omega)$ とすると（ただし、 $\hbar\omega = -E(i, N-1) + E(N)$ ）、光電子スペクトルは以下のように与えられる。

$$\rho(\omega) = \sum_i A(\omega) \delta(\hbar\omega - E(N) + E(i, N-1)) \quad (1.2)$$

先ず、有限サイズのクラスターなどのように電子数 N が有限でエネルギー準位が離散的となる場合を考える。電子間のクーロン相互作用を無視することができれば、 $E(N)$ は1電子準位のエネルギー ε_i の総和で与えられるので $E(N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$ となり、上記の光電子スペクトルは

$$\rho(\omega) = \sum_{i=1}^N A(\omega) \delta(\hbar\omega - \varepsilon_i) \quad (1.3)$$

で与えられる。実際には、各準位は寿命によるエネルギー幅を持つので、エネルギー ε_i （結合エネルギー $-\varepsilon_i$ ）にスパイク状にピークを持つ離散的なスペクトルとなる。電子間のクーロン相互作用があると、 $N-1$ 個の電子からなる状態間で組み替えが起こり、一般には(1.2)式のような形となる。ただし、 M 個電子があるときの基底状態から電子を抜き取ることによって作ることができない状態がクーロン相互作用によって混成してくる可能性があるため、注意が必要である。

巨視的な大きさの結晶からの光電子放出では、電子数 N は無限、エネルギー準位が連続的となる。電子間のクーロン相互作用を無視することができれば、 $E(N)$ は1電子準位（結晶の並進対称性からBloch状態で与えられる）のエネルギー $\varepsilon_{n,k}$ をフェルミ準位 E_F まで積分して与えら

れる $E(N) = \int dk \varepsilon_{n,k} \theta(E_F - \varepsilon_{n,k})$ となり、上記の光電子スペクトルは

$$\rho(\omega) = \sum_n \int dk A_{n,k}(\omega) \theta(E_F - \varepsilon_{n,k}) \delta(\omega - \varepsilon_{n,k}) \quad (1.4)$$

で与えられる。ここで、 k は波数、 n はバンドが複数個あるときのその指数である。遷移強度 $A_{n,k}(\omega)$ がエネルギー、波数、バンドに依存しないと仮定すると、(1.4)式はフェルミ準位以下の状態密度を与える。電子間のクーロン相互作用があると、 $N-1$ 個の電子からなる状態間で組み替えが起こるが、結晶の並進対称性があるので多電子固有状態は波数 k で指定される。より一般的には、光電子スペクトルは以下のような形で与えられる。

$$\rho(\omega) = \sum_i \sum_n \int dk A_{n,k}(\omega) \delta(\hbar\omega - E(N) + E_{n,k}(i, N-1)) \quad (1.5)$$

$A_{n,k}(\omega) = \left| \langle n, k, i, N-1 | c_{n,k} | N \rangle \right|^2$ とすると、

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \sum_i \sum_n \int dk \langle N | c_{n,k}^\dagger | n, k, i, N-1 \rangle \langle n, k, i, N-1 | c_{n,k} | N \rangle \delta(\hbar\omega - E(N) + E_{n,k}(i, N-1)) \\ &= \sum_n \int dk \langle N | c_{n,k}^\dagger c_{n,k} | N \rangle \delta(\hbar\omega - E(N) + E_{n,k}(i, N-1)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_n \int dk \text{Im} \langle N | c_{n,k}^\dagger \frac{1}{\hbar\omega - E(N) + H + i\delta} c_{n,k} | N \rangle \end{aligned} \quad (1.6)$$

と変形できる。これは、多電子系から電子を1個抜き取る励起スペクトルに対応する。同様に、電子を1個付け加える励起スペクトル（逆光電子分光によって測定することが可能）は、

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \sum_i \sum_n \int dk \langle N | c_{n,k} | n, k, i, N+1 \rangle \langle n, k, i, N+1 | c_{n,k}^\dagger | N \rangle \delta(\hbar\omega - E_{n,k}(i, N+1) + E(N)) \\ &= \sum_n \int dk \langle N | c_{n,k} c_{n,k}^\dagger | N \rangle \delta(\hbar\omega - E_{n,k}(i, N+1) + E(N)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \sum_n \int dk \text{Im} \langle N | c_{n,k} \frac{1}{\hbar\omega - H + E(N) + i\delta} c_{n,k}^\dagger | N \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

で与えられる。この両者を加えると1電子励起スペクトルのスペクトル関数が以下のようになり、電子の1電子グリーン関数(上記の例では遅延グリーン関数)の虚部が多電子系から電子を1個抜き取る励起スペクトルと、それに電子を1個加える励起スペクトルを与えることがわかる。

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{\pi} \sum_n \int dk \operatorname{Im} \left[\langle N | c_{n,k}^+ \frac{1}{\hbar\omega - E(N) + H + i\delta} c_{n,k} | N \rangle + \langle N | c_{n,k} \frac{1}{\hbar\omega - H + E(N) + i\delta} c_{n,k}^+ | N \rangle \right] \\
 & = -\frac{1}{\pi} \sum_n \int dk \operatorname{Im} \left[\int_0^\infty -i \langle N | c_{n,k}^+ c_{n,k}(t) | N \rangle e^{i\hbar\omega t - \delta t} dt + \int_0^\infty -i \langle N | c_{n,k}(t) c_{n,k}^+ | N \rangle e^{i\hbar\omega t - \delta t} dt \right] \\
 & = -\frac{1}{\pi} \sum_n \int dk \operatorname{Im} \int_0^\infty -i \langle N | \{c_{n,k}(t), c_{n,k}^+\} | N \rangle e^{i\hbar\omega t - \delta t} dt \\
 & = -\frac{1}{\pi} \sum_n \int dk \operatorname{Im} G^R_k(\omega)
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

放出される光電子の方向を計測することによって、光電子の運動量を知ることができる。固体表面に垂直な運動量の成分は、(表面での逆格子ベクトル分を除いて)固体内部と外部で保存されるので、上記の波数 k の表面に平行な成分を実験的に決定することができる。特に、15-40 eV 程度の真空紫外線を励起光として用いる場合には、励起光の持つ運動量が電子の運動量に比べて無視できるほど小さいため、角度分解光電子分光の実験が容易になる。軟X線を励起光として用いても、励起光の運動量を考慮すれば、波数 k の表面に平行な成分を決定することは可能である。表面に垂直な成分については、固体内部で励起された光電子があるエネルギー(内部ポテンシャル)を基準とする自由電子のエネルギーを持つと仮定することによって見積もることが可能である。

運動量について分解された光電子スペクトルは以下のように与えられる。

$$\rho_k(\omega) = \sum_i \sum_n A_{n,k}(\omega) \delta(\hbar\omega - E(N) + E_{n,k}(i, N-1)) \tag{1.9}$$

さらに、

$$\rho_k(\omega) = -\frac{1}{\pi} \sum_n \operatorname{Im} \langle N | c_{n,k}^+ \frac{1}{\hbar\omega - E(N) + H + i\delta} c_{n,k} | N \rangle \tag{1.10}$$

と変形して、多電子系から電子を1個抜き取る励起スペクトルと電子を1個付け加える励起スペクトルを加えると

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{\pi} \sum_n \operatorname{Im} \left[\langle N | c_{n,k}^+ \frac{1}{\hbar\omega - E(N) + H + i\delta} c_{n,k} | N \rangle + \langle N | c_{n,k} \frac{1}{\hbar\omega - H + E(N) + i\delta} c_{n,k}^+ | N \rangle \right] \\
 & = -\frac{1}{\pi} \sum_n \operatorname{Im} G^R_k(\omega)
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

が得られる。

1-2 1次元電子系の角度分解光電子分光

15-40 eV 程度の真空紫外線を用いた角度分解光電子分光では、光電子の脱出距離は2-10 Å程度であり、固体内部まで3次元的な広がりを持つ電子状態を調べることはやや困難である。一方で、固体表面の1次元あるいは2次元的な電子状態を調べる際には、真空紫外線を用いた角度分解光電子分光が確実にその威力を発揮する。以下では、1次元および2次元的な電子状態を持つ銅酸化物を角度分解光電子分光によって研究した例を紹介する。

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は CuO_2 面と CuO_3 鎖を有し、 CuO_2 面および CuO_3 鎖ともに絶縁体的な振る舞いを示すことが知られている[8]。図1に、 CuO_3 鎖方向の運動量を変えて測定した光電子スペクトルを示す。 Γ -X-S-Y- Γ は CuO_2 面の第1 Brillouin zone の4分の1に相当し、 CuO_3 鎖はその Γ -YあるいはX-S方向に走っている。 CuO_2 面の単位胞は $a \times b$ の長方形であるが、 a と b の違いはわずかであり、 Γ -X-S-Y- Γ は1辺の長さ a の正方形と見なしてよい。このとき、 Γ 点の波数 $(k_x, k_y) = (0, 0)$ 、X点の波数は $(\pi/a, 0)$ 、Y点の波数は $(0, \pi/a)$ 、S点の波数は $(\pi/a, \pi/a)$ となる。 CuO_3 鎖の周期は a で与えられ、 CuO_3 鎖方向の波数 k_b は $-\pi/a < k_b < \pi/a$ の領域で考えればよい。また、 CuO_3 鎖の1次元的なバンド構造は、 CuO_3 鎖に垂直な方向の波数 k_x には依存しないと予想される。図1から分かるとおり、ブロードな構造が CuO_3 鎖方向の波数 k_y に依存して移動することが観測されており、 $(k_x, k_y) = (\pi/a, 0)$ 付近でエネルギーが最低となり、 $(\pi/a, \pm\pi/4a)$ 付近でフェルミ準位に最も近づく。光電子スペクトルを2階微分することによって、このバンド分散をより明確に示すことができる(図2)。 $k_b = 0$ でバンドの底となり、 $k_b = \pm\pi/4a$ においてフェルミ準位に最も近づくが、フェルミ面から0.2 eV 程度のエネルギーギャップが開いている様子が分かる。これは、 CuO_3 鎖のバンドが $-\pi/4a < k_b < \pi/4a$ の領域において電子で占められていることを示しており、いわゆる1/4-filling の状況になっている。電子間相互作用および電子格子相互作用を無視すると、1/4-fillingであれば $k_b = \pm\pi/4a$ においてバンドがフェルミ準位を横切り金属的になると期待される。しかし、1次元系では Peierls 不安定性によって4倍周期の格子歪みあるいは4倍周期の電荷・スピン秩序を伴い、 $k_b = \pm\pi/4a$ においてエネルギーギャップが形成されて絶縁体となる。以上の考察から、図2のバンド分散は、1/4-filling の1次元的なバンドが Peierls 不安定性によってエネルギーギャップを持つ場合に相当すると解釈することができる[9]。

図2に示したデータには、もう1つ重要なポイントがある。非常に弱いけれども明確に、フェルミ準位近くに別のバンドが観測されている点である。 CuO_3 鎖では $\text{Cu } x^2-y^2$ 軌道と酸素の p_σ 軌道からなる1本のバンドのみがフェルミ準位を横切るため、この2つのバンドは同一の起源を有する筈である。つまり、もともと1本のバンドが電子相関の効果で2つに分裂したと考えられる。このように1本のバンドが2つに分裂して観測される現象は、1次元電子系の朝永-ラッティンジャーの理論で説明される。電子相関のある1次元電子系では、スピンの自由度と電荷の自由度が分離しており、1電子励起はスピン励起(スピノン)と電荷励起(ホロン)の畳み込みで与えられる。スピノンの速度を v_σ 、ホロンの速度を v_ρ とすると、スピノン部分に由来して

$$\rho_k(\omega) \propto \left[\omega - \left\{ v_\sigma^2 \left(\frac{\pi}{4a} - k \right)^2 + \Delta_\sigma^2 \right\} \right]^{\alpha - \frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

という発散($\alpha < 1/2$)あるいはカusp($1/2 < \alpha < 3/2$)になる部分と、ホロン部分の発散に由来して

$$\rho_k(\omega) \propto \left[\omega - \left\{ v_\rho \left(\frac{\pi}{4a} - k \right) + \Delta_\sigma \right\} \right]^{\frac{\alpha-1}{2}} \quad (1.13)$$

と発散する($\alpha < 1$)部分からなる[10]。 Δ_σ はエネルギーギャップの大きさである。後に示すように、この銅酸化物では $\alpha \sim 0.6$ 程度であり、スピノンに由来する部分は発散しないでカusp状になり、ホロンに由来する部分は発散する。ホロンの部分も理論的には発散しても、実際には終状態の寿命や装置の分解能によるエネルギー幅によってこの発散は抑えられて、図1のようなブロードな構造として観測されるにとどまる。以上の考察から、図2のように2つの構造を観測したことは、1次元電子系でのスピンと電荷の分離を観測したことになる。

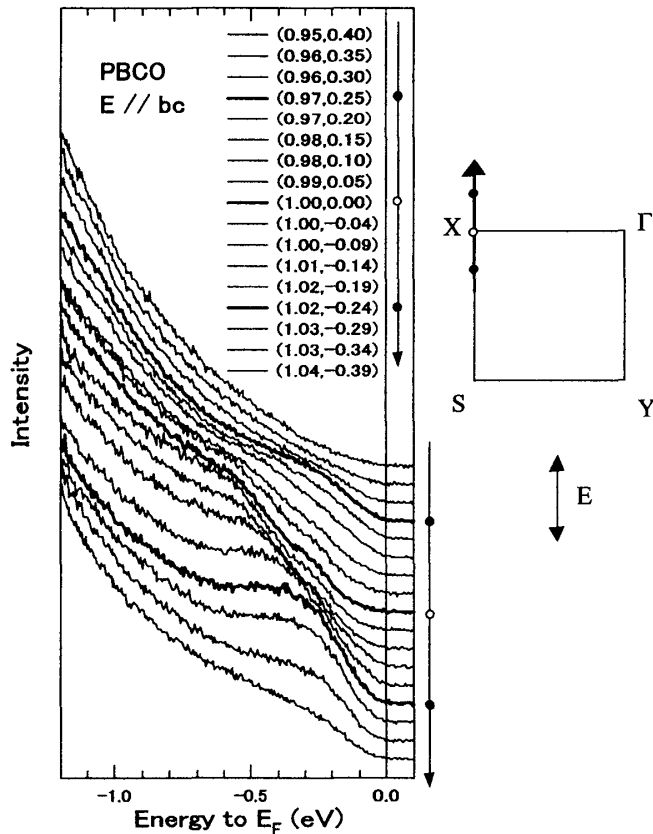


図1 : $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ における CuO_2 鎖方向の光電子スペクトル。

図3には、1/4-filling の1次元的なバンドがPeierls 不安定性によってエネルギーギャップを持つ場合の計算例を示す。スピン・電荷秩序がないとバンドはフェルミ準位を横切り金属状態であるが、4倍周期のスピン・電荷秩序のよってバンドギャップが開き、絶縁体になる様子がわかる。

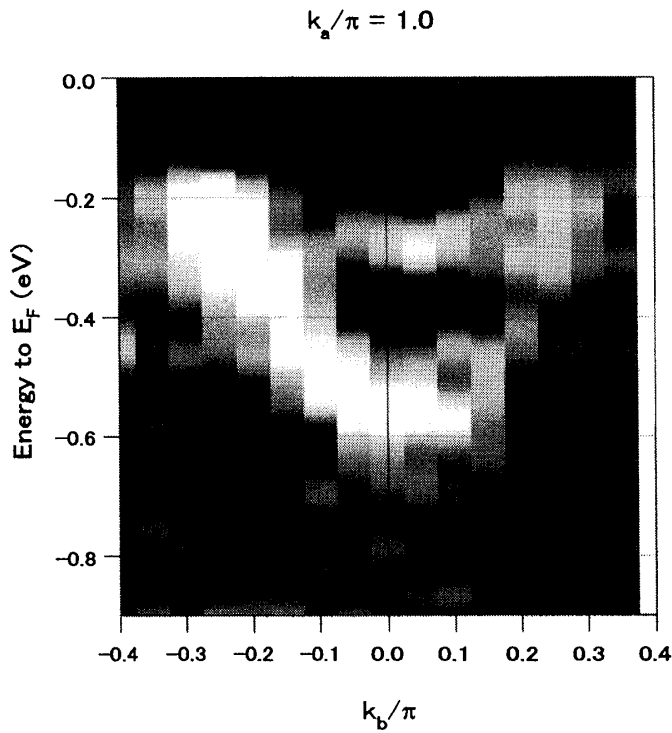


図 2 : CuO_3 鎖方向の光電子スペクトルの 2 階微分。

model Hartree-Fock calculation for a Cu-O single chain

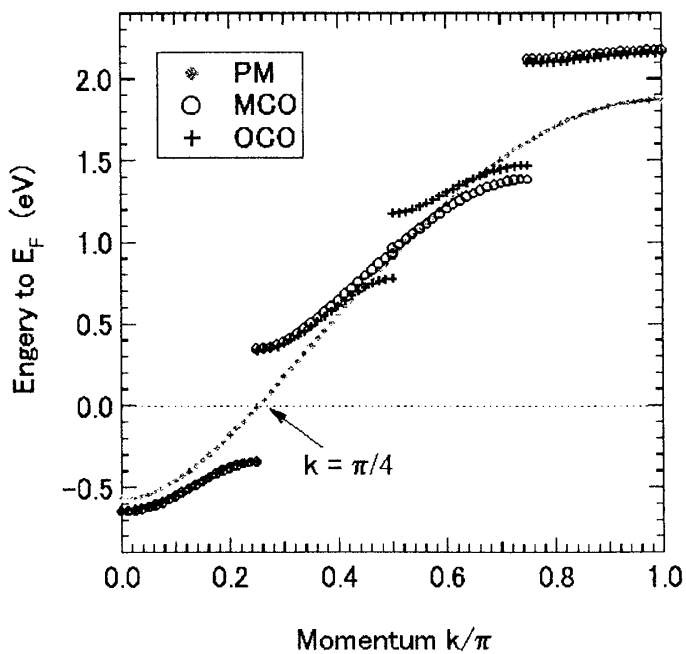


図 3 : 常磁性金属 (PM)、酸素サイトの電荷秩序 (OCO)、銅サイトの電荷秩序 (MCO) のバンド分散のモデル Hartree-Fock 計算結果。

PrBa₂Cu₄O₈は CuO₂ 面と Cu₂O₄ 鎖を有し、CuO₂ 面は絶縁体的であるが Cu₂O₄ 鎖は金属的な振る舞いを示す[11]。図4にCu₂O₄ 鎖方向の運動量を変えて測定した光電子スペクトルを示す。PrBa₂Cu₃O₇の絶縁体的な CuO₃ 鎖のバンドは $k_b = \pm\pi/4a$ 付近でエネルギーギャップを持つのに対して、PrBa₂Cu₄O₈の金属的な Cu₂O₄ 鎖のバンドは $k_b = \pm\pi/4a$ 付近でフェルミ準位に到達している。両者ともに1/4-filling の1次元バンドであるにもかかわらず、CuO₃ 鎖は Peierls 不安定性によってエネルギーギャップが開くのに対して、Cu₂O₄ 鎖では Peierls 不安定性が抑えられて低温まで金属状態に留まる[12]。その理由については、Cu₂O₄ 鎖は2本の平行に走るCu-O鎖が酸素を共有する二重鎖であり、この鎖間の相互作用によって本来1/4-filling のCuO₃ 鎖の有する4倍周期のスピンの電荷秩序が抑えられることが理論計算から予測されている[13, 14]。PrBa₂Cu₄O₈は90K以上ではCu₂O₄ 鎖による1次元的な電気伝導を示すが、低温になるとCu₂O₄ 鎖間の電気伝導によって2次元的な電気伝導を示す。この意味で純粋な1次元電子系ではない。PrBa₂Cu₄O₈のCuをZnで置換すると低温での電気抵抗がより1次元的になることが知られている[15]。図4にはZn置換されたPrBa₂Cu₄O₈のCu₂O₄ 鎖方向の光電子スペクトルも示してある。フェルミ準位での強度が抑えられて、また、バンドの尾根からフェルミ準位に向かって伸びる裾野が放物線的な等高線を示すことがわかる。

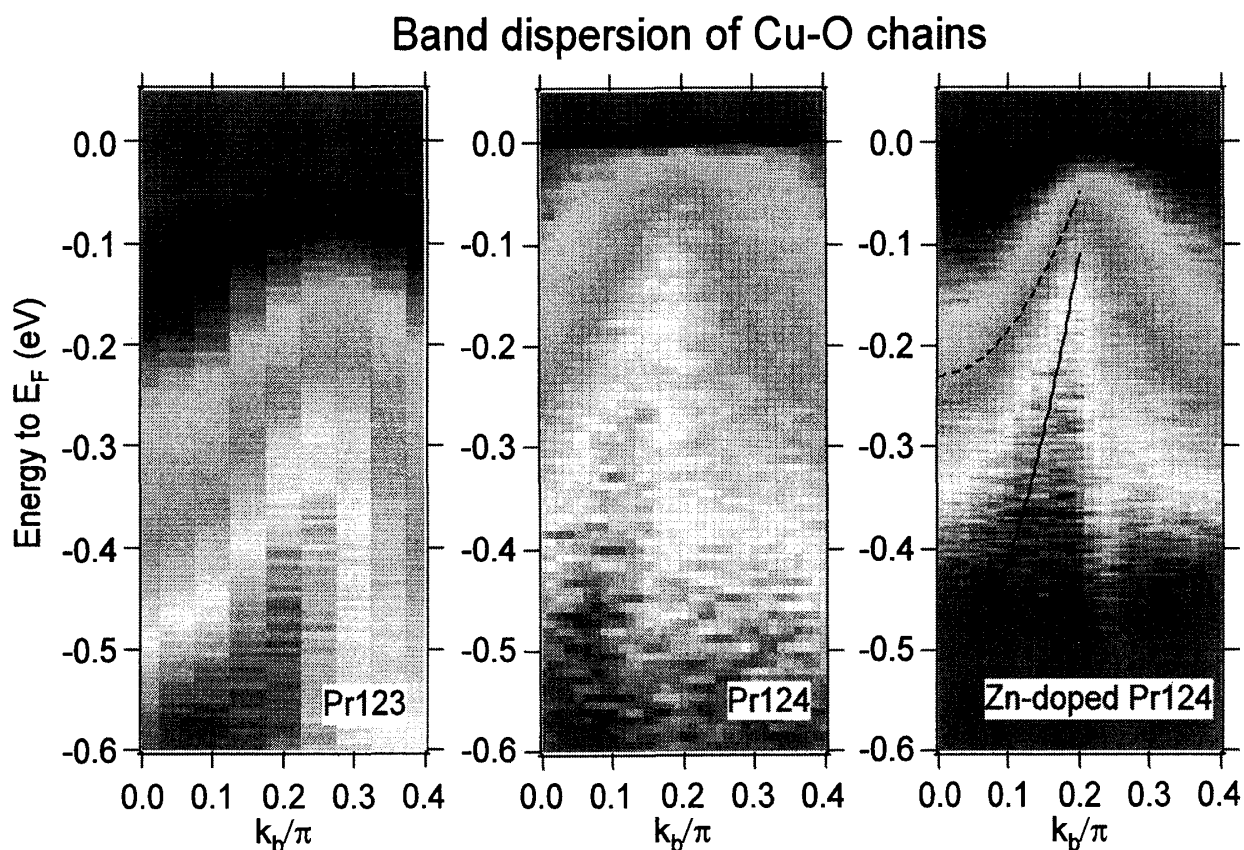


図4：PrBa₂Cu₃O₇におけるCuO₃ 鎖方向の光電子スペクトル、PrBa₂Cu₄O₈およびZn置換されたPrBa₂Cu₄O₈のCu₂O₄ 鎖方向の光電子スペクトルの強度分布。

フェルミ準位付近のスペクトル関数の振る舞いは、これらのデータを光電子の放出角度について積分した「角度積分」光電子スペクトルを見れば明確になる。図5に両者の「角度

積分」光電子スペクトルを比較した。 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ はフェルミ準位でステップを持ってフェルミ流体的なスペクトル関数であるが、Zn置換された $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ではフェルミ準位からべき関数的に立ち上がる様子が観測された。朝永-ラッティンジャー流体では、電荷自由度の結合定数 K_ρ とスピン自由度の結合定数 K_σ が様々な物理量のべき関数的な振る舞いを決定する。スピン空間の回転について不変な場合には $K_\sigma=1$ となるため K_ρ のみが重要となり、1 電子励起スペクトル関数は

$$\rho(\omega) = A\omega^\alpha, \quad \alpha = \frac{1}{4}(K_\rho + K_\rho^{-1} - 2) \quad (1.14)$$

というべき関数で与えられる。実験データをこのスペクトル関数にフィットすることによって、べきは 0.6 程度と見積もられる。これが $\frac{1}{4}(K_\rho + K_\rho^{-1} - 2)$ に等しいことから、 K_ρ は 0.25 程度であることがわかる[16]。

Angle-integrated spectra of Cu-O chains

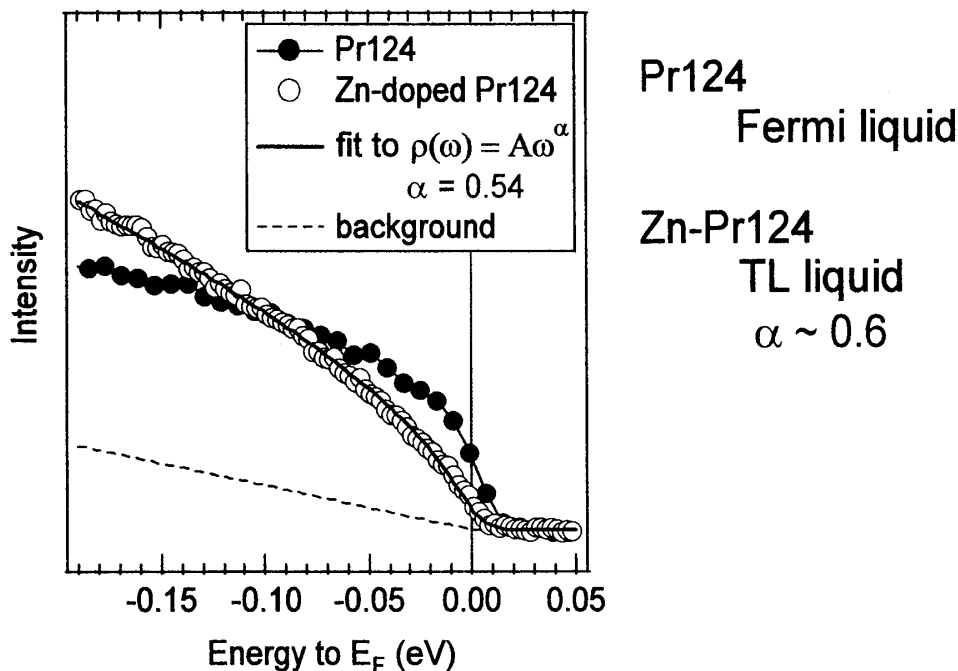


図 5 : $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ と Zn 置換された $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の角度分解光電子分光のデータを放出角度について積分して得られた「角度積分」光電子スペクトル。

前述したように、1 次元電子系の朝永-ラッティンジャー流体では、スピン自由度と電荷自

由度の分離によって、1本のバンドが2つに分裂して観測されると予想される。スピノンの速度を v_σ 、ホロンの速度を v_ρ とすると、波数に依存するスペクトル関数は、スピノン部分に由来して

$$\rho_k(\omega) \propto \left[\omega - v_\sigma \left(\frac{\pi}{4a} - k \right) \right]^{\alpha - \frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

という発散($\alpha < 1/2$)あるいはカusp($1/2 < \alpha < 3/2$)になる部分と、ホロン部分に由来して

$$\rho_k(\omega) \propto \left[\omega - v_\rho \left(\frac{\pi}{4a} - k \right) \right]^{\frac{\alpha - 1}{2}} \quad (1.16)$$

と発散する($\alpha < 1$)部分からなる[17]。 $\alpha \sim 0.6$ 程度であるので、スピノンに由来する部分は発散しないでカusp状になり、ホロンに由来する部分は発散する。スピノンのカuspは、図4の裾野に相当し(点線で示した)、ホロンの発散は終状態の寿命や装置の分解能によってブロードになって図4の尾根の部分として観測されたと解釈することができる。

1-3 2次元電子系の角度分解光電子分光

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ はLaをSrで置換することによって、 CuO_2 面のホール濃度 x を制御することが可能であり、 $x=0$ での反強磁性絶縁体相から $0.05 < x < 0.22$ の超伝導相を経て、 $0.22 < x$ の常磁性金属相に至ることが知られている[18]。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の角度分解光電子スペクトルを2階微分することによって抽出したバンド分散を図6に示す。これは、20 eV程度の放射光を用いて測定された角度分解光電子分光データを2階微分したものである。図6の右端の正方形は CuO_2 面の第1 Brillouin zoneの4分の1に相当し、 CuO_2 面の単位胞を axa の正方形と近似すると、第1 Brillouin zoneの4分の1は一辺が π/a の正方形となる。さらに a を省略して、 Γ 点を含む4つの頂点の波数を $(k_a, k_b) = (0, 0), (\pi, 0), (0, \pi), (\pi, \pi)$ と表す。 $x=0$ での反強磁性絶縁体相では、フェルミ準位から0.3 eV程度のエネルギーギャップが開いている。ホール濃度 x の増加とともに、フェルミ準位近傍にバンドが形成されていく[19]。絶縁体相と超伝導相の境界にある $x=0.05$ で、 $(\pi, 0)$ 付近にバンドが形成される様子が分かる。 $0.05 < x < 0.12$ のアンダードープ領域では、 $(\pi, 0)$ 付近のバンドは滲んだように広がっている。 $0.15 < x < 0.22$ のオーバードープ領域では、 $(\pi, 0)$ 付近のバンドはシャープになり、さらに $(\pi/2, \pi/2)$ 付近にバンドが現れる。 $(\pi, 0)$ 付近のバンドは平坦であり小さな速度を持つのに対して、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のバンドは非常に大きな速度を持つ。さらに、55.5 eVの励起光を用いて光電子分光を測定すると、 $0.05 < x < 0.12$ のアンダードープ領域、さらには $x=0.03$ の絶縁体的な領域でも非常に弱い $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のフェルミ準位上にバンドが形成されることが観測された(図7)。角度分解光電子分光の遷移強度は、励起光のエネルギー(光電子の運動エネルギー)や偏光ベクトルの方向に強く依存するので、ある条件での測定でバンドが観測されなかったからといって、そこに本当にバンドがないと断定することはできない。

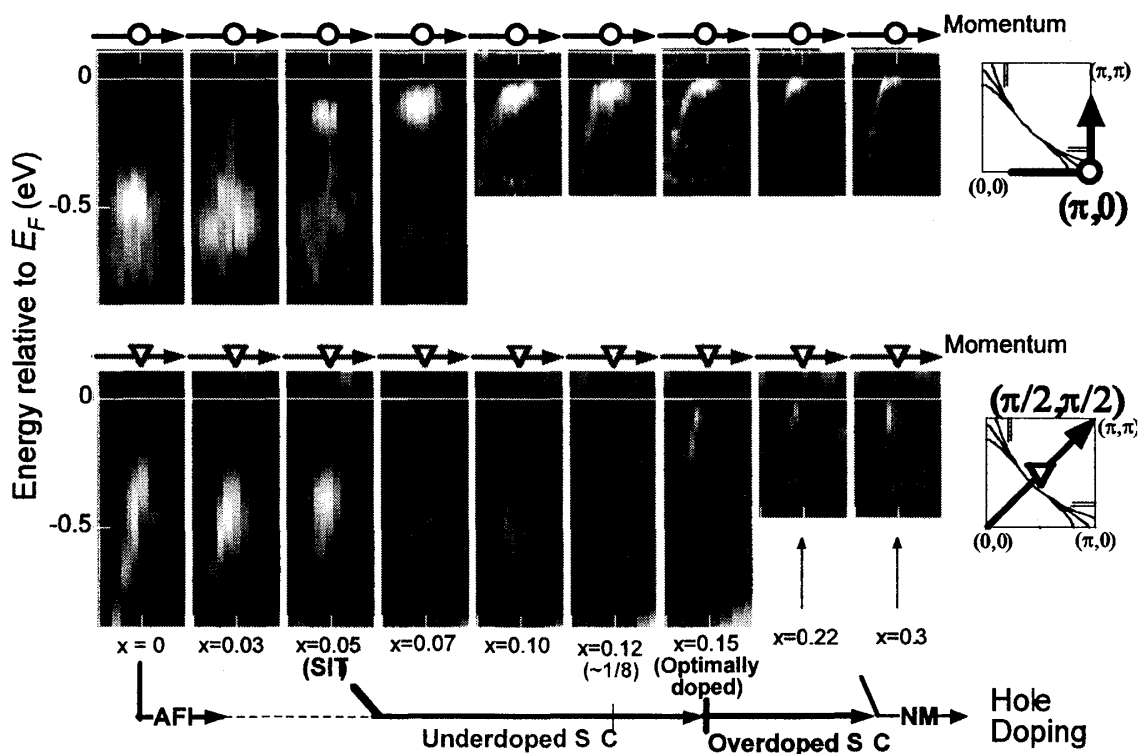


図 6 : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光電子スペクトルの 2 階微分。白影の部分がバンドに相当する。

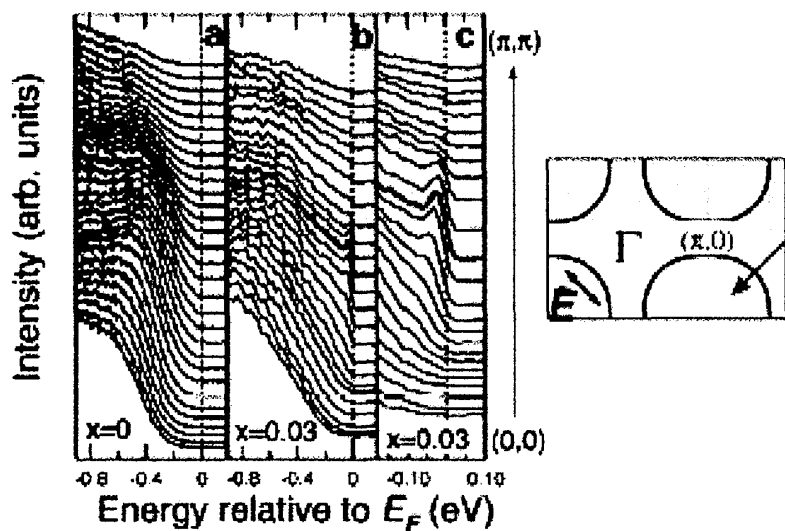


図 7 : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.03$) の $(\pi/2, \pi/2)$ 付近の角度分解光電子スペクトル。

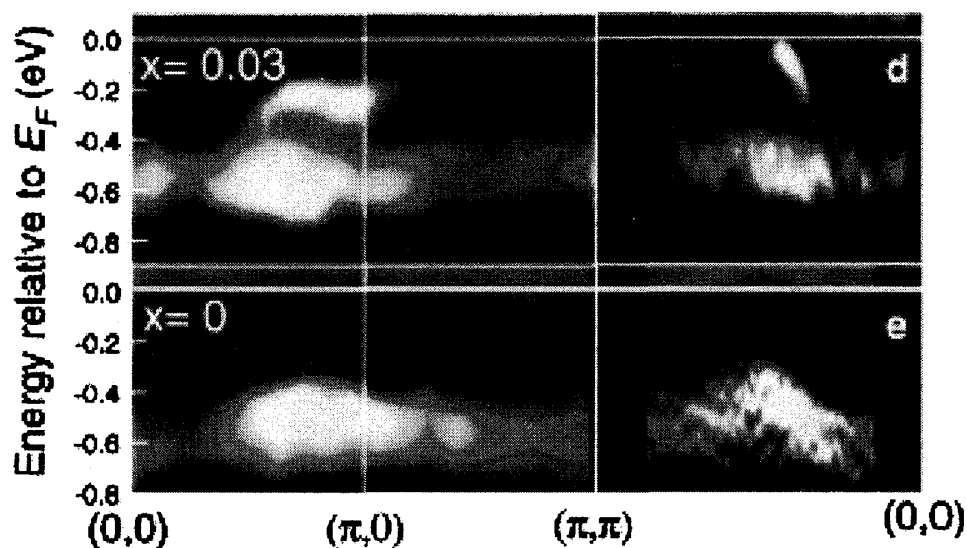
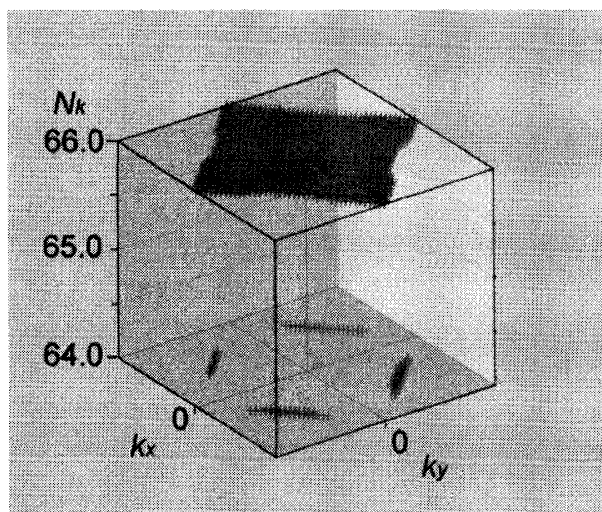


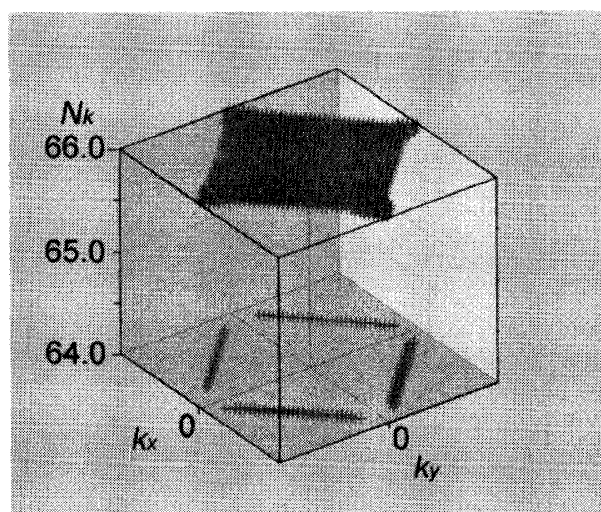
図8 : $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0, 0.03$) の角度分解光電子スペクトルの2階微分。

$x=0.03$ の絶縁体的な領域で観測されたフェルミ準位付近のバンドがきれいなバンド分散を持つことは、図8の2階微分から見て取れる[20]。巨視的には絶縁体的な状態であるにもかかわらず、フェルミ準位を横切るバンドが観測されることは興味深い実験結果であるが、この結果を説明できる微視的な理論は現時点では構築されていない。ただし、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近のバンドの強度はホール濃度に比例して増加するので、「金属的な領域と絶縁体的な領域に相分離しており、その金属的な領域からのシグナルが観測されているに過ぎないのではないか」という説明は可能である[21]。この場合、おそらく、金属的な領域では反強磁性秩序によって $(\pi/2, \pi/2)$ 付近にホールポケット状のフェルミ面が形成され、 $(\pi, 0)$ 付近のエネルギーギャップは保たれると予想される。反強磁性秩序を伴った金属状態(ただし、一様な状態)は、平均場近似であるHartree-Fock計算によって得られる。反強磁性絶縁体状態にホールを導入することによって、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近にホールポケットが形成される様子が図9に示されている。さらにホール濃度を増やすと、ホールポケットは反強磁性Brillouin zoneの境界に沿って広がっていく[22]。

同様に、反強磁性絶縁体状態に電子を導入する場合では、 $(\pi, 0)$ 付近に電子ポケットが形成される様子がHartree-Fock計算から得られる(図10)。電子ドーピングによって $(\pi, 0)$ 付近に電子ポケットができることは、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の角度分解光電子分光実験で観測されている[23]。電子濃度を増やすと電子ポケットは反強磁性Brillouin zoneの境界に沿って広がっていく点でも、実験結果と計算結果は一致している。

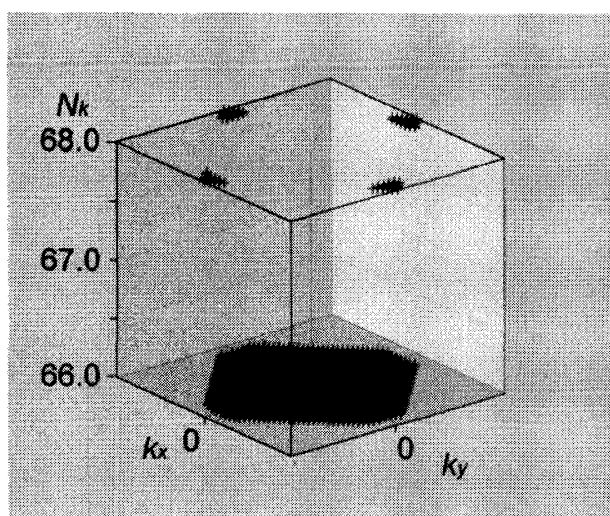


(a) For $x = 0.05$ and $R = 1.4$

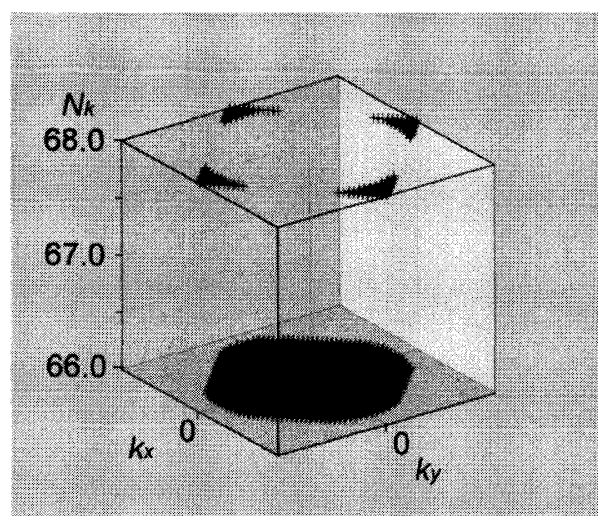


(b) For $x = 0.10$ and $R = 1.4$

図 9 : ホールドーピングされた反強磁性状態金属状態でのホールポケット形成の様子。



(a) For $x = 0.05$ and $R = 1.4$



(b) For $x = 0.10$ and $R = 1.4$

図 10 : 電子ドーピングされた反強磁性状態金属状態での電子ポケット形成の様子。

§ 2 強相関電子系のX線吸収分光、共鳴光電子分光

2-1 X線吸収分光・スピン分解光電子分光と軌道状態

強相関電子系では、強い電子間クーロン相互作用のために電子が局在して **atomic** な性格を持つ傾向がある。特に、格子点あたりの電子数が整数の場合、電子間クーロン相互作用によって電子が局在してモット絶縁体とみなせる状態となる。そこでは、この局在した電子がどのような異方性を持つ軌道状態にあるか、という問題が重要になる。軌道の異方性が軌道混成のあり方を決定し、その電子構造、磁気構造や結晶構造に大きな影響を与える。軌道配列の直接観測、および、軌道秩序に伴う格子歪みの観測が可能な共鳴X線散乱は、軌道秩序を調べる強力な実験手法であり、軌道自由度を持つ遷移金属酸化物の研究に威力を発揮している。一方、軟X線領域の放射光を利用したスピン分解光電子分光、X線吸収分光でも軌道自由度に関する情報が得られる。ヘリカルアンジュレーターからの円偏光軟X線を利用する円偏光スピン分解光電子分光という実験技術を用いて、軌道秩序へのスピン・軌道相互作用の影響を調べる事が可能である。また、層状物質であれば、X線吸収スペクトルの入射角依存性を測定することにより、軌道の異方性を観測することができる。

Ca_2RuO_4 は350 K付近で金属絶縁体転移を示して低温側で常磁性絶縁体となり[24, 25, 26]、110 K以下ではさらに反強磁性絶縁体となる。 Ca_2RuO_4 では t_{2g} 軌道に4つの電子が収容され、軌道自由度が活躍すると予想される。また、3 d 電子系に比べると、4 d 電子系ではスピン・軌道相互作用の影響がかなり強いと期待される。図1-1に Ca_2RuO_4 の円偏光スピン分解光電子スペクトルを示す。入射する軟X線を右回り円偏光 σ^+ と左回り円偏光 σ^- を用いて、光電子のスピン $\uparrow$ あるいは $\downarrow$ を分解して測定を行うと、4つの幾何学的配置 $\sigma^+\uparrow$ 、 $\sigma^-\uparrow$ 、 $\sigma^+\downarrow$ 、 $\sigma^-\downarrow$ にて光電子スペクトルを測定することができる。 $(\sigma^+\uparrow + \sigma^-\downarrow) - (\sigma^-\uparrow + \sigma^+\downarrow)$ という差スペクトルが円偏光スピン分解光電子スペクトルである[27]。 $\sigma^+\uparrow + \sigma^-\downarrow + \sigma^-\uparrow + \sigma^+\downarrow$ という和スペクトルは通常の光電子スペクトルに相当する。円偏光スピン分解光電子スペクトルを見ると、Ru t_{2g} バンドで分極が大きく、酸素 p バンドでは小さいことがわかる。この差スペクトルを価電子帯全体にわたって積分し、Laan と Thole による総和側[28]を適用することによって、基底状態でのスピン・軌道結合の大きさ $\langle \sum l_x(i) s_x(i) \rangle$ を見積もることが可能である。ここで、 $l_x(i)$ および $s_x(i)$ は i 番目の電子の軌道およびスピン角運動量演算子であり、 x および x' は入射 X 線の方角および光電子スピンの量子化軸方向である。総和側は、差スペクトルの積分値を ρ^{11} 、和スペクトルの積分値を $3/2$ 倍したものを ρ^{00} として、

$$\frac{\rho^{11}}{\rho^{00}} = \frac{2 \left\langle \sum_i l_x(i) s_{x'}(i) \right\rangle}{3 \langle n \rangle} \quad (2.1)$$

となる。 $\langle n \rangle$ は電子数である。実験データから酸素 p 軌道の寄与を除くと、Ru t_{2g} 軌道での $\langle \sum l_x(i) s_x(i) \rangle$ は -0.28 程度となり、スピン・軌道相互作用の影響が大きいことが実験的に示された。

図1-2には Ca_2RuO_4 の O1s X線吸収スペクトルの入射角依存性を示す。遷移金属 d 軌道と酸素 p 軌道との強い混成によって、上部 Hubbard バンドは酸素 p 軌道の成分を持つ。酸

素 1s 内殻準位からこの p 成分への遷移は、遷移金属 d 軌道と酸素 p 軌道との混成の異方性を反映する。つまり、01s X 線吸収スペクトルの入射角依存性を解析することによって、d 軌道の異方性に関する情報が得られる。実験データを解析した結果、90 K では $n_{xy}:n_{yz/zx}=1/2:3/2$ となり異方性が強いことがわかった。温度とともに軌道状態が変化し、300 K では $n_{xy}:n_{yz/zx}=1:1$ となり異方性が減少する。ここで、 n_{xy} は xy 軌道のホール数、 $n_{yz/zx}$ は yz/zx 軌道のホール数であり、 Ca_2RuO_4 では t_{2g} 軌道に 4 つの電子が収容されるので $n_{xy}+n_{yz/zx}=2$ の関係が成り立つ。01s X 線吸収分光とスピン分解円偏光光電子分光の実験結果を満足するスピン・軌道秩序を Hartree-Fock 計算にて探索したところ、90 K では 2 個のホールが x と $(xy+izx)/\sqrt{2}$ [あるいは zx と $(yz+ixy)/\sqrt{2}$] に収容された状態、300 K では xy と $(yz+izx)/\sqrt{2}$ 軌道を占める状態が得られた。90 K では 8 面体が z 軸方向に縮んでおり、300 K では正 8 面体に近くなることとコンシステントである。 Ca_2RuO_4 では、スピン・軌道相互作用とヤン・テラー歪みが同じエネルギースケールを持ち、両者が協力して軌道状態を決定していると考えられる。さらに、 $\text{Ca}_{1.91}\text{Sr}_{0.09}\text{RuO}_4$ の金属絶縁体転移に伴って、01s X 線吸収スペクトルの形状が大きく変化することが観測された(図 1 3)。昇温と降温過程でヒステリシスが観測され、金属絶縁体転移が軌道状態の変化を伴うことが実験的に示された。高温の金属相のスペクトル形状は、 Sr_2RuO_4 の形状に類似している。また、絶縁体相では昇温によって次第に形状が変化しており、絶縁体相でも軌道状態は熱揺らぎによって連続的に変化して行き[29]、移転点に到達すると不連続にジャンプすることが明らかになった。圧力下での強磁性[30]と軌道状態の関係などを解明するために更なる研究が必要である。

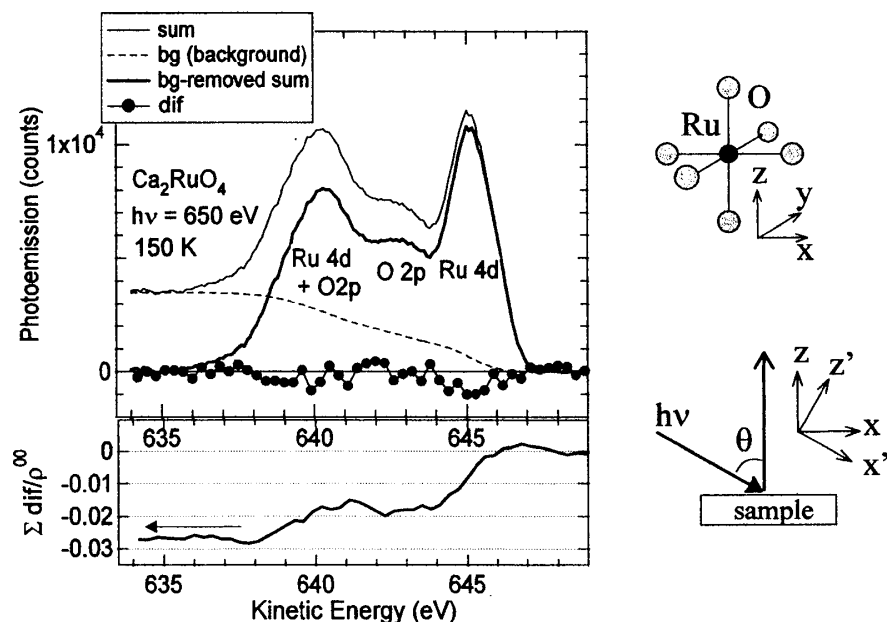


図 1 1 : Ca_2RuO_4 の円偏光スピン分解光電子スペクトル。

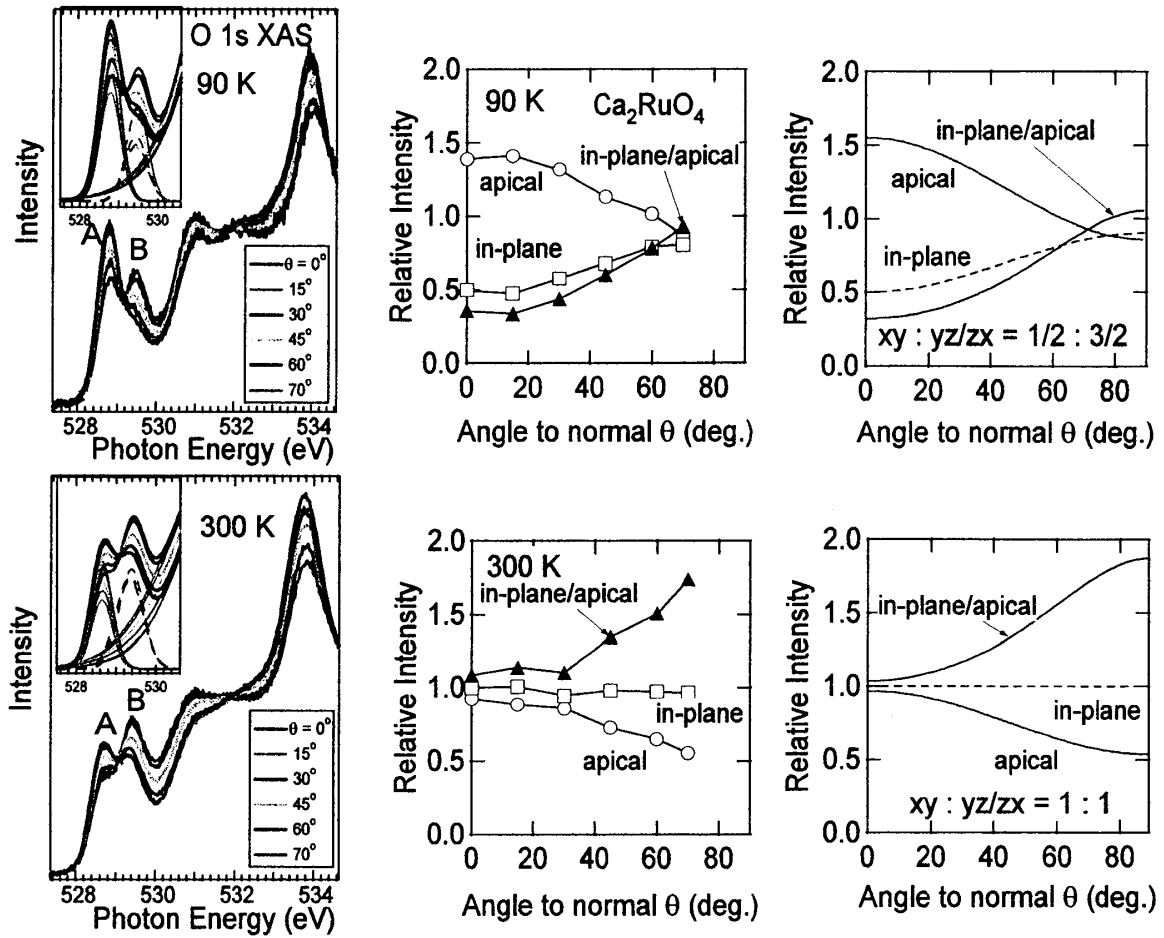


図 1.2 : Ca_2RuO_4 の O 1s X線吸収スペクトルの入射角依存性とモデル計算との比較。

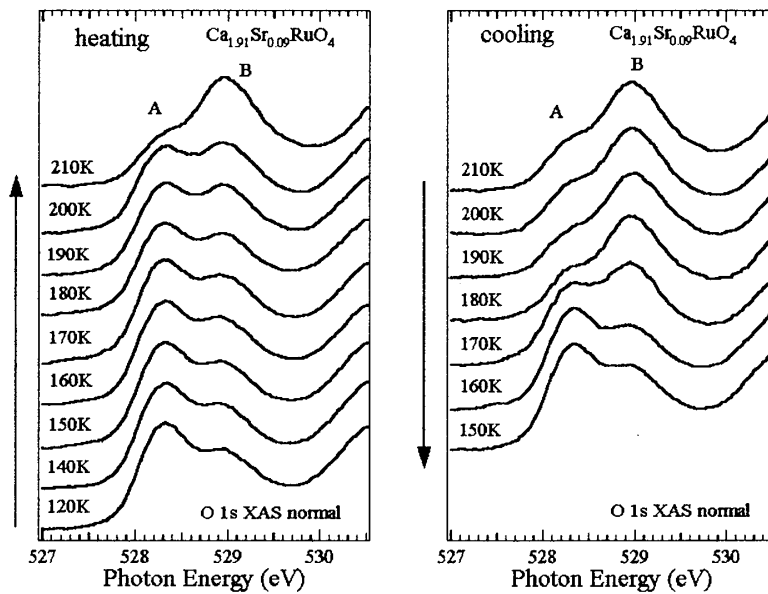


図 1.3 : $\text{Ca}_{1.91}\text{Sr}_{0.09}\text{RuO}_4$ の O 1s X線吸収スペクトルの温度依存性。

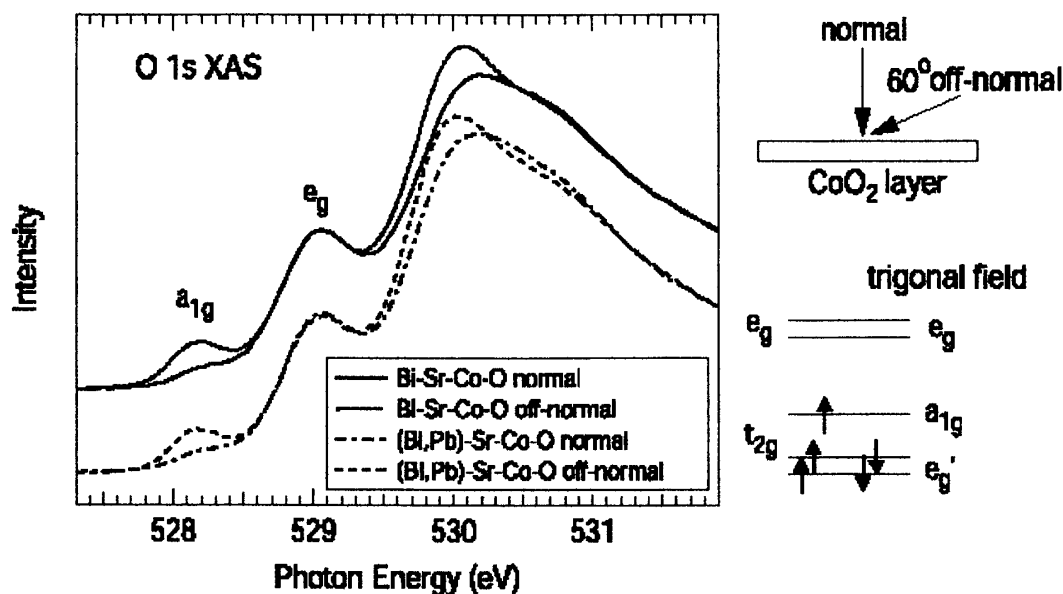
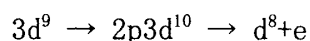


図 1 4 : ホールドーピングされた CoO_2 三角格子の $\text{O}1s$ X線吸収スペクトル。

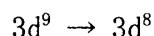
もう1つの例として、ホールドーピングされた CoO_2 三角格子を持つ Bi-Sr-Co-O ミスフィット化合物の $\text{O}1s$ X線吸収スペクトルを図14に示す。ホールドーピングされた CoO_2 三角格子では、 t_{2g} 軌道にホールがドーピングされるが、そのホールが収容される軌道の対称性が重要である。入射X線の偏光ベクトルが CoO_2 面に平行な場合には吸収端の強度が小さく、偏光ベクトルが CoO_2 面に垂直になってくると強度が急激に増大することから、ホールは CoO_2 面に垂直な方向に広がった軌道を持つ a_{1g} 軌道($3z^2-r^2$)に収容されることが実験的に確認された。

2-2 共鳴光電子分光と部分状態密度

X線吸収分光では、内殻準位から伝導帯への遷移強度の偏光依存性を利用して軌道の対称性に関する情報が獲得することができる。このX線吸収分光の終状態では、内殻に空席があり、さらに伝導帯には電子が1個余分に存在する。この状態を中間状態として、オージェ過程によって内殻の空席が電子によって埋められ、その代償として光電子が放出されるプロセスがある。例えば、 $\text{Cu } 2p$ 内殻では



というプロセスとなる。このプロセスが直接の光電子放出のプロセス



と干渉することになる。入射光のエネルギーを $\text{Cu } 2p$ 吸収端に合わせると、光電子スペクトルの強度が共鳴的に増大する。その様子が図15に示されている。結合エネルギー12 eV

付近のピークは、主に $3d^8(^1G)$ という電子配置を持つ終状態である。中間状態で $3d^{10}$ という閉殻の電子配置となるため、円偏光で励起を行い、さらに、放出された光電子のスピンを分解して測定すると、 $(\sigma^+ \uparrow + \sigma^- \downarrow) - (\sigma^- \uparrow + \sigma^+ \downarrow)$ という差スペクトルが円偏光スピ分解光電子スペクトルに相当し、その強度がスピン1重項の重み(部分状態密度)である。[32] 図15にはCu 2p吸収端での円偏光スピ分解共鳴光電子スペクトルが示されており、上述の12-15 eV付近に加えて、フェルミ準位付近にも大きなスピン1重項の重みを持つことが分かる。このフェルミ準位近傍の状態は、主に $3d^9\bar{L}$ ($\bar{L}$ は酸素サイトのホール)の電子配置を持つ状態であり、Cuサイトのスピン1/2と酸素サイトにドーブされたホールのスピン1/2とが作るスピン1重項(Zhang-Rice singlet)に相当する。図15の実験結果は、ホールが十分にドーブされて超伝導を示す領域でもZhang-Rice singletの重みが大きいことを示しており、この手法はスピン1重項の部分状態密度を抽出する手法であるといえる[33]。

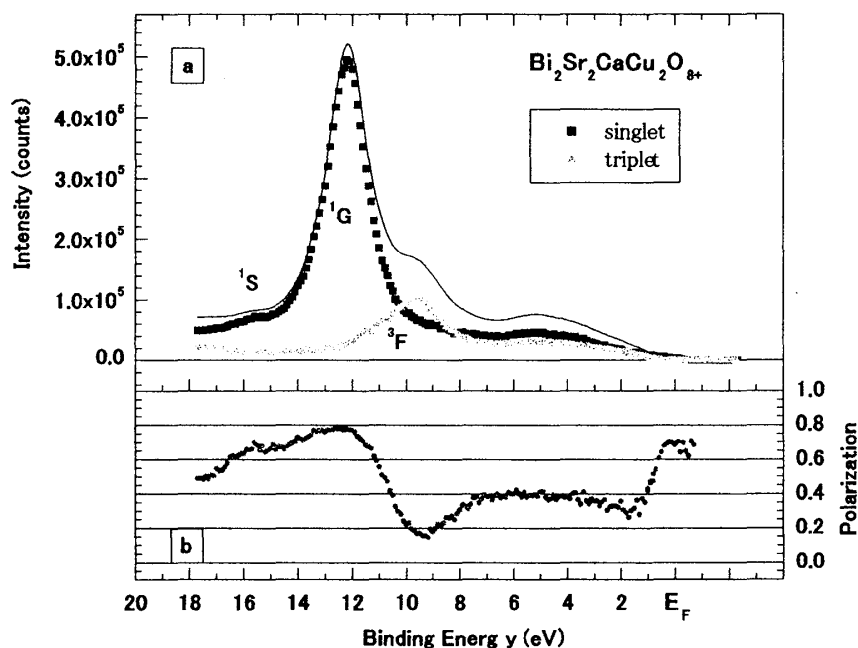


図15 : Cu 2p 吸収端での円偏光スピ分解共鳴光電子スペクトル。

図16には、Mnを含むII-VIおよびIII-V希薄磁性半導体において、Mn 3p吸収端での共鳴光電子スペクトルから得られたMn 3d部分状態密度を示してある。このMn 3d部分状態密度は、 MnY_4 ($Y=O, S, Se, Te, As$) クラスタモデルによって以下のように説明される[34]。基底状態の波動関数を以下のような電子配置の線形結合で近似する。

$$|N\rangle = \alpha|d^5\rangle + \beta|d^6L\rangle + \gamma|d^7L^2\rangle \quad (2.2)$$

配位子の p 軌道からMn 3d 軌道へと電子を移動するのに要するエネルギー(電荷移動エネルギー)を Δ 、Mn 3d電子間のクーロン相互作用を U 、これらの電子配置間の移動積分を V_p

と表すと、この部分空間でのハミルトニアンは以下ようになる。

$$H = \begin{pmatrix} 0 & V_1 & 0 \\ V_1 & \Delta & V_2 \\ 0 & V_2 & \Delta + U \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

このハミルトニアンを対角化することによって、(2.2)式の係数と基底状態のエネルギー $E(N)$ が決まる。光電子放出の終状態は

$$|i, N-1\rangle = \alpha_i |d^4\rangle + \beta_i |d^5 L\rangle + \gamma_i |d^6 L^2\rangle \quad (2.4)$$

のような線形結合で与えられる。この部分空間でのハミルトニアンは

$$H = \begin{pmatrix} 0 & V_3 & 0 \\ V_3 & \Delta - U & V_4 \\ 0 & V_4 & \Delta \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

となる。これを対角化することによって、3個の終状態の係数とエネルギーが決定される。(2.2)式の基底状態からこれらの終状態への遷移強度は $|\alpha\alpha_i + \beta\beta_i + \gamma\gamma_i|^2$ で与えられるので、Mn V_4 クラスタモデルでの Mn 3d 光電子スペクトルは

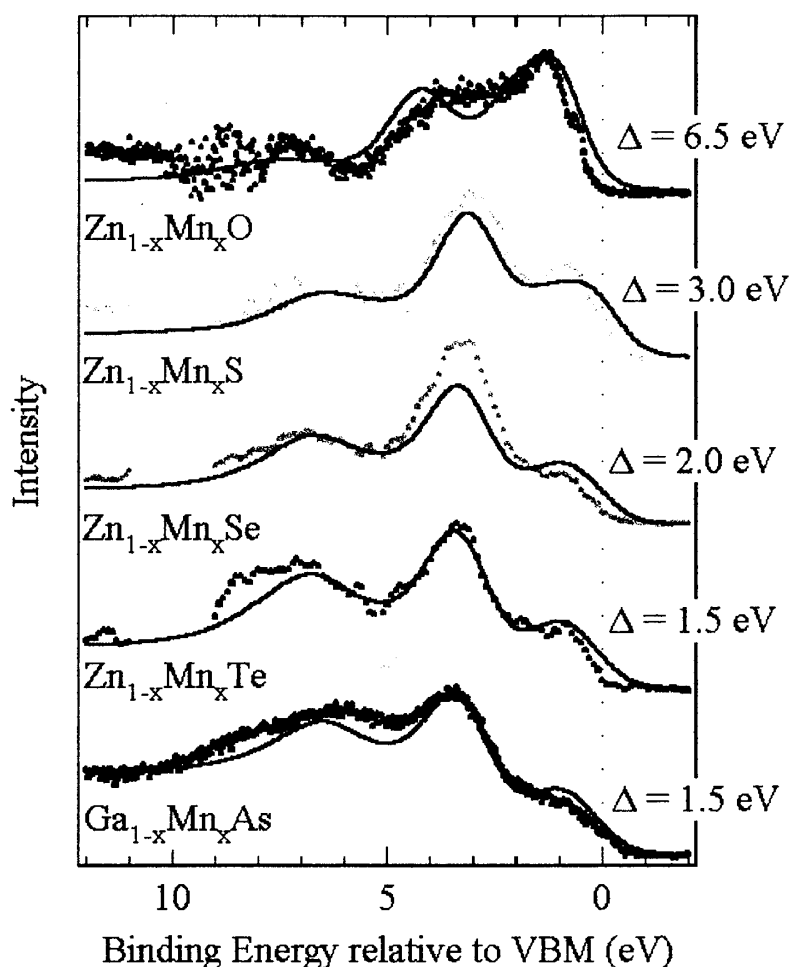
$$\rho(\omega) = \sum_{i=1}^3 |\alpha\alpha_i + \beta\beta_i + \gamma\gamma_i|^2 \delta(\hbar\omega - E(i, N-1) + E(N)) \quad (2.6)$$

で与えられる。

電子配置間の移動積分 V_n は $(pd\sigma)$ および $(pd\pi)$ というパラメーターで与えられるが、通常は $(pd\sigma)/(pd\pi) = -2.2$ と仮定する。従って、 Δ , U , $(pd\sigma)$ の3つを可変パラメーターとして(2.6)を計算し、実験データと比較することになる。実験結果を再現するように可変パラメーターの値を調整したところ、 Δ は図中に示した値となった[35]。以上のクラスタモデルによる解析から、配位子が $0 \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow As$ の順に Δ が減少することが示された。Mnの有する局在スピンと希薄磁性半導体中に導入されたホールのもつスピンとの交換相互作用の大きさは Δ , U , $(pd\sigma)$ 等によって

$$N\beta = -\frac{16}{S} \left\{ \frac{1}{-\Delta_{\text{eff}} + U_{\text{eff}}} + \frac{1}{\Delta_{\text{eff}}} \right\} \left[\frac{1}{3}(pd\sigma) - \frac{2\sqrt{3}}{9}(pd\pi) \right]^2 \quad (2.7)$$

と与えられ、希薄磁性半導体の磁気的な性質に関する重要な情報を共鳴光電子分光が提供してくれる[36, 37]。



$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$
by Weidemann et al., 1992

図16 : Mn 3p 吸収端での共鳴光電子スペクトルから得られたMn 3d 部分状態密度。

§ 3 光誘起相転移と光電子分光

強相関物質においては、電子間相互作用と電子・格子相互作用がもたらすスピン・電荷・軌道秩序や超伝導などの様々な秩序状態が競合し、これらの微妙なバランス上に形成された状態は、光照射などの外部からの摂動に劇的に応答すると期待される。光照射による低スピン-高スピン転移[38]、原子価転移[39]、強磁性転移[40]、金属絶縁体転移[41, 42]などの光誘起相転移が報告されている。これらの光誘起相転移に伴って、電子状態が大きく変化すると期待される。電子の占有状態を観測する光電子分光法・電子の非占有状態を観測する逆光電子分光法によって、強相関物質での光誘起相転移に伴う電子状態変化を観測することができれば非常に興味深い。

ペロブスカイト型の結晶構造を持つ CsAuCl_3 と CsAuBr_3 は、常温常圧において、格子歪み

を伴って Au^+ 、 Au^{3+} が交互に配列する電荷秩序を示し、 $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Cl}_6$ および $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6$ となる。 Au^+ 、 Au^{3+} に電荷不均化することは、Au 4f 内殻光電子スペクトルが Au^+ 、 Au^{3+} に対応する2つのピークに分裂することからわかる（図17）。この状態で2.3 eVのレーザー光を試料に照射すると、 CsAuCl_3 では Au^+ 、 Au^{3+} の電荷秩序は影響を受けないのに対して、 CsAuBr_3 では Au^+ 、 Au^{3+} に対応する2つのピークが Au^{2+} に対応する1つのピークに変化する（図18）。この光電子スペクトルの変化は、光照射によって原子価が Au^+ 、 Au^{3+} から Au^{2+} に転移したことを示しており、光誘起原子価転移による電子状態の変化を光電子分光が見事に捕らえた例である[43]。光誘起原子価転移によって価電子帯の光電子スペクトルも大きく変化しており、原子価転移によってバンド構造が大きく変化することを示唆している。

光誘起低スピン-高スピン転移では、電子配置の変化に敏感なX線吸収分光の測定が有効である。また、光誘起強磁性転移が起こるとフェルミ準位近傍のバンドが交換分裂を示し、光誘起金属絶縁体転移ではフェルミ準位近傍のバンドギャップが閉じるので、これらの光誘起相転移の観測には角度分解光電子分光が有効である。種々の放射光分光を用いた光誘起相転移の研究が今後大きく進展すると期待される。

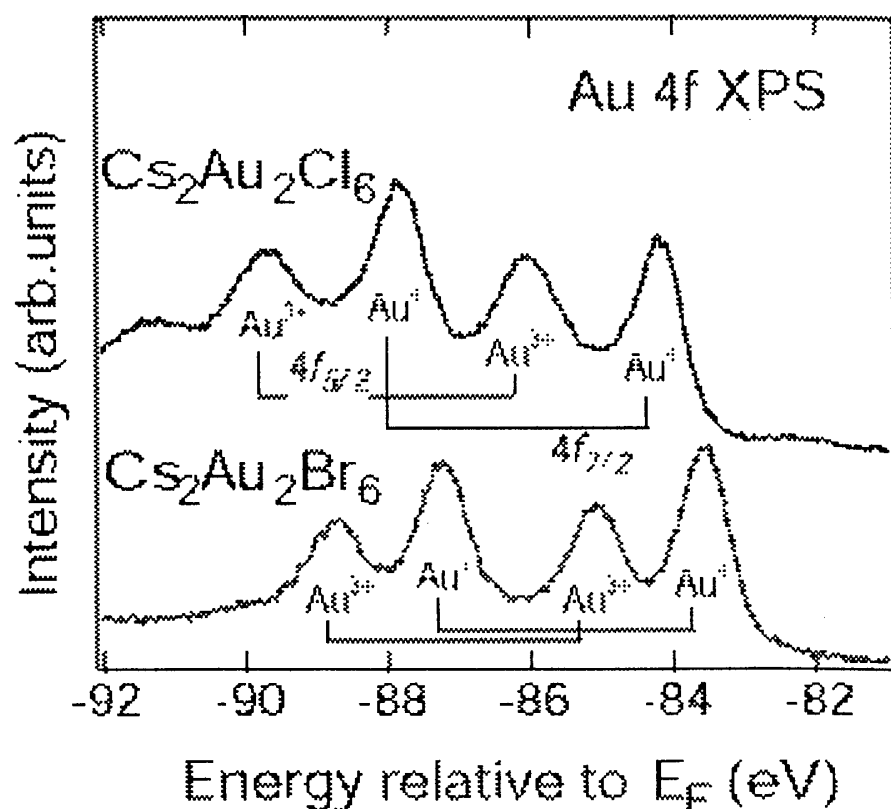


図17： $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Cl}_6$ および $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6$ のAu 4f 内殻光電子スペクトル。電荷秩序に伴って Au^+ 、 Au^{3+} の成分に分裂する。

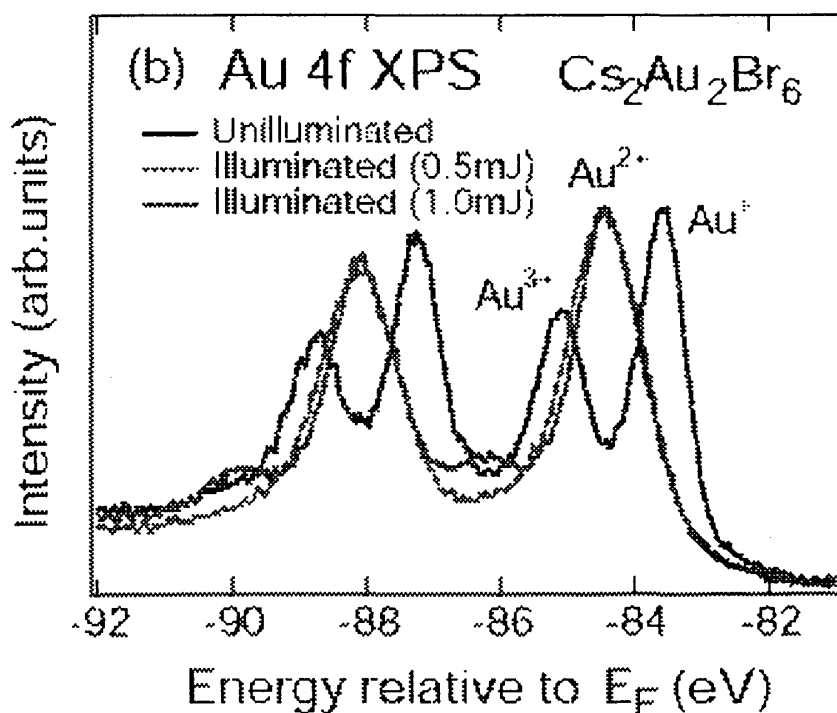
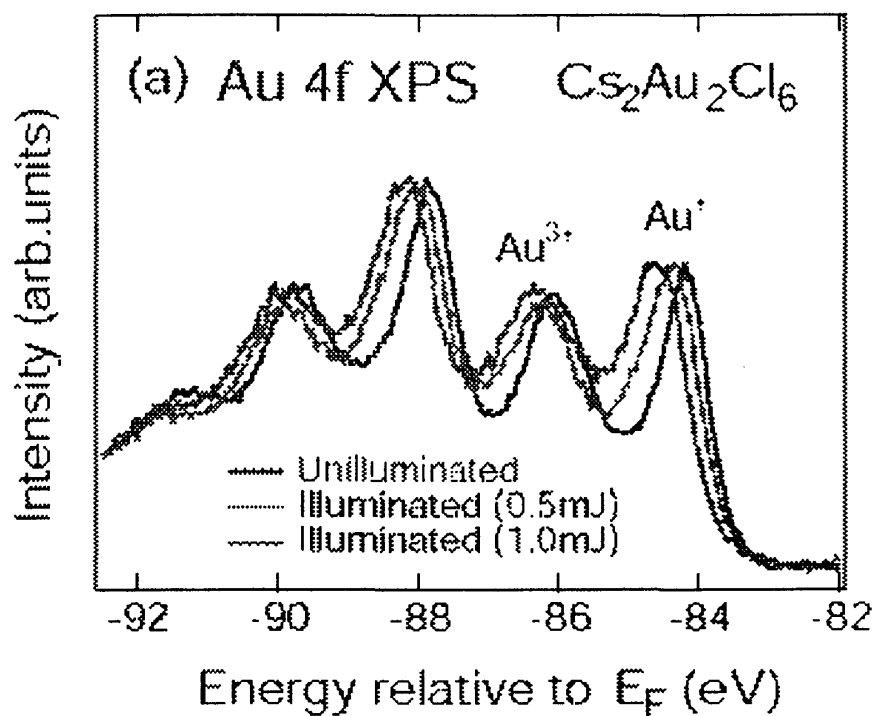


図 18 : (a) $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Cl}_6$ の Au 4f 内殻光電子スペクトル。2.3 eV の光照射によって Au^+ 、 Au^{3+} の電荷秩序は影響を受けない。(b) $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6$ の Au 4f 内殻光電子スペクトル。2.3 eV の光照射によって、 Au^+ 、 Au^{3+} の電荷秩序が融解して、 Au^{2+} に変化する様子が観測されている。

§ 4 結論と将来の課題

放射光分光によって強相関電子系を調べる手法として、真空紫外線を用いる角度分解光電子分光と軟X線を用いるX線吸収分光・共鳴光電子分光について具体例を挙げて概説した。近年、紫外線レーザーの進歩や国内の放射光施設での真空紫外線・軟X線・硬X線ビームラインの開発によって、紫外線から硬X線までの幅広いエネルギー領域の励起光が光電子分光に利用されるようになり、物性研究の手段としての光電子分光は更なる進化を遂げつつある。例えば、紫外線や硬X線を用いると光電子の脱出距離が非常に大きくなり、よりバルク敏感な測定を行うことができる。強相関電子系では理論による予測が非常に困難であるため、その電子状態の理解を進めるためには分光実験からのアウトプットが不可欠である。異なるエネルギー領域の光電子分光を巧みに組み合わせることによって、これまで以上に正確に電子状態を調べることが可能であり、光電子分光の重要性が今後さらに高まると期待される。さらに、強相関電子系では複数の秩序状態が競合する場合が多く、磁場、圧力などの外部パラメーターを僅かに変化させるだけで秩序状態が劇的に変わることが期待される。パルス的な磁場・電場印加や光照射を行った直後のダイナミクスを、時間分解の光電子分光、X線吸収分光などで解明することが今後の重要課題のひとつである。効率の高い真空紫外線領域での時間分解光電子分光の発展が期待されるが、今後、真空紫外領域でより高い輝度を持つ放射光施設の需要が高まると予想される。

謝辞

本テキストで取り上げた内容は多くの方々から頂いた共同研究の結果である。特に、D. Asakura, K. Takubo, J.-Y. Son, J. W. Quilty, T.-T. Tran, C. Kim, Z.-X. Shen, A. Ino, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Tomimoto, S. Tajima, Y. Yamada, H. Ikuta, H. Eisaki, S. Uchida, H. Fukazawa, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Yamamoto, K. Uchinokura, N. Brookes, G. Ghiringhelli, P. G. Steeneken, L. H. Tjeng の各氏に深く感謝する。

参考文献

- [1] A. Kotani, *Inner Shell Photoelectron Processes in Solids*, Chap. 9 in *Handbook on Synchrotron Radiation* Vol. 2, edited by G. V. Marr (Elsevier, Amsterdam, 1987).
- [2] S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy*, (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [3] 例えば、L. H. Tjeng, C. T. Chen, J. Ghijsen, P. Rudolf, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 501 (1991).
- [4] 例えば、Z.-X. Shen and D. S. Dessau, *Phys. Rep.* **253**, 1 (1995).
- [5] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki, and S. Suga, *Nature* **402**, 396 (2000).
- [6] T. Sato, H. Matsui, T. Takahashi, H. Ding, H.-B. Yang, S.-C. Wang, T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda, T. Terashima and K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157003 (2003).
- [7] J. R. Ahn, H. W. Yeom, H. S. Yoon, and I.-W. Lyo, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 196403 (2003).
- [8] K. Takenaka, Y. Imanaka, K. Tamasaku, T. Ito, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 5833 (1992).

- [9] T. Mizokawa, C. Kim, Z.-X. Shen, A. Ino, A. Fujimori, M. Goto, H. Eisaki, S. Uchida, M. Tagami, K. Yoshida, A. I. Rykov, Y. Shiohara, K. Tomimoto, and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **60**, 12335 (1999).
- [10] J. Voit, in *Proceedings of the 9th International Conference on Recent Progress in Many Body Theories* (Sydney), ed. by D. Neilson, (World Scientific, 1998).
- [11] S. Horii, U. Mizutani, H. Ikuta, Y. Yamada, J. H. Ye, A. Matushita, N. E. Hussey, H. Takagi, and I. Hirabayashi, *Phys. Rev. B* **61**, 6327 (2000).
- [12] T. Mizokawa, C. Kim, Z.-X. Shen, A. Ino, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Goto, H. Eisaki, S. Uchida, M. Tagami, K. Yoshida, A. I. Rykov, Y. Shiohara, K. Tomimoto, S. Tajima, Yuh Yamada, S. Horii, N. Yamada, Yasuji Yamada, and I. Hirabayashi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4779 (2000).
- [13] H. Seo and M. Ogata, *Rev. B* **64**, 113103 (2001).
- [14] R. Amasaki, Y. Shibata, and Y. Ohta, *Phys. Rev. B* **66**, 012502 (2002).
- [15] K. Nakata, H. Ikuta, S. Horii, H. Nozaki, I. Hirabayashi, and U. Mizutani, *Physica C* **357-360**, 186 (2001).
- [16] T. Mizokawa, K. Nakada, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Yoshida, A. Fujimori, S. Horii, Yuh Yamada, H. Ikuta, and U. Mizutani, *Phys. Rev. B* **65**, 193101 (2002).
- [17] J. Voit, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
- [18] 例えば、A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [19] A. Ino, C. Kim, M. Nakamura, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **65**, 094504 (2002).
- [20] T. Yoshida, X.-J. Zhou, T. Sasagawa, W. L. Yang, P. V. Bogdanov, A. Lanzara, Z. Hussain, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Eisaki, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **91** 027001 (2003).
- [21] 例えば、E. Dagotto *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [22] D. Asakura and T. Mizokawa, *Phys. Rev. B* **68**, 092508 (2003).
- [23] N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
- [24] S. Nakatsuji, S. Ikeda, and Y. Maeno: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, (1997) 1868.
- [25] C. S. Alexander, G. Cao, V. Dobrosavljevic, S. McCall, J. E. Crow, E. Lochner, and R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **60**, R8422 (1999).
- [26] S. Nakatsuji and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2666 (2000).
- [27] T. Mizokawa, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, N. B. Brookes, H. Fukazawa, S. Nakatsuji, and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 077202 (2001).
- [28] Van der Laan and T. Thole: *Phys. Rev. B* **48**, 210 (1993).
- [29] M. Braden, G. Andre, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998).
- [30] F. Nakamura, T. Goko, M. Ito, T. Fujita, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, Y. Maeno, P. Alireza, D. Forsythe, and S. R. Julian: *Phys. Rev. B* **65**, 220402 (2002).
- [31] T. Mizokawa, L. H. Tjeng, P. G. Steeneken, I. Tsukada, T. Yamamoto, K. Uchinoura, *Phys. Rev. B* **64** 018135 (2001).

- [32] L. H. Tjeng, B. Sinkovic, N. B. Brookes, J. B. Goedkoop, R. Hesper, E. Pellegrin, F. M. F. de Groot, S. Altieri, S. L. Hulbert, E. Shekel, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1126 (1997).
- [33] N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, O. Tjernberg, L. H. Tjeng, T. Mizokawa, T. W. Li, and A. A. Menovsky, *Phys. Rev. Lett.* **87** 23703 (2001).
- [34] M. Taniguchi, L. Ley, R. J. Johnson, J. Ghijsen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **33**, 1206 (1986).
- [35] T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, and M. Kawasaki, *Phys. Rev. B* **65** 085209 (2002).
- [36] A. K. Bhattacharjee, *Phys. Rev. B* **49**, 13987 (1994).
- [37] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **56**, 6669 (1997).
- [38] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujiyama, and K. Hashimoto, *Science* **272**, 704 (1996).
- [39] X. J. Liu, Y. Morotomo, M. Ichida, A. Nakamura, and N. Kojima, *Phys. Rev. B* **61**, 20 (2000).
- [40] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4617 (1997).
- [41] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997).
- [42] K. Ogawa, W. Wei, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **57**, R15033 (1998).
- [43] J.-Y. Son, T. Mizokawa, J. W. Quilty, K. Takubo, K. Ikeda, N. Kojima, unpublished.