

トピックス

HiSOR における真空紫外・軟 X 線領域の高分解能光電子分光

島田賢也

広島大学放射光科学研究センター

High-resolution VUV and Soft X-ray Photoemission Spectroscopy of Solids at HiSOR

Kenya SHIMADA

Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University

Abstract

High-resolution photoemission spectroscopy with synchrotron radiation provides us with wider opportunity to examine electronic states of solids such as band dispersion around a certain Brillouin zone, contribution of each wave function that constructs valence bands, and symmetry of initial states. A 700-MeV electron-storage ring (HiSOR) in Hiroshima Synchrotron Radiation Center has two undulator beamlines, that are used for high-resolution photoemission spectroscopy of solids. In this report, we describe present status of the beamlines (BL-1 and BL-9) and photoemission experimental stations. Some recent results from the beamlines are described.

1. はじめに

固体表面に光子を入射すると仕事関数よりも大きな運動エネルギーを得た電子(光電子)が放出される(Fig. 1)。この光電子のエネルギーや運動量を分析することにより、固体中の電子状態を調べる実験手法が光電子分光法である。光電子分光により固体物性と密接に関わるフェルミ準位(E_F)近傍の状態密度, バンド分散, フェルミ面の形状などを知ることができる。近年, 市販の高分解能電子エネルギー分析器と高強度ヘリウム放電管を組み合わせれば, 2-3 meV の高エネルギー分解能および $\pm 0.15^\circ$ の高角度分解能が比較的容易に得られるようになった^{1,2)}。分解能の向上により, 超伝導, 磁性など, 固体の持つ多彩な物性と直接関わるフェルミ準位ごく近傍(典型的には $E_F \sim 100$ meV)の微細な電子構造が詳細に明らかにされるようになってきた¹⁻³⁾。

ところが一般にヘリウム放電管などの実験室光源を用いると利用可能な励起光エネルギーに限られるため, 分解能をいくら上げて興味深い物性を示す多元化合物の価電子帯を構成している特定の電子軌道(例えば d 軌道や f 軌道)を抜き出すことが不可能な場合がある。連続光源である放射光をもちいれば, 波長を自由に変化させてイオン化断面積の違いを利用したり, 共鳴光電子分光法を行ったりして, 磁性や超伝導などで主要な役割を担う d 電子や f 電子の部分状態を直接的に観測することが可能となる。一般に遷移行列要素のエネルギー依存性は ~ 200 eV 以下で大きく, 励起光の波長を変えられることは極めて重要である。また表面, バルク電子状態の分離を行うためにも励起光エネルギーを変えることで特定の軌道から放出される光電子の運動エネルギーを変えられることは有益である。すなわち連続光源である放射光を利用した真空紫外・軟 X 線領域の高分解能光電子分光実験によって初めて明らかにされる電子構造がある。

広島大学放射光科学研究センターの放射光実験施設を建設していた1996年ごろ, 放射光を利用した真空紫外・軟

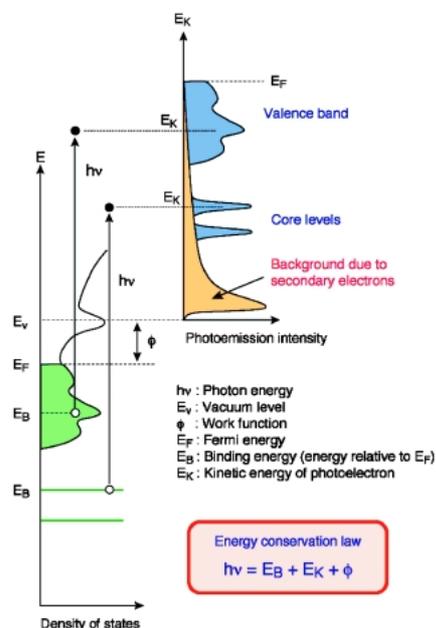


Figure 1. Principle of photoemission spectroscopy.

X 線領域の固体の高分解能光電子分光実験は偏向電磁石からの $h\nu \sim 100$ eV の励起光を用いて分解能50-100 meV 程度であり, 角度分解能については $\pm 1^\circ$ 程度であった。また最低試料温度は12 K 程度であった。私たちは小型放射光源(HiSOR)からのアンジュレータ光を用いて meV 台の高エネルギー分解能, 多チャンネル検出による角度分解光電子分光の高効率化, 測定試料温度の極低温化(~ 5 K)を目指した。以下に示す通り, この目標は達成されており, 現在もさらなる高度化を図っているところである。

2000年の本学会誌に広島大学放射光科学研究センター全体の現状について紹介がある⁴⁾。本稿では, それ以降の当センターにおける真空紫外・軟 X 線領域(本稿では主として5-300 eV)の meV 分解能による高分解能光電子分光の進展, とりわけ物性と密接に関わっているフェルミ

準位 (E_F) 近傍の微細電子構造の研究の進展について重点をおき、得られた結果の概略をいくつか紹介したい。

2. HiSOR における高分解能光電子分光実験ビームラインの概要

2.1 放射光源 HiSOR とアンジュレータ

広島大学放射光科学研究センターの放射光源 (HiSOR) は長直線部を2箇所持つレストラック型の電子蓄積リングである (Fig. 2)。現在、蓄積電子エネルギー700 MeV、最大蓄積電流値200 mA で定常運転している。偏向電磁石部の臨界波長は1.42 nm (873 eV) である (Fig. 3)。100 mA 時の電子ビーム寿命は11時間以上である。平成15年度から最大350 mA の承認を得て、蓄積電流値増強を図っていく予定である。2箇所の長直線部にはリニアアンジュレータとマルチモードアンジュレータが設置されている (Fig. 2)。リニアアンジュレータは22~300 eV の直線偏光を発生し、マルチモードアンジュレータは上下それぞれ3列の磁石列の配置を変えることにより、直線偏光 (3~300 eV) から左右円偏光 (4~40 eV) を発生する (Fig. 3)。アンジュレータの主要なパラメータを Table 1 および Table 2 に示す。

HiSOR の運転の形態は月曜日が放射光源の調整を含むマシンスタディーで、火曜日から金曜日がユーザータイムである。1日のうち午前10時から午後6時がユーザータイムであるが、運転時間は将来さらに延長される予定であ

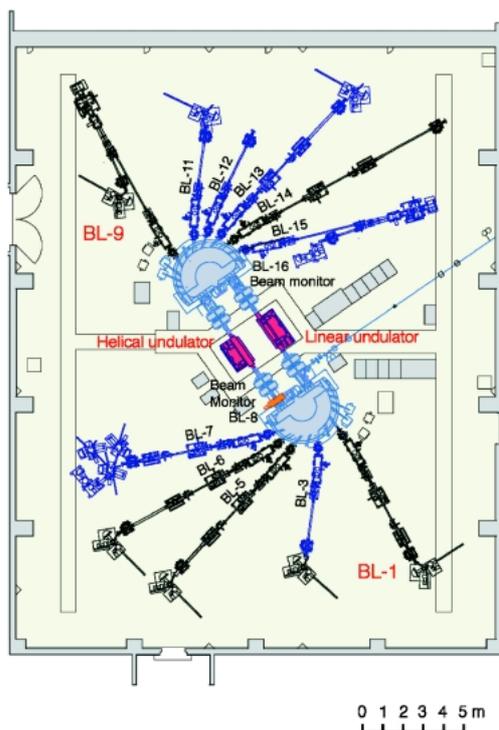


Figure 2. Layout of experimental hall of Hiroshima Synchrotron Radiation Center.

る。アンジュレータのギャップ変更は入射時、午後1時、午後4時に行っている。

2.2 アンジュレータビームライン

現在、HiSOR の高分解能光電子分光実験はリニアアンジュレータビームライン (BL-1) とマルチモードアンジュレータビームライン (BL-9) および偏向電磁石部のビームライン (BL-7) で行なわれている。本稿では主としてアンジュレータビームラインについて概要を説明する。

BL-1, BL-7 には球面回折格子を用いた斜入射分光器 (ドラゴン型) が設置されており⁴⁻⁶⁾、それぞれ26~300 eV, 20~380 eV の放射光を分光するように設計されてい

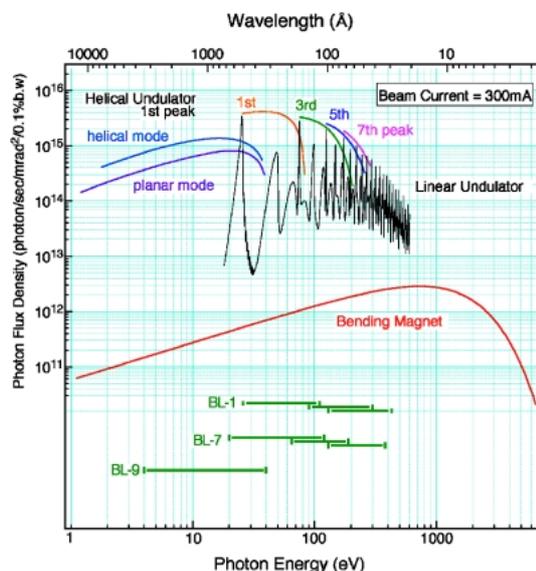


Figure 3. Spectra of light from bending magnets and undulators.

Table 1. Parameters of linear undulator

Period length (λ_u)	57 mm
Number of periods	41
Total length*	2354.2 mm
Gap distance	30~200 mm
MAX. magnetic field	0.41 T
Magnet material	Nd-Fe-B (NEOMAX-44H)

*including correction magnets

Table 2. Parameters of multi-mode undulator

Period length (λ_u)	100 mm
Number of periods	18
Total length*	1828.6 mm
Gap distance	30~200 mm
MAX. magnetic field in helical mode	0.347 T
MAX. magnetic field in linear mode	0.597 T
Magnet material	Nd-Fe-B (NEOMAX-44H)

*including correction magnets

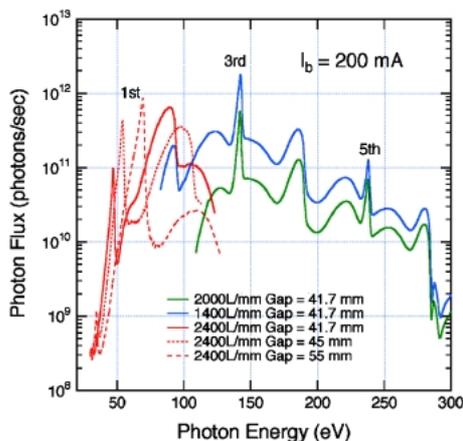


Figure 4. Photon flux at the sample position of BL-1. The entrance- and exit-slit openings are set at $50 \mu\text{m}$, and the photon flux is normalized to the stored electron-beam current of 200 mA.

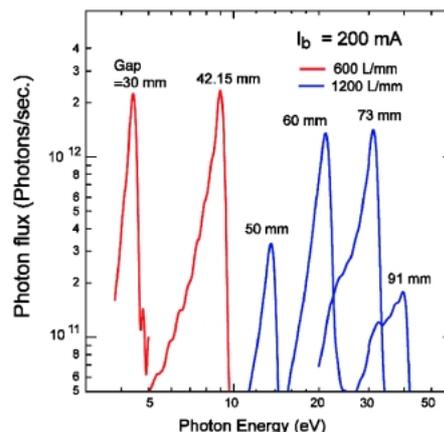


Figure 6. Photon flux at the sample position of BL-9. The undulator was operated in the helical mode. The entrance- and exit-slit openings are set at $100 \mu\text{m}$, and the photon flux is normalized to the stored electron-beam current of 200 mA.

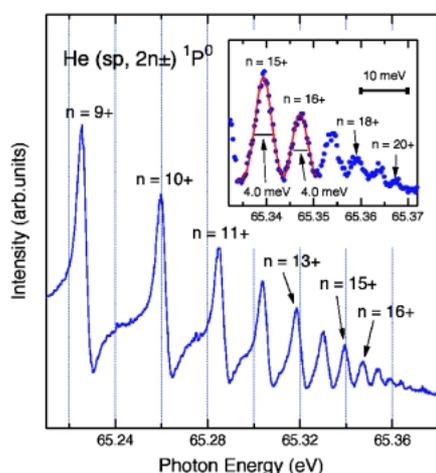


Figure 5. Photoionization spectrum of the gas-phase He double excitation spectrum. The inset shows expanded high- n region.

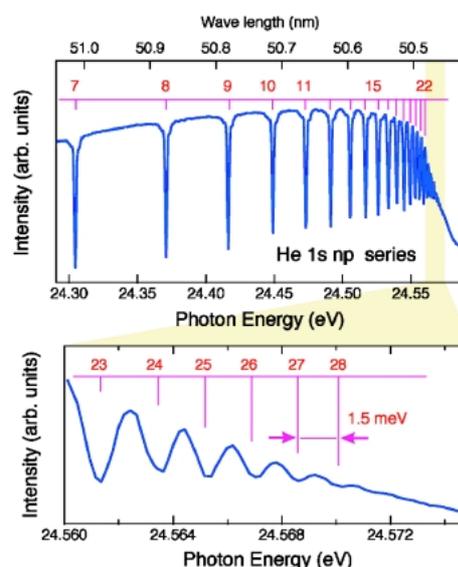


Figure 7. Photoabsorption spectrum of He $1s np \ ^1P_1$ measured around 24 eV with the entrance- and exit-slit widths of $10 \mu\text{m}$.

る。BL-1の後置鏡の後に測定した光束は入射スリットを $50 \mu\text{m}$ に設定したときFig. 4のようになり、 $h\nu \sim 150 \text{ eV}$ において $E/\Delta E \sim 4000$ に設定すると 2×10^{12} photons/secの強度が得られる。ヘリウムガススペクトルを用いてビームラインの分解能を評価すると、 $h\nu \sim 65 \text{ eV}$ において $\Delta E = 4 \text{ meV}$ ($E/\Delta E \sim 16000$, 4×10^{10} photons/sec)が得られている (Fig. 5)^{5,6)}。

BL-9には3 m off-plane Eagle型直入射分光器が設置されており、4~40 eVの放射光を分光するように設計されている^{4,7,8)}。円偏光モードにして試料位置で測定した光束はFig. 6のようになる。 $h\nu \sim 20 \text{ eV}$ において $E/\Delta E \sim 2000$ に設定すると 1×10^{12} photons/secの強度が得られる。ヘリウムガススペクトルを用いた分解能評価では $h\nu \sim 24 \text{ eV}$ において $\Delta E = 1.5 \text{ meV}$ ($E/\Delta E \sim 16000$) (Fig. 7)が得られている^{7,8)}。

BL-1およびBL-9においては高分解能、高強度が要求

される実験で威力を発揮する。一方、偏向電磁石部のBL-7ではアンジュレータビームラインで必要なギャップの変更がないため、光吸収スペクトルや波長を細かく変化させる共鳴光電子分光実験、垂直放出角度分解光電子分光実験で威力が発揮される。

2.3 高分解能光電子分光装置

Fig. 8(a)およびFig. 9(a)にBL-1およびBL-9の高分解能光電子分光実験ステーションを示す。BL-1およびBL-9には軌道半径200 mmの静電半球型電子エネルギー分析器 (SCIENTA SES200, GAMMADATA-SCIENTA SES2002) が設置され^{6,8)}、BL-7には軌道半径100 mmの静電半球型電子エネルギー分析器 (GAMMADATA-SCIENTA SES100) が設置されている。BL-1の光電子分光実験において全エネルギー分解能は $h\nu = 122 \text{ eV}$ にお

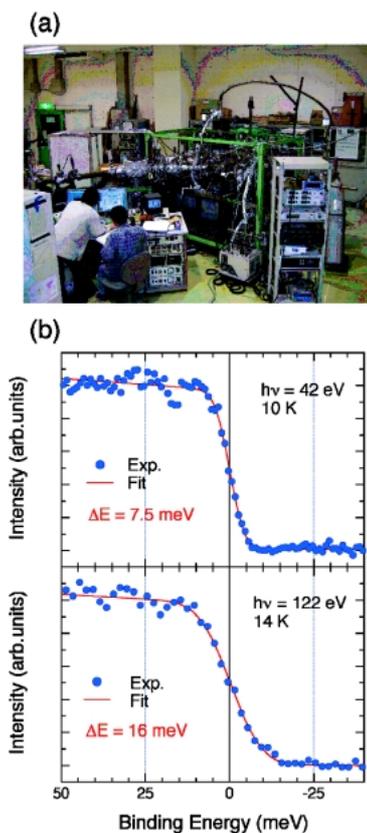


Figure 8. (a) High resolution photoemission measurement system at HiSOR BL-1. (b) High-resolution photoemission spectra of Au near E_F taken at BL-1. The solid lines show the best fit. The total energy resolution was estimated to be $\Delta E \sim 7.5$ meV and 16 meV at $h\nu = 42$ eV and 122 eV, respectively.

いて $\Delta E = 16$ meV, $h\nu = 40$ eV において $\Delta E = 7.5$ meV となっている (Fig. 8(b)). BL-9 の光電子分光実験では $h\nu = 7$ eV において $\Delta E = 4.5$ meV, $h\nu = 22.6$ eV において $\Delta E = 7.5$ meV となっている (Fig. 9(b))⁸⁾。また BL-7 では $h\nu = 80$ eV で $\Delta E = 35$ meV となっている。ここで得られた結果は、上述のエネルギー範囲の放射光を用いた高分解能光電子分光実験では世界最高水準を達成している。

2.4 高分解能光電子分光実験の共同研究

放射光科学研究センターは学内共同利用から出発し、2002年から全国共同利用施設となった。当センターにおける共同利用は、ビームラインや観測装置の整備・高度化を行いながら研究を行っているセンター職員との「共同研究」という形態をとっている。現在、BL-1, BL-7, BL-9 において固体の高分解能光電子分光実験の共同研究が行われている。手続きの詳細については当センターのホームページ (<http://www.hsrc.hiroshima-u.ac.jp/>) を参照していただきたい。

3. HiSOR における高分解能光電子分光実験

3.1 アンジュレータと高強度ヘリウム放電管の比較

高分解能で分光されたアンジュレータ光の光束は 10^{10} –

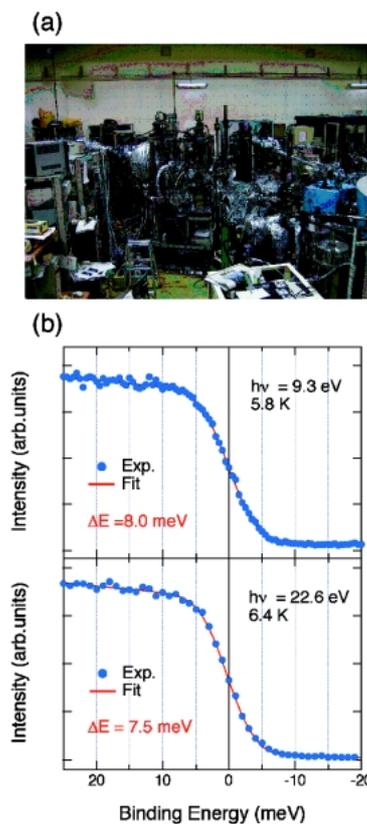


Figure 9. (a) High resolution photoemission measurement system at HiSOR BL-9. (b) High-resolution photoemission spectra of Au near E_F taken at BL-9. The solid lines show the best fit. The total energy resolution was estimated to be $\Delta E \sim 4.5$ meV and 7.5 meV at $h\nu = 7.1$ eV and 22.6 eV, respectively.

10^{11} photons/sec \cdot 0.01% b.w. 程度であり、高強度ヘリウム放電管 (光束は 10^{13} photons/sec \cdot 0.01% b.w. 程度) に比較して約一桁～二桁弱い。しかし実際には電子エネルギー分析器が観測している領域 (GAMMADATA-SCIENTA 社の SES2002 の場合、横 5 mm \times 縦 0.1 mm 程度) にどのくらいの光子が来ているかということの方がより重要である。市販の分光器をつけた高強度ヘリウム放電管の場合、試料位置でのスポットサイズは $\phi 3$ mm 程度であるが、放射光の場合、試料位置でのスポットサイズは通常かなり絞れている (例えば HiSOR BL-1 では横 0.5 mm \times 縦 0.1 mm 程度)。このため電子エネルギー分析器が観測している領域の単位面積あたりの光子強度で比較すれば、放射光と高強度ヘリウム放電管との差がほとんどなくなる。

放射光による高分解能光電子分光実験のためには、励起光エネルギーにもよるが、1～10 meV 程度の分解能で分光された光子が、高強度 (例えば 10^{10} – 10^{11} photon/sec 以上) で電子エネルギー分析器の観測領域内に照射される必要がある。すなわち放射光を用いた高分解能光電子分光実験のためには高輝度アンジュレータ光源が必要不可欠となる。

なお光電子の運動エネルギー (E_K) が ~ 1 keV 以上になると、角度分解光電子分光測定を行なうために高い角度分解能 (例えば $\pm 0.1^\circ$ 以下) が要求される。SES2002を利用する場合、電子レンズの収差を低減して角度分解能を上げるためには必然的に E_K が高くなるほどスポットサイズを小さくしなければならない (例えば $\sim \phi 0.1$ mm)。すなわち放射光スポットサイズが絞れていることは、角度分解光電子分光実験を行なう上でもメリットとなる。

3.2 真空紫外・軟 X 線領域の高分解能光電子分光による表面・バルク電子状態の観測

$E_K \sim 20$ – 100 eV の運動エネルギーを持つ光電子は、固体内部を通過する際、非弾性散乱を受けてエネルギーを失いやすいため、平均自由行程は短くなる⁹⁾。Fig. 10に実験的に見積られた平均自由行程を示す⁹⁾。物質の電子構造に依存して平均自由行程の運動エネルギー依存性の詳細は異なるが、概ね $E_K \sim 20$ – 100 eV のところで極小値 (~ 5 Å) を持ち、それよりも低速、高速側で平均自由行程は長くなる⁹⁾。 $E_K \sim 20$ – 100 eV の電子を用いると、固体表面に特有の電子状態が光電子スペクトルに反映され、表面構造の研究で大いに利用されている¹⁰⁾。

Fig. 11に BL-7 で測定した Cu(111) の角度分解光電子分光の結果を示す。バルクバンド分散と共に、フェルミ準位近傍に L 点で極小となる放物線的な表面単位の分散が観測されている¹¹⁾。このように真空紫外・軟 X 線領域の光電子分光は表面電子状態とバルク電子状態とが両方見えるということが大きな特徴である。これまでに単結晶試料はもとより、へき開性のある層状化合物、エピタキシャル成長させた単結晶薄膜などについて、実験室光源、放射光を利用した詳細な角度分解光電子分光実験が行なわれ、表面単位の分散、バルクバンド分散が明らかにされてきた^{2,3,10-12)}。とくに放射光を用いると垂直放出の角度分解光電子分光が可能になる他、励起エネルギーを調節することにより、Brillouin 域の広い範囲でバンド分散を調べることができる。

最近のエネルギー分解能の向上、角度分解能の向上により、エネルギー分布曲線 (Energy distribution Curve: EDC) や運動量分布曲線 (Momentum Distribution Curve: MDC) のスペクトル形状を定量的に解析することが可能になりつつある。EDC や MDC を定量的に解析することにより、固体中の相互作用 (電子-電子相互作用, 電子-格子相互作用, 電子-不純物相互作用など) に関する精密な知見が得られるようになった^{3,12)}。

近年、遷移金属酸化物や希土類化合物などの「強相関電子系」が注目され、高分解能光電子分光実験がこうした物質群に広く適用されている。バルクの特異な磁性や輸送現象の解明という観点からはバルク電子状態のみが脚光を浴びて議論されている。こうした強相関物質においては電子構造が複雑であると同時に、表面とバルクとで電子状態が大きく異なる場合があることが古くから知られてき

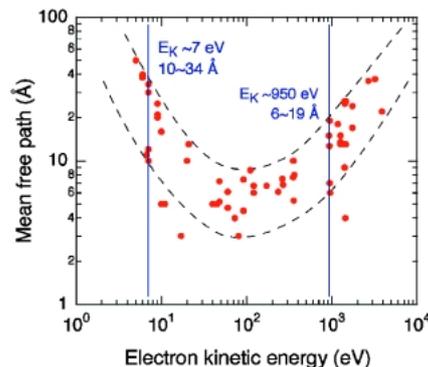


Figure 10. Experimentally evaluated mean-free path as a function of kinetic energy of electron. Circles indicate data points listed in Ref. 9. Dashed lines are guides for eyes.

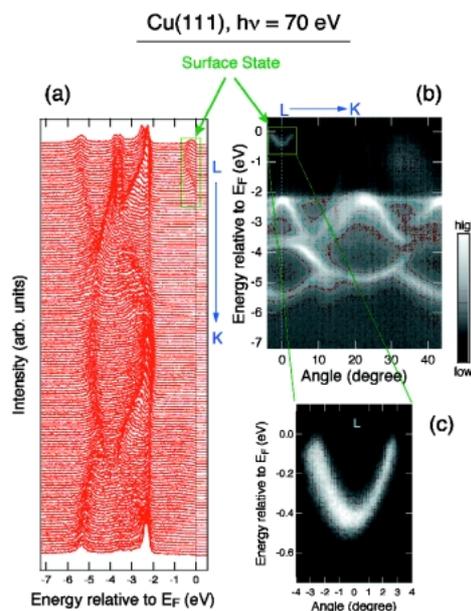


Figure 11. (a) Angle-resolved photoemission spectra of Cu (111). (b) Intensity plot of Cu (111). (c) Intensity plot near E_F showing dispersion of surface state.

た¹³⁾。すなわちバルク電子状態と表面電子状態とを注意深く分離しながら、バルク物性との関わりを議論しなければならない。平均自由行程⁹⁾を考えると、バルク感度を高めるには光電子の E_K を ~ 10 eV 以下に下げると、 ~ 1 keV 以上に上げるかのいずれかが有効である。最近、SPring-8 において ~ 6 keV の硬 X 線を用いた価電子帯の高分解能光電子分光実験が行われている¹⁴⁾。 $E_K \sim 6$ keV の光電子の平均自由行程は 50 Å 以上と見積もられ、全く表面処理を行わなくてもバルク価電子帯を反映した光電子スペクトルが得られている。ただし、励起光エネルギーを ~ 1 keV 以上に上げると価電子帯を構成している波動関数のイオン化断面積は一般に 100 eV 以下の励起光を用いた場合に比べて二桁～四桁減少し¹⁵⁾、実用的なエネルギー分解能は 200 – 400 meV 程度となる。

バルク感性を上げるもう一つの方法は、10 eV 以下の励起エネルギーを用いた高分解能光電子分光である⁸⁾。**Fig. 10**より、 $E_K \sim 7$ eV の電子の平均自由行程 (10~34 Å) は、 $E_K \sim 950$ eV の電子の平均自由行程 (6~19 Å) に比較してほぼ同等以上である⁹⁾。10 eV 以下の励起エネルギーを用いると電子状態の観測はフェルミ準位ごく近傍に限られ、非占有電子構造も含めて遷移行列要素を考慮する必要があるが、平均自由行程が比較的長く、かつ meV 分解能が両立していることが大きな特徴である。本稿でも HiSOR BL-9 での実験例を紹介する。

以上述べてきたように低運動エネルギー領域 ($E_K \sim 10$ eV 以下) を除けば、高エネルギー分解能と平均自由行程の長さは概ねトレードオフ関係にある。電子状態を研究する上では分解能を多少犠牲にしても平均自由行程を長くしたい場合や、その逆のこともありうる。すなわち連続光源である放射光を利用すると特定の軌道から放出される光電子の運動エネルギーを変化させて、より多角的な観点から表面およびバルク電子状態を議論することが可能になる。

3.3 高分解能光電子分光と測定試料

高分解能光電子分光実験の測定試料については、物性のよく評価された単結晶試料について測定を行うことが望ましい。多結晶試料の場合でもその試料について物性がきちんと評価されたものを用いる必要がある。これは高分解能化により、物性と直接関わるフェルミ準位近傍の微細な電子状態が光電子スペクトルで見えるようになってきたからである。

HiSOR における高分解能光電子分光実験では、化合物試料の清浄試料表面は、その場で劈開もしくは破断することによって得ている。Cu などの単体単結晶試料などについては、超高真空中でイオンスパッタリング、アニールを行なって清浄表面を作成し、低速電子線回折 (LEED)、X 線光電子分光 (XPS) オージェ電子分光 (AES) などにより表面を評価している。当センターでは、測定試料に応じて分子線エピタキシー (MBE) やレーザーアブレーションなどを用いた単結晶薄膜作成も行なっていく予定である。

Fig. 12に当センターで得られたグラファイト劈開面の走査トンネル顕微鏡 (STM) 像と BL-1 で行った角度分解光電子分光の例を示す。このように STM や光電子顕微鏡 (PEEM) などによる表面の形態の観測と光電子スペクトルによる電子状態の評価を一貫して行なうことにより、表面に起因する電子構造が詳細に明らかになると同時に、バルク電子状態も正確に評価できると期待している。

4. HiSOR における高分解能光電子分光の最近の成果

4.1 共鳴光電子分光

放射光の波長可変性を利用した実験の一つとして共鳴光電子分光実験がある。**Fig. 13**に共鳴光電子分光の原理の概略を示す。内殻光吸収しきい値付近では、選択則に従っ

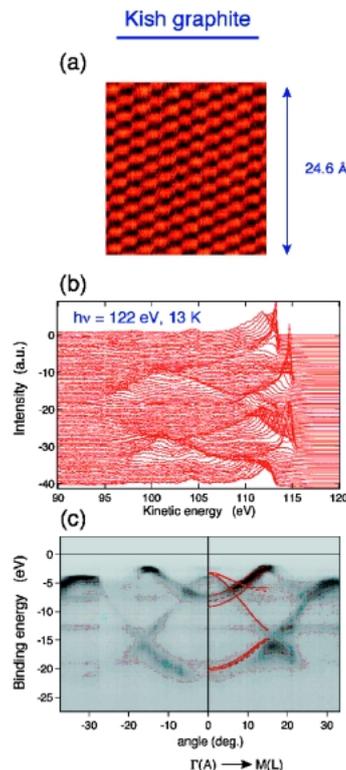


Figure 12. (a) STM image of graphite. (b) Angle-resolved photoemission spectra of graphite taken at BL-1 using $h\nu = 122$ eV. (c) Intensity plot of graphite. Red solid (dashed) lines indicate calculated band dispersion along Γ -M (A-L) [J.-C. Charlier, X. Gonze, J.-P. Michenaud, Phys. Rev. B **43**, 4579 (1991).]

た光吸収に続いてオージェ型遷移を伴う光電子放出過程 (**Fig. 13**の Process2) が起こる。通常の光電子放出過程 (**Fig. 13**の Process1) と前述の過程 (Process2) とが同じ終状態に導かれるとき、量子力学的な干渉効果が生じる^{16,17)}。内殻光吸収しきい値付近で入射光エネルギーを変化させていくと **Fig. 13**に示すように量子干渉効果に関わる外殻電子軌道の光電子放出強度が Fano 曲線¹⁷⁾にしたがって増減する。これを利用して価電子帯中の特定の外殻電子軌道の寄与を見る実験手法が共鳴光電子分光法である。波動関数の局在性が比較的強い遷移金属の 3d 軌道やランタノイド、アクチノイド化合物の 4f, 5f 軌道で共鳴増大が顕著に現れる。こうした電子軌道は特異な物性と密接に関わっていることが多く、部分電子状態を実験的に明らかにすることができる共鳴光電子分光法は有用である。

4.2 Ce 単体の 4f 電子状態

ランタノイドの中で最も簡単な例として Ce 単体の光電子スペクトルについて紹介する¹⁸⁾。**Fig. 14**に $h\nu = 122$ eV で測定した共鳴光電子スペクトル、 $\text{HeI}\alpha$ ($h\nu = 21.218$ eV) および $\text{HeII}\alpha$ ($h\nu = 40.814$ eV) で測定したスペクトルを示す。測定試料は真空蒸着により作成した Ce 多結晶薄膜である。Ce は 1×10^{-10} Torr 台の超高真空中でも酸化されやすいので、あらかじめ $\text{HeII}\alpha$ スペクトルにより 6 eV

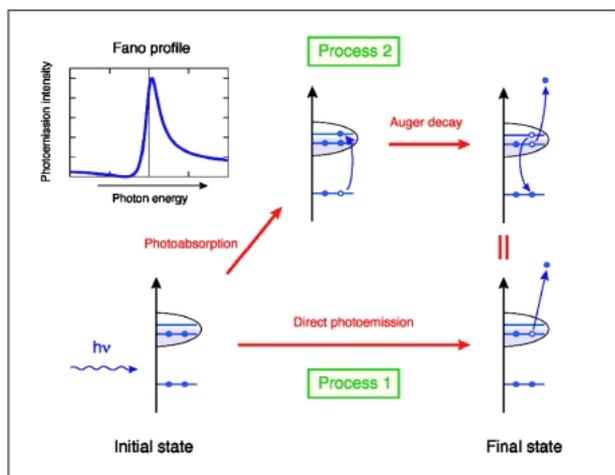


Figure 13. Resonance photoemission spectroscopy. Inset shows photoemission intensity as a function of incident photon energy (Fano profile).

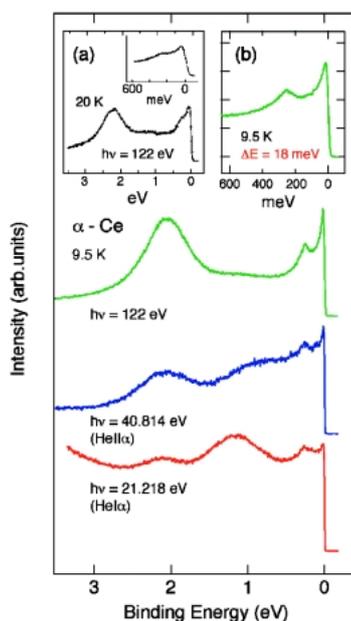


Figure 14. High-resolution photoemission spectroscopy of α -Ce taken at $h\nu = 21.218$ eV (HeI α), 40.814 eV (HeII α), 122 eV. Inset (a) shows photoemission spectra of α -Ce taken by Weshcke et al.¹⁹⁾. Inset (b) shows photoemission spectrum of α -Ce taken at HiSOR.

のところに現れる酸素 2p 由来の構造の強度変化を評価し、蒸着後30分以内で測定を終えている。試料温度は 9 K、エネルギー分解能は放射光実験では測定範囲に応じて 18–25 meV に設定し、高強度ヘリウム放電管の実験では 6 meV に設定した。

Fig. 15に示すように $h\nu \sim 120$ eV で励起すると Ce4f のイオン化断面積は Ce5d に対して 2 桁程度大きい¹⁵⁾。このため $h\nu = 122$ eV で共鳴光電子分光を行なうと差分操作を行わなくてもほぼ純粋な Ce4f スペクトルが観測される。 $h\nu = 122$ eV スペクトルには ~ 2 eV 近傍および $E_F \sim 300$

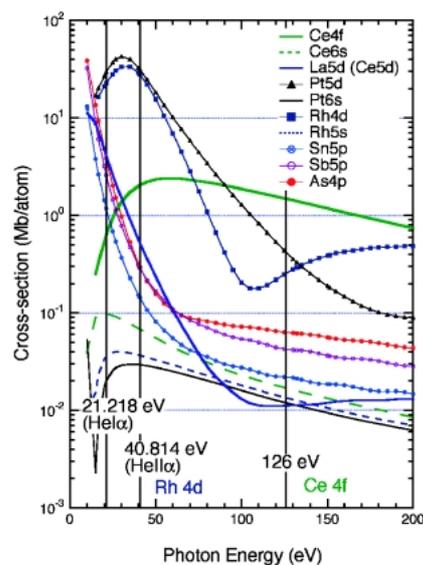


Figure 15. Calculated atomic photoionization cross-section. Data are taken from Ref. 15.

meV にピーク構造が見られる。これはそれぞれ Ce4f⁰, 4f¹ 終状態に対応する構造と解釈されている¹⁶⁾。4f¹ 終状態はスピン軌道相互作用により、さらに二つのピークに分裂している。そのうちフェルミ準位付近のピークはフェルミ準位直上 (非占有状態側) にある近藤共鳴ピークに由来する構造である。Ce4f 波動関数の空間的広がりが小さく、電子相関が強いため、Ce4f スペクトルは一電子的な状態密度とは大きく異なる形状をしている。多体効果も含めて電子系にホールや電子を一つ付け加える場合の応答は一粒子 Green 関数によって記述でき、光電子スペクトルはスペクトル関数 (Green 関数の虚部) にフェルミ分布関数をかけあわせたものと対応づけられる^{3,20)}。不純物アンダーソンモデルを用いて計算されたスペクトル関数により Ce 単体の 4f 光電子スペクトルはよく説明される²¹⁾。

Fig. 14 (a) に 1990 年代初めに BESSY で最高分解能 40 meV で測定した例を示す¹⁹⁾。HiSOR BL-1 で得られた結果とを比較すると、4f¹ 終状態においてスピン軌道分裂がより明瞭に観測され、 E_F 付近のピーク構造が極めて急峻である (**Fig. 14 (b)**)。絶対分解能の向上によって光電子スペクトル形状がより精密に評価でき、モデル計算とも定量的に比較できるようになる。これによって f 軌道のエネルギー準位、伝導帯と f 軌道との混成強度 (c-f 混成強度)、f 電子間に働くクーロン相互作用などの電子構造を記述する基本的なパラメータを知ることができる²¹⁾。こうした電子系を特徴づけるパラメータが決まれば、ランタノイドを含む物質群の物性を考察する上で最も基本的なエネルギースケールである近藤温度 (T_K) を求めることができる²¹⁾。

Fig. 15に示すように HeI α から HeII α に励起光を変えると Ce4f のイオン化断面積が Ce5d に比較して上昇する

ので¹⁵⁾, 適当な強度比を仮定して HeII α スペクトルから HeI α スペクトルを差し引くことにより, Ce4f 状態を見積もることがなされてきた²²⁾. Ce 単体の場合, 価電子帯は主に Ce5d および Ce4f 電子軌道から構成されており, 比較的簡単である。しかし一般に多元化合物になると価電子帯を構成している個々の波動関数のイオン化断面積の励起光エネルギー依存性は複雑であり, HeII α -HeI α のみによる Ce4f 状態の見積りの是非については議論がある^{19,23)}. すなわちイオン化断面積の励起光依存性を利用して正確に部分状態密度を見積るためには, 連続光源である放射光の利用が必須である。

4.3 近藤半導体 CeRhAs の 4f 電子状態

次に近藤半導体 CeRhAs およびその関連物質について研究例を紹介する²⁴⁾. この研究は HiSOR BL-1 において世界最高水準の高分解能 ($\Delta E = 16 \text{ meV}$ @ $h\nu = 122 \text{ eV}$) が達成され, 高島敏郎教授のグループにより良質の CeRhAs 単結晶試料²⁵⁾ が得られて初めて可能となった実験である。近藤半導体においては, 温度の低下とともに局在磁気モーメントが消失して電子相関の強い常磁性状態になり, さらに低温で c-f 混成効果による微小なエネルギーギャップが形成される^{2,24-26)}. CeRhAs 単結晶の場合, 帯磁率, 電気伝導率, 比熱などの温度依存性に異常が見られ, 格子変調効果の重要性も指摘されている²⁵⁾.

これまでにヘリウム放電管を用いて近藤半導体 CeRhAs および近藤半金属 CeRhSb 多結晶試料の「やすりがけ表面」について高分解能光電子実験が行われ (Fig. 16(a)), HeII α -HeI α の差分スペクトル (Fig. 16(b)) により Ce4f 状態が議論された²⁷⁾. ところが Fig. 15 に示す通り, $h\nu \sim 50 \text{ eV}$ 以下の励起光エネルギーでは, Rh 4d に対して Ce 4f の光イオン化断面積は一桁以上小さく, As4p や Sb5p も含めた価電子帯を構成する各波動関数のイオン化断面積のエネルギー依存性¹⁵⁾ は複雑である。すなわち HeI α と HeII α の差分スペクトルのみによって他の軌道からの寄与を排しながら Ce4f スペクトル形状を見積ることは不可能である。

さらにやすりがけ表面が光電子スペクトルに与える影響についても指摘しておきたい。Fig. 17(a) および (b) にほぼ同じエネルギーで単結晶 CeRhSb の破断した表面とやすりがけをした表面について光電子スペクトル, およびその表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。破断した表面は平坦性が高く, 光電子スペクトルにはフェルミ準位近傍にきわめて鋭い構造が見られる (Fig. 17(a)). ちなみに Fig. 17(a) に掲げた SEM 像は, できるだけ高低差がある場所を選んで掲げている (そうでないと画面が全く一樣に見えてしまうため)。一方, やすりがけした表面は, どこを見ても破断した表面に比較して不規則に荒れており, $\sim \mu\text{m}$ 程度の細かい破片が無数に付着している (Fig. 17(b)). また光電子スペクトルにも E_F 近傍の鋭いピーク構造が見られない (Fig. 17(b)). またやすりがけを行うと,

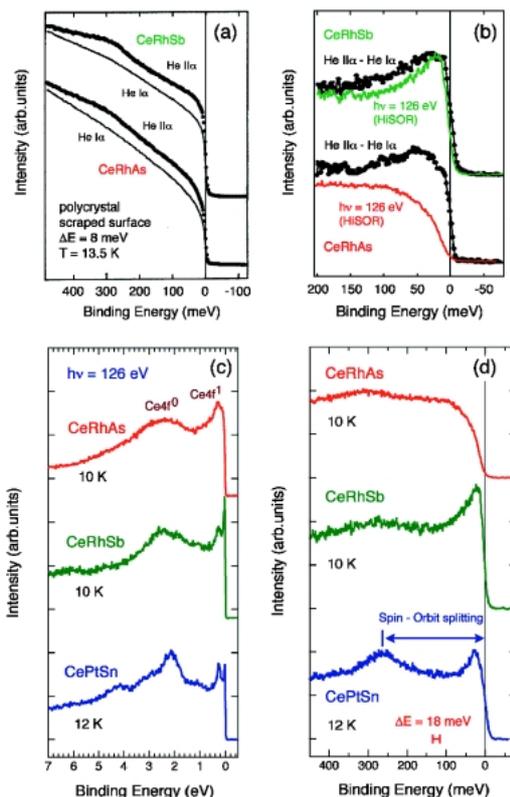


Figure 16. (a) HeI α ($h\nu = 21.218 \text{ eV}$) and HeII α ($h\nu = 40.814 \text{ eV}$) spectra obtained from CeRhAs and CeRhSb polycrystals on scraped surfaces²⁸⁾. (b) HeII α -HeI α difference spectra (black circles) of CeRhSb and CeRhAs²⁸⁾. Green (Red) line indicates the Ce 4f spectrum of CeRhSb (CeRhAs) taken at $h\nu = 126 \text{ eV}$ ²⁴⁾. Resonant photoemission spectra of CeRhAs, CeRhSb, CePtSn taken at $h\nu = 126 \text{ eV}$ in the wide energy range (c) and near E_F (d).

CeRhSb と CeRhAs のスペクトルの形状は似通ったものとなり, 破断面で見られるような半金属, 半導体という輸送現象に対応したスペクトル形状の変化が消失する (Fig. 17(b) および Fig. 16(b)). すなわち, やすりがけをした表面を用いた光電子分光実験^{27,28)} では, 近藤半導体のエネルギーギャップ形成で重要な鍵となるコヒーレントな電子状態²⁾ を正確に評価することはできない。またやすりがけした“荒れた表面”に起因する電子状態は Cu(111) などで見られる“表面準位”とは明確に区別されるべきものである。

私たちは, 低温における E_F 近傍の Ce 4f 状態を正確に評価するため, 近藤半導体 CeRhAs, 近藤半金属 CeRhSb, 近藤金属 CePtSn 単結晶試料の破断面について高分解能低温共鳴光電子分光実験を行った。これらの物質は同じ結晶構造 (ϵ -TiNiSi 型斜方晶) を持ち, 磁化率などから見積られた近藤温度はそれぞれ $T_K \sim 1500 \text{ K}$, 360 K , 1 K である²⁴⁾. 励起光エネルギーは $h\nu = 126 \text{ eV}$, 試料温度は $10\text{--}12 \text{ K}$, 全分解能は $18\text{--}20 \text{ meV}$ に設定した。Fig. 6(c) に価電子帯全体の光電子スペクトルを示す。単体 Ce の場合と同様, Ce4f⁰ および Ce4f¹ 最終状態に対応する構造

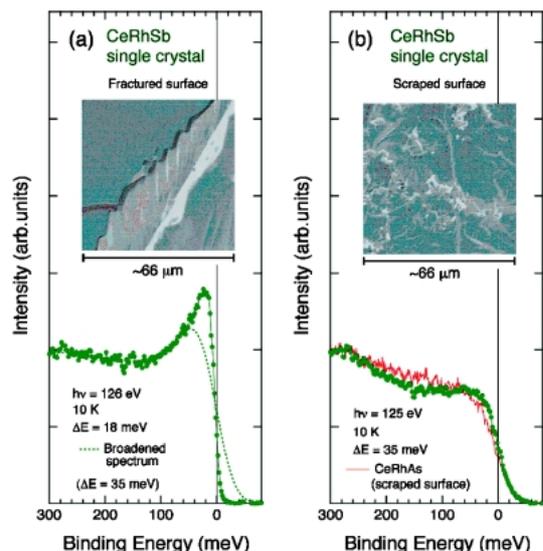


Figure 17. Photoemission spectra of CeRhSb single crystal obtained from (a) fractured surface and (b) scraped surface. Since energy resolution is different in (a) and (b), dashed line in (a) shows broadened spectra ($\Delta E = 35$ meV) for the comparison. Red line in (b) shows photoemission spectrum of CeRhAs single crystal obtained from scraped surface. Insets of (a) and (b) show scanning electron microscope images of fractured surface and scraped surface, respectively.

が観測される。**Fig. 16(d)**に E_F 近傍のCe 4f¹スペクトルを示す。とくにCeRhAsにはピーク構造がないことが注目される。以下の議論では、フェルミ準位近傍($E_F \sim 100$ meV)のエネルギーギャップに関わる光電子スペクトル構造の違いに焦点を絞る²⁹⁾。

Fig. 16(b)でHeII α -HeI α の差分スペクトルと放射光で得られたCe4fスペクトルを比較している。CeRhSbでは差分スペクトルに比較して放射光のCe4fスペクトルは、ピーク構造の幅が狭く、 E_F 近傍の強度の減少が急峻である。ヘリウム放電管の実験においてエネルギー分解能は8 meVであり、放射光実験では18 meVであるが、放射光のCe4fピークの幅の方が狭い。また近藤半導体CeRhAsではHeII α -HeI α の差分スペクトルは ~ 50 meVにピーク構造があり、 E_F 上のスペクトル強度が高く、金属的である。一方、放射光のCe4fスペクトルではピーク構造は存在しない。また E_F のところのスペクトル強度が弱く、半導体的であり、電気抵抗率の結果と一致している。またCeRhSbとCeRhAsのHeII α -HeI α の差分スペクトルには、放射光のCe4fスペクトルで見られるような顕著な違いがなく、両者とも形状が類似している。

ここで明らかのように、CeRhAsおよびCeRhSbのCe4f軌道を正確に評価するためには、高強度ヘリウム放電管を用いた実験のように単に分解能が高いということだけでは不十分である。すなわち励起光エネルギーを変えられるという放射光の特徴を生かした高分解能光電子分光実験が必要である。

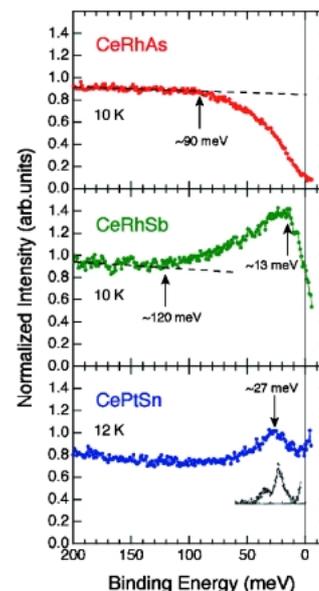


Figure 18. Estimated spectral function of the Ce 4f states in CeRhAs, CeRhSb, CePtSn. Black open circles show the magnetic response of CePtSn obtained from the inelastic neutron scattering measurements [Ref. 30].

スペクトル関数をさらに詳細に見るために、分解能を考慮して実験スペクトルをフェルミ分布関数で割りCe4fスペクトル関数を見積ったのが**Fig. 18**である。近藤半導体CeRhAsは ~ 90 meVから E_F に向かって大きくスペクトル関数が減少しており、ギャップ構造が明瞭に観測されている。近藤共鳴ピーク由来の構造が消失していることは、伝導帯と混成したCe4f状態が比較的大きく分散していることを示唆している。一方、近藤半金属CeRhSbは ~ 120 meVからスペクトル関数が増強されるが、 ~ 13 meVから鋭く減少し、半金属的なスペクトル関数となっている。これは輸送現象などから示唆されている半金属的ふるまいと矛盾しない。一方、近藤金属CePtSnにはCeRhAsやCeRhSbに見られるようなギャップ構造は観測されない。CePtSnの ~ 27 meVのピーク構造は中性子非弾性散乱実験で観測されている結晶場励起のピーク³⁰⁾によく対応していることが分かる(**Fig. 18**)。不純物アンダーソンモデルに立てば、c-f混成強度にスケールして近藤共鳴ピーク強度が増強するため、フェルミ準位のピーク強度も増加する³¹⁾。近藤金属CePtSnは E_F におけるピーク強度が弱いため、 T_K が低くc-f混成強度が弱いことと一貫している。

ところが不純物アンダーソンモデルの枠組みでは、CeRhSb($T_K \sim 360$ K)→CeRhAs($T_K \sim 1500$ K)という光電子スペクトルの変化を説明することができない。すなわちCeRhAsやCeRhSbの電子構造を考えるためには、Ce4f軌道の周期性を考慮したモデル、例えば周期的アンダーソンモデルで考える必要がある³²⁾。ただし通常、周期的アンダーソンモデルではfバンドの分散はほぼ平坦である、すなわちf電子の局在性が高いことが仮定されてい

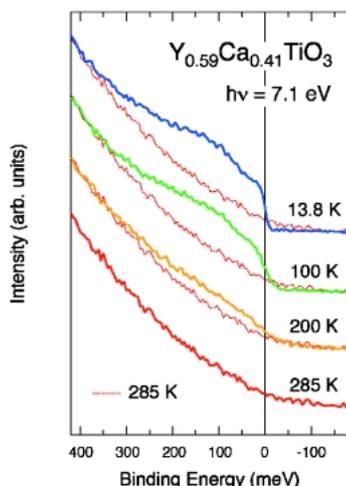


Figure 19. The temperature-dependent high-resolution photoemission spectra of $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.41$) single crystal in the energy region of the Ti 3d coherent part taken at $h\nu=7.1$ eV. Dashed lines represent the spectra at 285 K for comparison.

る。このため計算されたスペクトル関数にはフェルミ準位近傍に鋭い準粒子ピークが現れる。ところがCeRhAsのCe4f光電子スペクトルにはこのような準粒子ピークが観測されない。すなわち今回の結果は、より現実的なバンド構造に基づいたc-f混成ギャップの形成メカニズムを考察する必要があることを示している。

4.4 低エネルギー励起光を用いた高分解能光電子分光

ここでBL-9で $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($x=0.41$)について $h\nu=7.1$ eVを励起光エネルギーとして光電子分光測定した例を紹介する⁸⁾。この系は組成(x)を変えることでモット絶縁体($x=0$)からバンド絶縁体($x=1$)にいたる系であり、途中 $x=0.4\sim 0.9$ で金属となる^{33,34)}。電子相関により局在したモット絶縁体にホールをドーピングすることにより金属化した系(ここでは $x\sim 0.4$ 近傍の組成を持つ $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$)は電子相関が強く、光電子スペクトルは一電子的な状態密度とは異なる振るまいを示す^{8,35,36)}。

Fig. 19に金属相にある $x=0.41$ の組成を持つ $Y_{0.59}Ca_{0.41}TiO_3$ 単結晶のフェルミ準位ごく近傍の光電子スペクトルの温度依存性を示す⁸⁾。清浄表面は超高真空中で単結晶試料を破断することによって得ており、エネルギー分解能は8 meVに設定した。スペクトル強度は $E_B\sim 400$ meVのところまで規格化している。 $Y_{0.59}Ca_{0.41}TiO_3$ のTi3dに由来する構造が $E_B=E_F\sim 3$ eVに現れる³⁶⁾。Ti3dのスペクトルには、 ~ 1.4 eVにピーク構造があり、これはモット絶縁体の下部ハバードバンドに対応する構造と解釈され、インコヒーレント部分と呼ばれている³⁴⁻³⁶⁾。また0.4 eVから E_F の構造は、一電子的な状態密度に対応する構造と解釈され、コヒーレント部分と呼ばれている³⁴⁻³⁶⁾。**Fig. 19**に見られる通り、285 Kにおいて明確なフェルミ端は観測されない。温度を下げていくと300 meVから E_F にかけての

スペクトル強度が徐々に増加し、13.8 Kでは明確なフェルミ端が観測される。このスペクトル強度の温度変化はフェルミ分布関数にしたがう通常の金属とは大きく異なっていることが注目される。フェルミ準位近傍のスペクトル強度の温度変化は、1.3 eV近傍にピークを持つインコヒーレント部分スペクトル強度とのやりとりを伴っていると考えられている³⁶⁾。このようなスペクトル強度の移動を直接観測することは、ドーピングされたモット絶縁体の異常な金属状態³⁴⁾を理解するうえで重要な知見を与えている。

5. 今後の展望

本稿では、とくに放射光の波長可変性という特徴を生かした高分解能光電子分光の例をいくつか述べてきた。その他に放射光の重要な特徴の一つとして偏光特性(直線偏光, 円偏光)がある。この特性を積極的に生かした波動関数の対称性の研究, スピンに関する研究などは今後の課題である。固体物性を考えるうえで非占有状態に関する情報も重要であり、当センターで稼働中の逆光電子分光装置を利用し、占有・非占有電子状態を同時に明らかにしていきたい。最近、小型モット検出器を用いたスピン偏極光電子分光装置が稼働し、強磁性体の電子状態のスピン偏極についても直接的に知見を得ることが可能になった³⁷⁾。現在、整備中のスピン偏極逆光電子分光装置とあわせて、光電子の「エネルギー, 運動量, スピン」を占有・非占有電子状態にわたって明らかにする「完全実験」を目指していく予定である。

また今後とも外部ユーザーや他の放射光実験施設との共同研究により、相互にアイデアを出しながら、真空紫外・軟X線領域における高分解能光電子分光の新しい展開を図っていきたいと考えている。

謝辞

HiSORにおける高分解能光電子分光が実現されるまで、センタースタッフをはじめ学内外の多くの方々のご協力をいただきました。本稿を作成するにあたり、BL-7については井野明洋氏(広大院)、BL-9については有田将司氏(広大放射光)に実験データをご提供いただきました。近藤半導体CeRhAsおよび関連物質の高分解能共鳴光電子分光は文部科学省のCOE形成プログラム「複合自由度をもつ電子系の創製と新機能開拓」(13CE2002)を受けて行なわれました。Ce単体の光電子分光は東口光晴氏(広大院理)、グラフィットの角度分解光電子分光については根岸寛氏(広大院先端研)、STM像については喬山氏(広大放射光)、謝天氏(広大院)に実験データをご提供いただきました。液体ヘリウムは広島大学自然科学研究支援開発センターに供給を受けました。全ての方々に感謝いたします。

参考文献

- 1) 例えば A. Chainani, T. Yokoya, T. Kiss and S. Shin: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1966 (2000); F. Reinert, G. Nicolay, B. Eltner, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner, U. Probst and E. Bucher: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3930 (2000).
- 2) 高橋 隆, 組頭広志, 伊藤孝寛: 放射光学会誌 **13**, 211 (2000).
- 3) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen: *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- 4) 谷口雅樹: 放射光学会誌 **13**, 246 (2000).
- 5) K. Shimada, M. Arita, T. Matsui, K. Goto, K. Yoshida, M. Taniguchi, H. Namatame, T. Sekitani, K. Tanaka, H. Yoshida, K. Shirasawa, N. Smolyakov and A. Hiraya: *Nucl. Instr. and Meth. A* **467-468**, 517 (2001).
- 6) K. Shimada, M. Arita, Y. Takeda, H. Fujino, K. Kobayashi, T. Narimura, H. Namatame and M. Taniguchi: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 529 (2002).
- 7) T. Matsui, H. Sato, K. Shimada, M. Arita, H. Yoshida, A. Hiraya and M. Taniguchi: *Nucl. Instr. and Meth. A* **467-468**, 550 (2001).
- 8) M. Arita, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 535 (2002).
- 9) 例えば C. R. Brundle: *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 212 (1974).
- 10) 例えば 柿崎明人: 小間篤編「表面・界面の電子状態」(丸善, 1994年) 第4章.
- 11) 例えば Hüfner: *Photoemission spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin 1995) Chap. 8.
- 12) 例えば T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson and S. L. Hulbert: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2085 (1999); G. Nicolay, F. Reinert, S. Schmidt, D. Ehm, P. Steiner and S. Hüfner: *Phys. Rev. B* **62**, 1631 (2000).
- 13) 例えば L. Z. Liu, J. W. Allen, O. Gunnarsson, N. E. Christensen and O. K. Andersen: *Phys. Rev. B* **45**, 8934 (1992); S. Suga and A. Sekiyama: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomen.* **114-116**, 659 (2001).
- 14) 高田恭孝: 放射光学会誌 **16(5)**, (2003) 掲載予定.
- 15) J. J. Yeh and I. Lindau: *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985); J. J. Yeh: *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters* (Gordon and Breach, New York, 1993).
- 16) 例えば Hüfner: *Photoemission spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin 1995) Chap. 3.
- 17) U. Fano: *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- 18) M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi: unpublished.
- 19) E. Weschke, C. Laubschat, T. Simmons, M. Domke, O. Strelbel and G. Kaindl: *Phys. Rev. B* **44**, 8304 (1991).
- 20) 例えば 藤森 淳: 伊達宗行監修「大学院物性物理2」(講談社サイエンティフィック, 1996年) 第3章3.6.
- 21) O. Gunnarsson and K. Schonhammer: *Phys. Rev. Lett.* **50**, 604 (1983); *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983); *B* **31**, 4815 (1985).
- 22) 例えば F. Patthey, B. Delley, W.-D. Schneider and Y. Baer: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1518 (1985).
- 23) 例えば A. J. Arko and J. J. Joyce: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1348 (1998); M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, Y. Baer and B. Delley: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1349 (1998).
- 24) K. Shimada, K. Kobayashi, T. Narimura, P. Baltzer, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Suemitsu, T. Sasakawa and T. Takabatake: *Phys. Rev. B* **66**, 155202 (2002).
- 25) T. Sasakawa, T. Suemitsu, T. Takabatake, Y. Bando, K. Umeo, M.H. Jung, M. Sera, T. Suzuki, T. Fujita, M. Nakajima, K. Iwasa, M. Kohgi, Ch. Paul, St. Berger and E. Bauer: *Phys. Rev. B* **66**, 041103(R) (2002).
- 26) T. Takabatake, F. Iga, T. Yoshino, Y. Echizen, K. Katoh, K. Kobayashi, M. Higa, N. Shimizu, Y. Bando, G. Nakamoto, H. Fujii, K. Izawa, T. Suzuki, T. Fujita, M. Sera, M. Hiroi, K. Maezawa, S. Mock, H. v. Loneyen, A. Brukl, K. Neumaier and K. Andres: *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 277 (1998).
- 28) H. Kumigashira, T. Takahashi, S. Yoshii and M. Kasaya: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067206 (2001).
- 27) H. Kumigashira, T. Sato, T. Yokoya, T. Takahashi, S. Yoshii and M. Kasaya: *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1943 (1999).
- 29) Ce4f⁰ 終状態も含めて価電子帯全体のスペクトル形状を議論するためには, Ce3d-4f 共鳴光電子分光実験とあわせて表面電子状態とバルク電子状態を分離して考慮する必要がある. 一般に表面においては混成強度が弱いために, Ce4f¹ 終状態のスペクトル強度が Ce4f⁰ 終状態のスペクトル強度に移動する. このため, Ce4f¹ 終状態のうちフェルミ準位ごく近傍 (E_F~100 meV) では相対的にバルクからの寄与が大きくなる.
- 30) M. Kohgi, K. Ohoyama, T. Osakabe, M. Kasaya and T. Takabatake: *Physica B* **186-188**, 409 (1993).
- 31) M. Garnier, K. Breuer, D. Purdie, M. Hengsberger and Y. Baer: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4127 (1997).
- 32) H. Ikeda and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1769 (1996).
- 33) Y. Taguchi, T. Arima and F. Inaba: *Phys. Rev. B* **48**, 511 (1993); Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Morimoto, K. Kumagai, T. Suzuki and Y. Iye: *Phys. Rev. B* **48**, 14063 (1993).
- 34) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- 35) K. Morikawa, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Taguchi and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **54**, 8446 (1996).
- 36) M. Arita, Y. Takeda, Y. Okamura, H. Sato, K. Shimada, K. Mamiya, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Tsubota, F. Iga and T. Takabatake: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** Suppl. 38-1, 206 (1999); M. Arita, Y. Takeda, Y. Okamura, H. Sato, K. Shimada, K. Mamiya, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Tsubota, F. Iga and T. Takabatake: *Physica B* **281 & 282**, 617 (2000); K. Shimada, Y. Takeda, M. Arita, T. Matsui, H. Sato, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Tsubota, K. Katoh, F. Iga and T. Takabatake: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomenon.* **114-116**, 711 (2001).
- 37) 伊折数幸, 宮本幸治, 成田尚司, 木村昭夫, 喬山, 島田賢也, 生天目博文, 谷口雅樹: 日本物理学会講演概要集 第58巻 第1号 第4分冊 (2003年春) p718.



島田賢也

広島大学放射光科学研究センター

〒739-8526

広島県東広島市鏡山 2-313

E-mail: kshimada@hiroshima-u.ac.jp

専門: 放射光物性

略歴:

- 1991年 3月 東京大学理学部物理学科卒業
- 1996年 3月 東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了 博士(理学)取得
- 1996年 4月 広島大学放射光科学研究センター助手
- 2002年10月 同助教授