

トピックス

高分解能軟 X 線放射光で可能になった 強相関固体のバルク敏感光電子分光

菅滋正, 関山明, 今田真

大阪大学大学院基礎工学研究科*

Bulk Sensitive Photoemission Spectroscopy of Strongly Correlated Materials Realized by High Resolution Soft X-ray Synchrotron Radiation

Shigemasa SUGA, Akira SEKIYAMA and Shin IMADA

Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University

High brilliance and high photon flux soft X-ray is now available by use of undulator radiation from the third generation synchrotron light source. By use of the state of the art monochromator and electron analyzer, unprecedented resolution photoemission spectroscopy is now possible for the excitations above several hundred eV. For example, the total energy resolution of better than 80 meV is achieved at 880 eV. Such PES measurements have shown the bulk sensitivity in many materials and provided spectra being much different from the surface sensitive spectra so far obtained below about 100 eV or by He II and I light sources. Consequently, the discussion of genuine bulk electronic states of strongly correlated materials became feasible.

1. はじめに

強相関電子状態を研究する上で今日では光電子分光は不可欠の手段となっている。固体の光電子分光では高いエネルギーの光を入射した時に固体から真空中に放出される外部光電子のエネルギーや運動量を観測する（スピン分解光電子分光ではさらにスピンも分解できる）。対象としてはフェルミ準位 (E_F) に近い（小さな結合エネルギー E_B がある）価電子（あるいは伝導電子）についての測定と、大きな E_B にある内殻を測る場合とに二分される。ところで光電子分光で忘れてはならない事項の一つに光電子の平均自由行程（以下 λ と表示する）がある。 λ は光電子の運動エネルギー (E_K) が 100 eV から 40 eV 付近にかけて極小値を取るとされてきた。しかし λ の振る舞いは実際には各々の物質に依存するはずでいわゆるユニバーサルカーブとしてひとまとめで扱うのは危険である。特に強相関系では慎重な取り扱いが必要である。もう一つの重要な事項は各々の電子状態の光イオン化断面積 (σ) の光エネルギー ($h\nu$) 依存性である¹⁾。s, p, d, f 軌道それぞれに主量子数にも依存して顕著な違いがある。従って He I, II 光源や 100 eV 付近での測定と数百 eV あるいは 1 keV を超える測定とでは、どの軌道成分がより強く観測にかかるかで大きな違いが生じる。

内殻光電子分光では放射光を用いて $h\nu$ を選び光電子の E_K を変えて平均自由行程の極小の領域に持ち込むことで表面内殻準位シフトを研究できる。内殻準位シフトが小さい場合には高いエネルギー分解能でスペクトル形状を計測することが要請される事は言うまでも無い。もちろん内殻は有限な寿命を持つのでその制約は頭に置いておく必要がある。これまで $h\nu = 1$ keV 付近の励起では 300~400 meV 程度の分解能が多かったが最近では我々の手で数十 meV での計測が可能となっている²⁻⁵⁾。

一方この数年低 $h\nu$ 励起での価電子光電子分光の進展も著しい。ヘリウム放電管からの HeI や HeII (21.2, 40.8 eV) 輝線光源あるいはこの $h\nu$ 領域の放射光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) は高温超伝導体の超伝導ギャップの異方性など多くの画期的な知見をもたらした強相関系の研究に大きなインパクトを与えつつけている⁶⁻⁸⁾。現在 RF 放電型の高輝度 HeI, II 光源と高性能光電子エネルギー分析器の組み合わせによって、角度分解能 ± 0.1 度という ARPES も可能となってきた。

また試料を十分低温に冷やすことによりフェルミ分布による熱的なボケを抑えて全エネルギー分解能 1.5~3 meV 程度での角度積分測定も可能となった。Pb, Nb あるいは MgB_2 などの通常の超伝導体の超伝導ギャップや多重ギャ

* 大阪大学大学院基礎工学研究科物性物理科学分野 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
TEL/FAX: 06-6850-2845 E-mail: suga@mp.es.osaka-u.ac.jp

ップ構造さらにはフォノン構造の観測など話題が豊富である⁹⁾。

一方ここ2~3年来、低 $h\nu$ の光電子分光の結果とバルク電子物性の矛盾が指摘され続けて来た。近藤半導体 FeSi でのギャップ中に観測される金属相や $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ 系に見られる異常なまでのインコヒーレントピークの強さ、あるいは Sr_2RuO_4 ¹⁰⁾ や高温超伝導体の典型である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (いわゆる Bi2212) の ARPES で求められるフェルミ面形状とドハースファンフェン測定で求められるバルクフェルミ面形状との不一致などが報告されてきた。最近注意深い再測定が行われ、これらの低 $h\nu$ ARPES では表面準位や表面超格子の影響が深刻なことが分かってきた¹¹⁾。さらには1次や2次の反転過程 (Umklapp 過程) あるいはシャドウバンドなども寄与しており、観測された ARPES の中から本当にバルクを反映する電子状態を拾い出すのはそれほど簡単では無い。見方を変えれば、平均自由行程が大きくない低エネルギーの光電子測定では所詮は物質の表面の電子状態を観測しているのであり、表面とバルクの電子状態に大きな差が無いような系では何も破綻は生じないが、表面がバルクと大きく異なる電子状態を持つ時は高い精度で表面とバルクの寄与を分離する必要があるということである。一般的に E_K を数百 eV 以上を取ればバルクの寄与を超えるような表面の寄与は無いはずであるので、より高い精度でのバルク電子状態の議論ができるというわけである。

初めに取り上げる希土類系 4f 電子は光イオン化断面積 (σ) が低 $h\nu$ では小さく、精度の高い測定にはこれまでは 4d 内殻を 4f 状態に直接励起できる $h\nu$ を用いた 4d-4f 共鳴光電子分光 (角度積分測定: 以後 RPES と略す) が主に用いられてきた。一方実験室では HeII のスペクトルから HeI のスペクトルを差し引いて 4f スペクトルを議論することも行われてきた。一見 4f の寄与が抽出されるように錯覚されるが、化合物や合金では希土類以外の原子の電子軌道の σ が低 $h\nu$ で大きい事が多く、差分を取る際これをどう規格化するかがあいまいであるだけでなく、所詮バルクとは異なる表面の電子状態が主に観測されているのでその差分をとってバルク電子状態を議論することは極めて危険である。4d-4f RPES でも E_K が 100 eV を少し超える程度でありやはり表面敏感性は覆いがたい。こういうわけで光電子分光から真のバルクの電子状態を議論するのは 4f 電子系のみならず 3d 電子系を含む多くの強相関電子系で未解決の問題であるといわざるを得ない。

2. 実験装置の概要

高分解能の軟 X 線を得るには第 3 世代放射光源に設置した軟 X 線アンジュレーターの利用が不可欠である。長時間にわたって高いエネルギー分解能を実現するには、光学系の収差だけでなく熱負荷による光学素子表面のスロープエラーを小さく抑える必要がある。通常の直線偏光アン

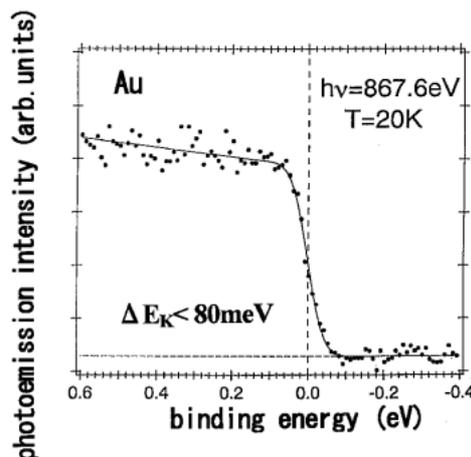


Figure 1. Performance of the HPES system at BL25SU of SPring-8.

ジュレーターでは高次光が多くそのため SPring-8 のような高エネルギーリングでは利用したい 1 次光以外の高次光が熱負荷として光学素子を直撃するので不利である。しかし熱負荷は円偏光アンジュレーターの軸上の 1 次光を用いることで有効に低減できる。我々はそれゆえヘリカルアンジュレーターからの円偏光軟 X 線を光源として用いている。どうしても直線偏光を利用したい場合には光源として 8 の字型アンジュレーターを用いることで熱負荷をある程度低減できる。実用上の高分解能を実現するにはさらに波長掃引機構が簡単なことが求められる。我々は回折格子の回転だけで広い波長範囲の掃引が可能な非同調平面回折格子分光器 (VLSPGM) を用いている²⁾。高次光は 0.5 keV 以上 2 keV までの主たる利用範囲で 0.1% 以下である。

さてここで紹介するバルク敏感高分解能光電子分光は、SCIENTA SES200 電子エネルギー分析器 (角度分解測定も可能) と He 循環型冷凍機を用いて行われている。電子エネルギー分析器自体の性能は HeI 光源を用いて調べたところエネルギー分解能 1.5 meV, 角度分解能が ± 0.1 度である。実際の軟 X 線光電子分光では現在 ± 0.2 度程度である。中心刻線数 1000 本/mm の回折格子を用いた場合の光分光器の分解能は 20,000 を超える。中心刻線数 600 本/mm の回折格子を用いて低温にした金のフェルミ準位での光電子スペクトルを測定した 1 例を Fig. 1 に示す。全分解能で 80 meV が定常的に得られている。高いエネルギーでは Au のフェルミ準位強度はきわめて小さいので多くの場合は Pd のフェルミ準位でエネルギー較正を行っている。

3. Yb4f 電子状態

希土類系で典型的な物質は Yb と Ce 化合物である。まず Yb4f 電子状態の研究を紹介する。Yb は希土類系としては数少ない 2 価の系で 4f¹⁴ 電子状態を持つ。従って光電子分光ではスピン-軌道分裂した $J=7/2$ と $5/2$ 成分の二

成分が観測されるはずである。実際表面をダイヤモンドやすりで清浄化した Yb 金属について 1.5 keV の $h\nu$ の光電子測定を行うと二成分のみしか観測されない。しかし $h\nu$ を 700 eV まで下げるとこれらの構造より高結合エネルギー側に約 0.5 eV シフトした位置に、スピン-軌道分裂エネルギーとおなじだけ分裂した二成分が新たに観測される。バルクに対する新しい二成分の相対強度は 1 keV で 4%, 400 eV で 10%, 40.8 eV で 40~80%, 21.2 eV で同程度、16.8 eV (NeI) で 50~100% と評価された。低い $h\nu$ で観測されるこれらの二成分は表面における Yb の 4f 電子状態である¹³⁻¹⁵⁾。注目すべき点の一つは $h\nu$ が 17 eV まで λ は減少を続けているらしいことである。このような場合にはバルク敏感といわれる HeI のスペクトルから表面敏感な HeII のスペクトルを引いてバルク成分を求める試みが如何に危険かはお分かりいただけるであろう。Yb の場合には単元素固体であること、始状態が $4f^{14}$ であるため光電子終状態でスピン-軌道分裂以外の多重項構造を示さないこと、明確にフェルミ準位構造が観測されることなどから明快な実験結果が得られたわけである。しかし化合物や合金などでは複数の原子の電子状態が寄与するので表面成分の定量的な議論がさらに難しいのである。

希土類系 4f 電子状態の研究には一般には共鳴光電子分光 (RPES) の手法が有用なわけであるが Yb 系の場合には 4f 殻が完全占有であったり、空きがあってもほんのわずかであったりして内殻吸収そのものが弱く、従って直接再結合をするために必要な中間状態での 4d あるいは 3d ホール数が少なく共鳴効果は大きくは無い。なお希土類系 4f 電子の σ は $h\nu$ の増加とともに急減するが Yb4f の減少の仕方は Ce4f のそれと比べるとはるかに緩やかで、RPES が有効ではないとは言っても非共鳴での測定も比較的困難が少ない。

さて Yb 化合物での興味の中心は価数揺動現象の解明とともに、近藤共鳴がフェルミ準位より下に光電子分光で直接観測できるかどうかである。不純物アンダーソン模型 (SIAM) の妥当性の検討を含めて多くの研究が行われてきたのは YbInCu₄^{16,17)} と YbAl₃¹⁸⁻²⁰⁾ である。近藤温度 T_K が約 400 K と考えられている YbAl₃ の $h\nu=102$ eV 励起の高分解能光電子スペクトルを **Figure 2** に示す²⁰⁾。フェルミ準位近傍のシャープなピークがバルクでの $4f_{J=7/2}$ 状態でありスピン-軌道分裂エネルギーだけ離れたところに同様にシャープなバルクでの $J=5/2$ 状態が観測される。遺憾ながら高結合エネルギーにブロードな強い構造が観測されるがこれが表面の 4f 電子状態である。近藤共鳴を議論するにはスペクトルの温度変化の測定が有効である。確かに実験スペクトルでは顕著な温度変化がバルクでの $J=7/2, 5/2$ 双方に観測されている。しかしながらバルク電子状態の変化を精度よく議論するには、表面成分を差し引く必要がある。**Figure 2** 下図ではその他にバルク成分の直上の結合エネルギー (E_B) に不純物成分を仮定した

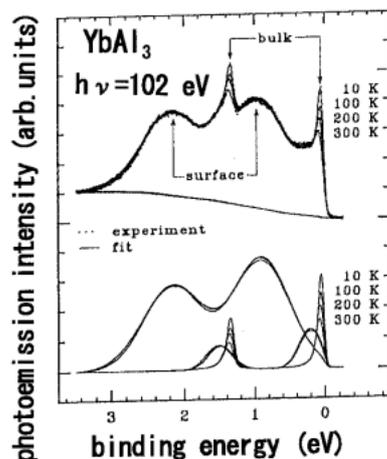


Figure 2. HPES of YbAl₃ measured at $h\nu=102$ eV²⁰⁾. Upper panel: experimental results. Lower panel: deconvoluted results.

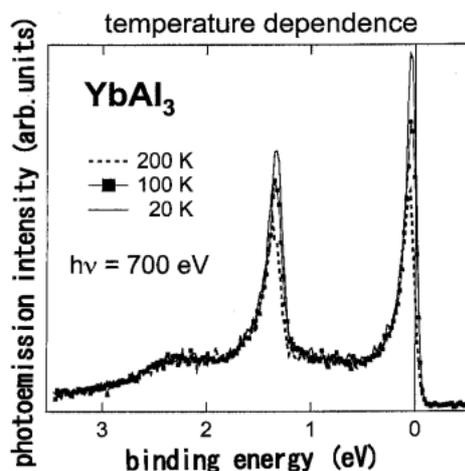


Figure 3. Bulk sensitive HPES of YbAl₃ measured at $h\nu=700$ eV.

解析となっている。そのためにバルク成分の非対称性 α が正確にわからないという難点が残る。そもそも不純物成分なのかそれとも表面の第 2 成分なのかも疑問である。さらにバルク成分の非対称性を大きく取れば相対的に 2 価のスペクトルの重みが 3 価のスペクトル (**Figure 2** では示されていない) の重みに対して増加し、平均価数が 3 価から 2 価の方向にずれる傾向にある。

というわけで、よりバルクに敏感な測定をということになると、X 線あるいは軟 X 線励起が必要となる。X 線管の測定では Al K α 線を用いて結晶分光器で単色化してもエネルギー分解能は 0.3~0.4 eV にしかならない。その場合はバルクの成分がつぶれてピーク位置もずれるので近藤共鳴の議論には耐えられない。**Figure 3** に我々が SPring-8 の BL25SU で行った純良単結晶での軟 X 線励起でのスペクトルを示す²¹⁾。試料はドハースファンアルフェン測定に耐える純良なもので不純物効果はありえない。ただし試料表面はダイヤモンドやすりによる清浄化をおこなったものである。 $h\nu=700$ eV においてさえ結合エネルギー約

0.85 eV の表面成分が劇的に減少していることが良く分かる。バルク成分直下 (結合エネルギー側約0.15 eV) には表面第2成分がわずかに観測されているとの解析結果が得られる。このスペクトルからは表面成分の温度変化や deconvolution のあいまいさにそれほど影響されずにバルク電子状態の温度変化が議論できる。この結果、近藤共鳴の存在あるいは SIAM 模型での解釈の妥当性については疑う余地が無い。試料表面をへきかいで清浄化すると表面第2成分がさらに弱くなる事もわかり、その場合にはさらに良い精度での解析が可能である。

4. Ce4f 電子状態

さて Ce 化合物では近藤共鳴はフェルミ準位より高いエネルギーに存在するので光電子分光では近藤共鳴ピークのすそを E_F 以下に観測することになる。ここではこれを近藤テールと呼ぶ。軟 X 線励起での Ce4f 状態の σ は Yb4f の σ より小さいので、測定には 3d-4f RPES (主として表面成分を調べたければ 4d-4f RPES) を用いるのが望ましい。Ce4f 電子状態と伝導帯電子状態との混成 V は近藤温度 T_K と関連づけられる。我々はすでに $T_K \sim 22$ K で低温での電子比熱係数が約 $400 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ の重い電子系として知られる CeRu_2Si_2 と $T_K \geq 1000$ K の CeRu_2 について 3d-4f RPES と 4d-4f RPES の結果を報告してある²²⁾。Figure 4 が結果の一部である。バルク敏感な 3d-4f RPES では CeRu_2Si_2 については E_F 直下の近藤テールと $E_B \sim 0.3$ eV にそのスピン-軌道パートナーが肩構造として観測される。 T_K が非常に高い CeRu_2 については SIAM から期待される強い近藤テールは観測されず E_F では典型的なフェルミカットオフが観測され、光電子ピークは極めて幅広となっている。我々がこれまで 3d-4f RPES で観

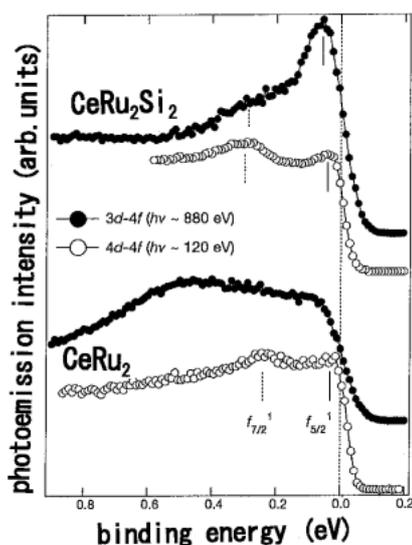


Figure 4. Bulk sensitive 3d-4f RPES (full circles) and surface sensitive 4d-4f RPES (empty circles) of Ce 4f spectra of CeRu_2Si_2 and CeRu_2 with $T_K \sim 20$ K and > 1000 K.

測してきた多くの T_K が低い Ce 化合物では SIAM が有効であったことを考えると^{23,24)}, CeRu_2 では明らかに SIAM が破綻しているといわざるを得ない²⁵⁾。いわゆる近藤格子模型での取り扱いの必要性があるものと考えられる。これまで Ce 系の多くの測定は 4d-4f RPES (○で示す)で行われてきたが、両試料での 4d-4f RPES スペクトルは T_K の違いを暗示しないほどに類似している。従ってこの物質系では少なくとも 4d-4f RPES からバルク電子状態を議論しようというのは無謀であることはお分かりいただけると思う。また Ce 系について E_F 近傍では Ce4f 表面成分は圧倒的に弱いとの議論もされているが、今の場合 (E_F 付近で混成が弱くない場合) には、バルク成分よりは若干弱いものの、両者の強度が桁外れに違うわけではない。したがって 4d-4f RPES の E_F 付近のスペクトルを主にバルク成分として扱うのは一般には危険である。もちろん次に示すようにそのような近似がある程度適応できる物質系もある。これまでも 3d-4f RPES でバルク電子状態を調べようとの努力が無かったわけではない^{26,27)}。しかしエネルギー分解能が圧倒的に不足しており我々が行ったような厳密な議論に耐えられなかったのである。

次に Ce 系でも表面とバルク成分を分離できないかという要請が出てくる。軟 X 線でのバルク敏感光電子分光とは言っても、当然表面からの光電子も同じエネルギー領域に観測されるはずであるからスペクトルウェイトのどこまでが表面の寄与かという疑問である。すでに見たように Yb 系の物質では多くの場合表面内殻準位シフトが大きく、表面の 2 価の Yb4f 状態はバルクの Yb2 価のスペクトルよりはっきりと高 E_B 側に観測されることが多いので表面成分の分離は比較的簡単である。Sm 系物質でも同様に内殻準位シフトが大きく表面成分とバルク成分の分離は一見簡単に思えるが、終状態相互作用による多重項構造が残るのでそれほど簡単ではない。

Ce4f 系や 3d 遷移金属系では同じエネルギー域にバルク成分と表面成分が観測されるという点で両者の分離は最も困難である。Figure 5 には T_K の低い CePdX ($X = \text{P, As, Sb}$) についての 3d-4f (左) および 4d-4f (右) RPES を並べて比較した²⁸⁾。すでに見た他の Ce 化合物と同様、両スペクトルはずいぶん異なっており 4d-4f RPES における表面成分の寄与が顕著であることが分かる。伝導帯の状態密度が E_F に近づくにつれて漸減し E_F ではほとんどゼロであることを反映して E_F 付近では混成が小さく、近藤テールやスピン-軌道パートナーの強度が著しく小さい。それゆえ主に観測されているのは c (伝導電子) -f 混成による、終状態での結合状態 (E_F に近い側) と反結合状態 (E_F より遠い側) のバルク成分と表面成分である。表面内殻準位シフトはゼロでは無い (0.7-1.0 eV 程度) のでこれを考慮して SIAM による NCA (non crossing approximation) 計算を行いスペクトル形状をフィットすることでバルクと表面のスペクトルを求めることができる。

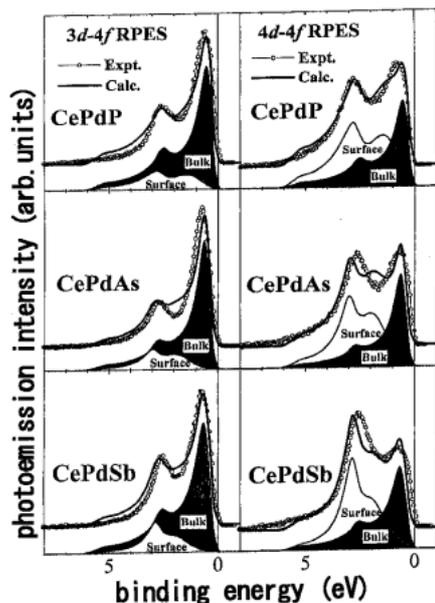


Figure 5. Bulk sensitive 3d-4f RPES compared with the surface sensitive 4d-4f RPES of CePdX (X=P, As, Sb). Experimental spectra are deconvoluted to bulk and surface components by the help of NCA calculation²⁸⁾.

この際 Pd の d バンドや X の p バンドの状態密度は非共鳴の光電子分光から評価できるので、これをもとに Ce4f とこれら伝導電子との混成のエネルギー依存性をモデル化して考える (X の p 軌道との混成の方が Pd の d 軌道との混成より大きいことがスペクトル全体のフィットより分かる)²⁸⁾。NCA 計算で観測されたスペクトルの全体的形状を半定量的に再現できるが、その結果では 3d-4f RPES では60~70%以上がバルク成分であるのに対して、4d-4f RPES ではおよそ60%以上が表面成分であることが分かる。またこの場合には E_F 付近では定性的には、ある程度バルク電子状態のウェイトが大きいと言える。この例に見られるように強相関電子系では光電子スペクトルをバルク成分と表面成分に如何に精度良く分離できるかが、電子物性を正しく議論できる鍵となっている。そのためには低 $h\nu$ 光電子分光だけでは到底不十分で、軟 X 線光電子分光が不可欠である。

5. $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ の 3d 電子状態

希土類系 4f 電子状態と並んで物性の上からも応用の上からも興味深いのは 3d 遷移金属化合物系の 3d 電子状態であろう。高温超伝導銅酸化物とならんで興味ある磁性や金属-絶縁体転移を示すペロブスカイト Mn 酸化物などのバルクでの電子状態へは広範な興味を持たれている。遷移金属化合物では絶縁体相の電子状態はいわゆるハバード模型を出発点として解釈される²⁹⁾。酸化物では 3d 状態は一般には O2p 状態と混成しているが、さらに 3d 電子間のクーロン反発 U により lower ハバードバンドと upper ハバードバンドに分裂しておりこれが軽い遷移金属酸化物絶

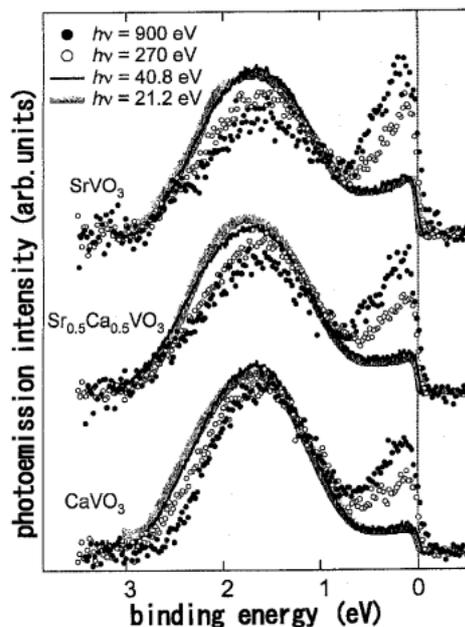


Figure 6. High-resolution photoemission spectra near E_F of $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ on scraped surface taken at $h\nu = 900, 270, 40.8$ and 21.2 eV.

縁体の場合のバンドギャップに対応している。金属相でも電子相関自身が消えているわけではなくて lower ハバードバンドの名残として観測されるインコヒーレント成分に加えてフェルミ準位にかかるコヒーレント電子状態が観測される³⁰⁾。ここで取り上げる $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ は x にかかわらず金属相にある物質系である。V の形式価数は 4 価であるので、3d¹ 電子状態と考えられる。SrVO₃ では V-O-V 結合角は 180°であるが CaVO₃ では Ca²⁺ イオン半径が小さいことを反映して約 160°となっている。それゆえ O を経由しての V3d 電子間の移動エネルギー t は CaVO₃ の方が小さいと考えられる。したがって U 自身の大きさが同程度であっても U/t によって表される電子相関の効果は CaVO₃ においてより重要と考えられてきた。

今日までこの系の PES は X 線管を用いた XPS でも測定されてはきたが、分解能の点で満足する結果は得られていない。HPES は 120 eV 以下の低エネルギーでの報告が幾つかあり³¹⁾、 x が大きくなる (CaVO₃ に近づく) につれて相対的にコヒーレント成分の強度が減少するとされている。ここで 4f 電子系で見たように 120 eV 以下で測定されたスペクトルがどの程度バルクの電子状態を反映しているのかが、電子質量やセルフエネルギーの振る舞いを議論する上で重大な問題である。

Figure 6 に 900 eV から 21.2 eV (HeI) の 4 つの $h\nu$ で測定した HPES のスペクトルを示す。すべてダイヤモンドやすりで清浄化した表面についての結果である。 E_F 近くに見られるのがコヒーレント成分、1.6 eV 付近に見られるのがインコヒーレント成分である。この 2 つの構造ともに V の 2p-3d RPES で共鳴増大する事から V3d 成分を持つことが分かる。3 eV 付近より高い E_B に O2p 成分

があるがここでは O2p のすそを単調関数で近似して引いた上で、V3d コヒーレントとインコヒーレント成分の積分強度の和で異なる $h\nu$ のスペクトルを規格化してある。注目すべき点は、HeII と HeI とでコヒーレント成分は同程度の強さであること、これ以上 $h\nu$ を大きくするにつれてコヒーレント成分が強くなる事である。これは、HeI, HeII での励起では λ が小さく表面敏感な測定になっていること、 $h\nu$ を大きくするにつれて λ が大きくなるためにバルク成分がより強く観測されるとして解釈できる。表面では電子状態の局在性がバルクよりも大きくそのためインコヒーレント成分がバルクより強くなっているのであろう。したがって $h\nu$ の高い 900 eV での測定がもっともバルク敏感であろう。とは言っても表面成分も同じ観測にかかっているわけであるから、表面とバルク成分の分解が望まれる。

ここで表面層の厚さを s とすると PES に観測されるバルク成分の重みが $\exp(-s/\lambda)$ となり (これをパラメーター B で表す事にする)、一方表面成分の重みが $1 - \exp(-s/\lambda)$ となることに注目しよう。 λ はエネルギーが高い領域では理論計算が与えられている³²⁾。それによれば $h\nu = 900$ eV では ~ 17 Å, $h\nu = 270$ eV では ~ 7 Å と推定される。それゆえ B は $h\nu$ の関数となる ($B_{h\nu}$ と表わす) が、 $B_{270} = (B_{900})^{2.4}$ が得られる。

つぎにバルクスペクトル中のコヒーレント成分の重みを C_B 、表面スペクトル中のそれを C_S としよう (これらは $h\nu$ にはよらない)。そうすると $C_B \cdot B_{900} + C_S \cdot (1 - B_{900})$ で 900 eV での全 3d スペクトル中のコヒーレント成分の重みが推定できる。実験データからは 900 eV において SrVO₃ で ~ 0.39 、CaVO₃ で ~ 0.26 の評価が得られる。一方 270 eV では実験からのコヒーレント成分の重みはそれぞれ ~ 0.27 、 ~ 0.12 となる。これは $C_B \cdot B_{900}^2 + C_S \cdot (1 - B_{900}^2)$ となるはずである。物質ごとに C_B 、 C_S 、 B_{900} の 3 つの未知数に対して 2 つの実験値が与えられているので、もう一つ条件を付け加えられれば未知数を決定できる。ここで HeII のスペクトルでは圧倒的に表面成分が優勢であると仮定すれば、 C_S を決められるので、残りの C_B 、 B_{900} が求まる。そうするとバルク成分中のコヒーレント成分とインコヒーレント成分の相対強度が求まりスペクトル全体の形状が求まる。こうして SrVO₃ に対して求めたバルク光電子スペクトルを Fig. 7 に示す。上図には FLAPW バンド計算で求めた V3d の部分状態密度 PDOS を破線で示す。実験で観測されたコヒーレントピークの幅はバンド計算の幅より 30% 程度小さく、電子相関によって narrowing が起こっていることを示唆する。バンド計算ではインコヒーレント成分はまったく再現できない。インコヒーレント成分は電子相関により幅の狭くなった V3d のスペクトルウェイトが高結合エネルギー側にシフトして形成されていると考えることもできる。CaVO₃ でもバルクスペクトルにはコヒーレント成分がかなりの強度で観測される。こ

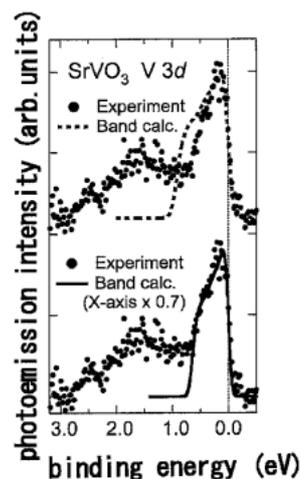


Figure 7. Comparison of the bulk V 3d spectrum with the V 3d partial density of states (dashed curve) for SrVO₃ obtained from the band-structure calculation. The solid curve in the lower panel shows the narrowed V 3d partial density of states by a factor of 0.7.

のように従来 HeI や HeII で測定された 3d 電子状態については、他の物質でもよりバルク敏感な測定法での見直しが必至であると考えられる。

6. まとめと今後の展望

これまでいくつかの例で見てきたように 4f 希土類系にしても 3d 遷移金属化合物系においても、100 eV 付近以下の光電子測定では表面敏感な測定になっており、バルク電子状態を議論するには極めて慎重な取り扱いを要する。数百 eV 以上の軟 X 線を用いた場合であっても表面からの寄与がまったく無いわけではないが、主に観測されるのは表面から数 Å より深いところにあるバルク電子状態からの寄与であることも明らかである。したがってバルク敏感な軟 X 線光電子分光であってもできる限り何点かの $h\nu$ での測定を行いバルクと表面成分の分離を行うことが望ましい。

また 1980 年前後から、半導体や 3d 遷移金属について盛んに行われてきた角度分解光電子分光 (ARPES) の手法を軟 X 線領域に持ち込むのも極めて興味深い。高いエネルギー分解能と、高い角度分解能を利用した低 $h\nu$ ARPES はこれまで高温超伝導体などの強相関係の研究に大きなインパクトを与えている。しかし低エネルギー ARPES はバルクとは異なる表面電子状態や表面準位、表面超格子ができる場合の Umklapp 過程からの構造あるいは表面に経時的に増加する欠陥 (たとえば酸化物における酸素欠損等) やさらにはそれによる表面のケミカルポテンシャルの経時変化などの影響に対して脆弱である。それゆえバルク敏感な ARPES への要請が強い。

約 20 年前に行われたこの種の研究では物質によって程度の差はあるもののフォノン散乱によって電子の波数 (k) が平均化されブロードニングが起こる事がわかった³³⁾。

また光電子回折の効果も無視し得ない。さらに典型的な結晶のブリルアン域の数%以下の分解能での測定を行うには高いエネルギーでは高い角度分解能を必要とする。もちろん光電子分析器のパスエネルギーも小さく設定し高いエネルギー分解能で電子帯の分散を追いかける必要がある。それゆえこの手法はその後発展の無いままになっていた。

しかしながら state of the art ともいえる光分光器や電子エネルギー分析器の開発によって可能になってきている軟 X 線励起によるバルク敏感な Fermiology の意義は極めておおい。軟 X 線領域では RPES の手法で遷移金属の d 電子状態や希土類系の 4f 電子状態を増大して測定ができるメリットがある。HeI, HeII では酸化物の O2p 状態の σ が d や f 電子の σ に比べて著しく大きい、高いエネルギーの軟 X 線では σ の大小関係が大きく逆転することが多く、d や f 電子状態の測定に好都合である。もちろん Fermiology には高いエネルギー分解能が必要で今後この方向の努力がされる必要がある。ただ数百 eV ではほとんどの電子軌道の σ が HeI, II 励起に比べて 2 桁から 3 桁小さくなるので高分解能に加え大きなフラックスを取れる光源の利用が必須の条件である。この方向の開発も徐々に検討されており、今後の発展は十分に期待できる。

7. 謝辞

本研究は日本原子力研究所関西研究所斎藤祐児、高輝度光科学研究センター室隆桂之との共同研究である。また試料提供をいただいた共同研究者：大阪大学理学研究科大貫惇睦、東京大学新領域内田慎一、永崎洋、東北大学理学研究科笠谷光男、落合明の各氏に感謝する。さらに研究をともにした大学院院生岩崎剛之ほか多数の院生の協力に感謝する。この研究は高輝度光科学研究センター (JASRI) ならびに COE 科学研究費(10CE2004)によって支援された。

参考文献

- 1) J. J. Yeh and I. Lindau: *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- 2) Y. Saitoh, H. Kimura, Y. Suzuki, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Muro, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, S. Ueda, H. Harada, M. Kotsugi, A. Sekiyama and S. Suga: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3254 (2000).
- 3) S. Suga and A. Sekiyama: *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **114-116**, 659 (2001).
菅 滋正, 関山 明, 今田 真, 斎藤祐児: *固体物理* **36**, 147 (2001).
- 4) S. Suga: *Nucl. Instrum. Meth.* **A 467-468**, 1388 (2001).
- 5) Y. Saitoh, H. Kimura, Y. Suzuki, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Muro, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, S. Ueda, A. Sekiyama, S. Imada and S. Suga: *Nucl. Instrum. Meth.* **A 467-468**, 553 (2001).
- 6) D. W. Lynch and C. G. Olson: *Photoemission Studies of High-Temperature Superconductors*, Cambridge University Press (1999).
- 7) A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J. I. Shimoyama, T. Noda, S. Uchida, Z. Hussain and

- Z. X. Shen: *Nature* **412**, 510 (2001).
- 8) A. Chainani, T. Yokoya, T. Kiss and S. Shin: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1966 (2000).
- 9) S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara and S. Shin: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 177006 (2001).
- 10) T. Yokoya, A. Chainani, T. Takahashi, H. Ding, J. C. Campuzano, H. Katayama-Yoshida, M. Kasai and Y. Tokura: *Phys. Rev.* **B54**, 13311 (1996).
- 11) A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z. X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5194 (2000).
- 12) H. M. Fretwell, A. Kaminski, J. Mesot, J. C. Campuzano, M. R. Norman, M. Randeria, T. Sato, R. Gatt, T. Takahashi and K. Kadowaki: *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4449 (2000).
- 13) 斎藤祐児: 未発表
- 14) 関山 明: 未発表
- 15) F. Gerken: *J. Phys.* **F13**, 703 (1983).
- 16) P. Reinert, R. Claessen, G. Nicolay, D. Ehm, S. Huefner, W. P. Ellis, G.-H. Gweon, J. Allen, B. Kindler and W. Assmus: *Phys. Rev.* **B58**, 12808 (1998).
- 17) D. P. Moore, J. J. Joyce, A. J. Arko, J. L. Sarrao, L. Morales, H. Hochst and Y. D. Chuang: *Phys. Rev.* **B62**, 16492 (2000).
- 18) F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, Y. Baer, B. Delley and F. Hulliger: *Phys. Rev.* **B36**, 7697 (1987).
- 19) R. I. R. Blyth, J. J. Joyce, A. J. Arko, P. C. Cantfield, A. B. Andrews, Z. Fisk, J. D. Thompson, R. J. Bartlett, P. Riseborough, J. Tang and J. M. Lawrence: *Phys. Rev.* **B48**, 9497 (1993).
- 20) L. H. Tjeng, S.-J. Oh, E.-J. Cho, H.-J. Lin, C. T. Chen, G.-H. Gweon, J.-H. Park, J. W. Allen, T. Suzuki, M. S. Makivic and D. L. Cox: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1419 (1993).
- 21) S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, A. Yamasaki, M. Okazaki, Y. Saitoh, T. Ebihara and Y. Onuki: to be published.
- 22) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga: *Nature* **403**, 396 (2000).
- 23) A. Sekiyama, K. Kadono, K. Matsuda, T. Iwasaki, S. Ueda, S. Imada, S. Suga, R. Settai, H. Azuma, Y. Onuki and Y. Saitoh: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2771 (2000).
- 24) A. Sekiyama and S. Suga: *Physica B* (2002), in press.
- 25) A. Sekiyama, S. Suga, S. Ueda, S. Imada, K. Matsuda, T. Iwasaki, M. Hedo, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Onuki, Y. Saitoh, T. Matsushita, T. Nakatani, M. Kotsugi, S. Tanaka and H. Harima: *Solid State Commun.* (2002), in press.
- 26) E. Weschke, C. Laubschat, T. Simmons, M. Domke, O. Strebel and G. Kaindl: *Phys. Rev.* **B44**, 8304 (1991).
- 27) L. Duo: *Surface Sci. Rep.* **32**, 233 (1998).
- 28) T. Iwasaki, S. Suga, S. Imada, A. Sekiyama, K. Matsuda, M. Kotsugi, K.-S. An, T. Muro, S. Ueda, T. Matsushita, Y. Saitoh, T. Nakatani, H. Ishii, O. Sakai, R. Takayama, T. Suzuki, T. Oguchi, K. Katoh and A. Ochiai: *Phys. Rev.* **B 61**, 4621 (2000). T. Iwasaki et al., submitted to *Phys. Rev. B*.
- 29) J. Hubbard: *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- 30) A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara and F. M. F. de Groot: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1796 (1992).
- 31) I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haruyama, T. Maruyama and Y. Nishihara: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2539 (1995).
- 32) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: *Sur. Sci.* **192**, L849 (1987).
- 33) Z. Hussain, C. S. Fadley, S. Kono and L. F. Wagner: *Phys. Rev.* **B22**, 3750 (1980).