

■第12回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

軟 X 線・硬 X 線光電子分光による強相関化合物の電子状態の研究

堀場弘司 (東京大学大学院工学系研究科・科技機構 CREST)

1. はじめに

近年、レーザー MBE 法の進歩等により、多様な物性を持つ強相関酸化物を原子層オーダーで制御して積層することが可能になってきた。強相関酸化物の薄膜化は、単にバルク物質を薄くするという事に留まらず、成長中の非平衡性によりバルクには存在しない新物質を合成したり、異なる物質を積層し、そのヘテロ界面に新たな状態を作り出したりすることを可能とする。更に基板からのエピタキシャル応力を受けて、バルクの化合物とは異なる物性が発現する例なども報告されており、強相関酸化物の中でも、特に薄膜で出現する新しい物理現象に興味が集まっている。

このような強相関電子系の物理現象を解明していく上で、光電子分光法は物質の電子状態を直接観察する手法として、特に銅酸化物高温超伝導体の研究等で非常に大きな成果を上げてきた。その一方で、薄膜試料に対する光電子分光実験はこれまであまり積極的に行われてこなかった。この理由の最も大きなものとして、光電子の平均自由行程の短さに起因する表面敏感性、という原理的な特徴が挙げられる。この表面敏感性のために、光電子分光測定で本質的な電子状態を得るためには、試料表面を原子レベルで清浄化することが求められる。通常バルク物質の測定においては、測定試料を超高真空中で劈開、破断、あるいはヤスリがけ等することにより、清浄表面を得る。特に銅酸化物高温超伝導体のような、劈開性の高い二次元性物質は、簡単に良質な清浄表面を得ることが可能であるために、光電子分光法が大きな威力を発揮することが出来る。ところが、薄膜試料に対しては、上述したような表面処理法が使用出来ないために、いったん表面が汚染された試料を清浄化することが非常に困難であり、このことが薄膜試料の光電子分光研究を進める上での大きな障害となっていた。

この問題を解決するために、2つの異なるアプローチが考えられる。1つ目は、汚染された試料を清浄化することが出来ないならば、汚染される前に測定する、という発想である、すなわち、レーザー MBE 法で作製した試料を、大気に曝すことなく超高真空中を光電子分光装置まで搬送し、測定を行う“*in situ* 光電子分光法”である。もう1つは、清浄化しなくても汚染された試料をそのまま測定できるように、光電子の平均自由行程を長くする、という発想である。後に詳しく述べるが、固体中の電子の平均自由行程は、電子の運動エネルギーが高くなるほど長くなるので、硬 X 線領域のエネルギーの高い光を用いて光電子を

励起すれば、表面に鈍感な光電子分光測定が可能となる。本稿ではこれら2つの“*in situ* 光電子分光法”と“硬 X 線励起光電子分光法”を用いて、強相関酸化物薄膜の電子状態を直接観察した研究例についてそれぞれ紹介する。

2. *in situ* 光電子分光法

(1) 実験装置^{1,2)}

Fig. 1 に、“*in situ* レーザー MBE—光電子分光複合装置”の模式図を示す。光電子分光装置とコンビナトリアルレーザー MBE 装置が、LEED 等の表面分析器を備えた試料準備・搬送槽を介して、超高真空中で連結されている。本装置を用いることにより、レーザー MBE 法により表面を原子レベルで制御した試料を作製した後、大気に曝すことなく光電子測定槽に搬送して、清浄な表面のまま光電子分光測定を行うことが可能である。更に、単結晶基板上にエピタキシャル成長した単結晶薄膜の表面は、ただ清浄なだけでなく、面方位を定義することが可能である。そのため、劈開面を持たず、破断やヤスリがけで表面処理を行う必要があるバルク結晶では、測定することが出来なかった角度分解光電子分光測定が可能となる。

(2) *in situ* 光電子分光による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の電子状態³⁾

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ は、超巨大磁気抵抗効果やハーフメタリック等、非常に特異な物性を示す。この物質の物性の起源を解明するため、光電子分光を用いた電子状態の研究が盛んに行われている。しかしながら、光電子分光で観測されるフェルミ準位近傍における状態密度の抑制は、試料表面の disorder 等の本質的な

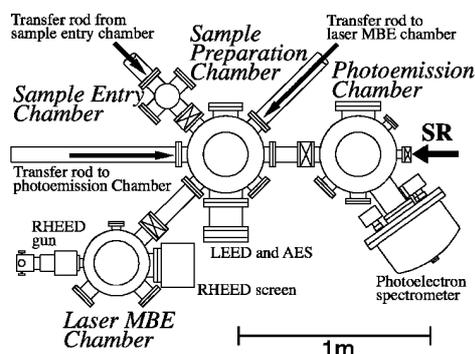


Fig. 1 Schematic drawing of the developed “*in situ* ARPES—laser MBE” system.

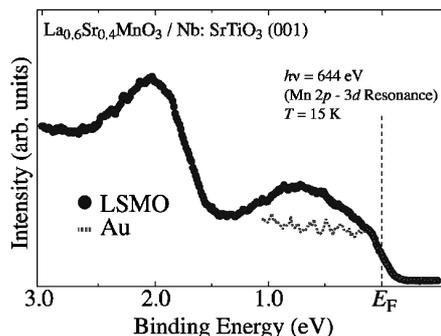


Fig. 2 High-resolution *in situ* Mn 2p-3d resonant photoemission spectra near the Fermi level on atomically-flat $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films.

い要因に起因するのではないかという指摘が常につきまっていた。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ も他の劈開面のない3次元物質と同様、これまでヤスリがけや破断といった表面状態が定義出来ない試料表面清浄法が用いられていたため、それに起因すると考えられる様々な解釈の食い違いが生じていた。このような問題を解決するために、*in situ* 光電子分光法を用いて、表面を原子レベルで定義した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の光電子分光測定を行った。**Fig. 2** に、表面を原子レベルで制御した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜の高分解能光電子スペクトルを示す。従来の表面処理をしたバルク試料のスペクトル⁴⁾とは異なり、フェルミ準位近傍には大きなスペクトル強度が存在し、また $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ の金属性を反映した明確なフェルミ端が観測されている。このことは、従来の光電子分光におけるフェルミ準位近傍の状態密度の抑制は表面の disorder によるところが大きいということを示唆している。

このように試料表面を原子レベルで制御することにより、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ におけるフェルミ準位近傍の詳細な電子状態を議論することが可能となった。**Fig. 3** に、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の光電子分光におけるホール濃度依存性を示す。価電子帯のピーク位置は、ホールドーブに伴い様に低結合エネルギー側にシフトしており、この挙動はリジッドバンド的な化学ポテンシャルのシフトとして理解できる。ところが一方で、フェルミ準位近傍の e_g 準位に注目すると、ホールドーブに伴ってその強度が減少していることがわかる。これはホールドーブによって価電子帯から伝導帯へスペクトル強度が移動することに対応しており、リジッドバンド的な挙動とは異なるものである。従って、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のホールドーブに伴う電子構造の変化は、リジッドバンド的な化学ポテンシャルシフトと非リジッドバンド的なスペクトル強度の移動という、相反する2つの挙動が共存しているということが明らかになった。

(3) *in situ* 光電子分光による LaNiO_3 薄膜の電子状態⁵⁾

ペロブスカイト型 Ni 酸化物 RNiO_3 (R : 希土類) の多くは温度による金属-絶縁体転移を示し、希土類のイオン半径によってその転移温度が変化する。その中で最も希土

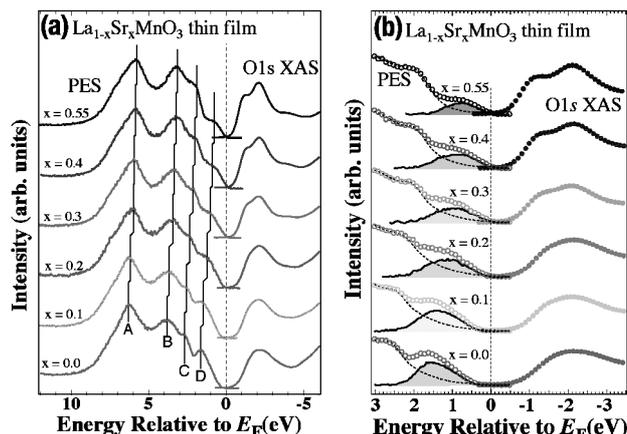


Fig. 3 (a) Composition dependence of valence band photoemission and O 1s x-ray absorption spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films. (b) The expansion graph of valence band photoemission spectra (open circles) and x-ray absorption spectra (filled circles) near E_F , and the extracted e_g states (solid lines).

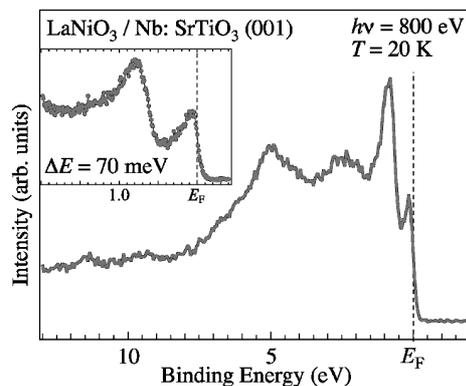


Fig. 4 *In situ* photoemission spectrum on atomically-flat LaNiO_3 thin films. The inset shows the high-resolution spectrum near the Fermi level.

類イオン半径が大きな LaNiO_3 は、唯一金属-絶縁体転移を示さず、基底状態でも金属的な挙動を示すが、絶縁体転移近傍の強い電子相関を反映して、電子の有効質量が10倍程度に大きくなっていることが知られている。このような大きな有効質量を持つ物質においては、その電子状態はフェルミ準位上に鋭い状態密度を持つことが予想されるが、従来の光電子分光測定ではそのような状態密度は観測されていなかった。そもそも LaNiO_3 はバルクの単結晶を作製することが非常に困難であり、これまでの光電子分光研究も、多結晶体をヤスリがけた表面に対して行われたものに限られていた。一方で LaNiO_3 単結晶薄膜は酸化物のエピタキシャル金属電極として広く研究されており、比較的簡単に作製することが可能である。このような背景から、 LaNiO_3 の電子状態を明らかにするために、*in situ* 光電子分光法を用いて、表面を原子レベルで制御した LaNiO_3 薄膜の光電子分光測定を行った。**Fig. 4** に得られ

た価電子帯光電子スペクトルを示すが、従来の光電子分光スペクトル⁶⁾には見られなかった、フェルミ準位上の非常に鋭い状態密度が存在していることが見て取れる。この構造はバンド計算でも再現されないため、 LaNiO_3 の強い電子相関による大きな有効質量を反映していると考えられる。またこの鋭い状態密度は、表面の酸素欠損に非常に敏感であることがわかり、従って LaNiO_3 の真の電子状態を得るためには、試料表面を原子レベルで制御することが必要不可欠であると考えられる。

3. 硬 X 線励起光電子分光法

(1) 実験技術

前述したように、光電子分光の励起光源として硬 X 線を用いる理由は、光電子の運動エネルギーを大きくすることで、その平均自由行程を長くするためである。固体中における電子の平均自由行程は、Fig. 5 に示されるようなユニバーサル曲線で表され、5~10 keV の硬 X 線領域の光を利用することが出来れば、従来よりも 1 桁大きな 100 Å 以上の検出深さでの光電子分光測定を行うことが可能となる。もちろん運動エネルギーが大きくなれば、エネルギー分解能を上げることは困難になり、また励起光のエネルギーが大きくなると、光電子の励起確率が著しく減少するため、通常の光電子分光と比較して技術的な困難は大きくなるが、現在では、第3世代放射光施設である SPring-8 において、世界最高輝度の硬 X 線が利用可能になり、さらに実験装置の進歩・工夫により、信号強度・エネルギー分解能ともに通常の光電子分光実験と遜色ないレベルに達し、汎用的な実験手法として使用できるところまで来ている⁷⁾。

(2) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の Mn 2*p* 内殻硬 X 線光電子分光^{8,9)}

硬 X 線光電子分光によって、従来の光電子分光では得られなかったバルク電子状態に関する知見が得られた例として、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜の Mn 2*p* 内殻光電子分光についての実験結果を紹介する。Fig. 6 に、 LaMnO_3 薄膜における、軟 X 線及び硬 X 線を用いて測定した Mn 2*p* 内殻光電子分光スペクトルを示す。それぞれの測定条件において見積もられる光電子検出深さを見ると、スペクトルの変化は光電子の検出深さの変化に良く対応していることがわかる。すなわち、主ピークの高結合エネルギー側に存在する肩構造は、光電子検出深さが大きくなるにつれて減少しており、表面状態に由来する構造であることがわかる。硬 X 線励起のスペクトルでは、この表面状態由来の構造はほとんど消失しており、逆に主ピークの低結合エネルギー側には、軟 X 線励起のスペクトルでは見られなかったバルクの電子状態に由来する新たな構造が出現している。

Fig. 7 に示すスペクトルは、低温における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜試料の組成依存性であるが、このバルク由来の構造は強磁性金属相で顕著な増大を見せていることがわかる。

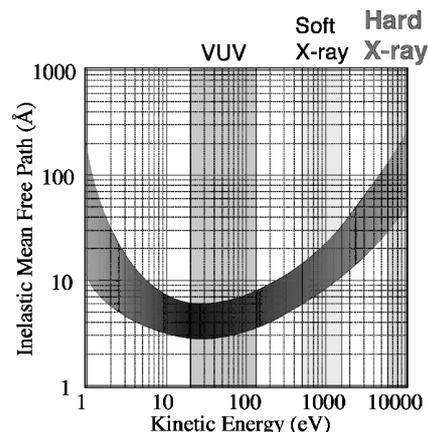


Fig. 5 Universal curve of electron inelastic mean free paths (IMFPs) in solids as a function of electron kinetic energy.

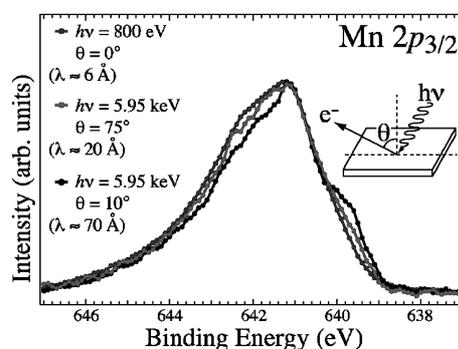


Fig. 6 Mn 2*p*_{3/2} core-level spectra of LaMnO_3 measured with different probing depth by changing photon energy and emission angle.

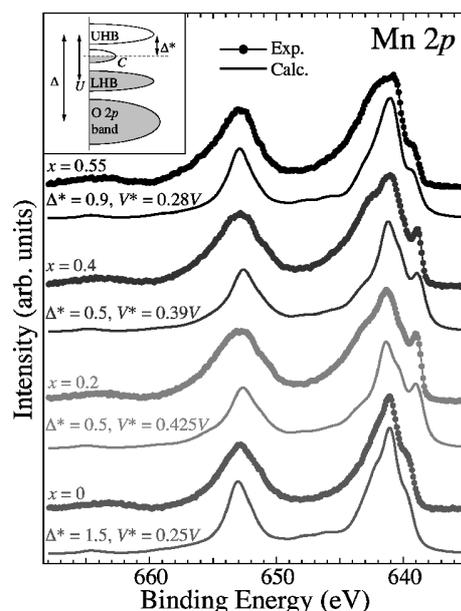


Fig. 7 Comparison between the cluster calculation and HX-PES spectra of Mn 2*p* core-level. The inset shows a schematic diagram of energy levels on the valence band.

このスペクトルを解析するために、伝導電子の影響を取り入れた新しいクラスターモデル計算¹⁰⁾を適用した。通常のクラスターモデルでは、Mn 3d 準位と、配位子 (Ligand) である O 2p 準位を取り扱い、Mn3 価の始状態としては 3d⁴ 状態と、配位子から電子が供給された 3d⁵L 状態を考慮する。これに対して、新しいクラスターモデルでは、伝導電子の影響を取り入れるために、フェルミ準位上に新たに電子の存在する準位 C を仮定する。従って始状態には 3d⁴ 状態、3d⁵L 状態の他に、伝導電子から電子が供給された 3d⁵C 状態を考慮することになる。ここから Mn 2p 内殻電子が光電子放出として励起され、そのホールが 3d 電子によって遮蔽された終状態を計算すると、この伝導電子から電子が供給された状態からの遮蔽を受けた終状態が、低エネルギー側の鋭い構造として現れることがわかった。Fig. 7 の理論計算結果は、Mn 3d 準位と C 準位のエネルギー差 Δ* と、その混成強度 V* の 2 つのみをパラメータとして、スペクトルをフィッティングしたものであるが、実験結果を驚くほど良く再現出来ている。このことから、この低結合エネルギー側の構造の強度が、伝導電子と局在電子の混成強度に対応しており、Mn 酸化物の強磁性金属的な物性と密接に関わっていることがわかる。これは従来の表面敏感な光電子分光測定では観測されなかった、内部の本質的な電子状態、しかもその物性を決定している価電子帯の状態を反映した情報が、硬 X 線励起の内殻光電子分光により得られている、ということを示す結果であると言える。

4. まとめと今後の展望

本稿では強相関酸化物薄膜の電子状態を直接観察する手法として、“*in situ* 光電子分光法”と“硬 X 線励起光電子分光法”という 2 つの異なるアプローチでの光電子分光法について示した。この 2 つの手法は互いに異なる長所を持ち、相補的に活用することで更なる発展が期待できると考える。“*in situ* 光電子分光法”では軟 X 線を用いるため、共鳴光電子分光や角度分解光電子分光により、特定の軌道や運動量空間に分解した情報を得ることが出来る。また、表面感受性を逆に生かすような、酸化物表面・界面における新しい物理現象に適用することで、新しい展開が期待できる。一方“硬 X 線励起光電子分光法”は、持ち込んだ試料をそのまま測定できるため、非常に広範囲な物質に適用することが出来、強相関酸化物薄膜の物理現象における統一的理解へ向けて大きな威力を発揮することが期待される。

謝辞

本研究にあたり、非常に多くの方にご指導・ご支援を頂きました。尾嶋正治教授、組頭広志準教授 (東大院工)、

小野寛太準教授 (KEK-PF) には、学生時代から現在に至るまでご指導頂き、また東大院工・尾嶋研究室の学生の方々には研究に大変なご助力を頂きました。理研 SPring-8 では、辛埴教授、高田恭孝博士、Ashish Chainani 博士、田口宗孝博士、江口律子博士、鎌倉望博士、吉川明子氏に研究のご指導・ご支援を頂きました。SPring-8 での実験については、石川哲也博士、玉作賢治博士、西野吉則博士、三輪大五氏 (理研・石川 X 線干渉光学研究室)、矢橋牧名博士、池永英司博士、淡路晃弘博士、竹内晃久博士、大橋治彦博士、仙波泰徳博士 (JASRI)、小林啓介博士、吉川英樹博士、上田茂典博士 (物材機構)、谷口雅樹教授、生天目博文教授 (広大放射光) にご協力頂きました。測定試料については、Mikk Lippmaa 準教授、中川直之博士 (東大物性研)、川崎雅司教授 (東北大金研)、鯉沼秀臣教授 (東工大応セラ研) にご支援を頂きました。実験結果の物理的解釈について、藤森淳教授、和達大樹博士 (東大院理) に有益な議論をさせて頂きました。これらの方々に、この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) K. Horiba *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **74**, 3406 (2003).
- 2) K. Horiba *et al.*: J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **156-158**, 107 (2007).
- 3) K. Horiba *et al.*: Phys. Rev. B **71**, 155420 (2005).
- 4) A. Chainani *et al.*: Phys. Rev. B **47**, 15397 (1993); T. Saitoh *et al.*: Phys. Rev. B **51**, 13942 (1995).
- 5) K. Horiba *et al.*: Phys. Rev. B **76**, 155104 (2007).
- 6) S. R. Barman *et al.*: Phys. Rev. B **49**, 8475 (1994).
- 7) Y. Takata: Chapter 14 in “Very High Resolution Spectroscopy”, Edited by S. Hufner, (Springer, Berlin Heidelberg 2007).
- 8) K. Horiba *et al.*: Phys. Rev. Lett. **93**, 236401 (2004).
- 9) 堀場弘司: 固体物理 **41**, 655 (2006).
- 10) M. Taguchi *et al.*: Phys. Rev. B **71**, 155102 (2005).

● 著者紹介 ●



堀場弘司

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 助教

E-mail: horiba@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門: 固体物性, 光電子分光, 軟 X 線分光

【略歴】

2003年3月, 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻博士課程修了 (博士 (工学)), 同年4月より理化学研究所量子電子材料研究チーム連携研究員, 2006年7月より現職。