

Serial Lecture

## Photoemission Electron Spectroscopy IV: Angle-resolved photoemission spectroscopy

(Author) J. D. Lee<sup>a,\*</sup>

(Translator) T. Nagatomi<sup>b</sup> and G. Mizutani<sup>a</sup>

(Translation Supervisor) K. Endo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Ishikawa 923-1292, Japan

<sup>b</sup>Department of Material and Life Science, Graduate School of Engineering, Osaka University,

Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>c</sup>Center for Colloid and Interface Science, Tokyo University of Science, Noda, Chiba 278-8510, Japan

\*jdlee@jaist.ac.jp

(Received: August 26, 2010)

The angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is a powerful experimental tool to probe the momentum-resolved electronic structure, i.e., the electronic band dispersion  $\epsilon(\mathbf{k})$ , of solids and their surfaces. ARPES is also an ideal tool to address the question concerning the electron correlation effect on quasiparticle excitations in the low-dimensional (one- or two-dimensional) correlated electron systems. In this issue, we briefly introduce representative studies of ARPES and their fruitfulness from the free-electron-like three-dimensional systems to the low-dimensional strongly correlated electron systems.

## 光電子分光法 IV 角度分解光電子分光法

(著者) J. D. Lee<sup>a,\*</sup>

(日本語訳者) 永富隆清<sup>b,\*\*</sup> 水谷五郎<sup>a,\*\*\*</sup>

(監訳者) 遠藤一央<sup>c,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 〒923-1292 石川県能美市旭台1-1

<sup>b</sup>大阪大学 大学院工学研究科 生命先端工学専攻 物質生命工学講座 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

<sup>c</sup>東京理科大学 総合研究機構 界面科学研究センター 〒278-8510 千葉県野田市山崎2641

\*jdlee@jaist.ac.jp

\*\*nagatomi@mls.eng.osaka-u.ac.jp

\*\*\*mizutani@jaist.ac.jp

\*\*\*\*endo-kz@nifty.com

(2010年8月26日受理)

角度分解光電子分光法 (ARPES) は、固体とその表面の電子構造の運動量依存性、すなわち電子構造のバンド分散  $\epsilon(\mathbf{k})$  を測定する有力な実験手法である。ARPES は低次元 (一次元あるいは二次元) 相関電子系における準粒子励起における電子相関の影響を調べるための理想的な手法でもある。本稿では、自由電子的な三次元系から低次元強相関電子系までの系に対する ARPES の代表的な研究とその有効性について概説する。

## 1. Introduction

Photoemission electron spectroscopy (PES) makes it possible to directly probe the electronic structure of an atom, a molecule, or a solid by measuring the binding energies of electrons emitted from the electronic states of the corresponding matter [1-3]. Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is one of variants of PES and a highly advanced spectroscopic method, where both momentum and kinetic energy of the electrons photoemitted from a sample are measured so that the momentum-resolved (i.e., not only magnitude- but also direction-resolved) probe is available [4-6]. ARPES is one of the most direct and powerful methods of studying the electronic structure dispersive with the crystal momentum in strongly anisotropic systems and especially essential for the investigation of the electron correlation effects of low-dimensional (one- or two-dimensional) correlated electron systems [7].

The geometry of a typical ARPES experiment is sketched in Fig.1(a). A beam of monochromatized radiation either from a gas-discharge lamp or synchrotron radiation source is incident on a single crystal sample and electrons are then emitted by the photoelectric effect and escape into the vacuum in all directions. The analyzer collects photoelectrons within an acceptance window of energy and momentum, that is, one measures the kinetic energy  $E_k$  of the photoelectrons for a given emission angle. In Figs.1(b) and (c), the spectral outputs of a typical ARPES experiment with respect to energy and momentum is schematically described for a noninteracting electron system and an interacting Fermi liquid system, respectively. Electron correlation effects in those schematic drawings are immediately noticeable, which will be discussed later in detail.

A central interest and motivation of ARPES is in the

determination of the electronic band structure from measured energy distribution curves (EDCs). However, the question of how the band structure information can be extracted or interpreted is not always a trivial matter and need be considered in both theoretical and experimental respects. In the discussion of ARPES on solids, the most proper understanding is based on the Green's function [1]. In the context of the Green's function, the time-ordered single-electron Green's function  $G_{ij}(\tau)$  at  $T = 0$  K describes the propagation of a single electron in a many-body system. Expressing the single-electron Green's function in the energy ( $\omega$ ) and momentum ( $\mathbf{k}$ ) space, i.e.,  $G(\mathbf{k}, \omega)$  by taking the Fourier transformation of  $G_{ij}(\tau)$ , the spectral function  $A(\mathbf{k}, \omega)$  defined by  $(1/\pi)\text{Im}[G(\mathbf{k}, \omega)]$  has an important interpretation in relation to ARPES [8]. Except for the temperature effect (through the Fermi distribution function) and the dipole matrix effect, the spectral function can be directly compared to the spectra obtained in an ARPES experiment, which provides the fundamental basis for the quantitative analysis of ARPES like the band structure mapping. An investigation of the spectral function also enables a quantification of the electron correlation effects.

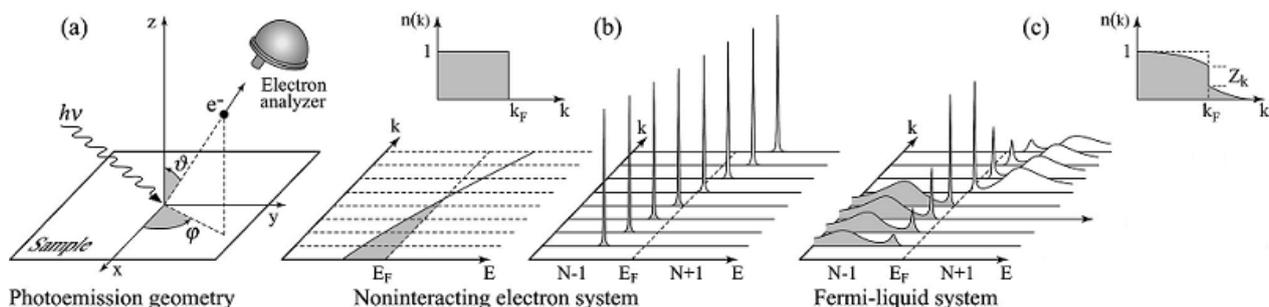


Fig. 1. (a) Geometry of a typical ARPES experiment. (b) – (c) Schematic sketches of spectral outputs of a typical ARPES experiment for a non-interacting electron system and an interacting Fermi liquid system, respectively. The corresponding momentum distribution functions  $n(\mathbf{k})$  at  $T = 0$  K are also given. The figure is taken from Ref.[7].

## 1. はじめに

光電子分光法 (PES) では、物質中のある電子状態から放出される電子の結合エネルギーを測定することで、原子や分子、あるいは固体の電子構造を直接調べることができる[1-3]。角度分解光電子分光法 (ARPES) は PES の一種で、試料から放出される光電子の運動量と運動エネルギーを共に測定することで、電子状態の運動量依存性 (すなわち、強度だけでなく放出角度分布も) を調べることができる非常に優れた分光法である[4-6]。ARPES は、非常に異方的なバンド構造を持つ系における電子構造の結晶運動量依存性を直接調べることができる強力な手法であり、特に低次元 (一次元あるいは二次元) 相関電子系における電子相関の効果を調べるために不可欠な手法である[7]。

ARPES の典型的な測定系を図 1(a)に示す。単色化された放電ランプからの光や放射光を単結晶試料へ照射すると、光電効果によって真空中のあらゆる方向へ電子が放出される。この放出された光電子のうち、あるエネルギーと運動量を持つもののみを検出する。すなわち、ある放出角度で放出された光電子の運動エネルギー  $E_k$  を測定する。図 1(b)及び(c)にそれぞれ相互作用のない電子系及び相互作用のあるフェルミ液体系に対して得られる ARPES スペクトルの例を模式的に示す。図 1(b)及び(c)から、電子相関の効果がある場合にどのようなスペクトルが得られるか容易に理解できるが、この点については詳細に後述する。

ARPES における中心的な興味と研究に対する動機は、測定によって得られるエネルギー分布曲線 (ESCs: energy distribution curves) から電子バンド構造を決定することである。しかしながら、どのようにバンド構造情報を抽出して説明するかは必ずしも簡単でなく、理論と実験の両面から考察することが必要である。固体に対する ARPES の議論では、最も適切な理解はグリーン関数に基づいたものである[1]。グリーン関数法では、 $T=0\text{ K}$  での時間発展一電子グリーン関数  $G_{ij}(\tau)$  は多電子系における一電子の運動を記述する。 $G_{ij}(\tau)$  をフーリエ変換したエネルギー ( $\omega$ ) 及び運動量 ( $\mathbf{k}$ ) 空間での一電子グリーン関数を  $G(\mathbf{k}, \omega)$  で表すと、 $(1/\pi)\text{Im}[G(\mathbf{k}, \omega)]$  で与えられるスペクトル関数  $A(\mathbf{k}, \omega)$  は ARPES に関する重要な解釈を与える[8]。フェルミ分布関数で記述される温度の効果と双極子マトリクス効果を除いて、スペクトル関数は ARPES 測定によって得られるスペクトルと直接比較することができ、バンド構造マッピング

グのような ARPES の定量的な解析に対する基礎的な知見を与える。またスペクトル関数を調べることで、電子相関効果を定量的に取り扱うこともできる。

On the other hand, due to a conversion problem between the photoelectron momentum and the crystal momentum of the corresponding band structure, nontrivial difficulties occur in a direct comparison with an ARPES experiment. Of course, the photoelectron momentum  $\mathbf{K}$  is perfectly resolved: under the geometry of Fig.1(a),  $\mathbf{K}_{\parallel} = \sqrt{2mE_K} \sin \theta$ , or further  $\mathbf{K}_x = \sqrt{2mE_K} \sin \theta \cos \varphi$  and  $\mathbf{K}_y = \sqrt{2mE_K} \sin \theta \sin \varphi$ , and  $\mathbf{K}_{\perp} = \sqrt{2mE_K} \cos \theta$ . The goal is to determine the electronic dispersion  $\varepsilon(\mathbf{k})$  with the crystal momentum  $\mathbf{k}$  for the solid left behind from the photoelectron with  $\mathbf{K}$ . For the momentum parallel to the surface,  $\mathbf{K}_{\parallel}$  determines  $\mathbf{k}_{\parallel}$  exactly within the reciprocal lattice vector  $\mathbf{G}$ , that is,  $\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}$ . However, for the momentum perpendicular to the surface, the situation is rather complex because there is no direct relation between  $\mathbf{K}_{\perp}$  (and/or  $\mathbf{K}_{\parallel}$ ) and  $\mathbf{k}_{\perp}$ . To overcome this problem, one in fact needs a priori assumption or knowledge about the final state, for example, from the simple so-called “free-electron model” (as shown in Fig.2) or from the band structure calculation. But there is also a case where one can avoid this problem. In the low-dimensional (one- or two-dimensional) electron systems, one does not have to determine  $\mathbf{k}_{\perp}$  so that the difficulty due to the problem does not occur in principle. This is the reason why ARPES is an ideal tool to study the electronic structure of the low-dimensional electron systems.

The free-electron model for the final states is basically expected to work well for materials with the Fermi sphere of a simple spherical topology, most likely for alkali metals. But as a matter of fact, it is often applied also for much more complicated three-dimensional systems even if the initial state is far from the

free-electron-like state. On the other hand, as mentioned previously, ARPES is ideal for the low-dimensional systems. The success of ARPES study in the last few decades for the high  $T_c$  superconductors, probably one of the hottest materials in the modern materials science, is remarkable [9]. The high  $T_c$  superconductor is a well-known two-dimensional system, where the electronic conduction occurs mostly in the  $\text{CuO}_2$  plane. Recently, ARPES is also making essential roles in the systems of graphite or layered graphene which attracts great attention as a seed material for the carbon-based nanoscopic functional materials or a test bed of new characteristic fundamental physics [10]. Graphite is a quasi-two-dimensional material of hexagonal atomic carbon layer and graphene is a perfect two-dimensional version of graphite. The electron correlation effects become more prominent in a lower-dimensional system. Deeper understanding about the electron correlation could be sought for in the one-dimensional correlated system, for which ARPES also provides good solutions.

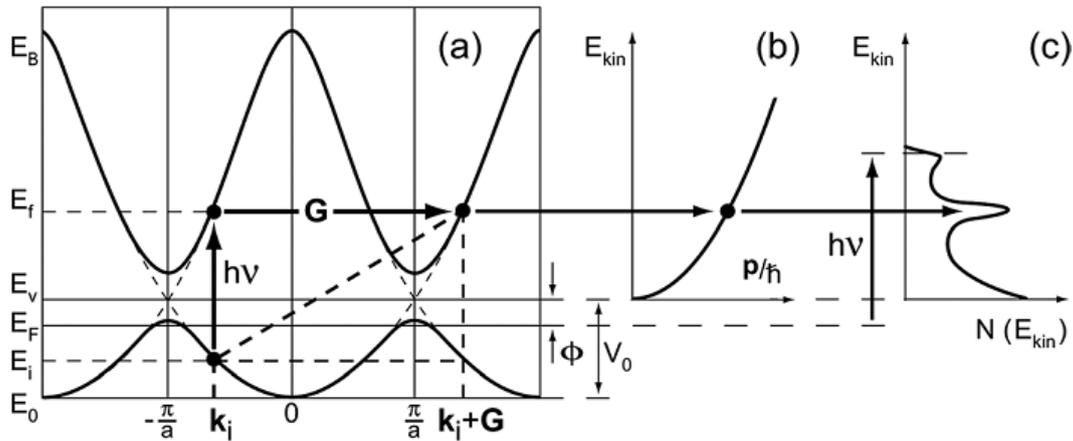


Fig. 2. Schematic description of kinematics of photoemission process. (a) Optical transition within reciprocal lattice vector. (b) Free-electron model for final states. (c) Final photoelectron spectra. The figure is taken from Ref.[7].

一方、対象とするバンド構造における結晶運動量へ光電子の運動量を変換する際の問題のために、ARPESの実験結果との直接比較において大きな困難が伴うことになる。もちろん、光電子の運動量  $\mathbf{K}$  は完全に分解されており、図 1(a)に示した測定条件では  $\mathbf{K}_{\parallel} = \sqrt{2mE_k} \sin \theta$ 、あるいはさらに  $\mathbf{K}_x = \sqrt{2mE_k} \sin \theta \cos \varphi$  及び  $\mathbf{K}_y = \sqrt{2mE_k} \sin \theta \sin \varphi$ 、 $\mathbf{K}_{\perp} = \sqrt{2mE_k} \cos \theta$  である。目標は、運動量  $\mathbf{K}$  の光電子が 1 個抜けた結晶において、結晶運動量  $\mathbf{k}$  の関数として電子構造の分散  $\epsilon(\mathbf{k})$  を決定することである。表面に平行な運動量については、 $\mathbf{K}_{\parallel}$  から厳密に逆格子ベクトル  $\mathbf{G}$  内の  $\mathbf{k}_{\parallel}$ 、すなわち  $\mathbf{K}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}$  が決まる。しかしながら、表面に垂直な運動量については、 $\mathbf{K}_{\perp}$  (及びあるいは  $\mathbf{K}_{\parallel}$ ) と  $\mathbf{k}_{\perp}$  の間に直接的な関係がないために状況がより複雑である。この問題を解決するために、実際の解析では、例えば、単純な (図 2 に示すような) “自由電子モデル” あるいはバンド構造計算に基づいた終状態に対する事前の仮定や知識が必要である。しかし、他にもこの問題を避けられる場合がある。それは低次元 (一次元あるいは二次元) 電子系の場合で、 $\mathbf{k}_{\perp}$  を決定する必要がなく、低次元系では原理的にこの問題は起きない。これが、低次元電子系の電子構造の研究において ARPES が理想的な手法である理由である。

アルカリ金属のような単純な球状のフェルミ球を持つ材料においては、自由電子モデルを用いるとその終状態がよく記述できると基本的に予想される。しかしながら現実問題として、始状態が自由電子的な状態と異なるような複雑な三次元系においても自由電子モデルが頻繁に用いられる。一方上述したとおり、ARPES は低次元系に対しては理想的な手法である。おそらく近代物質科学において最も注目される材料の一つである高温超電導体のここ数十年間の研究において ARPES は著しく有効であった[9]。高温超伝導体は、電気伝導が  $\text{CuO}_2$  面内で起きる二次元系であることがよく知られている。近年では、炭素系ナノ機能材料の基礎材料あるいは新しい特徴的な基礎物理現象の研究のための試験台として大変注目されているグラファイトや層状グラフェンの研究において、AREPS は重要な役割を果たしている[10]。グラファイトは六方晶炭素原子層を持つ擬二次元材料であり、グラフェンはグラファイトの完全な二次元バージョンである。低次元系では電子相関効果がより顕著になるため、電子相関についてより深く理解することは一次元電子相関系において重要であり、ARPES によって適切な理解が得られると考えられ

## 2. Fundamentals of ARPES

### 2.1. Spectral function

The time-ordered single-electron Green's function  $G_k(\omega)$  represented in the energy ( $\omega$ ) and momentum space ( $\mathbf{k}$ ) is given by a sum of  $G_k^<(\omega)$  and  $G_k^>(\omega)$  [1], which can be formally written down as

$$G_k(\omega) = \sum_s \frac{\langle N-1, s | c_k | N \rangle \langle N | c_k^\dagger | N-1, s \rangle}{\omega + \varepsilon_s - i0^+} + \sum_t \frac{\langle N | c_k | N+1, t \rangle \langle N+1, t | c_k^\dagger | N \rangle}{\omega - \varepsilon_t + i0^+} \quad (1)$$

$$= G_k^<(\omega) + G_k^>(\omega)$$

The spectral function  $A(\mathbf{k}, \omega)$  is defined by  $(1/\pi)\text{Im}[G(\mathbf{k}, \omega)]$  and given by  $A^<(\mathbf{k}, \omega) + A^>(\mathbf{k}, \omega)$ . It is noted that  $A^<(\mathbf{k}, \omega)$  and  $A^>(\mathbf{k}, \omega)$  treat occupied and unoccupied states, respectively, so that they should be compared to emission and inverse-emission spectra, i.e., PES and inverse PES (IPES), respectively. The measured ARPES intensity  $I(\mathbf{k}, \omega)$  would then be [11]

$$I(\mathbf{k}, \omega) = |\Delta_k|^2 f(\omega) A^<(\mathbf{k}, \omega) \quad (2)$$

where  $|\Delta_k|^2$  is from the dipole matrix and  $f(\omega)$  from the Fermi distribution accounting for the temperature effect.

More physical insights could be obtained by introducing the electron self-energy  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  to the Green's function  $G_k(\omega)$ . In the case, the Green's function (corresponding to the emission part) and its spectral function are

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega + \varepsilon_k - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (3)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega + \varepsilon_k - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)^2} \quad (4)$$

Further, one can separate the spectral function (or the Green's function) into a coherent part and an incoherent part

$$A(\mathbf{k}, \omega) = Z_k \frac{\Gamma_k / \pi}{(\omega - \bar{\varepsilon}_k)^2 + \Gamma_k^2} + A_{\text{incoh}} \quad (5)$$

where  $Z_k$  is the renormalization constant defined by  $Z_k = (1 - \partial \text{Re} \Sigma / \partial \omega)^{-1}$ ,  $\bar{\varepsilon}_k = Z_k \varepsilon_k$ , and  $\Gamma_k = Z_k |\text{Im} \Sigma|$  [8]. The trivial limit of  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = 0$  (noninteracting electron system) gives  $Z_k = 1$  together with  $A_{\text{incoh}} = 0$ . This is illustrated in Fig.1(b) as a series of  $A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon_k)$ , i.e., pure coherent

spectra. On the other hand, in the interacting electron system, typical behaviors of  $A(\mathbf{k}, \omega)$  with  $Z_k < 1$  and  $\Gamma_k \neq 0$  and  $A_{\text{incoh}} \neq 0$  would be sketched in Fig.3. A finite full width at half maximum (FWHM) given by  $\Gamma_k$  defines a quasiparticle with the finite life time (given by  $1/\Gamma_k$ ), in contrast to a bare electron in the noninteracting system. Schematic illustration of spectral outputs with respect to  $\mathbf{k}$  in the case is shown in Fig.1(c). Finally, another important relation in the analysis of ARPES is the momentum distribution  $n(\mathbf{k})$  given by  $n(\mathbf{k}) = \int d\omega f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega)$ , whose discontinuous drop (by an amount of  $Z_k$ ) at the Fermi level also characterizes the Fermi liquid system.  $Z_k = 0$  means a breakdown of the Fermi liquid picture, which actually occurs in a one-dimensional correlated electron system.

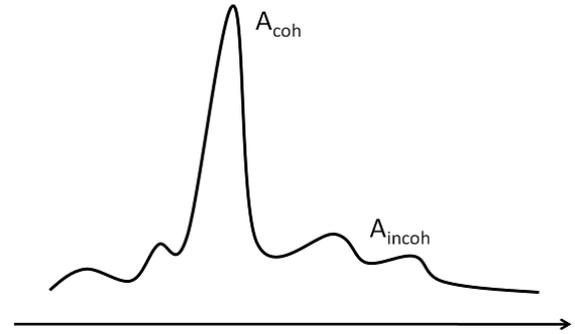


Fig. 3. Typical behaviors of the spectral function in the noninteracting electron system, i.e.,  $Z_k < 1$ .  $A_{\text{coh}}$  is a coherent part with the well-defined pole (i.e., described by the Lorentzian), while  $A_{\text{incoh}}$  an incoherent part without poles.

## 2. ARPES の基礎

### 2.1. スペクトル関数

エネルギー ( $\omega$ ) 及び運動量 ( $\mathbf{k}$ ) 空間で表される時間発展一電子グリーン関数  $G_k(\omega)$  は、 $G_k^<(\omega)$  と  $G_k^>(\omega)$  の和として与えられ[1]、形式的に次式で表される。

$$G_k(\omega) = \sum_s \frac{\langle N-1, s | c_k | N \rangle \langle N | c_k^\dagger | N-1, s \rangle}{\omega + \varepsilon_s - i0^+} + \sum_t \frac{\langle N | c_k | N+1, t \rangle \langle N+1, t | c_k^\dagger | N \rangle}{\omega - \varepsilon_t + i0^+} \quad (1)$$

$$= G_k^<(\omega) + G_k^>(\omega)$$

スペクトル関数  $A(\mathbf{k}, \omega)$  は  $(1/\pi)\text{Im}[G(\mathbf{k}, \omega)]$  で定義され、 $A^<(\mathbf{k}, \omega) + A^>(\mathbf{k}, \omega)$  で与えられる。ここで  $A^<(\mathbf{k}, \omega)$  及び  $A^>(\mathbf{k}, \omega)$  はそれぞれ占有及び非占有状態を扱っており、光電子スペクトル及び逆光電子スペクトル、すなわち PES 及び逆 PES (IPES) と比較されるべきものである。測定される ARPES 強度  $I(\mathbf{k}, \omega)$  は次式で与えられる[11]。

$$I(\mathbf{k}, \omega) = |\Delta_k|^2 f(\omega) A^<(\mathbf{k}, \omega) \quad (2)$$

ここで  $|\Delta_k|^2$  は双極子マトリクス、 $f(\omega)$  は温度の効果を記述するフェルミ分布を表している。

より物理的な理解は、グリーン関数  $G_k(\omega)$  へ電子の自己エネルギー  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  を導入することで得られる。この場合、グリーン関数 (光電子放出に相当する項) とそのスペクトル関数は

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega + \varepsilon_k - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (3)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega + \varepsilon_k - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \omega)^2} \quad (4)$$

で与えられる。さらにスペクトル関数 (あるいはグリーン関数) はコヒーレントな項とインコヒーレントな項に分けることができる。

$$A(\mathbf{k}, \omega) = Z_k \frac{\Gamma_k / \pi}{(\omega - \bar{\varepsilon}_k)^2 + \Gamma_k^2} + A_{\text{incoh}} \quad (5)$$

ここで  $Z_k$  は  $Z_k = (1 - \partial \text{Re} \Sigma / \partial \omega)^{-1}$  で定義される繰り込み定数、 $\bar{\varepsilon}_k$  は  $\bar{\varepsilon}_k = Z_k \varepsilon_k$ 、 $\Gamma_k$  は  $\Gamma_k = Z_k |\text{Im} \Sigma|$  である[8]。 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = 0$  の極限 (相互作用しない電子系) では  $Z_k = 1$  及び  $A_{\text{incoh}} = 0$  と得られる。これは一連の  $A(\mathbf{k}, \omega) = \delta(\omega - \varepsilon_k)$ 、すなわち純粋なコヒーレントなスペクトルとして図 1(b) に示してある。一方、相互作用

する電子系では、 $Z_k < 1$ 、 $\Gamma_k \neq 0$  及び  $A_{\text{incoh}} \neq 0$  として、 $A(\mathbf{k}, \omega)$  の典型的な振る舞いを図 3 に示す。相互作用の無い系における裸の電子に対して、 $\Gamma_k$  で与えられる有限の半値全幅 (FWHM) は  $(1/\Gamma_k)$  で与えられる有限の寿命を持つ準粒子を定義する。この場合の  $\mathbf{k}$  によって変化するスペクトルは図 1(c) に模式的に示してある。最後に、AREPS におけるもう一つの重要な関係は運動量の分布  $n(\mathbf{k})$  が  $n(\mathbf{k}) = \int d\omega f(\omega) A(\mathbf{k}, \omega)$  で与えられることであり、そのフェルミ準位での不連続な ( $Z_k$  に相当する) 減少もまたフェルミ液体系の特徴である。 $Z_k = 0$  はフェルミ液体による描像が破綻することを意味し、これは実際に次元電子相関係系において起こる現象である。

### 2.2. Final states

The simplest, most frequently employed model for the final states is based on the assumption of a free-electron final state. In the model, the dispersion relation of the final state is assumed to be

$$E_f(\mathbf{k}) \approx \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m^*} + V_0 \quad (6)$$

where  $m^*$  is the effective mass,  $\mathbf{G}$  the reciprocal lattice vector, and  $V_0$  the inner potential (see Fig.2). Under the model, we have a relation of  $E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = h\nu$  with the photon energy  $h\nu$  for the optical transition and another relation of  $E_K = E_f(\mathbf{k}) - V_0$  with the photoelectron kinetic energy  $E_K$ . From an additional relation of  $k_{\parallel} = K_{\parallel} + \mathbf{G}$  between momenta parallel to the surface, one can determine  $\mathbf{k}_{\perp}$  [12]. For the normal emission case ( $K_{\parallel} = 0$ , i.e.,  $k_{\parallel} = 0$ ), the conversion process in order to obtain  $E_i(\mathbf{k}_{\perp})$ , i.e., the electronic band dispersion along the direction perpendicular to the surface, would be especially simple.

It is a crystal potential that makes the final state deviate from a free-electron one. The effect of the crystal potential gets weaker with increasing kinetic energy of the electron. Therefore, this may imply that the higher the excitation energy, the better the free-electron model.

Reasonable successes of the electronic structure calculation at least for metals naturally encourage an improvement of the free-electron approximation based on the theoretical calculation. In this case, one used to obtain the theoretical results using an interpolation scheme to fit the band structure to the data points and compare with the experiment [13]. In addition, there are also a few methods to allow an unbiased comparison with theoretical band structures without involving any a priori assumption. Such methods are not only complicated, but also expensive in that many experimental data are required. One of them is the so-called triangulation (or energy-coincidence) method proposed by Kane [14], which observes a direct transition occurring at a well-defined point of the Brillouin zone (BZ).

### 2.3. Matrix element effects

The matrix element  $|\Delta_{\mathbf{k}}|^2 \propto \left| \langle \phi_f^{\mathbf{k}} | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_i^{\mathbf{k}} \rangle \right|^2$  of Eq.(2) is responsible for the dependence of ARPES not only on the emission angle of the photoelectron, but also the photon energy and polarization ( $\hat{\varepsilon}$ ) and other experimental geometry [15].  $\phi_f^{\mathbf{k}}$  is the photoelectron state and

$\phi_i^{\mathbf{k}}$  the initial Bloch state, respectively. It may even result in a complete suppression of photoemission signal depending on the underlying symmetry. Let us consider the mirror plane emission from a  $d_{x^2-y^2}$  orbital displayed in Fig.4 where the detector (i.e., the electron analyzer) is located on the mirror. Without any sophisticated analysis, one may make a few nontrivial arguments concerning the photoemission signal intensity. First, in order to obtain the nonzero signal through the detector on the mirror plane, the photoelectron state  $\phi_f^{\mathbf{k}}$  itself must be even. Second, the even photoelectron state subsequently implies that  $\langle \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_i^{\mathbf{k}} \rangle$  must be even to make the overlap integral nonvanishing. Eventually, therefore, in order to obtain the nonzero signal, if  $\phi_i^{\mathbf{k}}$  is even (as depicted in Fig.4), one needs to have  $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_p$  (in-plane), otherwise if  $\phi_i^{\mathbf{k}}$  is odd, one needs to have  $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_s$  (out-of-plane).

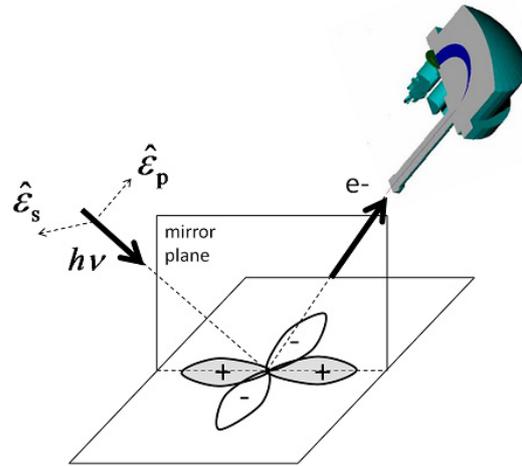


Fig. 4. Photoemission from a  $d_{x^2-y^2}$  orbital on the mirror plane (the detector is also located on the mirror plane).

## 2.2. 終状態

終状態を記述するために最も単純で頻りに用いられるモデルでは、終状態を自由電子で記述できると仮定する。このモデルでは、終状態の分散関係は次式で与えられると仮定する。

$$E_f(\mathbf{k}) \approx \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2m^*} + V_0 \quad (6)$$

ここで  $m^*$  は有効質量、 $\mathbf{G}$  は逆格子ベクトル、 $V_0$  は内部ポテンシャルである (図 2 参照)。本モデルでは、光子のエネルギーを  $h\nu$  とすると光学遷移に対して  $E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = h\nu$  の関係が成立し、光電子の運動エネルギー  $E_k$  に対して  $E_k = E_f(\mathbf{k}) - V_0$  の関係も成立する。さらに表面に平行な運動量に対する  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{K}_{\parallel} + \mathbf{G}$  の関係から  $\mathbf{k}_{\perp}$  を決定することができる [12]。試料表面垂直方向へ電子が放出される場合 ( $\mathbf{K}_{\parallel} = 0$ , すなわち  $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ ) は、 $E_i(\mathbf{k}_{\perp})$  を得るための変換過程、すなわち表面垂直方向のバンド分散が特に簡単になる。

終状態が自由電子的な振る舞いからずれるのは結晶ポテンシャルのためである。結晶ポテンシャルの影響は電子のエネルギーの増加にともなって弱くなる。それゆえに、励起エネルギーを高くするほど自由電子モデルでよく記述できると考えられる。

少なくとも金属に対する電子構造計算の理にかなった成功が、理論計算に基づいた自由電子近似の改善を後押しするのは自然である。この場合、バンド構造をデータ点にフィットして実験結果と比較しながら内挿する方法を用いて理論の結果を得るのが常であった [13]。加えて、事前の仮定なしに理論的に得られたバンド構造を先入観なく比較できるいくつかのモデルもある。そのような手法は複雑だけでなく多くの実験データが必要であるという欠点も持つ。そのような手法の一つがいわゆる Kane によって提案された triangulation (あるいは energy-coincidence) 法 [14] であり、この手法によって Brillouin ゾーン (BZ) のよく定義された点で起こる直接遷移を調べることができる。

## 2.3. 行列要素の効果

式(2)の遷移行列  $|\Delta_k|^2$  ( $\propto \left| \langle \phi_f^k | \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_i^k \rangle \right|^2$ ) は、ARPES の光電子放出角度依存性だけでなく、光子のエネルギーと偏光、その他の実験的配置への依存性を記述するのに重要である [15]。  $\phi_f^k$  は光電子の状態、  $\phi_i^k$  は初期プロット状態である。対称性に依存して光電子信号を完全に消してしまうこともある。今、図 4 に示した  $d_{x^2-y^2}$  軌道からの鏡面内放出を考える。ここで

検出器 (電子分析器) は鏡面上にある。特に複雑な解析なしで光電子信号強度に関するいくつかの重要な議論を展開することができる。一つ目は、鏡面上にある検出器でゼロでない信号強度を得るためには、光電子状態  $\phi_f^k$  そのものは偶関数でなければならないことである。二つ目は、重なり積分がゼロとならないために、光電子状態が偶関数であることから  $\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r} | \phi_i^k \rangle$  も偶関数でなければならない点である。それゆえに、結局、ゼロでない信号強度を得るためには、(図 4 に示すように)  $\phi_f^k$  が偶関数の場合は入射光偏光について  $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_p$  が成り立つ (in-plane) 必要があり、  $\phi_f^k$  が奇関数の場合は  $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_s$  が成立 (out-of-plane) しなければならない。

### 3. ARPES of three-dimensional systems

A band structure determination using the free-electron model from ARPES of GaAs is shown in Fig.5 [16]. The data have been taken from GaAs (100) plane in various directions. In particular, the normal emission data of ARPES are given in the left panel of Fig.5, which directly determines the experimental dispersion  $E_i(\mathbf{k})$  along the line  $\Gamma$ -K-X (circles in the right panel of Fig.5) by varying the photon energy from 25 to 100 eV according to the free-electron model of Eq.(6). That is, circles corresponding to valence bands 1-4 in the right panel of Fig.5 are obtained from peaks 1-4 in the left panel.

In an actual determination of the band dispersion, one meets some uncertainties or finite error bars. Since  $E_i(\mathbf{k})$  and  $E_f(\mathbf{k})$  in the free-electron model are in fact lifetime broadened (about 3-8 eV and 0-2 eV are estimated in the experiment of Fig.5, respectively), this leads to an uncertainty in  $\mathbf{k}_\perp$ , typically  $\leq 0.1 \Gamma$ KX for the data points (circles) in the right panel of Fig.5. The finite angular

resolution  $\Delta\theta$  also leads to uncertainty in  $\mathbf{k}_\parallel$  and thus uncertainty in  $E_i(\mathbf{k})$ . This effect depends on the curvature of the band dispersion. In the experiment of Fig.5,  $\Delta E_i \approx 0.2$  eV is estimated near the  $X_5$  point in the right panel. Today, however, ARPES experiments with  $\sim 1$  meV energy resolution and  $\sim 0.1$  degree angular resolution are realized even for photoemission on solids.

As shown in the right panel of Fig.5, the off-normal emission data can be also exploited to determine the experimental band dispersion within the free-electron model. Depending on the symmetry directions, for instance,  $\Gamma$ - $\Lambda$ -L or  $\Gamma$ - $\Lambda$ -X the corresponding surfaces (111) or (110) cannot be obtained by a simple cleavage. In the case, the determination of band dispersion from the off-normal emission data would be highly necessary.

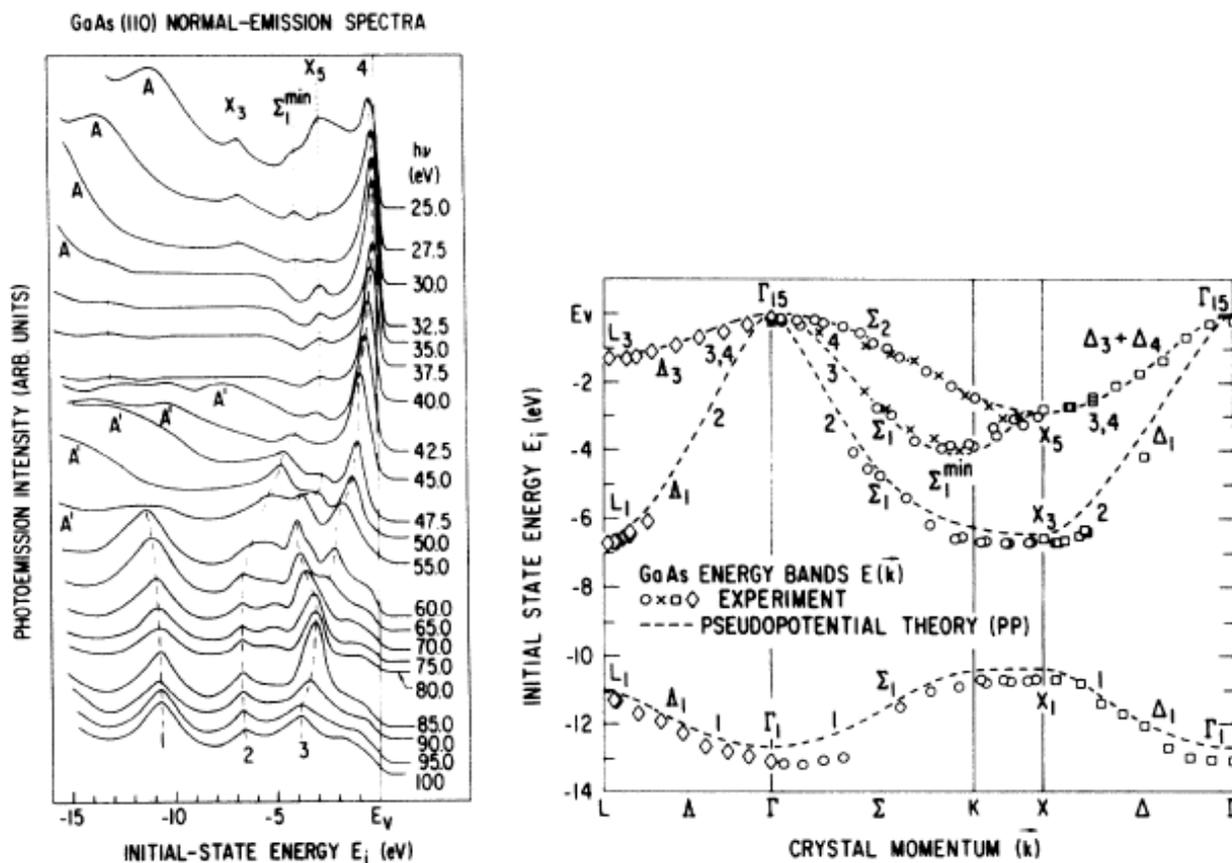


Fig. 5. Left panel: Normal-emission ARPES of GaAs (110) as a function of photon energy. Broad features of  $A$  and  $A'$  are due to Ga and As MVV Auger transitions, respectively. Right panel: Valence-band dispersion of GaAs along major symmetry directions. Circles are experimental points from the normal emission and others (crosses, squares, and diamonds) from the off-normal emission. Dashed curves are theoretical results. The figure is taken from Fig.[16].

### 3. 三次元系の ARPES

GaAs の ARPES から自由電子モデルを用いて決定したバンド構造を図 5 に示す[16]. GaAs(100)面について様々な方向で測定した結果を用いて決定した構造である. 特に検出方向が試料表面垂直方向の場合の ARPES のデータを図 5 左図に示す. これら光子のエネルギーを 25 から 100 eV まで変えて得られたスペクトルから, (6)式の自由電子モデルにしたがって $\Gamma$ -K-X に沿った分散 $E_i(\mathbf{k})$ を実験的に求めた結果が図 5 右図の丸印である. すなわち, 図 5 の右図における価電子帯 1-4 に相当する丸印は, 左図のピーク 1-4 から得られた結果である.

実際にバンド分散を決定する際, 不確かさや有限のエラーバーが存在する. 自由電子モデルにおける $E_i(\mathbf{k})$ と $E_i(\mathbf{k})$ は実際には寿命によってブロードになっている(図 5 の実験ではそれぞれ約 3-8 eV と 0-2eV と見積もられる)ためこれは $\mathbf{k}_\perp$ の不確かさとなり, 図 5 の右図に丸印で示したデータの場合の典型的な不確かさは $\leq 0.1 \Gamma K X$ で与えられる. 有限の角度分解能 $\Delta\theta$ もまた $\mathbf{k}_\parallel$ , すなわち $E_i(\mathbf{k})$ における不確かさの原因である. この影響はバンド分散の曲率に依存する. 図 5 の実験の場合, 右図の $X_5$ 点付近での不確かさは $\Delta E_i \approx 0.2$  eV と見積もられる. しかしながら今日では, 固体の光電子放出においてもエネルギー分解能 $\sim 1$  meV, 角度分解能 $\sim 0.1$  度での ARPES が実現されている.

図 5 右図に示すとおり, 放出角度が試料表面垂直方向ではないデータについても自由電子モデルの範囲で実験的にバンド分散を決めることができる. 対称的な方向に依存して, 例えば(111)に相当する $\Gamma$ - $\Lambda$ -L あるいは(110)面に相当する $\Gamma$ - $\Lambda$ -X は単純なへき開面の実験ではデータを得ることができない. そのような場合, 垂直方向への放出ではないデータからバンド分散を決定することが必須となる.

Finally, in Fig.6, we provide another example of high resolution ARPES for the narrow band materials (e.g., transition metals with d bands) [17]. The data are taken in the normal emission from different crystal faces. The d band of Ni attracts much theoretical and experimental interest since they are associated with the chemical reactivity of transition metal surfaces.

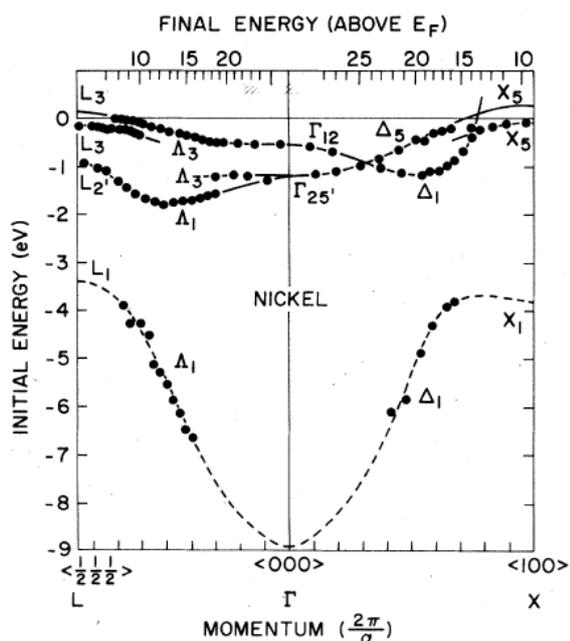


Fig. 6. Experimental energy band dispersion for Ni obtained from the normal emission data using different crystal faces. Comparing to the theoretical calculation [18], it is found that some bands do not appear in the experimental bands because they are forbidden by the selection rule of the dipole transition. The figure is taken from Ref. [17].

#### 4. ARPES of low-dimensional systems

As mentioned previously, the ultimate merit and fruitfulness of ARPES can be found in the study for the low-dimensional (one- or two-dimensional) systems. Many intriguing systems in both respects of science and application belong to the low-dimensional electron systems. Among those, the most important would be probably the high  $T_c$  superconductors, where the electronic conduction occurs in the two-dimensional  $\text{CuO}_2$  plane. Another interesting system might be graphite or graphene, a quasi-two-dimensional or two-dimensional hexagonal carbon layer. The one-dimensional electron system is also very interesting because the electron correlation used to make dramatic effects which are not ob-

served in higher dimensions, which could be directly visualized by ARPES.

#### 4.1. High $T_c$ superconductors

The discovery of superconductivity in the LaBaCuO ceramics by Bednorz and Müller [19] starts the race of high  $T_c$  superconductors. Intense activities are prompted in the field of ceramic oxides and compounds with increasingly higher  $T_c$  have shown up. Importantly, all the compounds are characterized by a layered crystal structure with one or more  $\text{CuO}_2$  planes per unit cell, and a quasi-two-dimensional electronic structure.

Among high  $T_c$  superconductors, the most intensively investigated one is  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) owing to the availability of large high quality single crystals. Here we introduce some beautiful ARPES studies concentrating on Bi2212. The normal state ( $T > T_c$ ) electronic properties would be studied firstly by the Fermi surface topology. But it has been a topic under controversy since the beginning of the investigation because of a few complications in addition to the primary band features. First, there are shadow bands, replicas of the main Fermi surface shifted by the wave vector  $(\pi, \pi)$  in the two-dimensional BZ [20]. Second, there are the umklapp bands which are referred to as originating from the diffraction of the photoelectrons off the superstructure in the BiO layers [21]. Third, there is the so-called bilayer band splitting, that is, the coupling between two  $\text{CuO}_2$  planes in a unit cell of Bi2212 derives the electronic structure split into bonding and antibonding bands. The splitting is maximum at  $(\pi, 0)$  and vanishes along the  $(0, 0) - (\pi, \pi)$  direction. In Fig.7, the experimental Fermi surface shows these features.

最後に他の例として、狭バンド金属（例えば d バンドをもつ遷移金属など）に対する高分解能 ARPES の例を示す[17]. データは異なる結晶面に対して表面垂直方向で測定した結果である. 遷移金属の反応活性に関連することから Ni の d バンドは実験的にも理論的にも大変注目されている系である.

状態が結合状態と反結合状態へ分離することがある. 分離は $(\pi,0)$ で最大であり,  $(0,0) - (\pi,\pi)$ 方向で見られなくなる. 図 7 に示した実験的に得られたフェルミ面では, これらの特徴が確認できる.

#### 4. 低次元系に対する ARPES

以前述べた通り, ARPES の突出した利点と有用さは低次元系（一次元あるいは二次元系）の研究において確認できる. 科学あるいは実用の両方の観点で興味深い多くの系は低次元電子系である. それらのうち最も重要なのは, 電気伝導が二次元の  $\text{CuO}_2$  面で起きる高温超伝導体であろう. 他に興味深い系は, 擬二次元, あるいは二次元の六方晶炭素層を持つグラファイトやグラフェンである. 一次元電子系もまた電子相関が大きな影響を与える傾向があり大変興味深く, この影響は高次元系では観測されず ARPES でのみ可視化できる.

##### 4.1. 高温 ( $T_c$ ) 超伝導体

Bednorz と Müller によってなされた LaBaCuO セラミックにおける超電導現象の発見[19]は高温超伝導体の競争の幕開けとなった. 酸化物セラミックスあるいは化合物の分野において超電導転移温度が上昇するのに伴って研究活動が活発化した. 重要なことは, 単位格子内に一つあるいはそれ以上の  $\text{CuO}_2$  面を持つ層状の結晶構造, すなわち擬二次元電子構造によって全ての化合物が特徴付けられることである.

高温超伝導体の中で最も精力的に調べられたものは, 質の高い大きな単結晶が得られる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)である. ここで, Bi2212 に関する見事な ARPES の研究のいくつかを紹介する. 常伝導状態 ( $T > T_c$ ,  $T_c$  は転移温度) での電子的特性はフェルミ面の形状を通じて最初に調べるのが普通であろう. しかしながら, これは基本的なバンド構造の特徴に加えていくつかの複雑さのために議論の分かれるトピックであった. 複雑さの一つ目が shadow バンドであり, これは主たるフェルミ面を二次元ブリルアンゾーンにおいて波数 $(\pi,\pi)$ だけシフトしたレプリカである[20]. 次が umklapp バンドで, これは  $\text{BiO}$  層にある超構造からはずれて行く光電子回折に起因すると考えられている[21]. 3 番目にいわゆる二重層バンド分離, すなわち Bi2212 単位格子内の 2 つの  $\text{CuO}_2$  層の間のカップリングによって電子

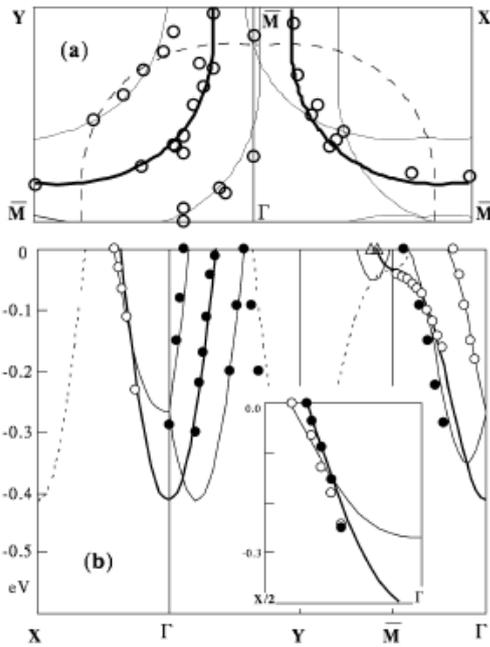


Fig. 7. ARPES from Bi2212 ( $T_c = 87$  K). (a) Fermi surface. (b) Band dispersion measured in the normal state at 95 K (various symbols denotes the different photon polarizations). Thick lines are main band features. Thin and dashed lines represent umklapp and shadow bands, respectively. The figure is taken from Ref. [22].

An advancement of the measurement technology (e.g., resolution) of ARPES during the last decades makes possible the direct probe of spectral changes across the superconducting phase transition. There are two decisively important findings attained from ARPES measurement of the superconducting state, which eventually could characterize the overall electronic properties of all classes of high  $T_c$  superconductors. One is an anisotropic d-wave gap along the normal-state Fermi surface, which contributes to the discussion of the fundamental pairing mechanism. The gap  $\Delta_k$  could be estimated by measuring the quasiparticle dispersion in the vicinity of the Fermi level within the BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) theory, i.e.,  $\sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}$  [23], where  $\varepsilon_k$  is the dispersion in the normal state. By fitting the ARPES measurements within the BCS theory, the momentum-dependence of the gap along the normal-state Fermi surface is obtained as shown in Fig.8. The results are found to agree with the  $d_{x^2-y^2}$  functional form  $\Delta_k = \Delta_0 [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$  [24]. The other important finding is the dramatic changes in the spectral line shape near  $(\pi, 0)$ . Figure 9 shows the ARPES measurements from an overdoped Bi2212 sample at two different momenta in the BZ. In the nodal re-

gion (B), the spectra changes little above and below  $T_c$ , consistent with the vanishing superconducting gap as illustrated in Fig.8. On the other hand, near  $(\pi, 0)$  or A, the normal- and superconducting-state spectra dramatically change with not only the shift of the leading edge (i.e., formation of energy gap) but also the development of a sharp quasiparticle peak followed by a dip and a broad hump.

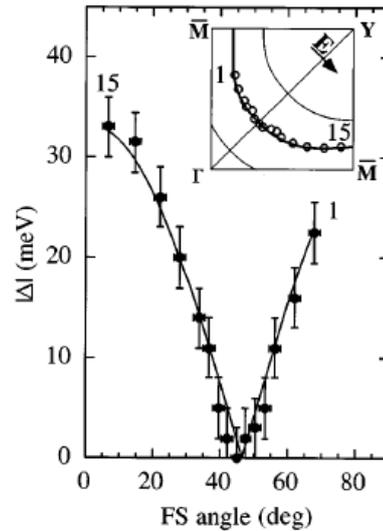


Fig. 8. Superconducting gap measured at 13 K on Bi2212 ( $T_c = 87$  K) with respect to the angle along the normal-state Fermi surface. The figure is taken from Ref. [24].

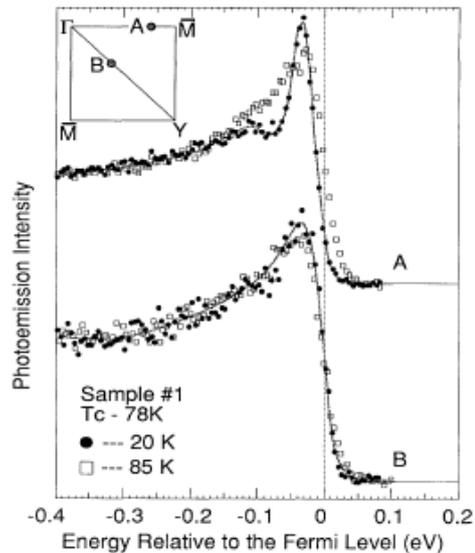


Fig. 9. Temperature-dependent ARPES measurement from Bi2212 ( $T_c = 88$  K). A denotes a point on the Fermi surface close to  $(\pi, 0)$  and B in the nodal region. The figure is taken from Ref. [25].

ここ数十年の ARPES の測定技術（例えば分解能）の進歩によって、超伝導の相転移前後のスペクトル変化を直接測定できるようになった。超伝導状態の ARPES 測定によってなされた2つの大変重要な発見があり、これは全ての高温超伝導体の電子的特性の全体像を特徴付けるものである。一つ目は常伝導状態でのフェルミ面に沿った異方的な d 軌道のギャップであり、これは基本となるペア形成機構の議論に貢献する。ギャップ  $\Delta_k$  は BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論の範疇においてフェルミ準位近くの準粒子分散、すなわち  $\sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}$  [23]を測定することで見積もることができる。ここで  $\epsilon_k$  は常伝導状態での分散である。BCS 理論の範疇で ARPES 測定の結果をフィッティングすることで、図 8 に示すように常伝導状態のフェルミ面に沿って超伝導ギャップの運動量依存性を求めることができる。その結果は  $d_{x^2-y^2}$  関数形  $\Delta_k = \Delta_0 [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$  に一致することが分かった[24]。他の重要な発見は  $(\pi, 0)$  付近での著しいスペクトル形状の変化である。図 9 は過剰ドーピングした Bi2212 に対して BZ 内の2つの異なる運動量において得られた ARPES 測定の結果を示している。交点の領域 (B) では  $T_c$  の前後でスペクトルは殆ど変化せず、図 8 に示すとおり超伝導ギャップがなくなることに符合する。一方、 $(\pi, 0)$  付近、すなわち A では、常伝導と超伝導状態でのスペクトルが著しく異なり、leading edge がシフトする（すなわちエネルギーギャップの形成）だけでなく、dip とブロードな hump を従えた鋭い準粒子ピークが現れることがわかる。

The so-called peak-dip-hump structure of the superconducting-state spectra near  $(\pi,0)$  point in the BZ is in fact remarkable because some fundamental physics connected to the superconducting mechanism might be underlying an emergence of the structure. In Fig.10, the temperature-dependent evolution of the structure is displayed by performing the angle integration over a narrow cut at  $(\pi,0)$ . For a more detailed understanding of the peak-dip-hump structure observed at  $(\pi,0)$  in the superconducting state, a microscopic model is proposed [27]. Within the model, the peak-dip-hump structure would result from coupling between the quasiparticle and a collective mode. The necessary collective mode is assumed to be  $Q=(\pi,\pi)$  resonant magnetic mode observed in the inelastic neutron scattering experiments, that is, the antiferromagnetic (AFM) spin-fluctuation. Schematic description of the scenario by the model is provided in Fig.11. The physical meaning suggested by the AFM spin-fluctuation is significant in that the AFM spin-fluctuation might play a role in the pairing mechanism just as the phonon in the BCS superconductor.

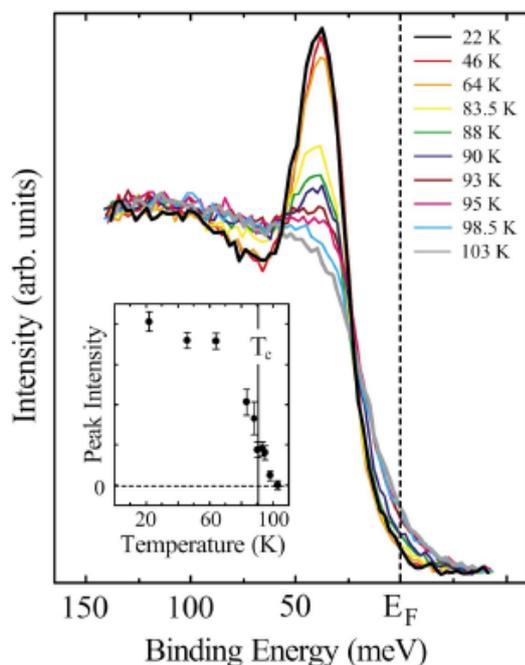


Fig. 10. Temperature-dependent spectra from optimally doped Bi2212 ( $T_c = 91$  K), angle integrated over a narrow cut at  $(\pi,0)$ . Inset: superconducting-peak intensity with respect to temperature. The figure is taken from Ref. [26].

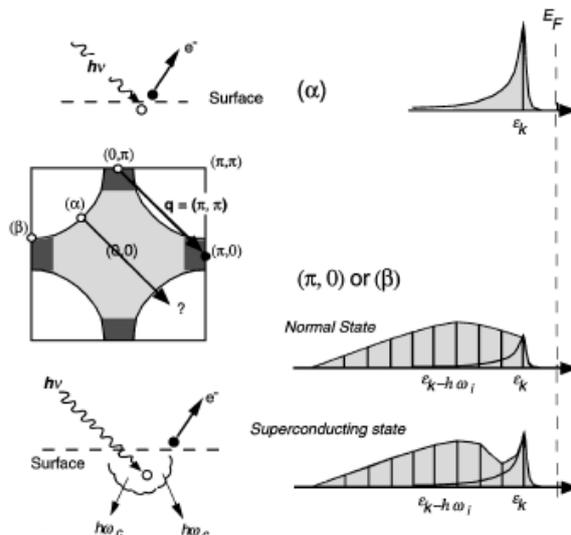


Fig. 11. Photoemission line shape for weak coupling ( $\alpha$ ) and strong coupling ( $\beta$ ), i.e. near  $(\pi,0)$ . Phase-space consideration for a coupling to  $(\pi,\pi)$  resonant mode results in the anisotropy. The figure is taken from Ref. [27].

Recently, however, the peak-dip-hump structure has become another controversial issue. It has been found that the  $(\pi,0)$  spectra from Bi2212 are distorted by the bilayer splitting effects and suggested that the peak and hump structures in the superconducting state might correspond to antibonding and bonding bilayer split bands at any doping levels [28]. In the sense, the ARPES study of high  $T_c$  superconductors is still under test and will remain a vibrant and rapidly evolving field.

#### 4.2. Graphite or graphene

Graphite is one of the most widely known materials, but it still continues to provide scientists new scientific insights such as novel quantum Hall effect, the ferromagnetism, metal-insulator transition, and superconductivity [10]. All of these fascinating phenomena would be originated from the unique electronic structure of graphite, i.e., the low energy excitations characterized by the massless Dirac fermions. ARPES is successfully applied to the study of massless Dirac fermions.

BZ の $(\pi,0)$ 点付近の超伝導状態のスペクトルに見られるいわゆる peak-dip-hump 構造は実際に顕著であり、これは、超伝導現象に関連する基礎的な物理の背景がこの構造が出現することにあるためである。図 10 は、この構造の温度依存性を示しており、 $(\pi,0)$ での狭い範囲を角度積分した結果である。超伝導状態の $(\pi,0)$ で観測される peak-dip-hump 構造をより詳しく理解するために、微視的なモデルが提案されている[27]。このモデルでは、peak-dip-hump 構造は準粒子と集団モードの相互作用として説明される。必要となる集団モードは、非弾性中性子散乱測定で観測される共鳴磁気モード  $Q=(\pi,\pi)$ 、すなわち、反強磁性 (AFM) スピン揺らぎと仮定する。このモデルによるシナリオの模式図を図 11 に示す。AFM スピン揺らぎによって提案される物理的意味は、BCS 超伝導体におけるフォノンのように、AFM スピン揺らぎがペアを形成する機構において有用な役割を果たす点で顕著である。

しかしながら、近年 peak-dip-hump 構造は他の議論的となっている。Bi2212 の $(\pi,0)$ スペクトルが二重層分離効果によって乱されることが見出され、超伝導状態での peak-hump 構造がいかなるドープレベルにおいても反結合及び結合二重層分離バンドに相当するのではないかと提案された[28]。この意味で、高温超伝導体に関する ARPES を用いた研究は未だ試行錯誤の段階であり、今後も興味深く急激に進展する研究分野であるといえる。

#### 4.2. グラファイトとグラフェン

グラファイトは最も広く知られた物質の一つであるが、新しい量子ホール効果や強磁性、金属–絶縁体転移、超伝導など、新しい科学的発見が続いている材料である[10]。これら全ての興味深い現象はグラファイトに唯一の特徴的な電子構造、すなわち、質量の無いディラックフェルミオンによって特徴付けられる低エネルギー励起に起因する。ARPES は質量の無いディラックフェルミオンの研究に応用され成功している。

As shown in Fig.12, only the  $\pi$  bands cross the Fermi level so that these low energy  $\pi$  band electrons are considered to play the most important role in determining the electronic property of graphite. Differently from a perfect two-dimensional graphene, the weak interlayer coupling of graphite, i.e., three-dimensional character of graphite, results in a band splitting near the BZ K point. On the other hand,  $\pi$  bands are degenerate near the BZ H point, which is similar to that of graphene. Schematic drawing of Fig.13 is the electronic structure expected for graphene. In this case, the low energy excitation follows the relativistic Dirac equation with the zero mass and the Fermi velocity instead of the speed of light and is then described by the massless Dirac fermion. According to the recent ARPES study [30], as expected from  $\pi$  bands near BZ H and K points, it is found that massless Dirac fermions and quasiparticles with finite mass coexist in graphite. In Fig.14, it is clearly seen that the band dispersions (near the Fermi level) near H and K points are different. The linear dispersion near BZ H point signifies the presence of the massless Dirac fermion. The mixing of two different particles is also attributed to controversial electron-phonon coupling of graphite [31].

A more detailed dynamical study of the massless Dirac fermion is done through ARPES for the epitaxial graphene [32]. The epitaxial graphene is a single layer of graphene, grown on the (0001) surface of SiC (6H polytype). The study shows that the massless Dirac fermions in graphene does not preclude the validity of the quasiparticle picture and further the many-body interaction such as the electron-electron, electron-plasmon, and electron-phonon coupling must be considered on an equal footing to understand the dynamics of quasiparticles in graphene. Another interesting ARPES study for

the epitaxial graphene is an observation of the band gap in its electronic spectra, probably induced by the graphene-substrate interaction [33]. A formation of energy gap is suggestive of a promising direction for the electronic device engineering using graphene.

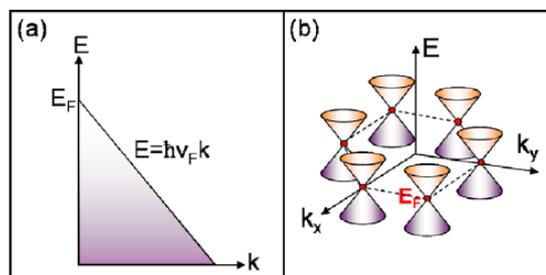


Fig. 13. (a) Linear dispersion expected for graphene. (b) Point-like Fermi surface and cone-like dispersion. The figure is taken from Ref. [29].

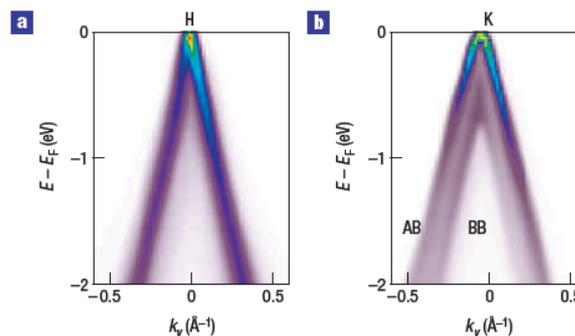


Fig. 14. Dispersions measured near BZ H and K points. (a) Linear dispersion near BZ H point implying the presence of the massless Dirac fermion. (b) Quadratic dispersion (near the Fermi level) near BZ K point implying the quasiparticle with the finite mass. The  $\pi$  bands are split into bonding (BB) and anti-bonding (AB) bands. The figure is taken from Ref. [30].

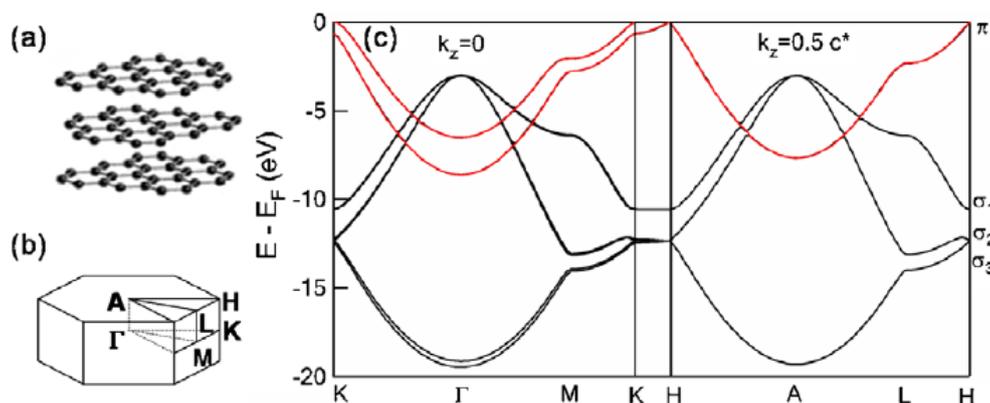


Fig. 12. (a) Crystal structure of graphite. (b) BZ of graphite. (c)  $\pi$  bands (touching the Fermi level) and  $\sigma$  bands along the high symmetry directions of graphite. The figure is taken from Ref. [29].

図 12 に示す通り、フェルミ準位と $\pi$ バンドのみ交差しているため、これら低エネルギー $\pi$ 電子がグラファイトの電子的特性を決定するのに重要な役割を果たしていると考えられる。完全な二次元グラフェンと異なり、グラファイトの弱い層間相互作用、すなわちグラファイトの三次元的特性が、BZ の K 点近くでのバンドの分離を引き起こしている。一方、 $\pi$ バンドは BZ の H 点近くで縮退しており、これはグラフェンのそれと似ている。図 13 に示した模式図はグラフェンに対して予測される電子構造である。この場合、低エネルギー励起は質量がゼロで光速の代わりにフェルミ速度を用いた相対論的ディラック方程式に従い、質量の無いディラックフェルミオンとして記述される。近年の ARPES 研究[30]によれば、BZ の K 点および H 点付近での $\pi$ バンドから予測されるように、質量の無いディラックフェルミオンと有限の質量を持つ準粒子がグラファイト中に共存していることが明らかになっている。図 14 では、(フェルミ準位近くの) H 点と K 点近くのバンド分散が異なることが分かる。BZ の H 点近くの直線的な分散が質量の無いディラックフェルミオンの存在を意味している。2 つの異なる粒子の混合もまた、議論となっているグラファイトの電子-フォノンカップリングに起因する[31]。

質量の無いディラックフェルミオンに関するより詳細なダイナミクスの研究が、エピタキシャルグラフェンに対する ARPES 研究として行われている[32]。エピタキシャルグラフェンはグラファイトの単層で 6H-SiC(0001)面上に成長させる。この研究によって、グラフェン中の質量の無いディラックフェルミオンは準粒子的描像の正当性を排除するものではないことが示されている。また、グラフェンにおける準粒子のダイナミクスを理解するために、電子-電子、電子-プラズモン、あるいは電子-フォノンのような多体相互作用をさらに同等に考慮に入れなければならないことも示されている。もう一つの興味深いエピタキシャルグラフェンに対する ARPES 研究は、電子スペクトルにおけるバンドギャップの観測である。このバンドギャップはおそらくグラフェン-基板相互作用に起因する[33]。エネルギーギャップの形成はグラフェンを用いた電子デバイス工学の将来の有望性を示唆している。

### 4.3. One-dimensional systems

The one-dimensional correlated electron system has special features, not found in other higher-dimensional ones. Figure 15 gives the comparison of experimental band dispersions determined from ARPES between one-dimensional ( $\text{SrCuO}_2$ ) and two-dimensional ( $\text{Sr}_2\text{CuCl}_2\text{O}_2$ ) systems with almost identical structures and Cu-O-Cu bond lengths [34]. The immediately recognizable feature is that the dispersion seen in  $\text{SrCuO}_2$  is about three times as large as that in  $\text{Sr}_2\text{CuCl}_2\text{O}_2$ . This is surprising because in a usual band theory, the dispersion in two dimensions should be twice that in one dimension, which may imply an invalidation of the single particle picture at the qualitative level.

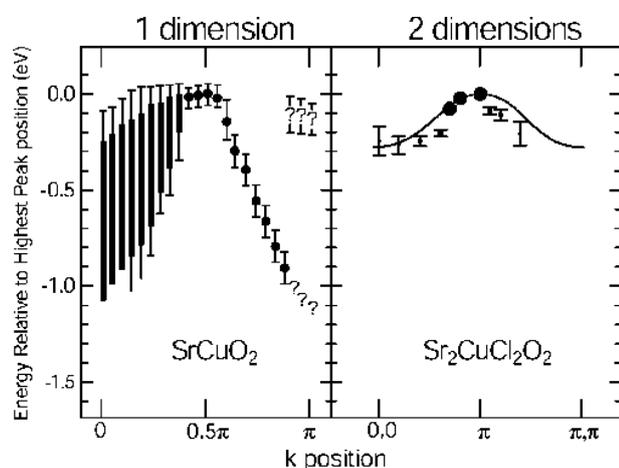


Fig. 15. Comparison of experimental dispersion from one-dimensional ( $\text{SrCuO}_2$ ) and two-dimensional ( $\text{Sr}_2\text{CuCl}_2\text{O}_2$ ) systems. The figure is taken from Ref. [34].

This failure of the single particle picture in the one-dimensional correlated electron system signifies a lack of quasiparticle, i.e., a breakdown of the Fermi liquid picture. In other words, all the excitations in the system should be described as collective ones. The most dramatic phenomenon resulting from the breakdown of the conventional Fermi liquid picture would be the spin-charge separation [35]. This separately frees the motion of the holon (an excitation with spin 0 and charge  $e$ ) and the spinon (an excitation with spin  $1/2$  and charge 0). In the experimental band dispersion of  $\text{SrCuO}_2$  of Fig.15, the broad features in  $k \in [0, 0.5\pi]$  should be understood as a mixing of holon and spin bands. That is, in  $k \in [0, 0.5\pi]$ , the low binding energy sector belongs to the

spinon band and the high binding energy sector to the holon band so that the holon band is noted to be symmetric around  $k=0.5\pi$ . Figure 16 depicts a simplified picture of spin-charge separation in a half-filled one-dimensional AFM insulator.

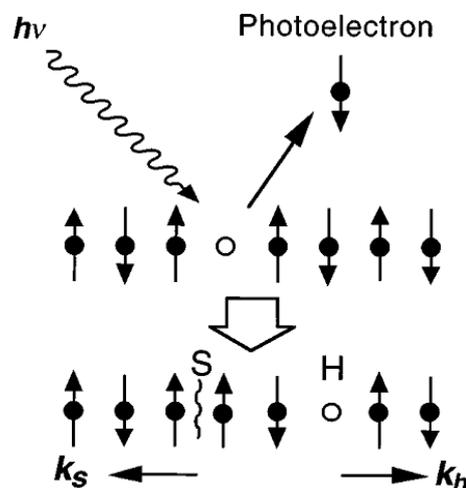


Fig. 16. Photoemission process in one-dimensional AFM insulator. A photohole created in the photoemission process decays into a spin excitation (spinon, labeled as S) and a charge excitation (holon, labeled as H). The figure is taken from Ref. [36].

### 5. Summary

We have overviewed the fundamental principles of ARPES and the representative and famous studies in various categories of systems. Due to the momentum conversion problem between photoelectron and sample crystal, ARPES is a better ideal tool to study the one- or two-dimensional electron systems rather than the three-dimensional systems. Especially, it is found that ARPES has been an extremely powerful tool for an electronic investigation of high  $T_c$  superconductors or graphite-related materials, probably the hottest materials in the current researches of materials science. Both of them are quasi-two-dimensional or two-dimensional electron systems. Also ARPES provides a way to directly observe the effect of the electron correlation in the one-dimensional correlated system. ARPES is an experimental method which is still rapidly developing and actively extending its possibility in accordance with an advancement of measurement technology.

### 4.3. 一次元系

一次元の相関電子系は、他の高次元系にはない特別な特徴を持つ。図 15 は、ほぼ同じ構造と Cu-O-Cu 結合距離を持つ、一次元 ( $\text{SrCuO}_2$ ) 及び二次元 ( $\text{Sr}_2\text{CuCl}_2\text{O}_2$ ) 系に対して得られた ARPES から実験的に求めたバンド分散の比較を示している[34]。すぐに認識できる特徴は  $\text{SrCuO}_2$  における分散が  $\text{Sr}_2\text{CuCl}_2\text{O}_2$  に比べて約 3 倍大きいことである。一般のバンド理論では二次元系の分散は一次元系の 2 倍であり、この分散の違いは驚くべきことである。この結果は、定性的な議論においては、単一粒子描像が正確ではないことを示唆している可能性がある。

一次元相関電子系におけるこの単一粒子描像の破綻は準粒子の欠損、すなわちフェルミ液体描像の破綻を意味している。言い換えると、系における全ての励起は集団励起として記述されるべきである。一般的なフェルミ液体描像の破綻に起因する最も劇的な現象は、スピナー電荷分離であろう[35]。これはホロン (スピン 0 と電荷  $e$ ) とスピノン (スピン 1/2 と電荷 0) の運動を分離して自由にする。図 15 に示した  $\text{SrCuO}_2$  に対する実験的に得られたバンド分散において、 $k \in [0, 0.5\pi]$  におけるブロードな形状はホロンとスピンバンドの混合として理解されるべきである。すなわち  $k \in [0, 0.5\pi]$  では、低結合エネルギー領域はスピノンバンドに属し、高結合エネルギー領域はホロンバンドに属するため、ホロンバンドは  $k=0.5\pi$  付近で対称と言われる。図 16 は半占有一次元 AFM 絶縁体におけるスピナー電荷分離についての単純化した描像を示している。

### 5. まとめ

ARPES の基礎原理と様々な分野の系に対して行われている代表的で有名な研究について概説した。光電子と試料結晶の間の運動量保存の問題の存在によって、ARPES は三次元系よりもむしろ一次元あるいは二次元電子系の研究に理想的なツールである。特に、ARPES は高温超伝導体あるいはグラファイト関連物質といった、おそらく現在の材料科学においてもっとも関心のある物質における電子状態の測定に著しく力を発揮するツールであることが分かった。これらの物質はともに擬二次元、あるいは二次元電子系である。また ARPES は一次元相関電子系における電子相関の効果を直接観察できる手法でもある。ARPES は、その測定技術の進展にともなって未だに急速に発展しており、かつその可能性を広げている実験手法である。

## **6. Acknowledgment**

We acknowledge Prof. Goro Mizutani for encouraging this review work on the photoemission electron spectroscopy. This manuscript was prepared during the visit to Max-Planck Institute für Quantenoptik (MPQ) in Garching, Germany. We are grateful to MPQ for the hospitality and support. This work was supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology from MEXT, Japan.

## **6. 謝辞**

光電子分光に関する本原稿の執筆にご協力いただいた Prof. Goro Mizutani に感謝いたします。本稿は、Max-Planck Institute für Quantenoptik (MPQ) in Garching 滞在中に執筆したものであり、MPQ の厚遇と補助に感謝いたします。本稿は文部科学省からの補助をもとに執筆いたしました。

## 7. References

- [1] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 42 (2009).
- [2] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 127 (2009).
- [3] J. D. Lee, *J. Surf. Anal.* **16**, 196 (2010).
- [4] L. Ley and M. Cardona, *Photoemission in solids*, vol. II (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [5] N. V. Smith and F. J. Himpsel, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. by E. E. Koch (North-Holland, Amsterdam, 1983).
- [6] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [7] A. Damascelli, *Physica Scripta* **T109**, 61 (2004).
- [8] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum, New York, 1981).
- [9] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [10] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [11] As a matter of fact, Eq.(2) would be valid in the one- or two-dimensional systems, but not always in the three-dimensional ones because of an absence of a simple relation between photoelectron momentum and crystal momentum.
- [12] F. J. Himpsel, *Appl. Opt.* **19**, 3964 (1980).
- [13] H. Mårtensson and P. O. Nilsson, *Phys. Rev. B* **30**, 3047 (1984).
- [14] D. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 97 (1964).
- [15] E. Dietz, H. Becker, and U. Gerhardt, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1397 (1976).
- [16] T. C. Chiang, J. A. Knapp, M. Aono, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **21**, 3513 (1980).
- [17] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **19**, 2919 (1979).
- [18] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electron Properties of Metals* (Pergamon, New York, 1978).
- [19] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64**, 189 (1986).
- [20] P. Aebi, J. Osterwalder, P. Schwaller, L. Schlapbach, M. Shimoda, T. Mochiku, and K. Kadowaki, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2757 (1994).
- [21] P. Aebi, J. Osterwalder, P. Schwaller, H. Berger, C. Beeli, and L. Schlapbach, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1845 (1995).
- [22] H. Ding, A. F. Bellman, J. C. Campuzano, M. Randeria, M. R. Norman, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki, G. Jennings, and G.P. Brivio, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1533 (1996).
- [23] J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity* (Addison-Wesley, New York, 1964).
- [24] H. Ding, M. R. Norman, J. C. Campuzano, M. Randeria, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki, *Phys. Rev. B* **54**, 9678 (1996).
- [25] Z.-X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, J. DiCarlo, T. Loeser, and C. H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- [26] A. Fedorov, V. T. Valla, P. D. Johnson, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2179 (1999).
- [27] Z.-X. Shen and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1771 (1997).
- [28] A. A. Kordyuk, S. V. Borisenko, T. K. Kim, K. Nenkov, M. Knufer, M. S. Golden, J. Fink, H. Berger, and R. Follath, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 077003 (2002).
- [29] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, and A. Lanzara, *Ann. Phys.* **321**, 1730 (2006).
- [30] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D. H. Lee, S. G. Louie, and A. Lanzara, *Nature Phys.* **2**, 595 (2006).
- [31] J. D. Lee, S. W. Han, and J. Inoue, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 216801 (2008).
- [32] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
- [33] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. De Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara, *Nature Mater.* **6**, 770 (2007).
- [34] C. Kim, A.Y. Matsuura, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4054 (1996).
- [35] E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1445 (1968).
- [36] C. Kim, Z.-X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **56**, 15589 (1997).