

## [ 研究 ]

# 層状 4d 電子系超電導体 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の光電子分光

## Photoemission Study of the Layered 4d-Electron Superconductor $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

井 上 公 相 浦 義 弘 長 谷 泉

I. INOUE

Y. AIURA

I. HASE

Ultraviolet photoemission spectrum of a layered-perovskite superconductor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  around the Fermi level is considerably different from the density of states obtained by a band calculation based on the local density approximation. Although the significant spectral-weight redistribution is considered to be an evidence of the large electron correlation in this system, the effective mass is not so enhanced. A possible scenario to coordinate both of the phenomena is discussed.

### § 1 はじめに

我々はこれまでに  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の共鳴光電子分光測定と高分解能の角度積分型光電子分光測定を行い、この系の電子状態について研究してきている。本稿ではこれまでの本研究に関する我々の論文 [ I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, Y. Haruyama, Y. Nishihara, A. Fujimori, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, F. Lichtenberg, and J. G. Bednorz, in Proceedings of International Conference of Physical Phenomena on High Magnetic Field II (PPHMF-II), Tallahassee, May 1995. (World Scientific, Singapore, 1996); I. H. Inoue, Y. Aiura, Y. Nishihara, Y. Haruyama, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Physica B* 223&224, 516 (1996); I. H. Inoue, Y. Aiura, Y. Nishihara, Y. Haruyama, S. Nishizaki, Y. Maeno, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 78, 175 (1996); I. H. Inoue, Thesis (University of Tokyo 1999). ] の概要について簡単に報告する。

### § 2 実 験

角度積分型光電子分光の測定は電総研電子基礎部の光電子分光測定装置にて行った。励起光は He I 放電管による 21.22 eV の真空紫外光と、Mg K $\alpha$ 線 (1253.6 eV) である。光電子のエネルギーは VG 社製の半球型アナライザー (CLAM-II) によって測定した。エネルギー分解能は真空紫外光での測定に対して約 45 meV である。実験はミュームタル製 (残留磁場は 5 mG 以下) の超高真空チャンパー内

で行われた。

共鳴光電子分光の測定は高エネルギー加速器研究機構の物質構造科学研究所放射光施設 (Photon Factory) のビームライン BL-18A を利用して行った。BL-18A は 4 つのグレイティングを擁する定角斜入射分光器 (CDM) を用いたビームラインであり、この実験では入射光 30 ~ 70 eV 用のグレイティング  $G_2$  を使用した。光電子のエネルギーは VG 社製の半球型アナライザー (CLAM-I) によって測定した。エネルギー分解能は真空紫外光での測定に対して約 56 meV である。

試料は京都大学の前野悦輝助教授の研究室より供給された劈開しにくい良質の単結晶を用いて行った。すべての測定に際して、試料は、超高真空中 ( $\sim 2 \times 10^{-11}$  Torr) で冷却 (約 80 K) したままの状態、表面をダイヤモンドファイルを用いて頻繁にやすりがけしている。これにより、ガスの吸着や脱離などによる表面の劣化が原因で光電子スペクトルの形状が変化してしまうということを防ぐことができると考えられている。やすりがけをした表面というのは微小かつ任意方向の劈開面の集まりであるため、いわゆる表面バンド状態のようなものは形成されにくいと考えられる。この点で、やすりがけをした試料を用いた角度積分型の光電子スペクトルの与える電子状態についての知見と、劈開面を用いた (角度分解型の) 光電子スペクトルの与えるそれとが全く異なってしまうことは十分にありうることである<sup>注1)</sup>。現状では、前者の方がよりバルクの状態を反映していると考えられているが、必ずしもそうであるとは断定できないので、本研究の結果を踏まえ、さらに表面の影響を何等かの手法で除去するような実験が行

**KEY WORDS** :  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , Photoemission spectroscopy, Spectral weight redistribution.

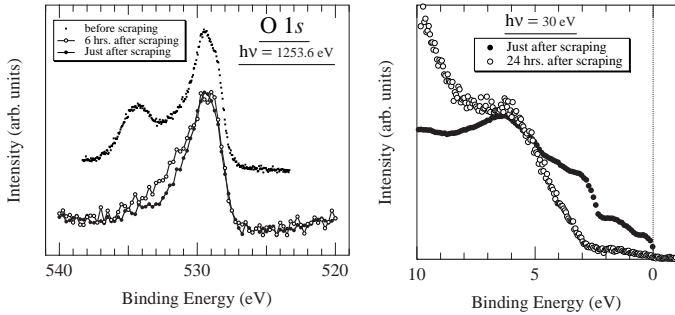


図 1 酸素1s準位 (左)、および価電子帯 (右) の光電子スペクトル。やすりがけを行う前後でスペクトルの形状に大きな変化が見られる。試料表面の劣化に伴い酸素1sピークの高エネルギー側の強度が増大してくるので、頻繁にやすりがけを行いながらこの変化をチェックすることで、清浄表面での測定が行えるように留意した。

われることが今後期待されている。

§ 3 結果と考察

本研究では、十分にやすりがけを行った試料から得られるスペクトルは常に同じ形状であることを確認してある。しかしながら、時間が経つにつれて、酸素 1s のピークの形状および価電子帯のスペクトルの形状が図 1 に示すように変化するので、20分おきにやすりがけを繰り返すことで、表面の劣化によるスペクトルへの影響を避けられるように注意を払った。

図 2 は光のエネルギーを 30 eV から 60 eV まで変えて測定した光電子スペクトルである。スペクトルはすべて入射光のフラックス強度で規格化してある。Ru 4p の内殻が 48 eV 付近に位置しているので、このエネルギー領域では Ru の 4p-4d 共鳴光電子放出に伴うスペクトルの特徴的な

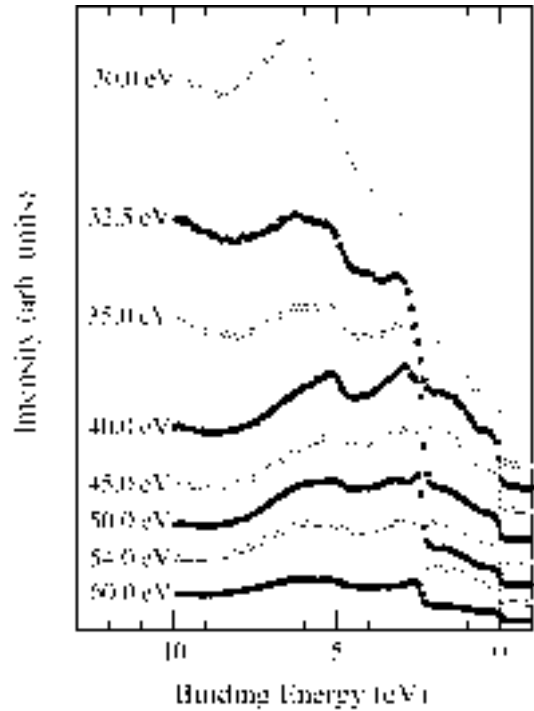


図 2 価電子帯の角度積分光電子スペクトル。励起光のエネルギーを変化させることによってスペクトルの形状が変化していく様子がわかる。スペクトルはそれぞれ励起光のフラックス強度で規格化してある。

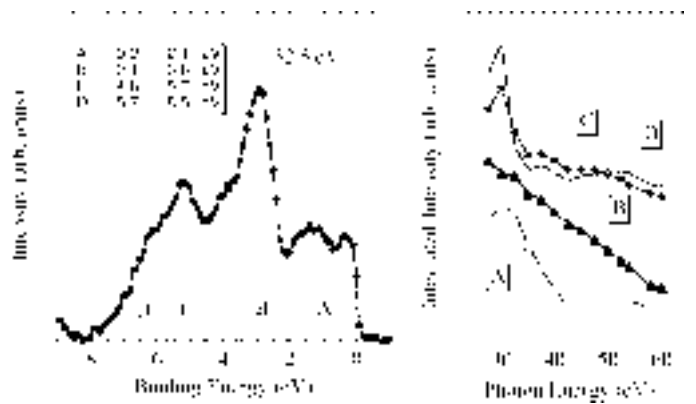


図 3 価電子帯の光電子スペクトルから 2 次電子のバックグラウンドを差し引いたもの (左)。特徴的な領域を 4 つ選んである。領域 A (-0.2~2.1 eV)、領域 B (2.1~3.6 eV)、領域 C (4.6~5.7 eV)、および領域 D (5.7~8.5 eV) である。それぞれの領域の面積が励起光のエネルギーの変化に対してどう振る舞うかをプロットした (右)。領域 B は単調な変化を示し、領域 A は共鳴光電子放出に特徴的な変化を示している。

注1 複数のグループが角度分解型光電子分光測定によってフェルミ面の形状を求めている [ T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 76, 3005 (1996); T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Ding, J. C. Campuzano, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, and Y. Tokura, Phys. Rev. B 54, 13311 (1996); D. H. Lu, M. Schmidt, T. R. Cummins, S. Schuppler, F. Lichtenberg, and J. G. Bednorz, Phys. Rev. Lett. 76, 4845 (1996). ], dHvA による測定で得られたフェルミ面の形状 [ A. P. Mackenzie, S. R. Julian, A. J. Diver, G. J. McMullan, M. P. Ray, G. G. Lonzarich, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, Phys. Rev. Lett. 76, 3786 (1996); ibid 78, 2271 (1997); A. P. Mackenzie, S. Ikeda, Y. Maeno, T. Fujita, S. R. Julian and G. G. Lonzarich, J. Phys. Soc. Jpn. 67, 385 (1998). ] とはかなり異なったものになっている。後者はバルク敏感な測定であり、バンド計算の結果 [ T. Oguchi, Phys. Rev. B 51, 1385 (1995); D. J. Singh, Phys. Rev. B 52, 1358 (1995); I. Hase and Y. Nishihara, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1405 (1997). ] とほぼ一致していることから、劈開表面を用いた角度分解光電子分光の測定は表面に固有な状態を観測したものである可能性が高い。銅酸化物高温超導体の場合は劈開面内の d<sub>xy</sub> 軌道に主としてキャリアが存在するため表面状態とバルクの状態に大きな相違はないと考えてもよさそうだが、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は劈開面に垂直な d<sub>xy</sub> 軌道にキャリアが存在するため、劈開面を用いた角度分解光電子スペクトルがそのままバルクの電子状態を反映するとはいい難い。

変化が観測されることが期待される。そこで我々は光電子スペクトルから非弾性散乱による 2 次電子放出のバックグラウンドを差し引き、そのスペクトルに見られる特徴的な領域を図 3 左に示すように区分けした。さらにその 4 つの領域 ( A ~ D ) の面積が、それぞれ、光のエネルギーに対してどう変化するかをプロットした ( 図 3 右 ) 。領域 B の面積は励起光のエネルギーが増加するに連れて単調に減少

しており、バンド計算との比較からも、この領域の電子が主に酸素の 2p であることを示している。領域 A は 30 eV 付近にピークをもつが、この振舞いは Ru 4d 電子の散乱断面積の振舞いから期待されるものである。さらに、44 eV 付近にゆるやかな極小値をもつが、これは Ru 4p-4d 共鳴によるものであると考えられる。ただしこの共鳴によるスペクトルの強度変化が、3d 電子系や 4f 電子系で見られるものよりかなり小さいことから、共鳴の過程で現れる仮想的な中間状態がそれほど局所的ではない、すなわち、電子相関の影響は 3d や 4f 系に比べると小さいということがわかる。領域 C と D については領域 A とやや似たような振る舞いを示すことから Ru 4d 電子の寄与がいくらかあると考えられるが、この領域の振舞いの評価はバックグラウンドの取り方によりかなり影響されてしまうので、注意が必要である。

この結果は横谷らによる過去の共鳴光電子分光の報告 [ T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai, Y. Tokura, N. Shanthi, and D. D. Sarma, Phys. Rev. B 53, 8151 (1996) ] とは幾つかの点で異なっている。横谷らのデータでは、6 eV 付近のピークが激しい共鳴増大らしき振舞いを示しているが、我々の測定では Ru 4p-4d しい値付近でも、そのような振る舞いは見られなかった。これが横谷らのような劈開面を用いての測定と、我々のようなやすりがけでの測定の違いに起因するものなのかどうかについては、今後さらに検討する必要がある。

我々の共鳴光電子分光の結果は、領域 A が主として Ru 4d 電子からなり、領域 B が主として O 2p 電子からなるという、Local Density Approximation (LDA) によるバンド計算の結果を支持するものであった。さらに電子相関の影響も極端に大きいわけではないということもわかった。しかしながら、フェルミレベル近傍 (つまり領域 A) の光電子スペクトルの形状は LDA バンド計算によって得られる状態密度とは大きく異なっている。したがって局所密度近似では取り入れられない相互作用、すなわち電子相関によって、スペクトル強度の大きな移動が生じてしまっているのではないかと考えないわけにはいかない。ところが電子相関を平均場的な近似で扱ったモデルで考えると、このような大きなスペクトル強度の移動は、この系の有効質量が発散的に増大しているであろうことを予想させるのだが、比熱などで求められる有効質量<sup>注2)</sup>はそれ程大きな増

<sup>注2)</sup> 比熱の実験から求めた電子比熱係数  $\gamma_{\text{exp}}$  の値は 39 mJ K<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> である。LDA のバンド計算によると、 $\gamma_b$  の値は 10.3 mJ K<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> であるから、バンド質量と比較した場合の (熱的) 有効質量を

$$\frac{m^*}{m_b} \equiv \frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_b} = \frac{\rho(E_F)}{D(E_F)}$$

と定義すると、この値は 3.8 になる。

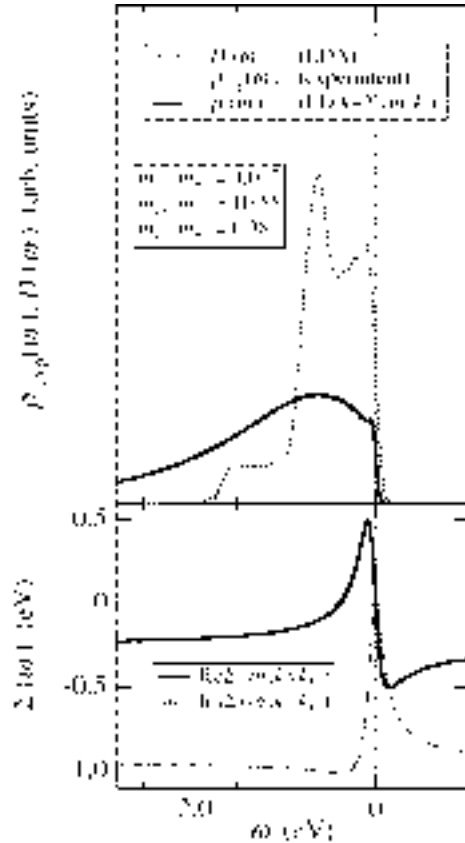


図4 LDA DOS  $D(\omega)$  の自己エネルギー補正による光電子スペクトル (励起光のエネルギー 21.22 eV) の解析。  $D(\omega)$  および  $\rho_{\text{exp}}(\omega)$  には 80 K でのフェルミディラック関数を掛けて、分解能 (45 meV) のガウシアンを畳み込んである。LDA DOS  $D(\omega)$  は酸素 2p と Ru 4d のパーシャルDOSにそれぞれの 21.22 eV の光に対する断面積 [J. J. Yeh and I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables 32, 1 (1985).] を掛けて足し合わせた。  $\rho_{\text{exp}}(\omega)$  と  $D(\omega)$  からは主に酸素 2p からなる  $\omega = -2.0$  eV 以下のスペクトルを差し引いてある。

大を示してはいない。これは非常に奇妙な現象である。

そこで我々は、自己エネルギー補正に非局所的な相互作用の効果を取り入れることで、このような「大きなスペクトル強度の移動」と「それ程大きくない有効質量」とを矛盾なく説明できるのではないかと考えた。

角度積分光電子スペクトルは

$$\rho(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon_k^{\text{LDA}} D(\epsilon_k^{\text{LDA}}) \text{Im} G(\omega, \vec{k})$$

で与えられる。  $D(\epsilon_k^{\text{LDA}})$  は LDA のバンド計算による状態密度であり、  $G(\omega, \vec{k})$  は LDA バンド計算に対する自己エネルギー補正のグリーン関数である。ここで、  $G(\omega, \vec{k})$  は

$$G(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_k^{\text{LDA}} - \Sigma(\omega, \vec{k})}$$

と表される。  $(\omega, \vec{k})$  は自己エネルギーと呼ばれるものであり、LDA で取り入れられてない相互作用をすべて繰り

込んだものである。本研究で我々は現象論的にこの自己エネルギーを導入することで、光電子スペクトルを計算してみた。自己エネルギーの導入については詳細を避けるが、 $G(\omega, k)$  の連分数展開に1次の修正Pade近似を適用し、フェルミ流体であることからの条件からパラメーターに制限を課したものであり

$$\Sigma(\omega, k) = \frac{\omega_1(\alpha\omega + \gamma\epsilon_k^{LDA}) - (\gamma\epsilon_k^{LDA})^2}{\alpha\omega + \omega_1 - \gamma\epsilon_k^{LDA}}$$

という形で表される。 $\alpha$ と $\gamma$ は実数のパラメーターであり、 $\omega_1$ は複素数のパラメーターである。

またこのとき、系の熱的有效質量 (thermal effective mass) は次の式で表される。

$$\frac{m^*}{m_b} = \left( 1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma(k, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=E_F} \right) \times \frac{1}{1 + D^{LDA}(E_F) \times \frac{\partial \text{Re}\Sigma(k, \omega)}{\partial k} \Big|_{k=k_F}} \equiv \frac{m_\omega}{m_b} \times \frac{m_k}{m_b}$$

これらを用いてLDA状態密度 $D(\omega)$ から光電子スペクトルを計算してみた。(図4)我々の簡単な自己エネルギーではフェルミエネルギー近傍の議論しかできないので、フィッティングは $-0.8 \text{ eV} < \omega < 0.1 \text{ eV}$ の範囲で行った。パラメーターの値は表1に挙げておく。図4からわかるようにこのモデルは、フェルミエネルギーでの状態密度が大きく減少して高エネルギー側に移動しているという実験結果をよく再現しているうえに、有効質量の値も $m^*/m_b = 4.017$ であり、比熱の実験値と比較してもそれほどおかしくない。

スペクトル強度の移動の大きさは「 $\omega$ 質量」と呼ばれる $m/m_b$ の値に反映される。実際に $\omega$ 質量の値は10.55である。自己エネルギーに $k$ 依存性が全くない、すなわち相互作用がすべて局所的なもので記述されるのであれば、この大きな質量がそのままこの系の有効質量となる。つまり大きなスペクトル強度の移動が大きな有効質量を意味するわけである。しかしながら、この系では相互作用が必ずしも局所的なものではなく、自己エネルギーの $k$ 依存性からくる「 $k$ 質量」と呼ばれる因子が重要になってきているのである。 $\omega$ 質量と $k$ 質量との積が実際の有効質量を与えるわけであるから、この系では大きな $\omega$ 質量を、小さな $k$ 質量が打ち消しているのだということがわかった。

ここで注意すべきことは、ここで用いた自己エネルギーの $k$ 依存性というものが、実際の系の「本質的な」非局所的相互作用の大きさを反映しているわけではないことであ

表1 LDA DOSの自己エネルギー補正による光電子スペクトルの解析に用いたパラメーターの値。 $i$ は虚数単位。

1		
1.625	-9.551	-
0.254±0.93		

る。というのは、この自己エネルギー補正はあくまでもLDAのバンド計算に対してなされたものなので、LDAに特有の問題である自己相互作用などの影響もすべて「 $k$ 依存性」という名の元に補正してしまっている可能性があるからである。より理想的な自己エネルギー補正は、電子間の多体相互作用をすべて無視したプロット電子に対するバンド計算に対してなされるべきであり、そのような方向での研究は現在進展中である。

しかしながら、ここで得られた小さな $k$ 質量というものが、2次元強相関電子系に特有の性質なのではないかと考えてみるのも興味深いことである。というのは、2次元系の場合はクーロン相互作用に対するスクリーニングが十分には効かなくなるので、長距離クーロン相互作用による電子相関が重要になってくるのではないかと考えられるからである。実際に、自由電子モデルの場合は、ハートリー・フォック近似によって取り入れるクーロン相互作用の項が、スクリーニングが弱くなるにつれて、よりバンド幅を広げるように作用することがわかるのだが、一般の系でも遮蔽の弱い長距離クーロン力による効果が同様に働くのかどうかということについては何もわかっていない。これは大変面白い研究課題である。またスピンのゆらぎや軌道縮退による軌道整列などの効果などが非局所的な相互作用と関係していることも明らかであり、こうした効果が、この系の超電導特性と関係しているのかもしれないという点においてもさらに検討が必要である。

#### § 4 おわりに

この系における光電子分光の研究は「表面電子状態」がスペクトルに及ぼす影響がどの程度なのかという大きな問題のために進展が遅れている状態だが、今後、表面とバルクの分離を行うような実験手法を開発した上で、以上で述べてきたような電子状態に関する考察を再検討することが急務である。そのような方針での研究は既に我々のグループによって始められており、今後の進展が期待されているところである。

## 謝 辞

本研究の遂行にあたって、共同研究者である前野悦輝氏、西崎修司氏、池田伸一氏、J. G. Bednorz 氏、藤田敏三氏、F. Lichtenberg 氏、藤森 淳氏、柿崎明人氏、木村昭夫氏、原澤あゆみ氏、K. Matho 氏、そして春山雄一氏からは多大な貢献を賜りました。特に前野先生からは良質なこの系の超電導が発見された直後に単結晶をいただき、この系の物性についてもいろいろと教えていただきました。この場を借りて感謝いたします。

(1999. 2.25 受付)