

軟 X 線光電子分光によるバルク電子状態測定： バルクバンドマッピングと Fermiology

菅 滋正 大阪大学大学院基礎工学研究科

光電子分光は光電子の運動エネルギー E_K で決まる平均自由行程のために極めて表面敏感な測定となっており、バルクの電子状態を議論するには細心の注意が必要とされる。平均自由行程の振る舞いは物質によって異なるが数十 eV に極小を持つと考えられてきた。しかし最近の研究では Ni では 10eV 以下まで平均自由行程の増大が見られないことも知られてきた。我々は軟 X 線励起により E_K が数百 eV の光電子を励起することにより価電子帯のバルク電子状態を研究することを目的に高エネルギーかつ高分解能（エネルギーおよび角度分解能）の光電子計測系を SPring-8 の円偏光軟 X 線ビームライン BL25SU において建設してきた。光分光器としては非等間隔平面回折格子分光器で回折格子の回転のみで波長を掃引する方式を採用している。光学素子への熱負荷が小さいこともあってその性能は 1keV よりやや下のエネルギーで、分解能 h / h にして 20,000 を越える。光電子計測系はガンマデータシーエンタ社の SES200 電子エネルギー分析器を用いて角度積分で 1keV で 100meV 以上、角度分解光電子分光（ARPES）では 150meV 程度を実用できる。試料は超高真空下で 20 から 300K の温度でその場へきかいし温度を変えて測定できる。

これまでバルク電子物性と光電子分光で結果が大きく異なることが報告されていた種々の Ce 化合物についての 3d-4f 共鳴光電子分光の結果は、4d-4f 共鳴光電子分光の結果と顕著に異なり、近藤温度が数百 K 以下の物質では結晶場分裂を考慮すればバルクの近藤温度 T_K でよくスケールできることが分かった。つまり 4d-4f 光電子スペクトルは局在的な表面電子状態を観測していたことが多くの Ce 化合物で明らかになり、研究のブレークスルーが得られた。

同様に論争の続いている Yb 化合物においても、100eV とかそれ以下のエネルギーでの光電子スペクトルに比べて数百 eV 励起のスペクトルは表面の Yb^{2+} からくる 4 f ピーク強度が劇的に減少し、deconvolution を行ってバルクの近藤ピーク成分を評価する際の精度が飛躍的に向上した。たとえば表面第 2 層（サブサーフェス）からの顕著な寄与が価数転移を著しく不鮮明にしていた $YbInCu_4$ においても価数転移が狭い温度範囲で起こることが確かめられ、バルク敏感性の向上がバルク電子状態の議論には不可欠であることが示された。

バルクと表面の電子状態の違いはこのように Ce, Yb, Sm などの希土類系ではもはや疑う余地が無いが、3d 遷移金属化合物の電子状態においても慎重な議論が必要とされる。はじ

めに $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ の V3d スペクトルを HeI, HeII, 275eV、900eV で測定したところ、高エネルギーになるにしたがってフェルミ準位近傍のいわゆるコヒーレントピークが 1.8eV 付近のインコヒーレントピークいわゆる下部ハバードバンドに由来するピークに比べて増大することが分かった。幸い 200eV を越える領域では平均自由行程の計算が比較的信頼できるのでそれを用いるとバルクと表面のスペクトルを実験的に分離することが可能である。

その結果は驚くべきことに、 SrVO_3 から CaVO_3 に行くにしたがって 3d 電子の遍歴性が減少するにもかかわらず、バルクスペクトルは殆ど変化しないとの結果となった。これまで表面敏感な HeI や HeII スペクトルでは SrVO_3 と CaVO_3 ではスペクトルが大きく異なる、これを電子相関の立場から議論してきたわけであるが、このようなバルク電子状態の議論は適切でなかったことが分かった。我々の実験ではバルク成分を deconvolute したあとの表面スペクトルは HeI スペクトルに酷似しており、HeI 励起ではこの系の場合でも表面スペクトルを観測していたことが分かった。

つぎにそれではこのようなバルク敏感測定が角度分解光電子分光としてバルクバンドマッピングや Fermiology に使えるかの検討を行った。これまで高エネルギーの角度分解光電子分光は光電子回折の手法で表面構造解析に利用されていたが、フォノンとの散乱により波数ボケが生じ、バンドマッピングには使えないと言うのが常識であった。しかし 300K での SrCuO_2 の試料ではバンド分散がきわめて明快に観測され、波数分布曲線 MDC ではその V 字型分散が明瞭である。エネルギー分解能と角度分解能が十分であれば、バルク敏感 ARPES が実用になることがはじめて示された。今後多くの強相関物質で、バルク敏感モードでのフェルミオロジーが発展することと思われる。