

固体光電子分光の現状と将来展望

広島大学放射光科学研究センター 島田 賢也

固体中の電子状態を理解することは、物質科学研究の最も基礎となる部分である。ここでは放射光を利用した高分解能光電子分光実験による固体電子状態の研究の現状と今後の展望について述べたい。

最初に光電子分光実験についてごく簡単に説明したい。紫外線もしくはそれよりも高いエネルギーを持つ光を固体表面に照射すると「光電子」が放出される（＝光電効果）。放出された光電子のエネルギーや運動量を測定し、保存則を用いると、固体中の電子がどのようなエネルギーや運動量をもって分布しているかを知ることができる。物質の性質（＝物性）を支配するのは、最外殻電子のふるまいであるが、固体中の最外殻電子軌道は、互いに重なり合い、0.1～10eV 程度のエネルギーの幅（＝フェルミエネルギー＝ $k_B T_F$: T_F はフェルミ温度、 k_B はボルツマン定数）を持つ「バンド」を形成している。フェルミエネルギーは極めて高い温度（1eV/ $k_B=10^4$ K）に相当するので、室温程度（～300K）の熱的な励起では、大部分の電子はその状態を変えることができない。すなわち室温以下の温度で電気伝導や比熱などの物性に直接関わるのは、占有されているバンドの中で最も高いエネルギーを持つもの（フェルミ準位近傍のバンド）である。例えば室温（～300K）では、フェルミ準位近傍のおよそ 26meV（= $k_B \cdot 300$ K）のエネルギースケールで電子が熱的に励起されている。すなわち室温以下の固体物性と直接関わる電子状態を調べるためには、少なくとも数十 meV 以下程度のエネルギー分解能が必要であることが容易に理解されるであろう。

1980 年代、放射光励起の真空紫外線光電子分光実験のエネルギー分解能は一般的に数百 meV 程度であり、上述のような固体物性に直接関わる電子状態はとても観測することができなかった。1980 年代後半から酸化物高温超伝導体のメカニズムの解明に向けた精力的な光電子分光実験が展開され、とりわけ 90 年代の後半からは大型の静電半球型電子エネルギー分析器の登場によってエネルギー高分解能化が加速した。現状では概ね図 1 の実線に示すような高エネルギー分解能実験が一般的に行われている。これは 90 年代初頭の状況と比較して一桁以上エネルギー分解能が向上したことを意味している。

なぜ放射光を用いて電子状態を調べる必要があるのだろうか？いくつか必要性を挙げてみると、例えば真空紫外線領域だと角度分解光電子分光実験において始状態を指定するのにエネルギー可変性が必要であり、また遷移行列要素が励起光エネルギーに依存しているため、特定の電子状態を観測するためには、励起光エネルギーを最適化することが必要である。また固体中の電子の平均自由行程は運動エネルギーの関数であり、概ね 20～100eV のところで極小値 3～5 Å をとる。現在、固体物性で研究対象となる多くの物質がこれとほぼ同程度の格子定数を持つために、真空紫外領域の光電子分光は、表面近傍の電子状態が強く反映されることになる。高エネルギー励起光を用いると平均自由行程が長くなりバルクの電子状態を調べることが可能となる。ただし数 keV をこえる高エネルギー励起光を用いると入射光子の運動量が無視できず、始状態を特定することが難しくなるために角度分解光電子分光測定は原理的に困難となる。すなわち扱うエネルギー領域によって得られる情報にはそれぞれ特徴があり、放射光を用いて励起光エネルギーを広く変えながら多角的に電子状態を評価することが重要となる。

今後、高分解能光電子分光実験にどのような発展が期待できるだろうか？もちろんエネルギー分解能は高ければ高いほどよい、ということになるが、物質科学研究に意味のある目標を設定するために、固体物性の中で最も特異な現象の一つに数えられ、現在、精力的に研究がすすめられている超伝導に注目してみる。超伝導の特徴的なエネルギースケールである超伝導転移温度 (T_c) は、図2に示すように概ね $0.1 \sim 100\text{K}$ ($k_B T_c = 10 \text{ meV} \sim 10 \text{ meV}$) の間で分布している。超伝導状態に転移する際、フェルミ準位のごく近傍 ($k_B T_c$ のエネルギースケール) で、劇的な電子状態の変化が生じる。その変化を直接捉えるためには、それに見合ったエネルギー高分解能が必要である。すなわち $h\nu = 5 \sim 10000\text{eV}$ の放射光を用いたフェルミ準位近傍の高分解能光電子分光実験で、エネルギー分解能 $10 \text{ meV} \sim 10 \text{ meV}$ を一つの目標として設定できるのではないかと (図1の破線)。この目標を達成するためには、分光器、電子エネルギー分析器の高分解能化とあわせて、光子数も数桁程度高くならなければならないだろう。これは大きなハードルのようなのであるが、この10年の進展を振り返るとき、この目標は決して夢ではないと私は期待している。もしもこの目標が実現できれば、固体中の電子の振る舞いがより深く理解できるようになり、物質科学の基礎研究に大きく貢献するだろう。

最後に光電子の持つスピン状態を分析するスピン分解光電子分光実験について述べたい。光電子のスピンを分析するためには、スピンに依存した散乱を利用することになるが、その効率性はスピンを分析しない場合と比較して3-4桁程度悪くなる。すなわちスピンを分析しない場合と同等の実験がなされるためには、現状でも3-4桁程度、入射光子の強度が高くななければならない。高分解能スピン分解光電子分光実験は、フェルミ準位近傍のスピン偏極した電子状態を直接観測することができるため、遍歴電子磁性という固体物理学における古くからの難問の一つに対して重要な知見をもたらすだろう。現在、放射光励起の高分解能スピン分解光電子分光実験はまだほとんど手がつけられていない。今後、最も著しい進展が期待される方向の一つと考えられる。

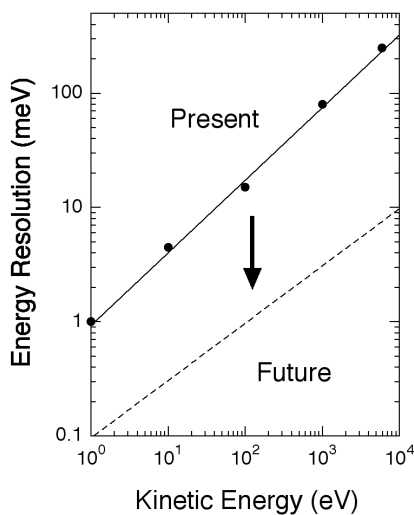


図1. 黒丸は、現在一般的に行われている放射光励起の高分解能光電子分光実験におけるエネルギー分解能を光電子の運動エネルギーの関数としてプロットしたもの (K. Shimada, Nucl. Instr. Meth. A **547** (2005) 169.)。破線は今後進展を期待するエネルギー分解能。

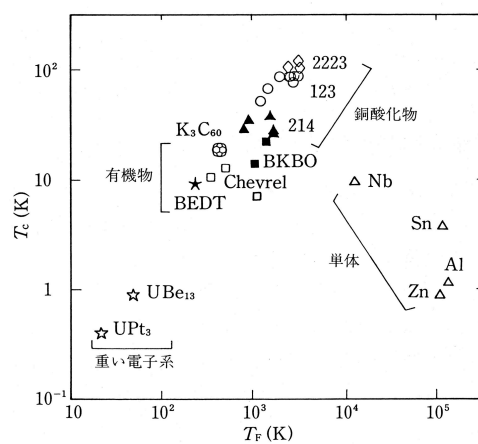


図2. 様々な物質の超伝導転移温度 T_c をフェルミ温度 T_F の関数としてプロットした図。(黒木・青木、「超伝導」(東京大学出版会、1999年)より)