

La_{1-x}Sr_xFeO₃ エピタキシャル薄膜の *in-situ* 光電子分光*

東京大学大学院 理学系研究科 物理学専攻 和達大樹

目 次

1 序論	979
2 光電子分光と X 線吸収分光の原理	981
2.1 光電子分光の原理	981
2.2 X 線吸収分光	984
3 実験	984
4 電子状態のホールドーピングに伴う変化	987
4.1 はじめに	987
4.2 結果と考察	988
4.3 結論	995
5 電荷不均化に伴う電子状態変化	995
5.1 はじめに	995
5.2 結果と考察	996
5.3 結論	1001
6 角度分解光電子分光によるバンド構造の決定	1001
6.1 はじめに	1001
6.2 結果と考察	1001
6.3 結論	1005
7 結論	1005
謝辞	1007
参考文献	1008

*この論文は、私が東京大学に提出した修士論文「*In-situ* photoemission study of La_{1-x}Sr_xFeO₃ epitaxial thin films (英文)」を、物性研究に掲載する原稿として和訳したものである。

1 序論

高温超伝導体の発見以来 [1]、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ遷移金属酸化物は、その示す金属絶縁体転移、巨大磁気抵抗、スピン・電荷・軌道秩序などの興味深い性質のために、多くの興味を集めてきた [2]。多くの場合、ホールドーピングによってこれらの興味深い性質が現れるが、これらの化合物にホールをドーピングした場合に電子状態がどのように変化するかについては、もっともよく研究されている高温超伝導体の場合でさえも [3, 4, 5]、合意が得られていない。すなわちギャップ中に新しい状態ができるのか、それともリジッドバンド (rigid band) 模型のように化学ポテンシャルが単にシフトするだけなのかという点である。

ペロブスカイト型の遷移金属酸化物の中で、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO) は $x \simeq 2/3$ 付近で電荷不均化とそれに伴う金属絶縁体転移が起こる点で、特に多くの興味を集めてきた [6]。La 端側の LaFeO₃ は高いネール点 ($T_N = 738$ K) を持つ反強磁性絶縁体である。バンドギャップの性質は電荷移動型であり、光学ギャップは約 2.1 eV である [7]。Sr 端側の SrFeO₃ は $T_N = 134$ K の螺旋状の反強磁性金属である。過去の光電子分光の研究により、この物質の基底状態は d^4 電子配置よりむしろ $d^5\bar{L}$ 電子配置 ($\bar{L}$ は酸素 2p バンドのホールを表す) によって支配されていることが分かっている [8]。このことは、この物質が負の電荷移動エネルギーを持つ物質であり、酸素 2p バンドのホールが金属的な伝導を担うことを意味している [9, 10]。LSFO の 1 つの大きな特徴は、相図で見ると絶縁体相が異常に広いことである [11]。(特に低温では $0 < x < 0.9$ で絶縁体であり、室温でも $0 < x < 0.5$ では絶縁体である。) LSFO の電気抵抗と相図を図 1 に示した。この広い絶縁体相は、 $x \simeq 2/3$ での電荷不均化と関連していると考えられる。Abbate らによる O 1s の X 線吸収分光 (XAS) によると、ドーピングされたホールは O 2p の性格を持つことが示されている [12] (図 2)。

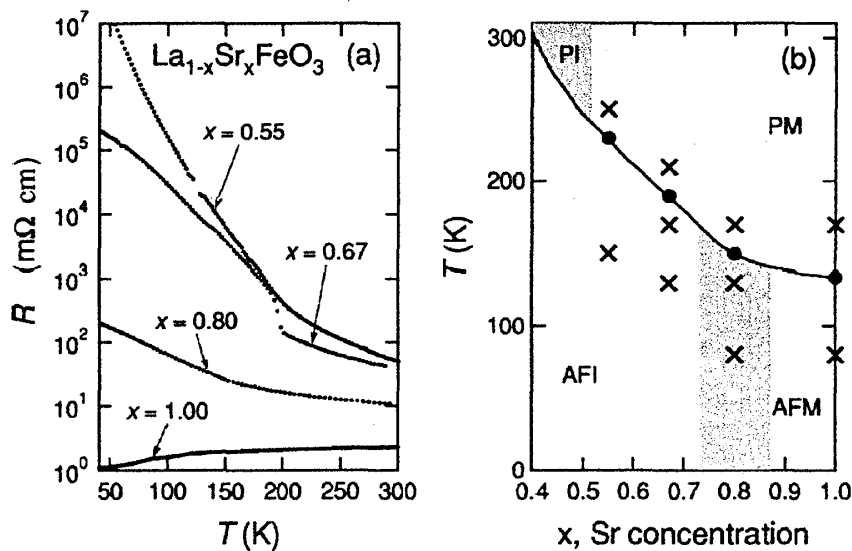


図 1: La_{1-x}Sr_xFeO₃ の物性 (a) 電気抵抗 (b) 相図 (影のついた部分は金属絶縁体転移が起きる領域を示す。) [11]

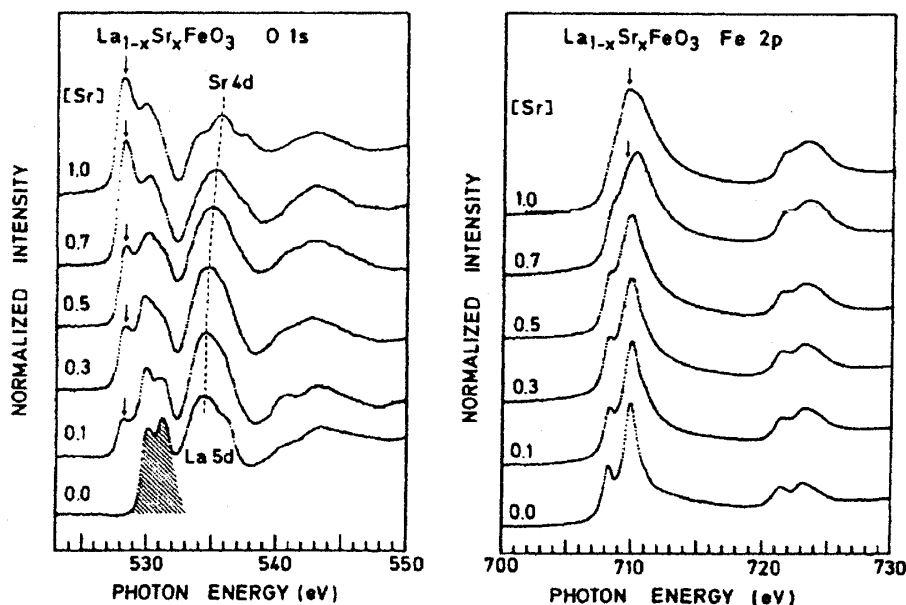


図 2: 様々な Sr 濃度での $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の X 線吸収スペクトル (左: O 1s のスペクトル 右: Fe 2p のスペクトル) [12]

$x \simeq 2/3$ 付近の LSFO は 190 K 以下で電荷不均化という特異なタイプの電荷整列を示し、それに伴い金属絶縁体転移と反強磁性秩序が生じる [6]。図 3 は電荷不均化によって電荷とスピンの整列した状態を示している。この電荷不均化はメスバウアー分光 [6]、中性子回折 [13]、電子回折 [14] などの多くの実験手法によって研究されてきた。電荷移動エネルギーが負であるため、この現象は $3d^{4.33} \rightarrow 2d^5 + d^3$ よりむしろ $3d^5 \underline{L}^{0.67} \rightarrow 2d^5 + d^5 \underline{L}^2$ と記述されることが分かった [8]。

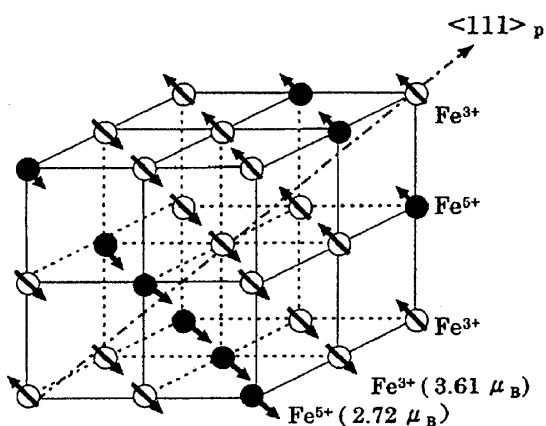


図 3: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.67$) の電荷不均化に伴い電荷とスピンの整列した状態 [2]

最近、パルスレーザー堆積法 (PLD) によって成長したペロブスカイト型酸化物の良質の単結晶薄膜が得られるようになり [15, 16]、その *in-situ* (その場) での光電子分光測定を行う装置が開発

されてきた [17, 18]。さらに、*in-situ* で角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行うことにより、へき開面を持たない物質のバンド構造を決定できるようになった [18]。

従って、この系に対する中心的な疑問は以下のようなものがある。

1. LaFeO₃ (電荷移動型絶縁体) から SrFeO₃ (酸素サイトにホールの入った金属) に移り変わる間に、電子状態はどのように変化するのか？
2. $x = 0.67$ での電荷不均化に伴い電子状態はどのように変化するのか？
3. LSFO の絶縁体領域が広い原因は何か？
4. LSFO のバンド構造はどのようなものか？

上記の疑問に答えるために、我々はエピタキシャル成長した良質の LSFO 薄膜に対し、*in situ* で光電子分光スペクトルと X 線吸収スペクトルを測定した。

この論文の構成は以下の通りである。2 章では、光電子分光と X 線吸収分光の原理を概観する。実験装置と条件は 3 章で述べる。最初の疑問に答えるために、4 章で電子構造のホールドープ依存性について述べる。軟 X 線光電子分光スペクトルと O 1s XAS スペクトルを合わせることによって、我々は、化学ポテンシャルシフトとスペクトル強度の移動から、電子状態が電荷移動型絶縁体から酸素ホール金属へどのように変化するのかの描像を得ることに成功した。2 つめの疑問への答として、5 章に電荷不均化の研究を示す。 $x = 0.67$ の試料だけでなく $x = 0.4$ と $x = 0.2$ の試料でもスペクトル強度の移動が観測された。我々は、LSFO の広い絶縁体領域の起源として、 $x = 0.67$ 周辺の不完全で局所的な電荷不均化を提唱する (3 つめの疑問への答)。6 章では、最後の疑問に答えるため、角度分解光電子分光を行い、LSFO のバンド構造の決定に初めて成功した。最後の章、7 章に結論を述べる。

2 光電子分光と X 線吸収分光の原理

本章では、光電子分光と X 線吸収分光の原理について述べる [19]。

2.1 光電子分光の原理

2.1.1 光電子分光の一般的な定式化

図 4 は 光電子分光 (PES) の原理を示したものである。固体中の電子が十分高いエネルギー $h\nu$ の光子を吸収すると、光電子として放出される。エネルギーの保存より、光電子の運動エネルギー E_{kin}^{vac} は以下のように書ける。

$$E_{kin}^{vac} = h\nu - \phi - E_B, \quad (1)$$

ここで、 E_{kin}^{vac} は真空準位 (E_{vac}) から測定しており、 ϕ は試料の仕事関数、 E_B はフェルミ準位 (E_F) から測定した結合エネルギーである。実際の実験では、 E_{kin}^{vac} よりむしろ E_F から測定した運動エネルギー (E_{kin}) を直接観測する。そこで、次の関係式を使うほうが便利である。

$$E_{kin} = h\nu - E_B. \quad (2)$$

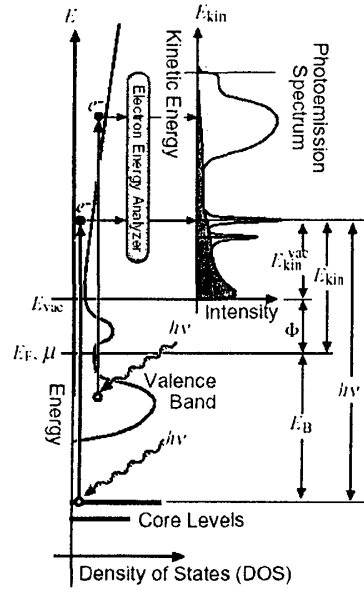


図 4: 光電子分光 (PES) の原理図

一電子近似のもとでは、結合エネルギーはハートリーフォックの軌道エネルギー ϵ_k の符号を変えたものに等しい。

$$E_B = -\epsilon_k. \quad (3)$$

この関係式はクーブマンズの定理と呼ばれる [20]。この仮定は、始状態と終状態両方の波動関数がそれぞれ N 電子系と $N-1$ 電子系の単一の Slater 行列式で表現でき、一電子の波動関数が電子を除いても変化しないときに限って成立する。この近似を適用すれば、光電子分光スペクトル $I(E_B)$ は、以下のように表される。

$$I(E_B) \propto \sum_k \delta(E_B + \epsilon_k) \propto N(-E_B). \quad (4)$$

このように、もし一電子近似が妥当ならば、光電子分光スペクトルは占有状態の一電子状態密度 $N(E)$ に比例する。

2.1.2 共鳴光電子分光の原理

放射光により、連続的に可変なエネルギーを持つ光子を使うことができる。共鳴光電子分光の原理図が図 5 である。入射光子のエネルギーが p 内殻と価電子帯の d 状態のエネルギー差に等しい時は、以下の価電子帯の d 電子の直接放出過程に加え、

$$p^6 d^N + h\nu \rightarrow p^6 d^{N-1} + e^-,$$

吸収とそれに伴う super Coster-Krönig decay と呼ばれる Auger 型の崩壊

$$p^6 d^N + h\nu \rightarrow p^5 d^{N+1} \rightarrow p^6 d^{N-1} + e^-,$$

が起こる。これら 2 つの過程の終状態は同じ電子配置を持つので、量子力学的な干渉が起こる。光電子強度は共鳴的に増大され、いわゆるファノ型を示す [21]。この増大は *d* 軌道に対してだけ起きるので、化合物の *d* 電子の部分状態密度が得られる。

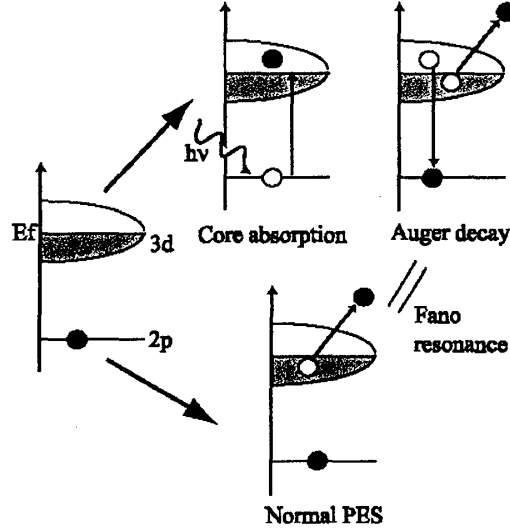


図 5: 共鳴光電子分光の原理図

2.1.3 角度分解光電子分光の原理

角度分解光電子分光 (ARPES) は、物質のバンド構造を直接決定する唯一の実験手法である。低エネルギーの光子による励起では、入射光子の波数は無視でき、電子の波数は逆格子ベクトル分を除いては励起の前後で保存される。従って、始状態の波数 (K_i) と終状態の波数 (K_f) の間に次の関係式が成立する。

$$K_f = K_i + G, \quad (5)$$

ここで G は逆格子ベクトルである。

図 6 は固体から真空への電子の放出を表す概略図である。電子が物質から放出されると、固体表面に垂直方向の波数 ($K_{f\perp}$) は内部ポテンシャル (V_0) によって変化する一方、固体表面に平行方向の波数 ($K_{f\parallel}$) は保存する。従って、放出された電子の表面に平行な波数 $k_{f\parallel}$ と $K_{i\parallel}$ の間に、次の関係式が成立する。

$$k_{f\parallel} = K_{f\parallel} = K_{i\parallel}. \quad (6)$$

$k_{f\parallel}$ は、放出角 θ と光電子の運動エネルギー E_k に対して、次のような関係がある。

$$\begin{aligned} k_{f\parallel} &= \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{E_k} \sin \theta \\ &= 0.5123 \sqrt{h\nu - \phi - E_B} \sin \theta [\text{\AA}^{-1}], \end{aligned}$$

ここで、 m は自由電子の質量であり、 $h\nu$, ϕ , E_B の単位は eV とする。 $K_{i\parallel}$ は

$$K_{i\parallel} = 0.5123 \sqrt{h\nu - \phi - E_B} \sin \theta [\text{\AA}^{-1}], \quad (7)$$

$K_{i\perp}$ は

$$K_{i\perp} = 0.5123 \sqrt{(h\nu - \phi - E_B) \cos^2 \theta + V_0} [\text{\AA}^{-1}]. \quad (8)$$

で与えられる。従って、分析器を垂直方向に置くと、 θ は 0 となり、

$$\begin{aligned} K_{i\parallel} &= 0 \\ K_{i\perp} &= 0.5123 \sqrt{(h\nu - \phi - E_B) + V_0} [\text{\AA}^{-1}]. \end{aligned}$$

となる。この関係式より、放射光を用いて光子のエネルギー $h\nu$ を掃引することにより、表面に垂直方向に沿ったバンド分散が得られる。 V_0 の値はバンド分散の周期から見積もることができる。

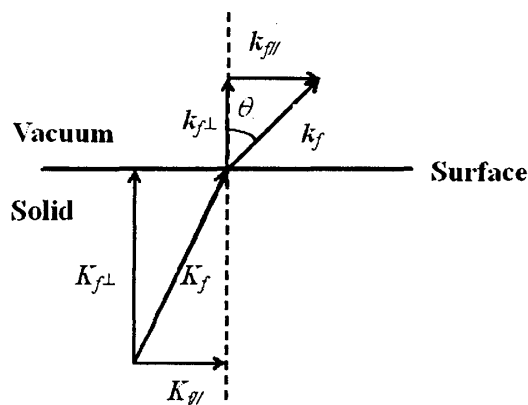


図 6: 固体から真空への電子の放出を表す概略図

2.2 X 線吸収分光

内殻電子の光吸収による非占有状態への励起を光子のエネルギーの関数として測定したものを、X 線吸収分光 (XAS) という。光吸収の強度は次式で与えられる。

$$I(h\nu) = \sum_f |\langle f | T | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - h\nu), \quad (9)$$

ここで、 T は双極子遷移演算子である。O 1s XAS スペクトルは O 2p の非占有部分状態密度を表す。他の軌道は O 2p 軌道と混成しているので、O 1s XAS は非占有状態密度の研究に使うことができる。3d 遷移金属化合物では、遷移金属の 2p XAS スペクトルは価数、スピン状態、結晶場分裂などの 3d 状態を反映する。遷移金属の 2p XAS スペクトルの結晶場中での計算は、Thole らによって行われている [22]。

XAS の測定には、透過法と全収量法の 2 つがある。透過法では、X 線の強度を試料の前後で測定し、透過した X 線の割合を計算する。透過法での実験は硬 X 線では普通であるが、軟 X 線では試料との相互作用が強いために行うのが難しい。我々の実験では、全収量法を採用した。

3 実験

光電子分光 (PES) と X 線吸収分光 (XAS) の測定は、レーザー分子線エピタキシー (laser MBE) 装置と光電子分光装置を結合させたシステムを用いて、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質

構造科学研究所の放射光科学研究施設である Photon Factory (PF) の、軟 X 線アンジュレータービームラインである BL-2C [23] と、偏向電磁石真空紫外 (VUV) ビームラインである BL-1C [24] で行われた。図 7 はこの装置の概略図を示す。この装置は、大まかには、試料導入槽、レーザー MBE 槽、試料準備槽、光電子分光測定槽からなる。La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO) のエピタキシャル薄膜は、レーザー MBE 法により作製された。レーザー MBE 法は、*in situ* (その場) で反射高速電子回折 (RHEED) の強度をモニターしながら、低いガス圧でパルスレーザー堆積 (PLD) を行う方法である [25, 26]。 *in situ* での RHEED モニターは堆積された薄膜の厚さを制御するために必要である。PLD 法は、焼結させたターゲット試料をパルスレーザーによって剥離し、基板上に堆積させることによって、薄膜を作製する方法である。PLD 法の長所は、薄膜内の酸素量の制御や、ターゲットの組成を保って薄膜にするのに好都合な、比較的高い酸素圧で堆積ができることである。図 8 はこのレーザー MBE 法の概略図である [27]。(基板加熱とターゲットの剥離に用いたレーザーは、我々の用いたものとは異なっている。)

我々の実験では、基板として Nb をドーピングした SrTiO₃ の単結晶を用いた。Nb ドーピングは光電子分光測定の際の帯電効果を防ぐために必要である。ターゲットの剥離には Nd:YAG レーザーを 3 倍モード ($\lambda = 355$ nm) で 0.33 Hz で用いた。基板は原子レベルで平坦な TiO₂ 終端面 [28] を得るために、 1×10^{-6} Torr 程度の酸素圧下で 1050°C でアニールを行った。そして、100 原子層の LSFO 薄膜を 1×10^{-4} Torr 程度の酸素圧下で 950°C で基板上に堆積させた。その後、酸素欠損を除くために、大気圧の酸素下で 400°C でアニールを行った。作製された薄膜はそれから、レーザー MBE 槽から測定槽まで超高真空中を搬送した。実験装置の詳細は文献 [18] に述べられている。

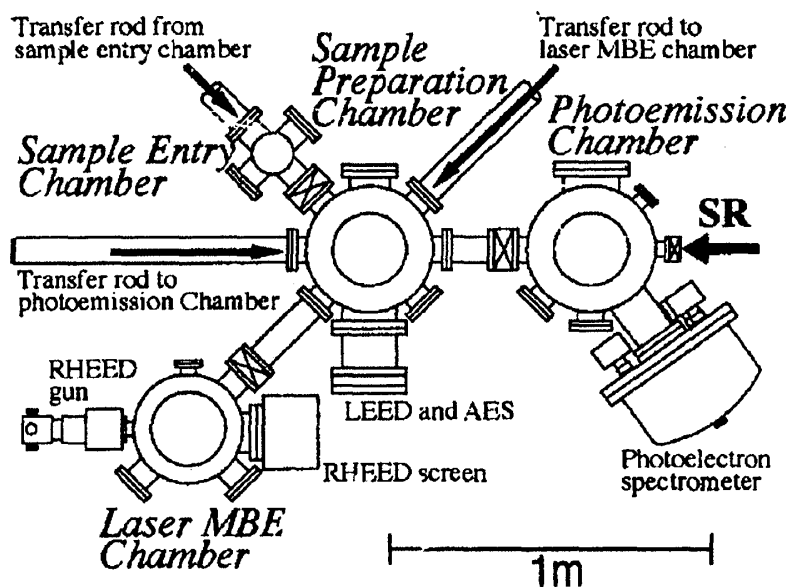


図 7: レーザー MBE 光電子分光複合装置の概略図 [18]

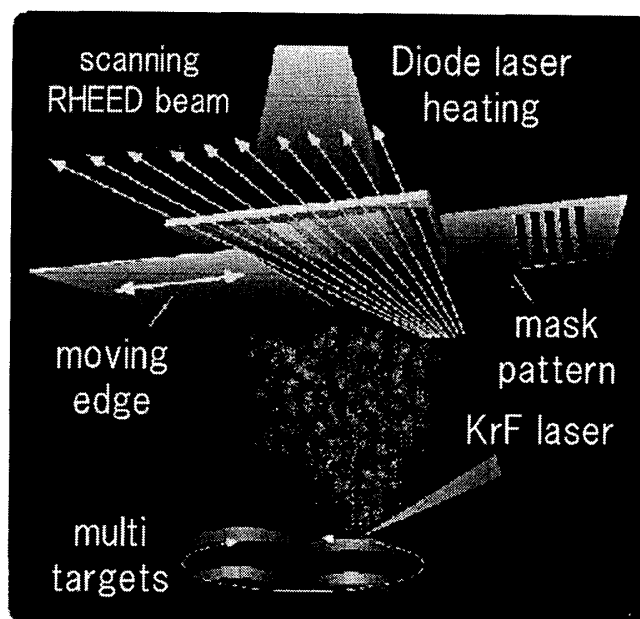


図 8: レーザー分子線エピタキシー (レーザー MBE) 法の概略図 [27]

測定した薄膜の表面平坦性は、超高真空中から取り出した後に原子間力顕微鏡 (AFM) で確認した。図 9 は LaFeO_3 薄膜の AFM 像を示す。原子レベルで平坦なステップテラス構造が見られている。また、4 軸 X 線回折 (XRD) によって基板にコヒーレントな成長をしていることを確認した。

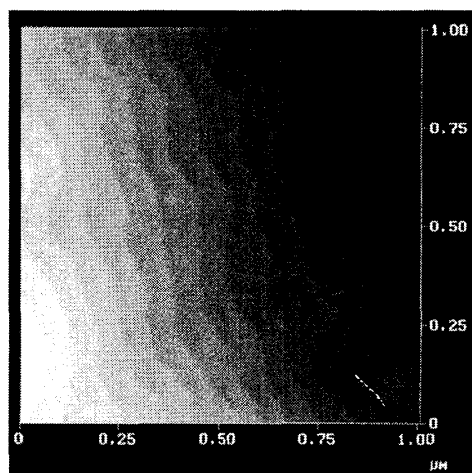


図 9: エピタキシャル成長させた LaFeO_3 薄膜の AFM 像。像の範囲は $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ である。

すべての光電子分光測定は、 10^{-10} Torr 程度の超高真空中で行われた。測定温度は 4 章では室温、6 章では 150 K にそれぞれ固定し、5 章では室温と 10 K の間で変化させた。光電子分光スペクトルは、GAMMADATA 社の電子エネルギー分析器 Scienta SES-100 を用いて測定した。測定条件での全エネルギー分解能は、励起光のエネルギーに応じており、BL-2C では約 200 ~ 500

meV、BL-1C では約 30 ~ 300 meV である。フェルミ準位 (E_F) の位置は、参照として金のスペクトルを測定することで決定した。XAS のスペクトルは全電子収量法によって測定した。

4 電子状態のホールドーピングに伴う変化

4.1 はじめに

ペロブスカイト型の遷移金属酸化物の中でも、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO) は $x \simeq 2/3$ 付近で電荷不均化とそれに伴う金属絶縁体転移が起こる点で多くの興味を集めてきた [6]。本章では、電荷移動型の絶縁体である LaFeO₃ から金属的な酸素ホールを持つ SrFeO₃ へ、ホールドーピングの関数として電子状態がどのように変化するかというこの系の基本的な問題に焦点を当てる。やすりがけを行ったバルクの LSFO 多結晶に対する X 線光電子分光による系統的な研究が Chainani らにより報告されている [29]。しかし、価電子帯の構造の詳細は、測定の分解能が低い (約 800 meV) こともあり、図 10 に示すようにほとんど見えていない。本研究で我々は、高エネルギー分解能 (約 200 meV) の軟 X 線を用い、詳細なスペクトル構造を得ることと、Fe 3d 状態のより詳細な情報を直接的に得ることに成功した。軟 X 線を用いると、紫外光の場合と比較して光電子の運動エネルギーが大きいために脱出深さがより長くなるので、よりバルク敏感に [30] Fe 3d の寄与をより明瞭に決定できる。ここで強調したいのは、本研究では、良質のエピタキシャル薄膜試料を用いることによってバルク敏感性がさらに高まっていることである [17]。さらに、軟 X 線の光電子分光スペクトルと O 1s XAS スペクトルを結合させることによって、我々は、化学ポテンシャルシフトとスペクトル強度の移動から、電子状態が電荷移動型絶縁体から酸素ホールの金属へどのように変化するかを描像を得ることに成功した。

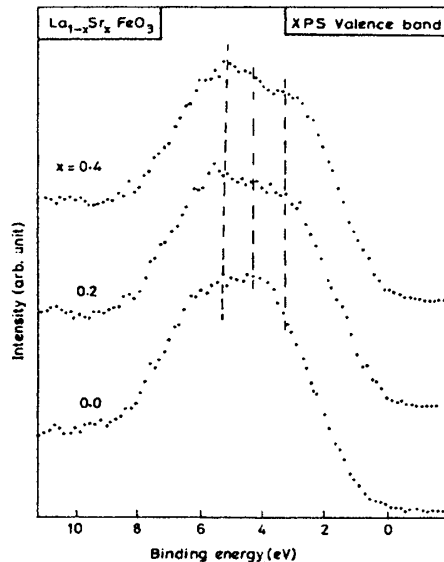


図 10: La_{1-x}Sr_xFeO₃ $x = 0.0, 0.2, 0.4$ の Al $K\alpha$ 線を用いた XPS の価電子帯のスペクトル [29]

4.2 結果と考察

4.2.1 電気抵抗

図 11 は光電子分光測定を行った試料と同じ条件で作製された $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 薄膜の電気抵抗を示している。抵抗測定の試料は、電流が伝導性のある基板を流れることを防ぐために、Nb をドーピングしていない SrTiO_3 基板上に成長させている。 $x = 0.67$ では、電荷不均化によって起こされる抵抗のとびが、バルク試料とほぼ同じ温度 ($T_{CD} = 190 \text{ K}$ [11, 31]) で起きている¹。

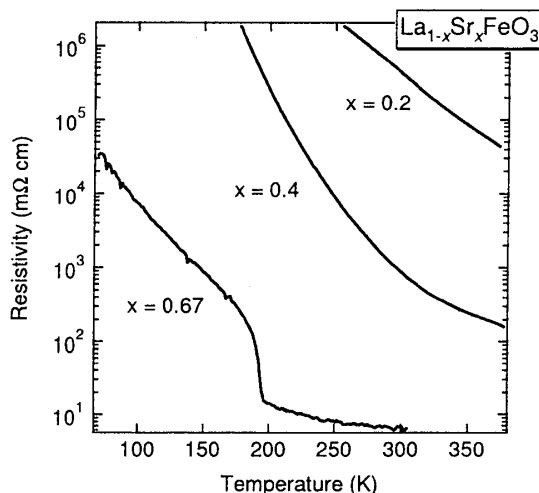


図 11: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 薄膜の電気抵抗

4.2.2 LaFeO_3

LSFO の組成依存に進む前に、まず La 端の組成 LaFeO_3 (LFO) の電子状態を議論する。図 12 に LFO の Fe 2p の光電子分光スペクトル、価電子帯の光電子分光スペクトル、O 1s の XAS スペクトルを示す。O 1s の XAS では、内殻ホールのポテンシャルの影響のため [32]、O 1s の内殻の光電子スペクトルと XAS スペクトルのみからは、 E_F の位置の決定はできない。そこで、図 12 (b) に示すように、ギャップの大きさが光学ギャップの 2.1 eV [7] に合うように XAS スペクトルをシフトさせて並べている。

価電子帯の主構造があらわれるエネルギー範囲 $[-(0 - 10) \text{ eV}]$ には、A, B, C で示される 3 つの構造が見られ、 -12 eV 付近にはサテライト構造が見られる。O 1s の XAS スペクトルは E_F から 5 eV 以内の空の Fe 3d 状態と、それより上の La 5d 状態を表している。空の Fe 3d 状態は、結晶場分裂によりピーク D と E に分かれている。

スペクトルを定量的に解釈するために、我々は配置間相互作用 (CI) を取り入れたクラスターモデル計算 [33, 8] を行った。採用したのは $[\text{FeO}_6]^{9-}$ の正八面体のクラスターである。このモデルでは、基底状態は以下のように記述できる。

$$\Psi_g = \alpha_1 |d^5\rangle + \alpha_2 |d^6 \underline{L}\rangle + \alpha_3 |d^7 \underline{L}^2\rangle + \dots \quad (10)$$

¹この転移はしばしば“金属絶縁体転移”と呼ばれるが、転移点より上でも電気抵抗は $d\rho/dT < 0$ である。

このモデルは、 d 電子がクラスター内に局在していると仮定しているため、LFO にとってはよい近似であると考えられる。なぜなら、LFO は絶縁体であり、LDA + U バンド計算によると、LFO の Fe 3d 状態はバンド分散が弱いので、並進対称性は Fe 3d バンドの角度積分光電子分光スペクトルにはあまり影響を与えないと考えられるからである。Fe 2p の内殻電子を放出した後の終状態は、

$$\Psi_f = \beta_1 |c d^5\rangle + \beta_2 |c d^6 \underline{L}\rangle + \beta_3 |c d^7 \underline{L}^2\rangle + \dots, \quad (11)$$

で与えられる。ここで、 c は Fe 2p の内殻ホールを表す。Fe 3d 電子を放出したときの終状態は

$$\Psi_f = \gamma_1 |d^4\rangle + \gamma_2 |d^5 \underline{L}\rangle + \gamma_3 |d^6 \underline{L}^2\rangle + \dots, \quad (12)$$

で、O 1s の XAS の終状態は

$$\Psi_f = \delta_1 |d^6\rangle + \delta_2 |d^7 \underline{L}\rangle + \delta_3 |d^8 \underline{L}^2\rangle + \dots, \quad (13)$$

で与えられる。O 1s の XAS のスペクトルは O 2p の非占有部分状態密度を表す。他の軌道は O 2p 軌道と強く混成しているため、O 1s XAS は空の Fe 3d と La 5d バンドを表すことになる。

価電子帯の光電子分光スペクトルを計算するには、O 2p バンドからの放出を Fe 3d のスペクトルに足さなければならない。O 2p バンドの形状は、He I ($h\nu = 21.2$ eV) で測定した La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃ の光電子分光スペクトル [34] から採用した。LaFeO₃ と La_{0.33}Sr_{0.67}FeO₃ の間の化学ポテンシャルのシフトを考慮に入れるために (図 15 参照)、He I のスペクトルは 0.78 eV 深い側にシフトさせた。原子の光イオン化断面積 [35] をもとに、O 2p の強度をさらに約 3 倍することによって [36]、Fe 3d 由来と O 2p 由来のスペクトルの相対強度を決定した。フィットさせるパラメーターは、O 2p 軌道から空の Fe 3d 軌道への電荷移動エネルギー (Δ)、3d-3d のオンサイトのクーロン相互作用エネルギー (U)、Fe 3d と O 2p 軌道の混成強度 (Slater-Koster パラメーター ($pd\sigma$) と ($pd\pi$)) であり、普通行われるように [33, 8]、($pd\sigma$)/($pd\pi$) = -2.2 と仮定した。飛び移り積分の電子配置依存も考慮に入れている [37]。Racah パラメーターは Fe³⁺ の自由なイオンの値に固定した ($B = 0.126$ eV, $C = 0.595$ eV) [38]。価電子帯のスペクトルについては原子内の多重項を考慮に入れた。Fe 2p のスペクトルについては、文献 [8] のように近似的にこれを取り扱っている。

計算された Fe 2p 内殻の光電子分光スペクトルは、次の半値全幅 (FWHM) を持つエネルギーに依存したローレンツ関数で広げている。

$$2\Gamma = 2\Gamma_0(1 + \alpha\Delta E), \quad (14)$$

ここで、 ΔE は主ピークから測ったエネルギーである。 $\alpha = 0.15$, $\Gamma_0 = 1.2$ eV としている。また、装置の分解能と内殻ホールと 3d の多重項による広がりを表すために、半値全幅 1.0 eV のガウス関数で広げた。一方、計算された価電子帯のスペクトルは、半値全幅 1.6 eV のガウス関数とエネルギーに依存したローレンツ関数 (FWHM = $0.2|E - E_F|$ eV) [39] で広げた。これらはそれぞれ、装置の分解能と d バンドの分散の両方の効果と、内殻ホールの寿命による幅を表している。最良のフィッティング結果は、図 12 に示すように、 $\Delta = 2.0$ eV, $U = 6.0$ eV, ($pd\sigma$) = -1.9 eV とおいて得られた。O 1s XAS スペクトルの分裂を再現するために、 $e_g - t_{2g}$ 結晶場のパラメータとして $10Dq = 0.41$ eV を仮定した。これらのパラメーターは、以前報告されているもの (LFO は電荷移動型絶縁体 ($\Delta < U$ [8]) であることを示している) と一致している。しかし、Fe 2p 内殻と価電子帯のスペクトルを同時に再現するために、 U の値は以前報告されている値 ($U = 7.5$ eV) [8] よりも小さくとらなければならなかった。同じパラメーターを用いて内殻準位と価電子帯のスペクトルの両方の再現に成功しているため、現在の結果は以前のもの [8] よりも正確であると考えられる。

(図 12 (b) に示されたように、この U の値で計算された光電子分光スペクトルは少し深く、バンドギャップの値は過大評価されているが。) Fe 2*p* のスペクトルについては、主ピークは主に $\underline{cd}^6\bar{L}$ と $\underline{cd}^7\bar{L}^2$ 終状態から来ており、その一方でサテライトには $\underline{cd}^5$ 終状態の寄与がかなりある。価電子帯については、3つの主構造は O 2*p* バンドの混ざった $d^5\bar{L}$, $d^6\bar{L}^2$ 終状態から来ており、その一方でサテライトには d^4 終状態の寄与が強い。 Δ の値が小さいために、光電子分光スペクトルの解釈には配位子のサイトに2つホールのある終状態が重要である。O 1*s* XAS スペクトルについては、終状態はほとんど d^6 の性格を持ち、そのために電荷移動した終状態 ($d^7\bar{L}$, $d^8\bar{L}^2$, ...) からの寄与をあまり考えずに解釈ができる。

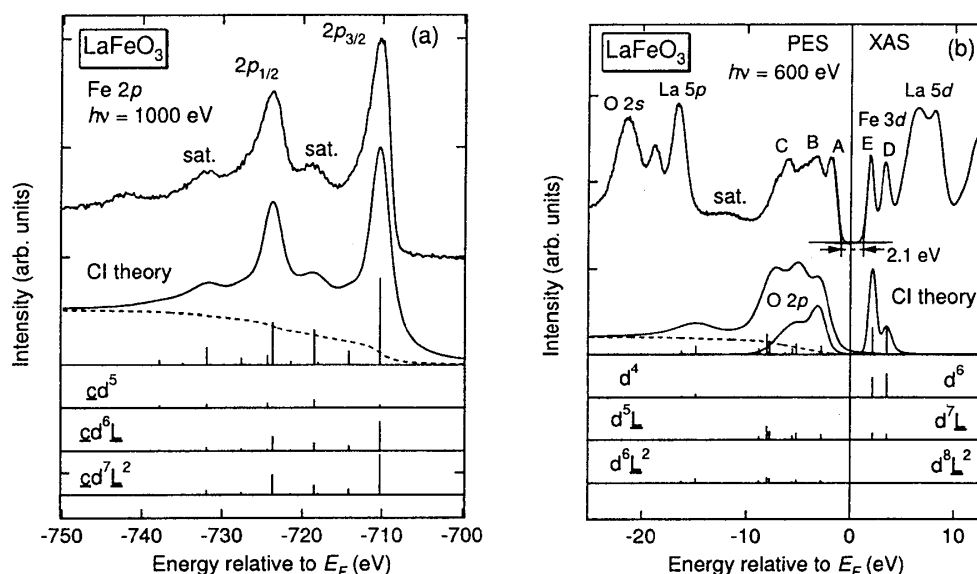


図 12: LaFeO₃ の光電子分光と XAS スペクトルとその CI クラスターモデル解析。下のパネルに、終状態が異なった電子配置ごとの寄与への分解を示す。点線は2次電子によるバックグラウンドを表す。(a) Fe 2*p* 内殻光電子分光スペクトル、(b) 価電子帯の光電子分光スペクトルと O 1*s* XAS スペクトル。

我々はさらに図 13 のように、スペクトルを LDA + U バンド計算と比較した。バンド計算には、Vosko, Wilk, Nusair らの交換相関ポテンシャルを用い [40]、全ポテンシャル線形化増強平面波法 (FLAPW 法) を用いた。LDA での実効的な Coulomb 相互作用のパラメーター $U_{eff} \equiv U - J$ はすべての Fe 3*d* 軌道に対し 2 eV とした [41]。また、G 型の反強磁性状態 (最近接の Fe 原子のスピンのすべてが反平行の状態) を仮定した。計算された状態密度 (DOS) は、装置の分解能とホールの寿命による広がりを考慮するために、半値全幅 0.15 eV のガウス関数とエネルギーに依存したローレンツ関数 ($\text{FWHM} = 0.2|E - E_F|$ eV) [39] で広げた。 E_F 以下では、 $h\nu = 600$ eV の光イオン化断面積 [35] を考慮し、O *p* の部分状態密度をさらに約 3 倍することによって [36]、O *p* と Fe *d* の状態密度を足しあわせた。 E_F 以上では、O 1*s* XAS スペクトルは O 1*s* 内殻からの双極子遷移によるものなので、O *p* の部分状態密度のみを考慮した。以前の報告 [42] と同様に、3つの主構造 A, B, C の再現に (B と C の間の弱い肩構造も含めて) 成功した。しかし、計算による 1.3 eV のバンドギャップは 2.1 eV の光学ギャップ [7] に比べると小さすぎる上、サテライト構造は再現できなかった。

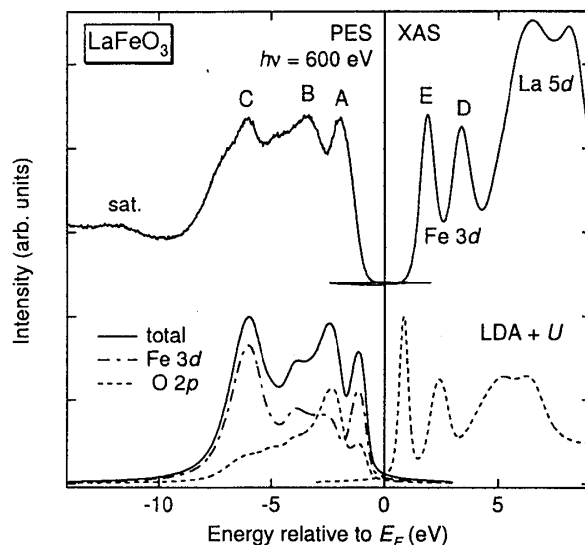


図 13: LaFeO₃ の光電子分光と O 1s XAS のスペクトルと LDA +*U* バンド計算との比較

この比較より、LFO の価電子帯のスペクトルは、CI クラスタモデル計算によっても、サテライト構造を除けば LDA +*U* バンド計算によっても説明できると結論付けられる。両方の計算が LFO の Fe 3*d* バンドの領域を同じくらいよく再現できるというのは、自然な結果である。なぜなら、*e_g* バンド (構造 A)、*t_{2g}* バンド (構造 B)、Fe 3*d* と O 2*p* の結合状態 (構造 C) には、ピーク位置と軌道の性質について、2つの計算で一对一の対応があるからである。

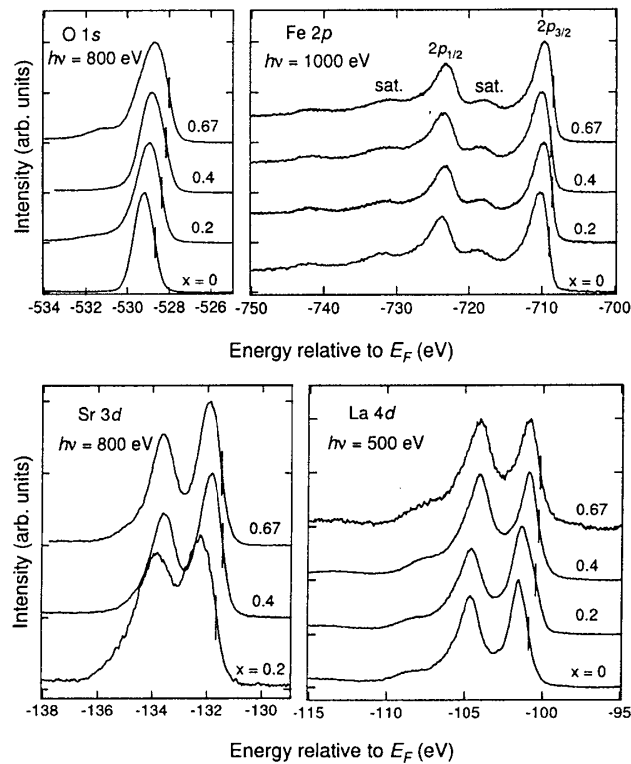
4.2.3 La_{1-x}Sr_xFeO₃

次に、LFO の電子状態がホールドーピングによってどのように変化するかという疑問に移る。図 14 は La_{1-x}Sr_xFeO₃ の内殻光電子分光スペクトルを表す。O 1*s* ピークの高結合エネルギー側の“汚れ”シグナルは *x* = 0.67 の試料を除いては十分に弱く、表面が非常に清浄であることを示している。Fe 2*p* 内殻スペクトルの形状はほとんど組成による変化がなく、ドーピングされたホールが主に Fe 3*d* ではなく O 2*p* の性格を持つという描像 [12] と一致する。

Fe 2*p* 内殻を除いてすべての内殻のスペクトルは、図 15 (a) にプロットしたように *x* の増加とともに低結合エネルギー側へシフトしている。ここでは、ピークのシフトの見積もりとして、表面の汚染によって [43, 44] 影響を受けないために低結合エネルギー側の傾きの中点を採用した。 μ から測定した内殻の結合エネルギーのシフト ΔE_B は次式で与えられる。

$$\Delta E_B = \Delta\mu + K\Delta Q + \Delta V_M + \Delta E_R, \quad (15)$$

ここで、 $\Delta\mu$ は化学ポテンシャルの変化、 ΔQ は考慮している原子の価電子数の変化、 ΔV_M はマードリングポテンシャルの変化、 ΔE_R は内殻ホールの遮蔽の変化をそれぞれ表す [19]。図 15 (a) に示すように、Fe 2*p* 内殻は他の内殻と異なった動き方をする。これはおそらく、Fe の形式価数がホールドーピングに伴って変化し、その結果、化学ポテンシャルシフトと“化学シフト” (ホールドーピングに伴う Fe の価数の増加によるもの、 $\propto -\Delta Q$) の両方を反映するからであろう。同様のふるまいは、他の遷移金属酸化物でも見られている [43, 44, 45]。O 1*s*、Sr 3*d*、La 4*d* 内殻が同様のシフトをす

図 14: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の内殻光電子分光スペクトル

ることは、マードルグポテンシャルの変化 (ΔV_M) が無視できるほど小さいことを表している。なぜなら、この項は陰イオンと陽イオンの内殻を逆の方向にシフトさせるからである。伝導電子による内殻ホールの遮蔽も、遷移金属酸化物では [43, 44, 45] 非常に小さいと考えられる。従って、我々は LSFO の $\Delta\mu$ として、これら 3 つの内殻のシフトの平均を採る。図 15 (b) は、こうして決定した $\Delta\mu$ を x の関数としてプロットしたものである。 $x = 0.4$ より上で、シフトは少し弱くなる。この理由としては、2 つが考えられる。1 つの理由は、 x の増大に伴う E_F の DOS の増大である。この説明は、 $-\partial\mu/\partial x$ が E_F での DOS に反比例するというリジッドバンド描像 [45] の枠内である。もうひとつの理由は、擬ギャップ (E_F での DOS の抑制、図 16 (a) 参照) と $x = 0.67$ 周辺の電荷不均化であり、これはリジッドバンド描像を超えるものである。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は E_F に擬ギャップがありアンダードープ領域で化学ポテンシャルのシフトの抑制が観測されている典型例である [43]。この現象は、一種の“微視的な相分離”である電荷ストライプの形成によると考えられている。この場合、ホールストライプ間の距離がホール濃度 x とともに減少する。大きな x でのシフトの抑制が電荷不均化と関連しているかどうかを知るために、 $x = 1$ までの更なる研究が必要である。

図 16 (a) は価電子帯の光電子スペクトルと O 1s XAS スペクトルのドーピング依存性を示す。ここでは、各 x での XAS スペクトルのフェルミ準位は、簡単のため、LFO のスペクトルのフェルミ準位の位置と、O 1s 内殻の x に依存したシフトから決定した²。光電子分光スペクトルでは、

²XAS スペクトル、特に遷移金属酸化物の O 1s の XAS は非占有状態の DOS を正確には表さないことと、正確な E_F の位置を決定することが難しいことは、以前からよく知られていることである。例えば、 CaVO_3 と SrVO_3 の逆光電子分光スペクトル (K. Morikawa *et al.*, Phys. Rev. B 52, 13711 (1995)) と O 1s XAS スペクトル (H. I. Inoue *et al.*, Physica C 235-240 1007 (1994)) は異なっている。O 1s XAS スペクトルは吸収端にピークがあるが、逆光電子分光によって測定された実際の DOS にはこのピークは存在しない。従って、ドーピングした場合の XAS スペクトルのすそは E_F

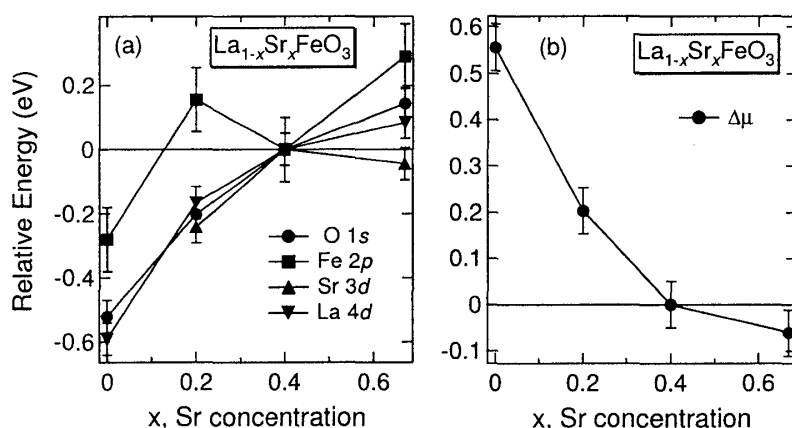


図 15: La_{1-x}Sr_xFeO₃ のスペクトル構造の結合エネルギーのシフト。(a) 内殻準位、(b) O 1s, Sr 3d, La 4d 内殻から見積もった化学ポテンシャルシフト。

LFO の場合と同様に 3 つの主構造 A, B, C とサテライト構造が見られる。La_{1-x}Sr_xMnO₃ [32] でも見られたように、ギャップ (E_F に有限の状態密度がないこと) あるいは擬ギャップ (E_F の状態密度の抑制) はすべての x で見られている。 $x = 0.67$ の試料は 190 K で金属絶縁体転移を起こすが、室温でも E_F にほとんど DOS がない。これは、図 11 に示したように、転移温度以上でさえも電気抵抗が $dp/dT < 0$ となっていることと関連しているかもしれない。サテライトの強度はほとんど組成依存がない。図 16 (b) は x に対してプロットした構造 A, B, C の結合エネルギーのシフトである。 $x = 0.4$ までは、ホールドーピングに伴い構造 A ~ C が E_F へ向かって動く。これらのシフトは内殻のシフトとよく一致し、価電子帯でリジッドバンド的なシフトが起こっていることを示している。それに加え、“ e_g バンド” と課される構造 A は x の増加に伴い弱くなり、 $x = 0.67$ でははっきり見えなくなる。このことは、“ e_g バンド” にホールがドーピングされることを示している。構造 A が x とともに弱くなる様子は、図 16 (c) でより明瞭に見てとれる。この図では、構造 B, C のエネルギー位置がそろそろようにスペクトルをシフトしている。XAS スペクトルでは、過去の研究 [12] で見られたように新しいピーク F が LFO のバンドギャップ内に成長する。このように光電子分光と XAS スペクトルは、スペクトル強度が E_F 以下の構造 A から E_F 以上の構造 F に移動し、ホールドーピングに伴い新しいスペクトル強度 F によってバンドギャップが埋まることを示している。構造 A と F のスペクトル強度を Sr 濃度 x の関数として図 16 (d) にプロットした。構造 F の強度は x にほぼ比例し、ドーピングされたホールがこの状態に入ること示している。さらに、すべての x で E_F はギャップや擬ギャップ内に位置している。これはすなわち、 E_F の強度が常に小さい (光電子分光からよりはっきりと分かる) ということであり、LSFO の相図で絶縁体領域が広いことに対応しているかもしれない。 E_F から約 2 eV 以内のこのリジッドバンド的ではない振る舞いは、単調な化学ポテンシャルシフトと一見矛盾する。従って、この系では、スペクトル構造のシフトに関する限りは、ホールドーピングの影響はリジッドバンド模型の枠内で記述できる一方、“ e_g バンド” は E_F でのギャップや擬ギャップをまたいで E_F より下から E_F より上へスペクトル強度が移動するというリジッドバンド的ではない振る舞いを示すと結論付けられる。

に有限の DOS があることを必ずしも意味しない。

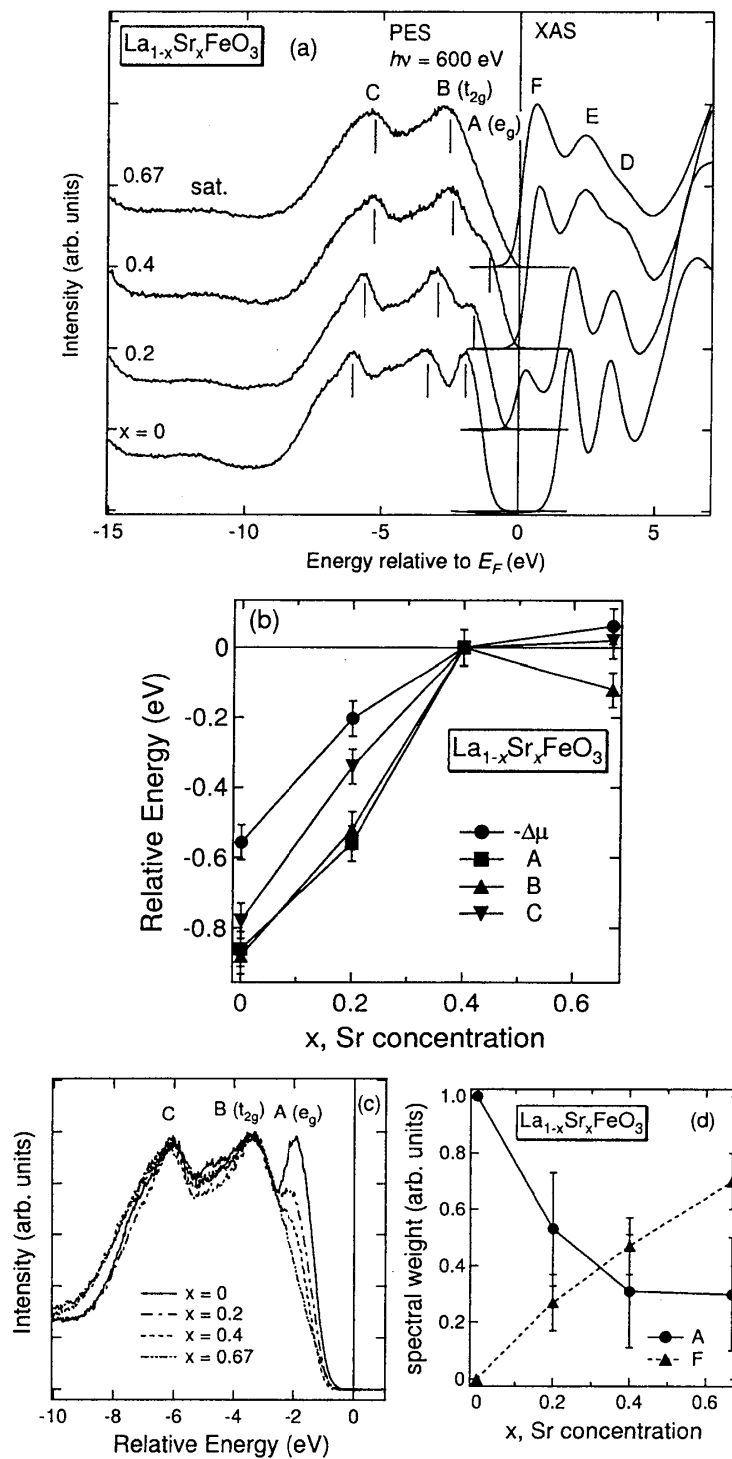


図 16: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の光電子分光と XAS のスペクトル。(a) 光電子分光と XAS のスペクトルを結合させたもの、(b) 価電子帯の構造のエネルギーシフト、(c) 構造 A、B、C がそろそろようにシフトさせた価電子帯の光電子分光スペクトル、(d) x の関数としての構造 A と F のスペクトル強度。

4.3 結論

我々は、エピタキシャル薄膜試料を用い、*in-situ* での光電子分光と XAS の測定を行うことにより、LSFO の電子状態の組成依存性を研究した。高エネルギー分解能の軟 X 線と良質の試料表面を用いることによって、バルク敏感性が高く、詳細な構造の分かる良質なスペクトルを得ることに成功した。LaFeO₃ の Fe 2*p* と 価電子帯の光電子分光スペクトルと、O 1*s* XAS スペクトルは、配置間相互作用を取り入れたクラスターモデル計算と、サテライト構造を除いては、バンド構造計算によって再現に成功した。内殻の結合エネルギーのシフトから、*x* の増加に伴い化学ポテンシャルがシフトすることが分かった。価電子帯のスペクトルの 3 つのピークのうち、“*e_g* バンド” によると考えられる、フェルミ準位 (E_F) に最も近いピークは *x* の増加に伴い E_F に向かって動くとともに弱くなっていき、その一方で、O 1*s* XAS スペクトルの E_F 直上のピークの強度は *x* とともに増加することがわかった。 E_F でのギャップや擬ギャップはすべての *x* で見られた。これは、この物質の絶縁体相が広いことの自然な結果であると考えられる。これらの結果は、リジッドバンド模型は (少なくとも *x* ~ 0.4 までは) 電子状態の全般的なシフトに適用できるが、 E_F 付近のスペクトル形状の変化は、ギャップをまたいでの E_F より下から上へのスペクトル強度の移動によって支配されており、リジッドバンド的ではないことを示している。

5 電荷不均化に伴う電子状態変化

5.1 はじめに

モット絶縁体へのキャリアドーピングは、様々な興味深い現象を引き起こす。最近、高温超伝導体の電荷ストライプ [46] やマンガン酸化物の巨大磁気抵抗との関連で、電荷整列 (CO) とそれに伴う金属絶縁体転移は、大きな関心を集めてきた。*x* ≈ 0.7 の La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO) は 190 K 以下で電荷不均化という特異な電荷整列を示し、それに伴って金属絶縁体転移と反強磁性秩序が生じる [6]。Battle らによる中性子回折実験により [13]、〈111〉方向に沿った 6 倍周期のスピンドensity波 (SDW) と 3 倍周期の電荷密度波 (CDW) が明らかになった。彼らは構造歪みが一見ないことも報告しているが、その一方で Li らによる電子回折実験により [14]、〈111〉方向に沿って局所的な構造の歪みがあることが分かった。光学伝導度スペクトルによると、CO 転移による格子歪みによって引き起こされるフォノンの分散の分岐の折りたたみによって、光学フォノンのモードが分裂することが分かった。この電荷不均化は、電荷移動エネルギーが実効的に負であるために [8]、 $3d^{4.33} \rightarrow 2d^5 + d^3$ よりむしろ $3d^5 \underline{L}^{0.67} \rightarrow 2d^5 + d^5 \underline{L}^2$ ($\underline{L}$ は O 2*p* バンドのホールを表す) と記述できることが分かっている。

松野らは、図 17 に示すように、LSFO (*x* = 0.67) のフェルミ準位 (E_F) 付近の詳細な温度依存性を研究した [11]。 E_F の強度は転移点をまたぐと劇的に変化することがわかった。彼らは *x* = 0.55 と 0.80 でも小さいが有限の変化があることを報告し (図 17)、*x* = 0.67 の周辺でも不完全な形で電荷不均化が起こっていることを推測している。しかし、彼らの測定では、励起光のエネルギーが低いために ($h\nu = 21.2 - 100$ eV) [35]、O 2*p* の寄与が Fe 3*d* の寄与より圧倒的に多くなってしまっていた。本研究では、高分解能の (~ 200 meV) 軟 X 線を用いることで、Fe 3*d* 状態のより詳しいスペクトル構造を得ることに成功した。我々はさらに、Fe 3*d* の寄与をより直接的に観測するために、2*p* → 3*d* 共鳴光電子分光を用いた。我々は、電荷不均化に伴う電子状態の変化を観測するために、LSFO (*x* = 0.67) 薄膜を、また、*x* = 0.4 や 0.2 でもスペクトルの変化があるかどうかを調べるために *x* = 0.4 と 0.2 の薄膜を研究した。

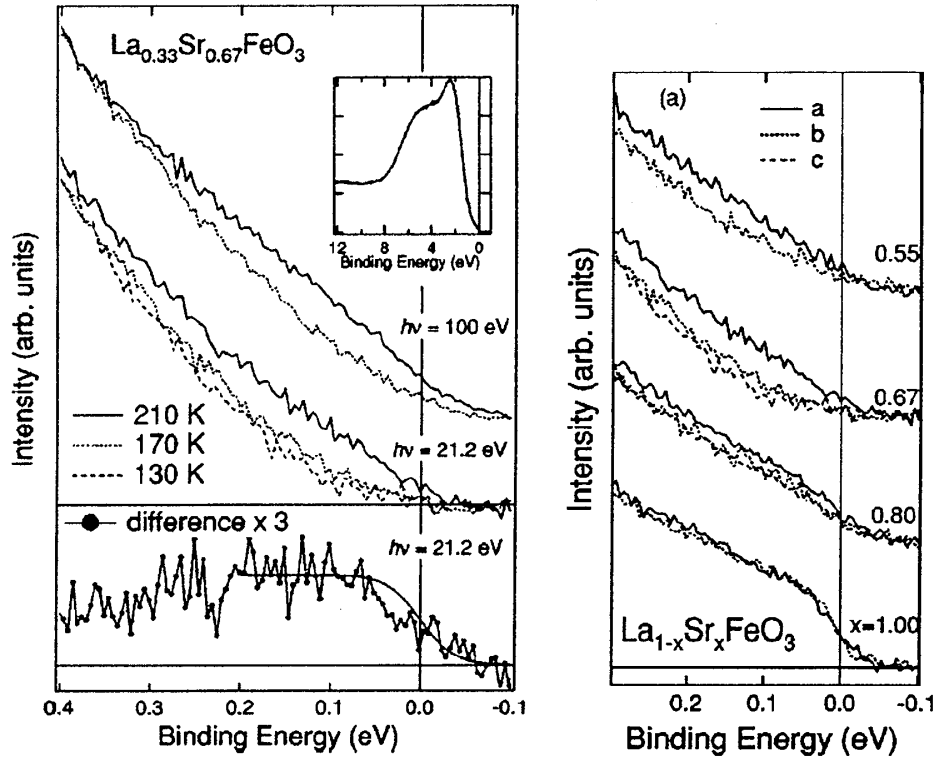


図 17: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ の価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性 左: $x = 0.67$ 右: $x = 0.55, 0.67, 0.80, 1.00$ [11]

5.2 結果と考察

5.2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.67$)

図 18 に $h\nu = 710$ eV (Fe $2p \rightarrow 3d$ 共鳴)、600 eV、40 eV で測定した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.67$) の価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性を示す。原子軌道の光電子放出断面積 [35] から、710 eV のスペクトルは Fe $3d$ 部分状態密度 (PDOS) を表し、40 eV では O $2p$ の PDOS に支配され、600 eV では Fe $3d$ と O $2p$ PDOS を混合したものになっている。スペクトルは温度とともに徐々に変化している。710 eV と 600 eV のスペクトルは、結合エネルギーの浅い方から深いほうへスペクトル強度の移動が E_F 以下 2 eV の範囲内 (e_g バンド内) で起こっていることを明瞭に示している。スペクトル強度の移動が起こるエネルギー範囲は約 2 eV であり、転移温度 $T_{CD} = 190$ K (~ 22 meV) と比較すると大きなものである。このような広いエネルギー範囲でのスペクトル強度の移動は、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [47]、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [48]、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [49]、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ [50, 51] などの他の遷移金属酸化物でも見られている。600 eV のスペクトルの -3.0 eV から E_F までの積分強度はほぼ一定であり、710 eV のスペクトルの同じエネルギー範囲での積分強度は温度の低下とともに増加する。40 eV のスペクトルはこの広いエネルギー範囲では変化しないようであるが、 E_F 付近ではスペクトル強度の移動が観測されている。これらの結果より、 E_F 付近の状態は O $2p$ が支配的であり、 E_F 以下の $-(1-2)$ eV 付近の状態は Fe $3d$ が支配的であると考えられる。スペクトル強度は E_F 付近の状態から $-(1-2)$ eV の状態の間で移動する。

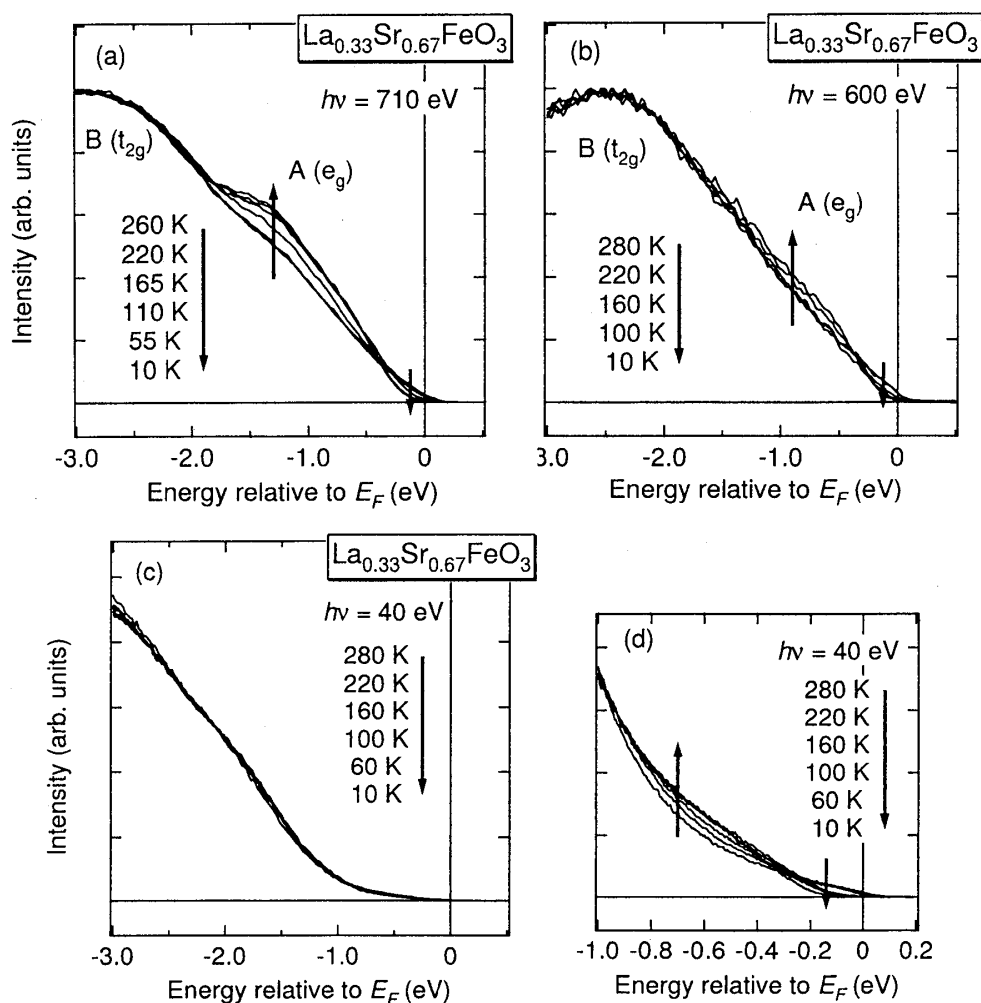


図 18: La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.67$) の価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性 (a) 710 eV (Fe $2p \rightarrow 3d$ 共鳴) (b) 600 eV (c) 40 eV (d) 40 eV (E_F 付近)

このスペクトル強度の移動をより正確に記述するために、 -2.0 eV から $+0.4$ eV まで積分した 710 eV のスペクトル (Fe $3d$ PDOS) を、温度の関数として図 19 (a) にプロットした。また、 -0.3 eV から $+0.1$ eV まで積分した 40 eV のスペクトル (O $2p$ PDOS) を図 19 (b) にプロットした。両方のグラフで転移点を挟んで大きなスペクトル強度の移動が観測された。Fe $3d$ PDOS に関しては、温度低下とともにスペクトル強度が増大し、O $2p$ PDOS に関しては、温度低下とともにスペクトル強度が減少する。

次に、XAS スペクトルの温度依存性を測定した。図 20 (a) は O $1s$ XAS スペクトルの温度依存性を示し、図 20 (b) は Fe $2p$ XAS スペクトルの温度依存性を示す。Fe $2p$ スペクトルはほとんど温度変化を示さない一方、O $1s$ スペクトルには大きな変化がある。Fe $3d$ 領域のピークが鋭くなり、最初のピークが温度低下とともに強度が強くなる。このスペクトルの変化は、温度低下とともに O $1s$ XAS スペクトルの E_F 付近の強度が増大するという意味で、光電子分光スペクトルの変化とは逆である。光電子分光スペクトルでは、 E_F 付近の強度は減少する。

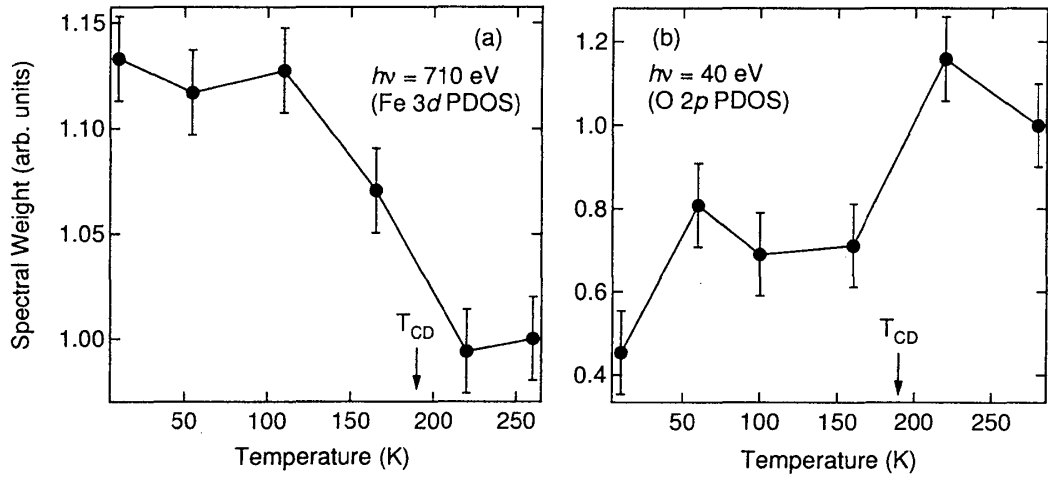


図 19: スペクトル強度の温度変化 (a) $h\nu = 710$ eV (Fe 3d PDOS) の -2.0 eV から $+0.4$ eV まで積分したスペクトル強度 (b) $h\nu = 40$ eV (O 2p PDOS) の -0.3 eV から $+0.1$ eV まで積分したスペクトル強度

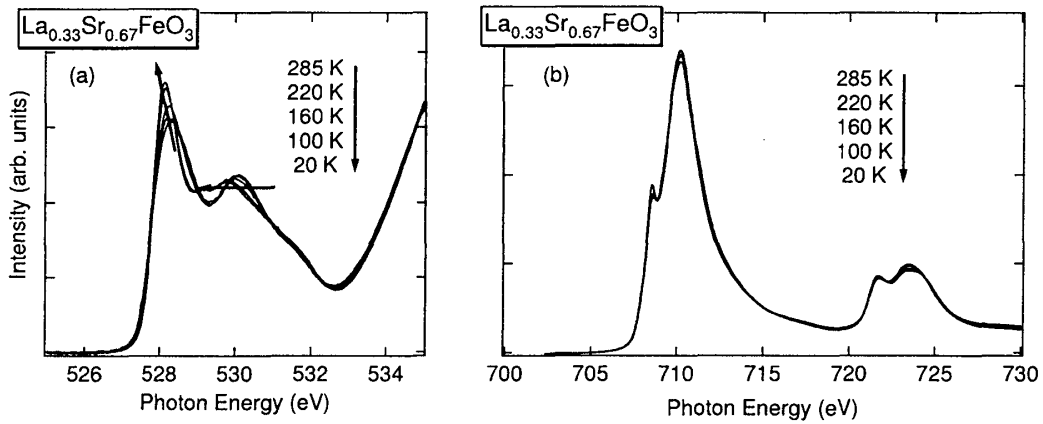


図 20: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.67$) の XAS スペクトルの温度依存性 (a) O 1s (b) Fe 2p

5.2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.4, 0.2$)

我々は $x = 0.4$ と 0.2 の薄膜についても同様の測定を行った。 $x = 0.4$ と 0.2 では、この系は全温度領域で絶縁体であり、何の相転移も示さない。従って、これらは $x = 0.67$ の適切な参照物質であると考えられる。さらに、不完全な電荷不均化というシナリオの確認として、 $x = 0.4$ や 0.2 でもスペクトルの温度変化があるのかどうかを調べることに興味がある。

図 21 は $h\nu = 710$ eV ($2p \rightarrow 3d$ 共鳴) と 600 eV で測定した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.4$) の価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性である。 $x = 0.67$ の場合と同様に、スペクトルは温度とともに徐々に変化する。 $x = 0.4$ のスペクトルの変化は $x = 0.67$ の場合と似ている。すなわち、 E_F 以下 2 eV 以内 (e_g バンド内) で、スペクトル強度が低結合エネルギーから高結合エネルギー

へ移動する。

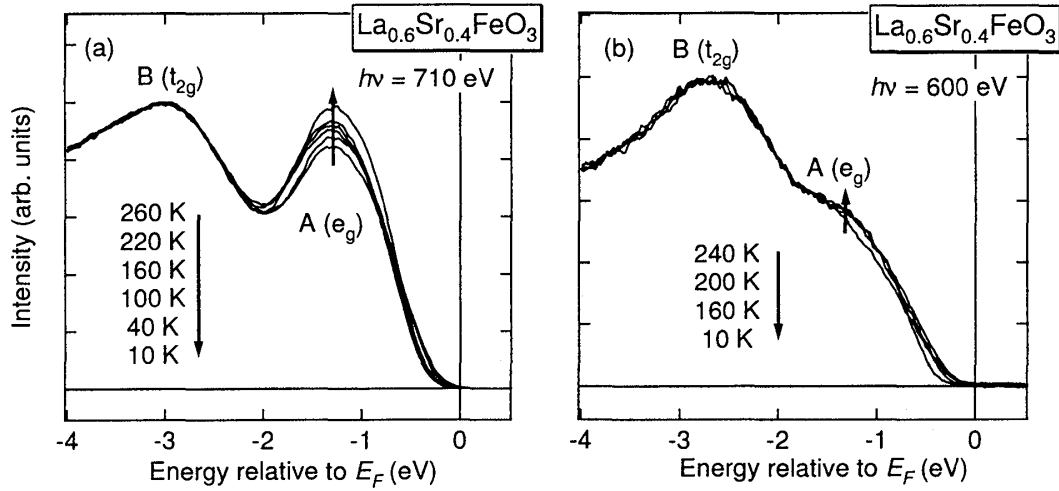


図 21: La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.4$) の価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性 (a) 710 eV (Fe 2p → 3d 共鳴) (b) 600 eV

我々はさらに、XAS スペクトルの温度依存性も測定した。図 22 (a) は O 1s XAS スペクトルの温度依存性を、図 22 (b) は Fe 2p XAS スペクトルの温度依存性を示す。Fe 2p スペクトルは $x = 0.67$ の場合と同様に、温度とともにほとんど変化しない。 $x = 0.67$ の場合と同様に、O 1s XAS スペクトルには大きな変化があり、変化の大きさは $x = 0.67$ に匹敵する。スペクトル強度が温度低下とともに最初のピークに移動する。

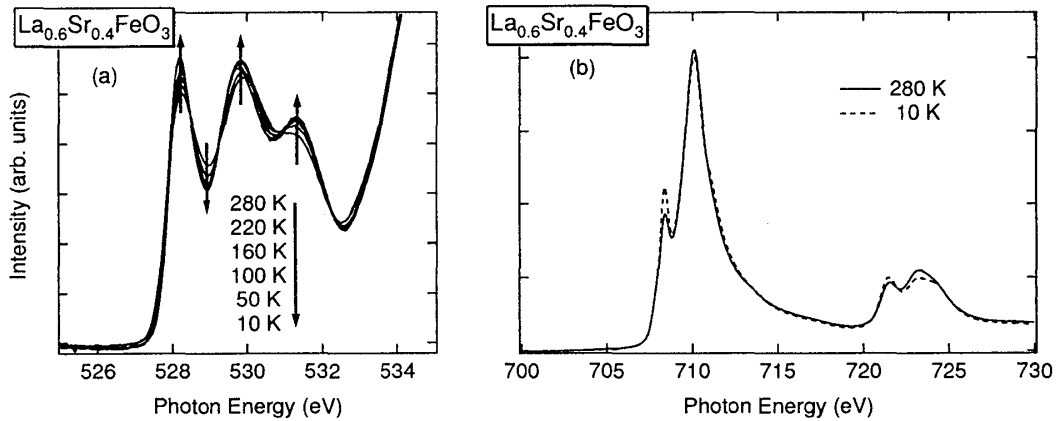


図 22: La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.4$) の XAS スペクトルの温度依存性 (a) O 1s (b) Fe 2p

$x = 0.2$ に関しては、図 23 に価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性を、図 24 に XAS スペクトルの温度依存性を示す。図 23 では、スペクトルは $x = 0.67$ や 0.4 の場合と同様に温度とともに徐々に変化し、スペクトル強度が e_g バンド内で移動する。これは、 $x = 0.67$ や 0.4 の場合と同様の振る舞いである。XAS スペクトルについては、Fe 2p スペクトルは $x = 0.67$ や 0.4 の

場合と同様に温度とともにあまり変化しない一方、O 1s スペクトルは少し変化するが、 $x = 0.67$ や 0.4 の場合ほどは激しく変化しない。

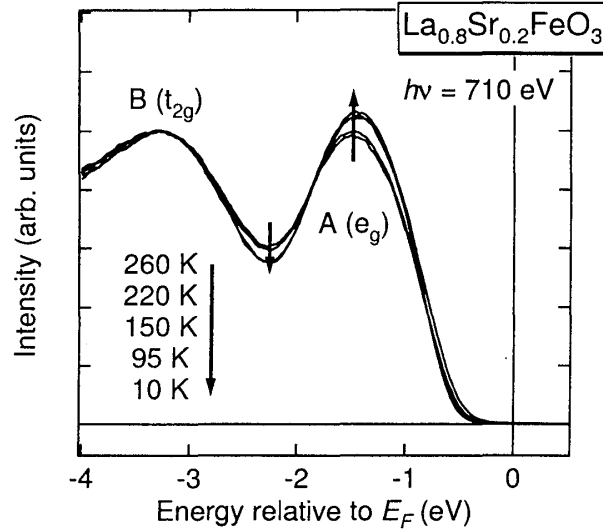


図 23: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2$) の 710 eV で ($\text{Fe } 2p \rightarrow 3d$ 共鳴) で測定した価電子帯の光電子分光スペクトルの温度依存性

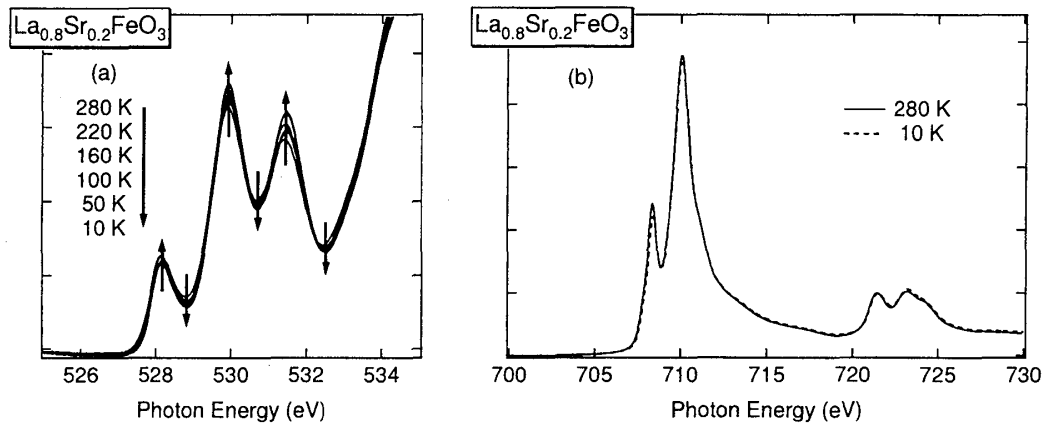


図 24: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.2$) の XAS スペクトルの温度依存性 (a) O 1s (b) Fe 2p

$x = 0.4$ と 0.2 の試料は電荷不均化転移を示さないにもかかわらず、 $x = 0.67$ と同様の温度依存性が価電子帯の光電子分光スペクトルと O 1s XAS スペクトルの両方で観測された。この結果は、 $x = 0.4$ や 0.2 でも不完全な形で局所的に電荷不均化が起こっていることを示唆している。 $x = 0.67$ では $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{5+} = 2 : 1$ となる電荷不均化が実現しており、 $x = 0.67$ 周辺の組成範囲では不完全で局所的な電荷不均化が起こっている可能性がある。これは、 $x = 0.55$ と 0.80 の以前の光電子分光の結果 [11] と符合する。こう考えれば、 x が 0.67 に近いときにこの不完全で局所的な電荷不均化がより起こりやすいと考えられるので、 $x = 0.4$ のスペクトルが $x = 0.2$ のスペクトルより

も激しく変化することの説明がつく。1 章で述べたように、LSFO の 1 つの大きな特徴は、絶縁体相が相図上で異常に広いことである (特に低温では $0 < x < 0.9$ で、室温でさえ $0 < x < 0.5$ で絶縁体である) [11]。4 章では、光電子分光と XAS スペクトルですべての x で E_F にギャップや擬ギャップが見られたことは、この物質の絶縁体相が広いことの自然な結果であると考えられることを結論づけた。この章の結果より、絶縁体領域が広いこととギャップや擬ギャップが存在することは、 $x = 0.67$ 周辺の不完全で局所的な電荷不均化に起因すると結論される。

5.3 結論

我々は、電荷不均化の転移温度をまたいだ電子状態の変化を研究するために、La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.67$) の光電子分光と XAS スペクトルの温度依存性を測定した。温度低下に伴いスペクトルが徐々に変化する様子が観測された。 E_F 以下では、 E_F より約 2 eV のエネルギー範囲 (e_g バンド) にわたってスペクトル強度の移動が観測された。このエネルギー範囲は、転移温度と比較してもより大きなものである。我々はまた、参照物質として La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.4, 0.2$) の光電子分光と XAS スペクトルの温度依存性を測定した。 $x = 0.67$ と類似した温度依存性が観測され、不完全で局所的な電荷不均化を示唆している。この不完全で局所的な電荷不均化は、LSFO の絶縁体相が広いことの起源であると考えられる。

6 角度分解光電子分光によるバンド構造の決定

6.1 はじめに

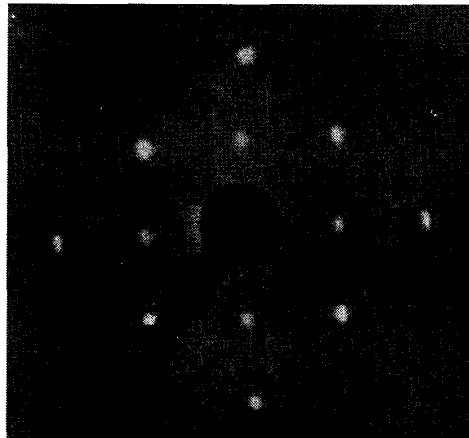
角度分解光電子分光 (ARPES) は、物質のバンド構造を直接決定する唯一の強力な実験手法である。ARPES は層状構造を持つ強相関電子系の電子状態の研究において、中心的な役割を果たしてきた。特に、高温超伝導体に対しては、ARPES はフェルミ面の形状や超伝導ギャップの k 空間での異方性などの重要な性質を明らかにしてきた [52]。

その一方で、La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO) のような 3 次元のペロブスカイト構造を持つ遷移金属酸化物に対しては、へき界面が存在しないため、ARPES での研究例はこれまでにほとんどなかった。本研究では、我々は LSFO の単結晶薄膜の *in-situ* での ARPES 測定を行った。*ex-situ* での ARPES 測定は、La_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ 薄膜 [53, 54] と La_{0.65}Ba_{0.33}MnO₃ 薄膜 [55] に対して行われたことがあるが、複雑な表面処理法を行っているにもかかわらず、観測されたバンドはほとんど平坦なものであった。*in-situ* 測定を行うことで表面処理は不要となり、我々は LSFO ($x = 0.4$) のバンド構造の決定に成功した。

6.2 結果と考察

ARPES スペクトルを測定する前に、我々は LEED パターンを測定することによって表面の清浄性を確認した。図 25 は、87 eV の入射電子を用いて測定した La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ 薄膜の LEED パターンである。1 × 1 の点がはっきりと観測されており、この薄膜の表面が清浄であることが確認できる。

図 26 (a) は垂直放出で励起光のエネルギーを 26 から 110 eV まで変えながら測定した La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ 薄膜の ARPES スペクトルである。ARPES スペクトルは励起光のエネルギーとともに大きく変化

図 25: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 薄膜の LEED パターン

し、いくつかの分散する構造を示している。このスペクトルの変化は LSFO の Γ -X 方向 (図 26 (b) に示される立方晶のペロブスカイト構造のブリルアン域参照) のバンド構造を表している。

我々は励起光のエネルギーを波数に変換することによって、バンド構造をマップした。垂直放出では、結晶面に平行な波数 $k_{\parallel}$ は常にゼロであり、結晶面に垂直な波数 $k_{\perp}$ は

$$k_{\perp} = 0.5123 \sqrt{h\nu - \phi - E_B + V_0} [\text{\AA}^{-1}],$$

で与えられる (2.1.3 参照)。ここで、 ϕ は仕事関数であり 4.5 eV としている。 V_0 は内部ポテンシャルである。図 26 (c) は ARPES 測定によって得られた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ の Γ -X 方向の実験的なバンド構造を示している。バンド構造をマップするために、我々は ARPES スペクトルにスムージングをかけた後に 2 階微分を取り、波数と結合エネルギーの空間にグレイスケールで強度をプロットした。内部ポテンシャルの値は、バンド構造の周期性より 10.5 eV と見積もられる。暗い部分がエネルギーバンドに対応する。測定は励起光を変化させながら行っているため、光イオン化断面積の効果が大きく、解釈は単純には行かない。特に、60 eV 付近に Fe 3p $\rightarrow$ 3d 共鳴があり、そのために図 26 (c) で X 点付近に強度の大きな変化がある。それにもかかわらず、結合エネルギーが 2-6 eV の領域にいくつかの大きな分散を示すバンドがあることがわかる。

垂直放出でのスペクトルの変化は断面積が変化する効果のため解釈が難しいので、我々は励起光のエネルギーを固定し、放出角を -12° から 32° まで変化させた。図 27 はある値に励起光のエネルギーを固定した場合の k 空間での変化の様子を表している。X-M 方向は $h\nu = 58$ eV に対応し、 Γ -X 方向は $h\nu = 38$ eV と 88 eV に対応する。

まず、我々は励起光のエネルギーを 58 eV に固定し、放出角を変えることで、X-M 方向のバンド構造を決定した。このエネルギーは Fe 3p $\rightarrow$ 3d 共鳴の範囲内にあるので、Fe 3d バンドの分散を得ることができる。図 28 は ARPES スペクトルと実験的なバンド構造を示している。放出角を波数に変換するために、我々は結晶面に垂直な波数 $k_{\perp}$ についての次の方程式を使った。

$$k_{\perp} = 0.5123 \sqrt{h\nu - \phi - E_B} \sin \theta [\text{\AA}^{-1}]$$

図中で e_g バンドと t_{2g} バンドの同定を行っている。 e_g バンドは結合エネルギーが約 1.3 eV のところに存在し、はっきりと分散を示しているが、 t_{2g} バンドはあまり分散を示していない。

次に、我々は励起光のエネルギーを 38 eV に固定し、放出角を変えることで、 Γ -X 方向のバ

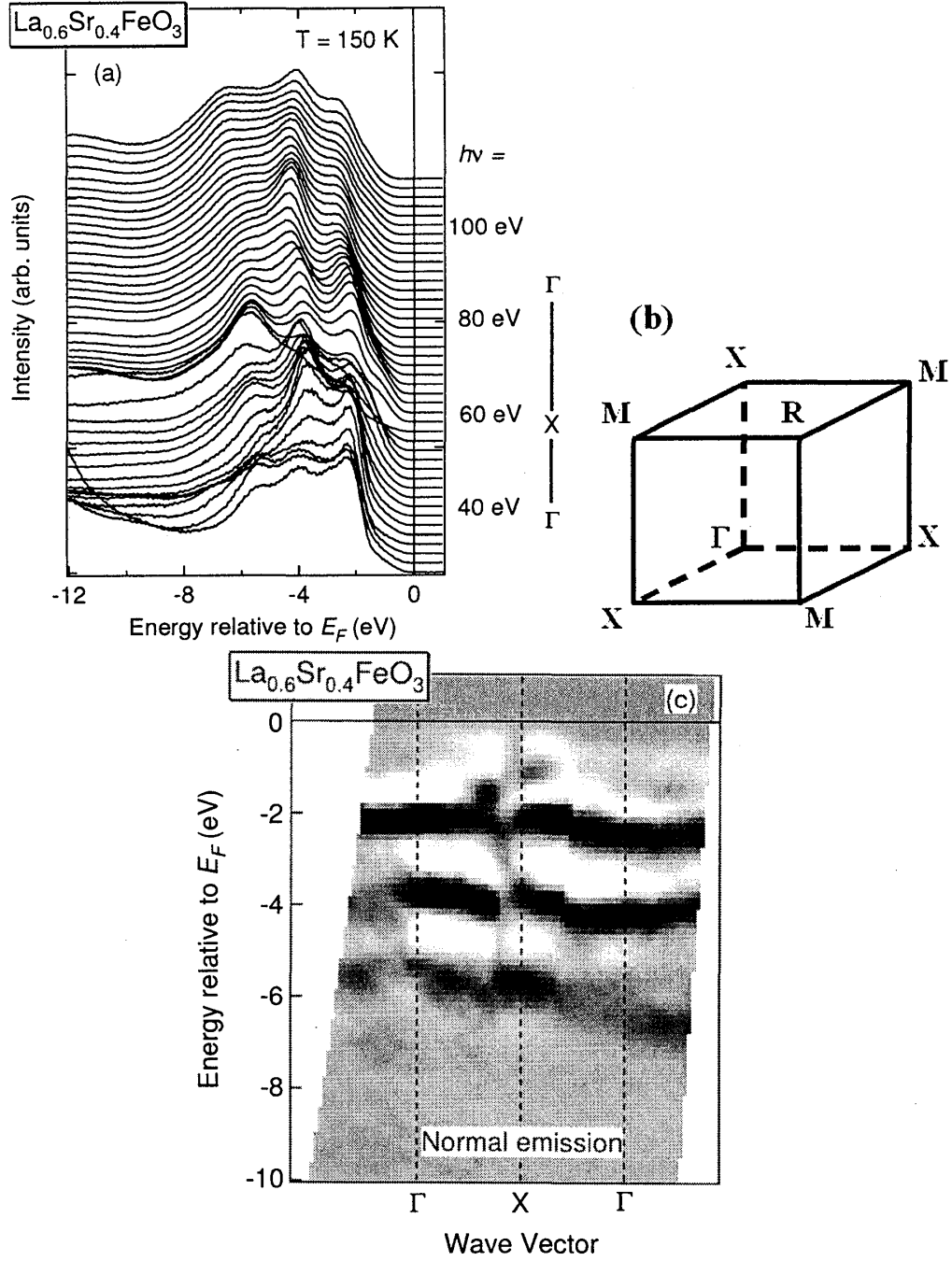


図 26: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 薄膜の垂直放出による ARPES スペクトル。(a) エネルギー分布曲線、(b) 立方晶のペロブスカイト構造のブリルアン域、(c) 薄膜の ARPES 測定によって得られた $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ の Γ -X 方向の実験的なバンド構造。(暗い部分がエネルギーバンドに対応する。)

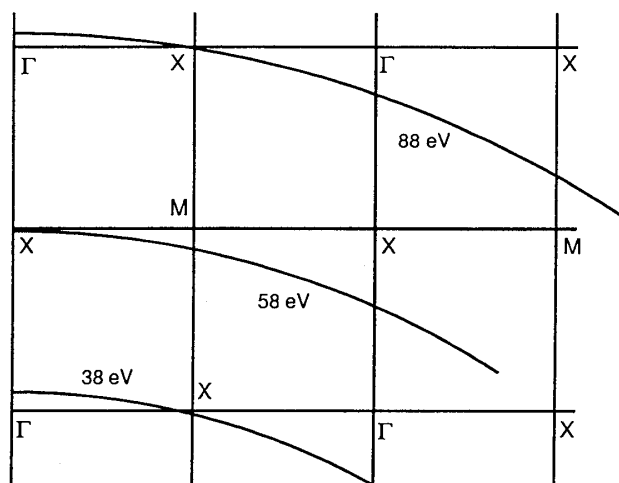


図 27: 励起光のエネルギーを固定した場合の k 空間での変化の様子

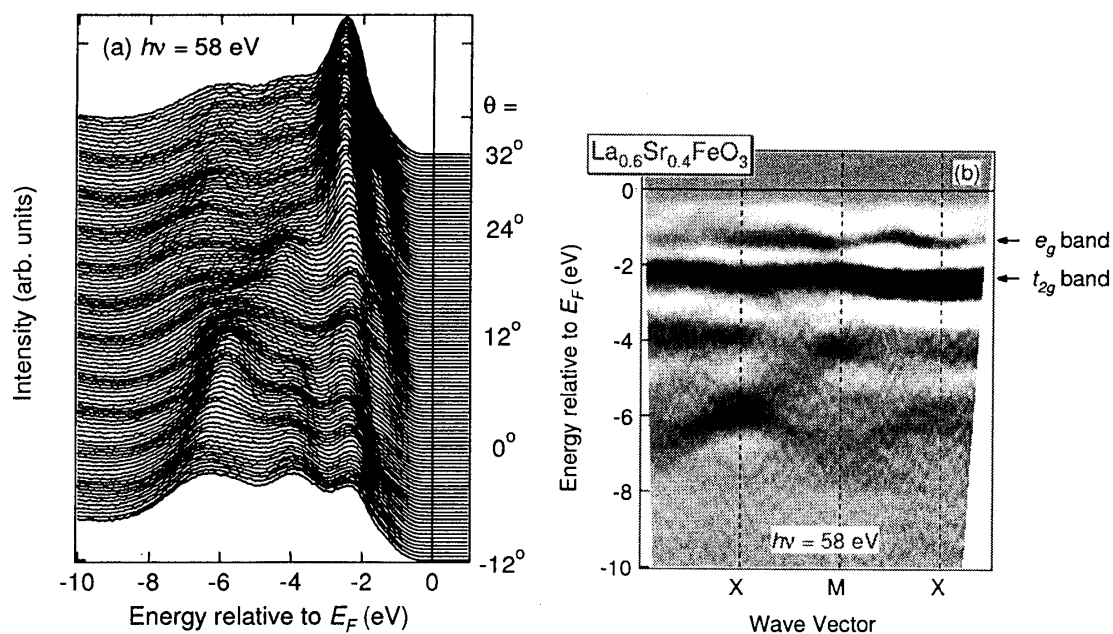


図 28: 58 eV での $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 薄膜の ARPES スペクトル。(a) エネルギー分布曲線、(b) X - M 方向の実験的なバンド構造。(暗い部分がエネルギーバンドに対応する。)

ンド構造を決定した。この方向は、図 26 に示した垂直放出と同じ方向である。図 29 は ARPES スペクトルと実験的なバンド構造を示す。

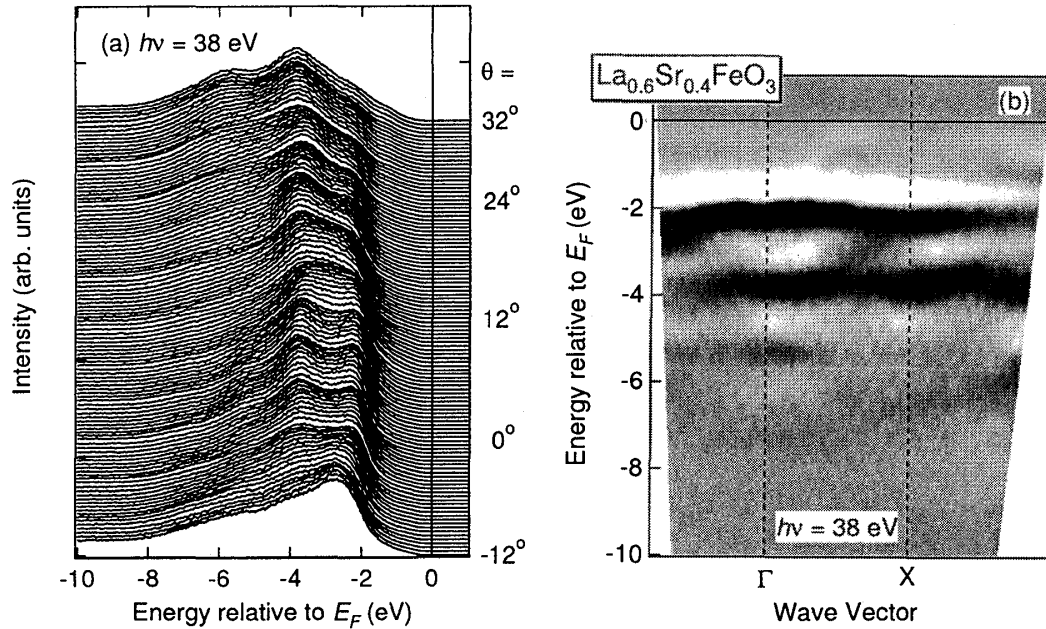


図 29: 38 eV での La_{0.6}Sr_{0.4}FeO₃ 薄膜の ARPES スペクトル。(a) エネルギー分布曲線、(b) Γ –X 方向の実験的なバンド構造。(暗い部分がエネルギーバンドに対応する。)

我々はまた、励起光のエネルギーを 88 eV に固定し、放出角を変えることで、 Γ –X 方向のバンド構造を決定した。図 30 は ARPES スペクトルと実験的なバンド構造を示す。これは 38 eV の場合と同じ方向であるが、断面積を考慮すると Fe 3d の寄与がより大きくなっている。

6.3 結論

我々は La_{1-x}Sr_xFeO₃ 単結晶薄膜の *in-situ* での ARPES 測定を行った。この物質はへき開面を持たない 3 次元ペロブスカイト構造を持つため、これは光電子分光で実験的にバンド構造を決定する唯一の方法である。結合エネルギーが 2–6 eV の範囲にいくつかの大きく分散するバンドが観測された。特に、 $h\nu = 58$ eV のときには、Fe 3p $\rightarrow$ 3d 共鳴を利用することで、 e_g バンドの分散を観測した。

7 結論

本論文では、我々は *in-situ* 光電子分光 (PES) と X 線吸収分光 (XAS) 測定により、ペロブスカイト型遷移金属酸化物である La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSFO) のエピタキシャル成長させた薄膜の電子構造を研究した。

4 章では、La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.67$) 薄膜を研究し、電子構造のホール濃度依存性を議論した。高エネルギー分解能の軟 X 線と良質の試料表面を用いることによって、バルク敏感性

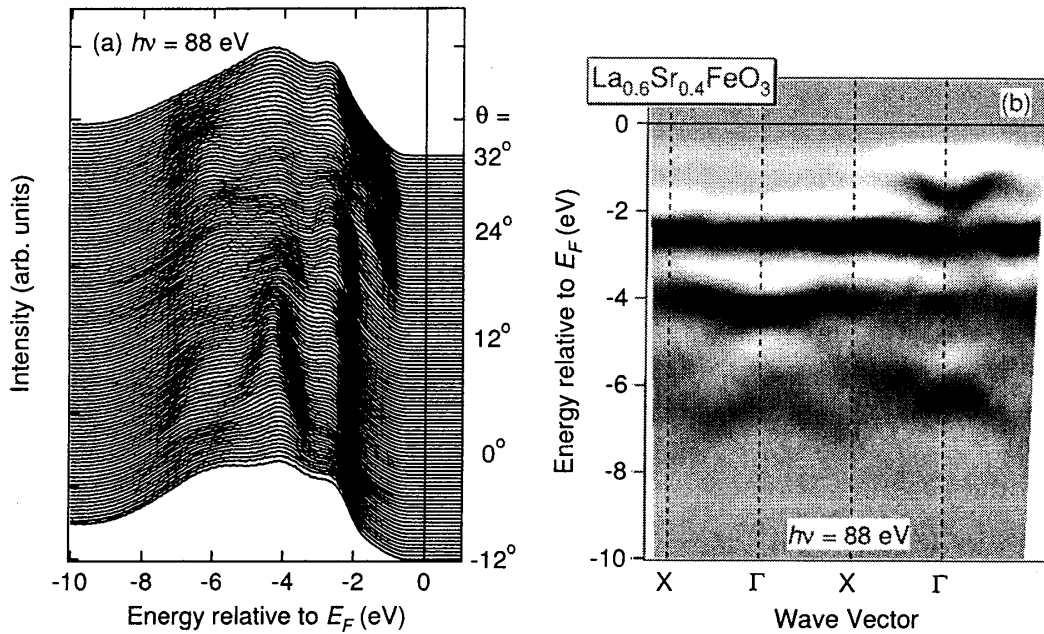


図 30: 88 eV での $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 薄膜の ARPES スペクトル。(a) エネルギー分布曲線、(b) Γ -X 方向の実験的なバンド構造。(暗い部分がエネルギーバンドに対応する。)

が高く、詳細な構造の分かる良質なスペクトルを得ることに成功した。 LaFeO_3 の Fe 2*p* と価電子帯の光電子分光スペクトルと、O 1*s* XAS スペクトルは、配置間相互作用を取り入れたクラスターモデル計算と、サテライト構造を除いては、バンド構造計算によって再現に成功した。内殻の結合エネルギーのシフトから、*x* の増加に伴い化学ポテンシャルがシフトすることが分かった。価電子帯のスペクトルの3つのピークのうち、“*e_g* バンド”によると考えられる、フェルミ準位 (E_F) に最も近いピークは *x* の増加に伴い E_F に向かって動き、弱くなっていき、その一方で、O 1*s* XAS スペクトルの E_F 直上のピークの強度は *x* とともに増加することが分かった。 E_F でのギャップや擬ギャップはすべての *x* で見られた。これらの結果は以下のことを示している。リジッドバンドモデルは (少なくとも $x \sim 0.4$ までは) 電子状態の全般的なシフトに適用できるが、 E_F 付近のスペクトル形状の変化は、ギャップをまたいでの E_F より下から上へのスペクトル強度の移動によって支配されており、リジッドバンドから非常に外れている。以上が、 LaFeO_3 (電荷移動型絶縁体) から SrFeO_3 (酸素ホールの金属) へ、電子構造がどのように変化するかの描像であり、1章の最初の問いへの答えである

5章では、我々は電荷不均化に伴う電子状態の温度変化を研究した。電荷不均化の転移温度をまたいだスペクトルの変化を研究するために、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.67$) の光電子分光と XAS スペクトルの温度依存性を測定した。温度低下に伴いスペクトルが徐々に変化する様子が観測された。 E_F 以下では、約 2 eV のエネルギー範囲 (*e_g* バンド) にわたってスペクトル強度の移動が観測された。このエネルギー範囲は、転移温度と比較してもより大きなものである。このスペクトルの変化を解釈するために、スペクトル強度の移動のモデルを提唱した。 E_F 以下では、スペクトル強度が O 2*p* の性格を持つ E_F 付近の状態から Fe 3*d* の性格を持つ状態へ移動する。 E_F 以上では、O 2*p* の性格を持つスペクトル強度が温度低下とともに増大する。以上の結果が1章の2番目の問いへの答えである。 CaFeO_3 や Fe_3O_4 のような電荷整列を示すほかの Fe 酸化物も研究すれば、このようなスペクトル強度の移動が共通の現象なのかどうか分かり、興味深いであろう。我々はま

た、参照物質として La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.4$ と 0.2) の光電子分光と XAS スペクトルの温度依存性を測定した。 $x = 0.67$ と類似した温度依存性が観測され、不完全で局所的な電荷不均化を示唆している。この不完全で局所的な電荷不均化は、LSFO の絶縁体相が広いことの起源であると考えられる。これが 1 章の 3 番目の問いへの答えである。

6 章では、1 章の最後の問いへの答えとして、我々は La_{1-x}Sr_xFeO₃ ($x = 0.4$) 単結晶薄膜の *in-situ* での角度分解光電子分光 (ARPES) 測定を行った。この物質はへき開面を持たない 3 次元ペロブスカイト構造を持つため、これは光電子分光で実験的にバンド構造を決定する唯一の方法である。結合エネルギーが 2–6 eV の範囲にいくつかの大きく分散するバンドが観測された。特に、 $h\nu = 58$ eV のときには、Fe 3*p* → 3*d* 共鳴を利用することで、*e_g* バンドの分散を観測した。

以上をまとめると、以下の結果が得られた。ホールドープに関しては、リジッドバンドモデルは電子状態の全般的なシフトに適用できるが、 E_F 付近ではギャップをまたいで E_F より下から上へスペクトル強度が移動する。これは非常にリジッドバンドから外れた振る舞いである。 E_F でのギャップや擬ギャップがすべての x で見られたことは、この物質の絶縁体相が広いことの自然な結果であると考えられる。スペクトルの温度依存性からは、広い絶縁体領域とギャップや擬ギャップの存在は $x = 0.67$ 周辺の不完全で局所的な電荷不均化のせいであると結論される。この新しい視点からさらに研究を進めることは大変興味深い。最後に、ARPES 測定からは、この物質のバンド構造を初めて実験的に観測することに成功した。

謝辞

藤森淳教授には、遷移金属酸化物薄膜という興味深いテーマを与えて下さり、常に親切で暖かいご指導を頂きました。そのおかげでこの修士論文を書き上げることができたことを心より感謝いたします。

溝川貴司助教授には、多くの有用な助言や議論を頂きました。特に、クラスターモデル計算は溝川先生に教えていただいたものです。深く感謝いたします。

岡崎浩三博士には、光電子分光法やその装置について基礎から教えて頂きました。感謝いたします。

組頭広志博士と尾嶋正治教授には、PF で *in-situ* 光電子分光を行う貴重な機会を与えていただき、深く感謝いたします。また、以下の尾嶋研究室の方々にも心より感謝いたします。堀場弘司博士には PF での光電子分光の測定法を教えてくださいました。近松彰君にはいつも測定を手伝って頂きました。小林大介君、橋本龍司君、豊田大介君には良質の La_{1-x}Sr_xFeO₃ エピタキシャル薄膜を作製して頂きました。岡林潤博士、谷内敏之君、豊田智史君には、研究分野が異なるにもかかわらず多くの場面で助けていただきました。

小野寛太助教授、Mikk Lippmaa 助教授、川崎雅司教授、鯉沼秀臣教授には、常に多くの助言、議論、暖かい励ましを頂きました。感謝いたします。

藤森 - 溝川研の皆様にも感謝いたします。滝沢優君と小林正起君には、装置の管理において大変助けて頂きました。滝沢君には PF での測定も多く手伝って頂きました。孫珍永博士、James Quilty 博士、田中清尚氏、朝倉大輔氏、石田行章氏、八木創氏、黄鐘日君、平田玄君、Tran Thanh Trung 君には、ご自身の研究でお忙しいときでも装置管理を助けて頂いたり、私の研究に関して多くの助言を頂きました。また、江端一晃君、橋本信君、柴田旭君、田久保耕君、藤井靖大君にも多くの議論や励ましを頂きました。

最後に、大学院で研究する機会を与えてくださり、私を支えてくださった両親に心より感謝いた

します。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [3] M. A. van Veenendaal, R. Schlatmann, G. A. Sawatzky, and W. A. Groen, *Phys. Rev. B* **47**, 446 (1993).
- [4] H. Eisaki, S. Uchida, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, J. van Elp, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, S. Hosoya, and H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **45**, 12513 (1992).
- [5] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, W. M. C. Foulkes, M. Schluter, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, L. W. Rupp, B. Batlogg, Y. L. Soo, Z. H. Ming, A. Krol, and Y. H. Kao, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 104 (1991).
- [6] M. Takano, J. Kawachi, N. Nakanishi, and Y. Takeda, *J. Solid State Chem.* **39**, 75 (1981).
- [7] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993).
- [8] A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- [9] T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1638 (1991).
- [10] T. Kawakami, S. Nasu, K. Kuzushita, T. Sasaki, S. Morimoto, T. Yamada, S. Endo, S. Kawasaki, and M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 33 (2003).
- [11] J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, Y. Takeda, S. Kawasaki, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **60**, 4605 (1999).
- [12] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 4511 (1992).
- [13] P. D. Battle, T. C. Gibb, and P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **84**, 271 (1981).
- [14] J. Q. Li, Y. Matsui, S. K. Park, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 297 (1997).
- [15] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2497 (1998).
- [16] J. Choi, C. B. Eom, G. Rijnders, H. Rogalla, and D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1447 (2001).
- [17] H. Kumigashira, K. Horiba, H. Oguchi, K. Ono, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3430 (2003).

- [18] K. Horiba, H. Oguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Rev. Sci. Instr.* **74**, 3406 (2003).
- [19] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [20] T. A. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- [21] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [22] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [23] M. Watanabe, A. Toyoshima, Y. Azuma, T. Hayaishi, Y. Yan, and A. Yagishita, *PROC. SPIE* **3150**, 58 (1997).
- [24] K. Ono, J. H. Oh, K. Horiba, M. Mizuguchi, M. Oshima, T. Kiyokura, F. Maeda, Y. Watanabe, A. Kakizaki, T. Kikuchi, A. Yagishita, and H. Kato, *Nucl. Instr. and Meth. A* **467-468**, 573 (2001).
- [25] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishio, A. Ohtomo, H. Kubota, M. Kawasaki, and M. Yoshimoto, *Appl. Surf. Sci.* **109/110**, 514 (1997).
- [26] S. Ohashi, M. Lippmaa, N. Nakagawa, H. Nagasawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Rev. Sci. Instr.* **70**, 178 (1999).
- [27] T. Ohnishi, D. Komiyama, T. Koida, S. Ohashi, C. Stauter, H. Koinuma, A. Ohtomo, M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, T. Kikuchi, and K. Omote, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 536 (2001).
- [28] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishihara, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [29] A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **48**, 14818 (1993).
- [30] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki, and S. Suga, *Nature* **403**, 396 (2000).
- [31] T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, R13326 (1998).
- [32] T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano, *Phys. Rev. B* **51**, 13942 (1995).
- [33] A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984).
- [34] J. Matsuno (unpublished).
- [35] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [36] G. A. Sawatzky and D. Post, *Phys. Rev. B* **20**, 1546 (1979).
- [37] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **48**, 14150 (1993).
- [38] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9**, 766 (1954).

- [39] H. Höchst, P. Steiner, G. Reiter, and S. Hüfner, *Z. Phys. B* **42**, 199 (1981).
- [40] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [41] I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **53**, 7158 (1996).
- [42] D. D. Sarma, N. Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada, and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1126 (1995).
- [43] A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Tamasaku, H. Eisaki, S. Uchida, T. Kimura, T. Sasagawa, and K. Kishio, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2101 (1997).
- [44] J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Takeda, and M. Takano, *Europhys. Lett.* **59**, 252 (2002).
- [45] A. Fujimori, A. Ino, J. Matsuno, T. Yoshida, K. Tanaka, and T. Mizokawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **124**, 127 (2002).
- [46] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
- [47] J.-H. Park, C. T. Chen, S.-W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4215 (1996).
- [48] S. Suga, T. Matsushita, M. Tsunekawa, T. Iwasaki, J. Samejima, Y. Kuwata, A. Kimura, A. Sekiyama, A. Fujimori, H. Ishii, T. Miyahara, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Physica B* **237-238**, 413 (1997).
- [49] A. Chainani, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **56**, R15513 (1997).
- [50] I. Vobornik, L. Perfetti, M. Zacchigna, M. Grioni, G. Margaritondo, J. Mesot, M. Medarde, and P. Lacorre, *Phys. Rev. B* **60**, R8426 (1999).
- [51] K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, E. V. Sampathkumaran, M. J. Martinez-Lope, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **67**, 073101 (2003).
- [52] Z.-X. Shen and D. S. Dessau, *Phys. Rep.* **253**, 1 (1995).
- [53] D. N. McIlroy, C. Waldfried, J. Zhang, J.-W. Choi, F. Foong, S. H. Liou, and P. A. Dowben, *Phys. Rev. B* **54**, 17438 (1996).
- [54] J. Zhang, D. N. McIlroy, P. A. Dowben, S. H. Lieu, R. F. Sabirianov, and S. S. Jaswal, *Solid State Commun.* **97**, 39 (1996).
- [55] C. Waldfried, D. N. McIlroy, S.-H. Liou, R. Sabirianov, S. S. Jaswal, and P. A. Dowben, *J. Phys.: Condens. Mat.* **9**, 1031 (1997).