

トピックス

奨励賞受賞

バルク敏感高分解能軟 X 線光電子分光による固体電子状態の研究

関山 明

大阪大学大学院基礎工学研究科*

Electronic States of Solids Probed by Bulk-Sensitive High-Resolution Soft X-ray Photoemission Spectroscopy

Akira SEKIYAMA

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

Abstract

High-energy and high-resolution soft x-ray photoemission studies have been performed on strongly correlated Ce compounds and vanadium oxides at BL25SU of SPring-8. The bulk spectra of CeRu₂ are explained by a band-structure calculation (itinerant model) whereas the other Ce 4f spectra are well reproduced by calculations based on the single impurity Anderson model (model from a localized limit). In a strong contrast to so far reported results, the bulk spectral functions are revealed to be insensitive to x for Sr_{1-x}Ca_xVO₃. Our study has demonstrated the importance of high-energy and high-resolution photoemission spectroscopy for revealing detailed bulk electronic states of strongly correlated systems.

1. はじめに

固体の電子状態を調べる上で光電子分光は重要な実験手法であり、近年のエネルギー分解能向上による発展も目まじく、物性研究の「ツール」としても認識されている。一方で光電子分光は表面電子状態の研究にも非常に有力で長年用いられてきたと同時に、「光電子分光が固体の表面電子状態に敏感な実験手法である」ことも端的に示している。ところで「(エネルギー) 高分解能光電子分光」というのは従来は低エネルギー励起光（高くて $h\nu \sim 100$ eV 程度）領域のみで実現されていた。このような低エネルギーでは、光電子の平均自由行程（脱出深さ）は長くてせいぜい 5 \AA であり光電子スペクトルは表面第1層程度の電子状態を主に反映していることになる。一般的にバルクと表面では電子状態が異なり、これはとりわけ3次元的な電子状態を持つ強相関系物質では後述のように深刻である。実際 Ce, Yb といった希土類化合物の光電子スペクトルでは、低エネルギー励起光と高エネルギー励起光でスペクトル形状が著しく異なることが1990年代初めから報告され、低エネルギー励起光電子分光における表面敏感性が認識されていた^{1,2)}。バルク電子状態を強く反映した光電子分光を行うには「表面層」の厚さを可能な限り薄くするか、光電子の平均自由行程を長くするかしかない。前者については試料表面をやすりがけするのではなく、超高真空中で試料を劈開もしくは破断する等の表面清浄方法である程度改善されうるが、それにしても「表面層を 0 \AA にする」のは原理的に不可能である。しかし後者については、光電子の運動エネルギーが大きくなれば光電子の平均自由行程が $500\text{--}1000$ eV では $10\text{--}20 \text{ \AA}$ 程度にまで長くなるので³⁾、

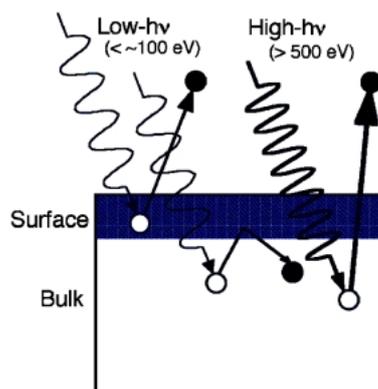


Figure 1. Schematic picture of the different mean free path of the valence-band photoelectrons, whose kinetic energy is nearly the same as the excitation photon energy.

価電子帯光電子スペクトル（光電子の運動エネルギーは励起エネルギーと同程度）を高エネルギー励起光で測定すれば劇的に改善される。**Fig. 1**はこの様子を模式的に表したもののだが、ここでは単純のため固体を「表面層」と「バルク層」の2層から構成されると仮定している。表面層の厚さを s 、光電子の平均自由行程を λ とすると、光電子スペクトルにおけるバルク電子からの寄与は $\exp(-s/\lambda)$ となる。ここで表面層の厚さを 5 \AA とすると、運動エネルギーが ~ 100 eV の光電子の平均自由行程が長くて 5 \AA 程度でバルクからの寄与はせいぜい4割弱しかない。一方、光電子のエネルギーが ~ 900 eV では $\lambda \sim 17 \text{ \AA}$ と評価でき³⁾、バルクからの寄与は7割強にまで増大する（ここで励起光自身は両方の場合で 1000 \AA のオーダーで固体中

* 大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻物性物理工学領域 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
TEL: 06-6850-6422 FAX: 06-6845-4632 E-mail: sekiyama@mp.es.osaka-u.ac.jp
2002年度日本放射光学会奨励賞受賞研究に関して寄稿して頂きました。

へ入っていていることに注意)。ここに高エネルギー励起光で高分解能光電子分光を行う意義があるのである。以下本稿で紹介するのは、「従来は困難であった、高エネルギー励起光で高分解能光電子分光を行うと、いかにバルク電子状態を強く反映したスペクトルが得られるか」ということであり、筆者がここ数年行ってきた研究⁴⁻⁸⁾を中心に報告していきたい。

2. 強相関 Ce 化合物の高分解能 3d-4f 共鳴光電子分光

ここで紹介する高分解能軟 X 線光電子分光はすべて SPring-8 BL25SU で測定されたものである。ビームラインやその性能については他の文献⁹⁻¹¹⁾に譲るが、光電子分光のユーザー側からみて重要なことは、このビームラインでは $h\nu = 500\text{--}1000\text{ eV}$ の励起光を使って価電子帯角度積分光電子分光がエネルギー分解能 100 meV 程度で短時間に測定できるということである。筆者らはこの環境で数種類の Ce 化合物の高分解能 Ce 3d-4f 共鳴光電子分光 ($h\nu \sim 880\text{ eV}$) を行った。

Ce 化合物は、電子間クーロン相互作用の強い Ce 4f 電子と周りの価電子との混成によって近藤効果、重い電子系の振舞、価数揺動、超伝導といった物性物理で非常に興味ある現象を起こし、強相関系物質として古くから盛んに研究されている。無論光電子分光も数多く行われているが、Ce 4f 電子状態を直接知る実験としては低エネルギー励起光を用いる Ce 4d-4f 共鳴光電子分光 ($h\nu \sim 120\text{ eV}$) が主に行われていた。これらのスペクトルは多くの場合 Ce サイト間の相互作用を無視し、Ce 4f 電子が局在した状態から混成を導入して 4f 電子状態を求める不純物アンダーソン模型 (SIAM, Fig. 2) で解釈されてきたが、4d-4f 共鳴

光電子スペクトルは主に表面 Ce 4f 電子状態を反映し、そのため同じ物質のよりバルク敏感な Ce 3d, 4d 内殻スペクトル、あるいは $h\nu = 1486\text{ eV}$ の光を検出する Ce 4f 逆光電子 (BIS) スペクトルと統一的に説明がつかないということが認識されてきた¹²⁾。さらには1990年代からは Ce 4f スペクトルは根本的に SIAM では解釈できないというグループも現われ、論争になっていた¹³⁻¹⁶⁾。この論争になかなか決着がつかない原因の一つには、議論が表面敏感な光電子分光の結果を基盤にしていたことがある。バルク敏感な Ce 3d-4f 共鳴光電子分光がこの議論に極めて有効であることは疑いないが、SPring-8 BL25SU が稼働するまではエネルギー分解能が約 0.7 eV と悪く¹⁵⁾、フェルミ準位 (E_F) 近傍の Ce 4f スペクトルを高精度で観測することができなかったのである。

筆者らの測定で得られた高分解能 Ce 3d-4f 共鳴光電子分光スペクトル及び表面敏感な 4d-4f 共鳴光電子分光スペクトル (こちらは PF BL3B で測定) を Fig. 3 に示す⁴⁻⁷⁾。まず紹介するのは混成が非常に強く価数揺動状態になっている CeRu_2 (近藤温度 $T_K > 1000\text{ K}$)、それよりは混成が弱く典型的な重い電子系物質として知られる CeRu_2Si_2 ($T_K \sim 20\text{ K}$)、さらに混成が弱く低温で四重極秩序を示す CeB_6 ($T_K \sim 3\text{ K}$) のスペクトル¹⁷⁾である。図を見ると明らかのように、数 eV スケールでの Ce 4f スペクトル形状は 3d-4f 共鳴と 4d-4f 共鳴スペクトルで大きく異なる。4d-4f 共鳴スペクトルではどの物質でも $2\text{--}2.5\text{ eV}$ に f^0 終状態がピーク構造として出現し、フェルミ準位近傍の f^1 終状態と同程度の高さとなっている。SIAM でスペクトル計算をしてまず困っていたのがこの「強い f^0 終状態」で、混成の弱い系ならともかく混成の強い系だとこの程度にも強

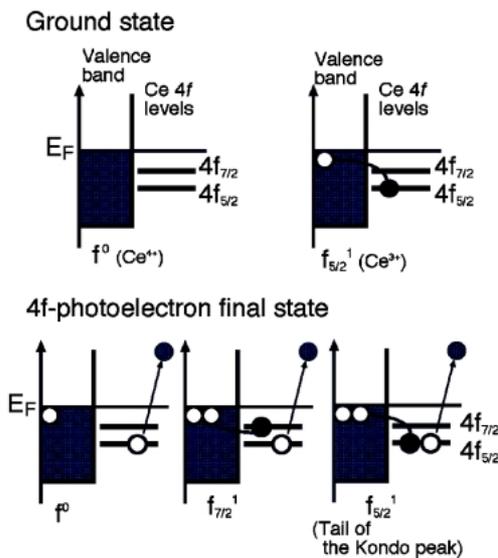


Figure 2. Schematic picture of the single impurity Anderson model (SIAM). Filled and open circles represent electrons and holes, respectively, while shaded circles stand for a photoelectron. E_F denotes the Fermi level.

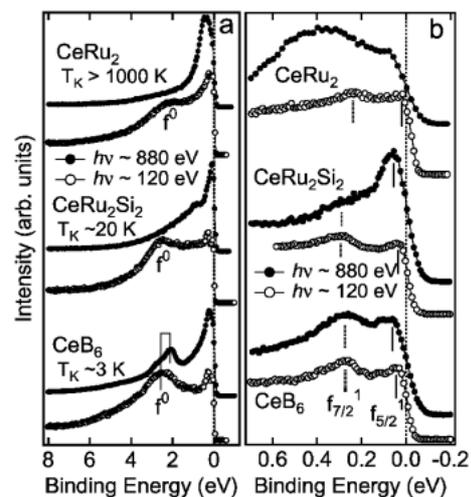


Figure 3. (a) Bulk-sensitive Ce 3d-4f (close circles) and surface-sensitive Ce 4d-4f (open circles) resonance photoemission spectra of a very strongly hybridized CeRu_2 , a heavy fermion system CeRu_2Si_2 and a low- T_K compound CeB_6 , where T_K denotes the Kondo temperature. (b) High-resolution 3d-4f and 4d-4f resonance photoemission spectra near E_F .

度があるとスペクトル形状を再現できても T_K が非常に低い (1 K 以下) という結論になっていたのである。ところが, 3d-4f 共鳴スペクトルではそれらが劇的に減少している。また, T_K が相対的に低い CeB_6 では 3d-4f 共鳴スペクトルでも f^0 終状態がピークとして現れるが, ピークの結合エネルギーが 0.5 eV 程度 E_F 側へシフトしている。これはバルクと表面で f^0 終状態のエネルギーが異なることを示す直接的な証拠であり, ひいては 3d-4f 共鳴と 4d-4f 共鳴で 4f スペクトル形状が大きく異なるのが, 主に光電子の平均自由行程の違いによるバルク感度の違いに起因する証拠でもありと考えている。Ce 化合物の平均 4f 電子数は 0 から 1 の値を取り, その値は混成強度や SIAM で言う混成前の 4f 準位 (“bare 4f level”) に依存する。定性的には混成が強いと 0 に近づき, 弱いと 1 に近い。また, スペクトル形状については f^1 終状態に対する f^0 終状態の強度は混成が強くなると小さくなる。表面ではバルクに比べて混成する軌道が半分程度に減り, 混成強度が弱まる。また, 混成前の 4f 準位が表面では結合エネルギーの高い方へシフトする。そのために f^0 終状態のピークエネルギーと強度がバルクと表面で大きく異なるのである。

4f スペクトルの形状は E_F 近傍でも同じ物質の 3d-4f 共鳴と 4d-4f 共鳴で定性的に異なる (Fig. 3b)。Ce 化合物の場合, E_F ごく近傍に近藤共鳴の裾とその結晶場パートナー ($4f_{5/2}$ 準位の結晶場分裂に起因する) からなる $f_{5/2}^1$ 終状態が観測され, 0.2-0.3 eV に 4f 軌道のスピン・軌道分裂に起因した $f_{7/2}^1$ 終状態が観測されるが, 4d-4f 共鳴スペクトルでは物質の混成強度あるいは, T_K が大きく変化しても形状があまり変化しないのに対して 3d-4f 共鳴スペクトル形状は T_K の違いを反映して大きく変化する。 CeB_6 では $f_{5/2}^1$, $f_{7/2}^1$ 終状態がほぼ同程度の強度だが, より混成の強い $CeRu_2Si_2$ では $f_{5/2}^1$ 終状態 (近藤共鳴の裾) がより強く観測されている。さらに混成がより非常に強くなった $CeRu_2$ ではどういふ訳かこの近藤共鳴の裾が消失したかのような振舞をみせ, かわりに 0.4 eV 付近にブロードなピークが観測された。いずれにしても 4d-4f 共鳴スペクトルとは定性的に異なることが分かる。

次にこの $CeRu_2$ について少し詳しく紹介したい⁶⁾。Fig. 4 は主に Ru 4d 電子状態を反映した 3d-4f 及び 4d-4f 吸収端近傍の非共鳴光電子スペクトルである。これを見ると $h\nu = 875$ eV のスペクトルでは ~ 0.4 , ~ 2.6 eV にピークが見えるが, 表面敏感な $h\nu = 114$ eV のスペクトルではこれらのピークが消失している ($h\nu = 113$ eV で測定した破断面表面のスペクトルでも ~ 0.4 eV のピークは見えていない¹⁸⁾)。すなわちこの図は Ce 4f 電子と混成している Ru 4d 電子状態も表面とバルクで異なることを示している。 T_K の低い, 混成の弱い系であれば価電子帯の状態密度は混成の影響を殆ど受けず, 結果としてバルクと表面で非共鳴スペクトルがあまり変わらないということは考えられるし, 実際に例もある¹⁹⁾。しかし混成が強くと, T_K が 1000 K

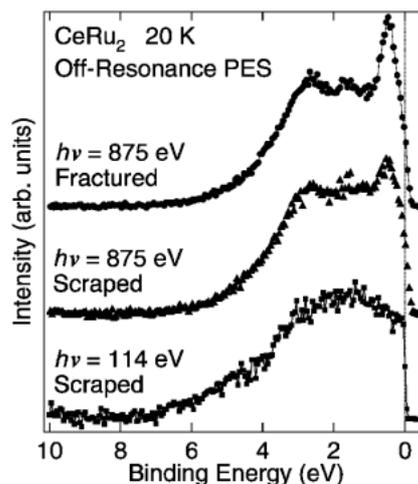


Figure 4. Bulk-sensitive Ce 3d-4f off-resonance spectra of $CeRu_2$ in comparison with the surface-sensitive 4d-4f off-resonance spectrum. For all spectra, the secondary electron backgrounds with integration type have been properly subtracted.

を越えてしまうような系では, 混成の効果によって価電子帯の状態密度 (Fig. 4 では Ru 4d 部分状態密度) が変化し, 混成強度がバルクと表面で異なるため非共鳴スペクトル形状までもがバルクと表面で異なるのである。また, 超高真空中で試料を破断するかやすりがけをするかによってもスペクトル形状は異なり, Fig. 4 にあるように破断面でのスペクトルで観測されたピーク構造がやすりがけ面からのスペクトルではぼやけているというような例がしばしば見られる。内殻光電子スペクトルでも分解能 200 meV 程度で測定すると, 破断面からのスペクトルのピーク幅がやすりがけ面からのそれよりも明らかに狭いという事も観測されたことがある。やはり角度積分光電子分光を行う時も可能な限り試料を劈開もしくは破断して測定するべきである, というのがこの数年実験しての実感である。

それでは T_K が非常に高いにもかかわらず近藤共鳴の裾が見えない, そして不純物アンダーソン模型では矛盾なく説明できそうにない 0.4 eV ピークを持つ $CeRu_2$ をどのように解釈すべきであろうか? 筆者らはバンド計算で得られた Ce 4f 及び Ru 4d 部分状態密度をそれぞれ 3d-4f 共鳴及び非共鳴スペクトルと比較してみた (Figs. 5 及び 6 上段)。ここでは計算で得られている部分状態密度にエネルギー分解能及び寿命幅を考慮してブロードニングしたものを実験と比較した。Ru 4d のみならず, Ce 4f スペクトルまでもがバンド計算の結果で比較的良く再現できることが分かる。ピークエネルギーのずれは多少あるものの, Ru 4d スペクトルの 0.4, 1.6, 2.6 eV のピーク構造は計算で見事に予言されている。また, Ce 4f スペクトルにおける 0.4 eV のピークとそのピーク幅も再現されている。この 0.4 eV のピークというのは Ru 4d, Ce 4f スペクトル両方で現れると同時にバンド計算でも再現される。そして表

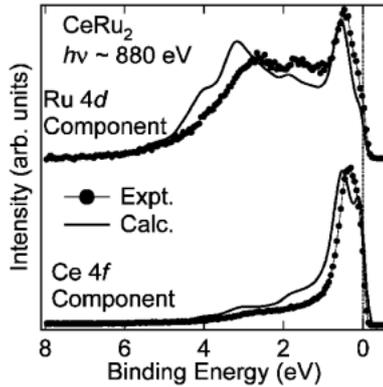


Figure 5. Comparison of the Ce 3d-4f resonance photoemission spectra with the result of the band-structure calculation for CeRu₂. The upper panel compares the “off-resonance” spectrum with the Ru d partial density of states. The lower panel compares the Ce 4f spectrum obtained by subtracting the “off-resonance” spectrum from the “on-resonance” spectrum with the Ce f partial density of states.

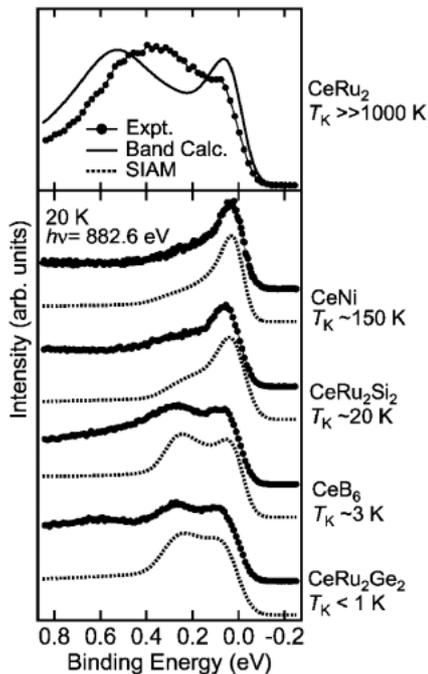


Figure 6. Comparison of the Ce 4f spectrum near E_F of CeRu₂ (closed circles) with the f partial density of states (solid line) obtained from the band-structure calculation (upper panel). Comparison of the Ce 4f spectra near E_F (closed circles) obtained from the 3d-4f resonance photoemission with the spectra calculated using the non-crossing approximation (NCA) based on the single impurity Anderson model (dashed lines) for CeNi, CeRu₂Si₂, CeB₆ and CeRu₂Ge₂.

面敏感な実験スペクトルでは消失している。以上のことから、この0.4 eV ピークは（当たり前といえばそれまでだが）Ce 4f 軌道と Ru 4d 軌道が非常に強く混成したバンドとして解釈できる。このような、いわば「4f バンド」が光電子分光で観測されたという報告はこれが初めてだと思

われる。従来 Ce 4f 光電子スペクトルというのは電子相関の故にバンド計算で再現されるわけがないと考える光電子分光の研究者が非常に多かった、というより極言すれば、それが光電子分光の「常識」であった。それゆえここまでバンド計算でスペクトルがよく再現されたことに筆者らは当初相当な驚きを感じたものである。勿論 CeRu₂ についてバンド計算ですべて説明がつくというわけではない。特に E_F 近傍ではスペクトル形状が実験と計算で異なっている。これは Ce 4f 電子が普遍的になっているとはいえ、やはり電子相関が無視できないことの現われであろう。しかしバンド計算が SIAM と比べると電子状態を説明するのに非常に良い出発点であることは間違いない。

CeRu₂ よりも混成が弱く T_K が低い系の Ce 4f スペクトルは不純物アンダーソン模型で解釈できるのであろうか？ それを示すのが Fig. 6 下段である。これまで筆者らは $T_K < \sim 150$ K の金属的な Ce 化合物については検証できている。Fig. 6 中の破線が T_K と 4f スペクトル形状の両方を矛盾なく再現した SIAM に基づいた計算スペクトルである。結論から言うと、この T_K の範囲ではほとんど（すべて？）の場合 SIAM で良く説明できることが判明した。定性的に見てもこの範囲では T_K が高くなると E_F ごく近傍に現れる近藤共鳴の裾、即ち $f_{5/2}$ 終状態がスピン・軌道パートナーである $f_{7/2}$ 終状態に比べて強くなるのが分かる。一方でスペクトル形状と T_K の両方をうまく再現するには $4f_{5/2}$ 準位の結晶場分裂を取り入れた計算が不可欠であることも分かった。結晶場を無視して単純に $4f_{5/2}$ 準位が 6 重縮退していると考えて計算すると T_K が非常に大きな値（ここでこの値を T_K^R と定義する）になってしまう。その意味では分解能 100 meV のスペクトルは単純に T_K にスケールしたものにはならず、実は T_K^R にスケールすると考えられる。この T_K^R というのは「高温極限における近藤温度」であり物質によっては電気抵抗の温度依存性でも影響を与えることがある²⁰⁾。結晶場分裂によって $4f_{5/2}$ 準位が 2 重縮退した 3 準位に分かれた時、 T_K と T_K^R の間には $(k_B T_K^R)^3 = k_B T_K \Delta_1 \Delta_2$ （ただし Δ_1, Δ_2 は基底状態から測った結晶場分裂のエネルギーで、 $k_B T_K \ll \Delta_1, \Delta_2$ を仮定）の関係が成り立つと理論的には考えられており、実際光電子スペクトルを再現しようとして結晶場を考慮して計算した時の T_K と考慮しなかった計算時の T_K^R との間でもよく対応していることが分かった^{5,7)}。これは逆に言えば T_K が分かっている系のバルク 4f 光電子スペクトルを測定して解析すれば、結晶場分裂の大きさある程度見積もることが可能であることを意味する。結晶場分裂を観測する確実な実験手法は中性子散乱であろうが、大きい (> 50 meV) 結晶場分裂はピークがブロードになり実際にはうまく観測するのが難しいようである。今後光電子分光が結晶場の情報について中性子散乱と相補的な役割を果たすことも期待できるであろう。また、さらにエネルギー分解能が向上すれば、より確実に結晶場分裂の影響を観測できるのは間違

いない。

3. 遷移金属酸化物の低・高エネルギー励起光電子分光

上記のように高分解能軟 X 線光電子分光でバルク 4f 光電子スペクトルが高精度で観測可能になり、その結果 Ce 化合物でバルクと表面で E_F 近傍の電子状態が大きく異なることが分かった。同じような事情、つまりバルクと表面で電子状態が大きく異なるということは 3d 遷移金属酸化物等の強相関物質でもありうるのではないかという疑問は当然生じるであろう。筆者らは 3 次元ペロブスカイト型 V 酸化物 $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ について低・高エネルギー励起光を用いて E_F 近傍の V 3d スペクトルを測定し、遷移金属 3d 電子状態もバルクと表面で定性的に異なることを明らかにした⁸⁾。

$Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ は V 3d 軌道に電子が 1 個入った金属であり、Mott 転移近傍に位置する強相関系物質として認識されてきた。3d¹ 系なのでバンド構造は単純で、いわゆる Mott-Hubbard 型の電子構造をとり V 3d 電子状態と O 2p 電子状態が分離して観測される。x=0, すなわち $SrVO_3$ では隣り合う V と O 原子のなす角度、V-O-V のなす角度は約 180 度である。一方 x=1, すなわち $CaVO_3$ ではこの V-O-V の角度は 180 度からずれて 160 度程度になる²¹⁾。これにより $CaVO_3$ は $SrVO_3$ よりも歪みが大きく、3d バンド幅 W が小さくなることが期待される。V 3d 電子のクーロン相互作用 U は Sr が Ca に置き代わってもあまり変化しないので、それゆえ U/W でスケールする電子相関が Ca 置換によって強くなる可能性がある。実際過去にこの系に対して低エネルギー ($h\nu < 100$ eV) で光電子分光が行われており、 $CaVO_3$ は $SrVO_3$ に比べて強相関であるという結果が得られている²²⁾。しかし一方で、同じく電子相関の強弱を調べることでできる電子比熱や帯磁率の測定では、電子相関の強さは Ca の量、すなわち x によらず大体一定であるという結果が報告されている²¹⁾。

同じ電子数 1 の系でも遷移金属酸化物と希土類金属間化合物では物性が異なる。単純に電子間クーロン相互作用を比較すれば 4f 系の方が大きいと考えられるが、電子相関に起因した Mott 転移、金属-絶縁体転移はむしろ遷移金属酸化物の方でよくみられる。これは遷移金属酸化物では、電気伝導と電子相関の役割を担うのが共に O 2p 軌道と混成した電子相関の強い遷移金属 3d 電子であり、極端な話、遷移金属酸化物から 3d 電子を全部抜いてしまうと電気伝導も電子相関も無くなってしまふ。これに対して Ce 化合物の場合は電子相関の強い 4f 電子だけではなく、他の価電子も 4f 軌道との混成に関係なく電気伝導を担いうるという大きな違いがある。実際 4f 電子数が 0 個の $LaRu_2$ や $LaRu_2Si_2$, LaB_6 は (強相関ではない) 金属である。当然 Mott-Hubbard 型遷移金属酸化物の電子構造は Ce 化合物のそれとは異なり、模式的には Fig. 7 のようになる²³⁻²⁵⁾。Mott 絶縁体の場合、電子相関によって占有側

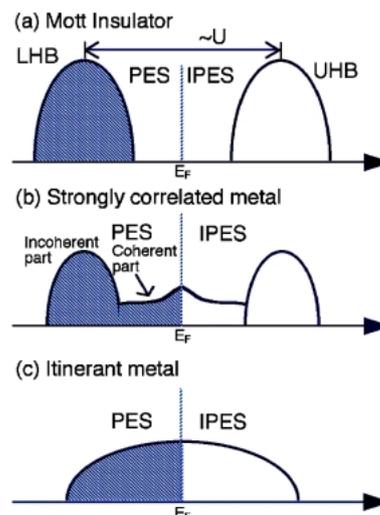


Figure 7. Schematic picture of the 3d electronic structures for (a) the Mott insulator, (b) strongly correlated metal and (c) itinerant metal. These pictures are valid for the transition metal oxides. PES and IPES stand for photoemission spectra and inverse photoemission spectra, respectively.

と非占有側にそれぞれ下部 Hubbard バンド (LHB), 上部 Hubbard バンド (UHB) が E_F を挟んで位置し、ギャップを形成する。逆に 3d 電子が完全に遍歴的な場合はバンド計算で予言される金属的なバンド構造を持つ。そして電子相関の強い金属の場合、LHB の名残と言われるインコヒーレント部と電子相関によって変形を受け、かつウェイトの減少した金属的なバンド (コヒーレント部) の 2 つから 3d 電子構造が構成されると考えられており、今までの光電子分光で実際観測されている^{22,23)}。定性的には電子相関が強いと相対的にインコヒーレント部の強度が強くなり、コヒーレント部が弱い。 $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ でも、 $CaVO_3$ の方がインコヒーレント部がより強いという低エネルギー励起光電子分光の報告がある。

筆者らは x=0, 0.5, 1 に対して励起光 21.2, 40.8, 275, 900 eV で光電子スペクトルを測定した。エネルギー分解能はそれぞれ 60, 80, 80, 140 meV に設定した。このうち $h\nu = 275, 900$ eV の測定を SPring-8 BL25SU で、 $h\nu = 21.2, 40.8$ eV の測定を大阪大学の実験室で行った。試料は超高真空中で測定温度 20 K で破断した。Fig. 8 は (a) $h\nu = 40.8$ eV 及び (b) $h\nu = 900$ eV で測定した V 3d 光電子スペクトルである。結合エネルギー 2.5 eV 以上の領域には O 2p 成分の裾が観測されるがそれを差し引いてある [Fig. 8(c) 参照]。 $h\nu = 40.8$ eV のスペクトルでは、以前に報告された低エネルギー光電子スペクトル²²⁾ と同じように、Ca 置換量が多くなるにつれて相対的にコヒーレント部が減少していることがわかる。すなわち電子相関が $CaVO_3$ でより強くなっているという結論が得られる。しかし $h\nu = 900$ eV で測定した V 3d スペクトルをみると、スペクトル形状の x 依存性は明らかに小さくなってい

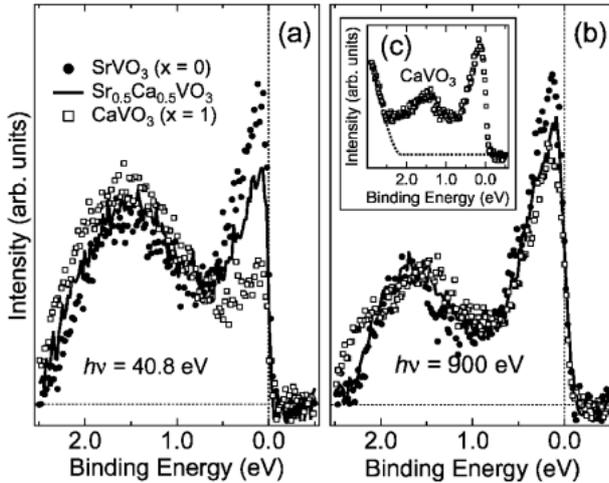


Figure 8. High-resolution V 3d spectral weights near E_F of $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$ at (a) low-energy $h\nu=40.8$ and (b) high-energy $h\nu=900$ eV, which have been obtained by subtracting the fitted tails of O 2p contributions from the raw spectra (dashed line and squares in the inset (c), respectively).

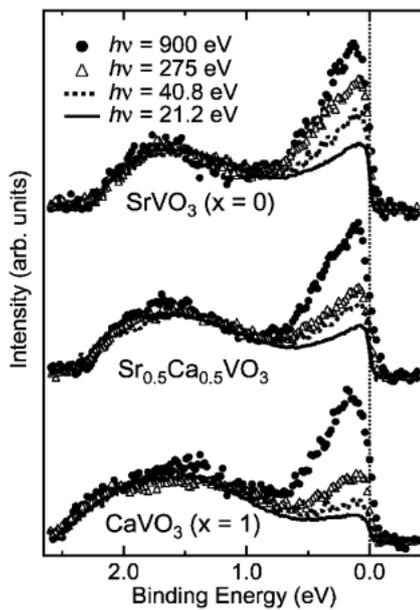


Figure 9. Photon-energy dependence of the V 3d spectral weights for $Sr_{1-x}Ca_xVO_3$. The V 3d spectra are normalized by the integrated intensities of the incoherent part ranging from 0.8 to 2.6 eV.

る。つまり $CaVO_3$ でもコヒーレント部の強度が $SrVO_3$ と比べてもよってあまり減少していない。これは高エネルギー光電子スペクトルは比較的バルクに敏感であり、バルク V 3d 電子状態は Ca 量であまり変化していないことを示唆している。

Fig. 9 は各組成に対して V 3d 光電子スペクトルの励起光依存性を示したものである。これを見ると、どの組成に対しても励起光が高くなると遍歴的なコヒーレント部の強度が相対的に増大することがわかる。これはここで測定に

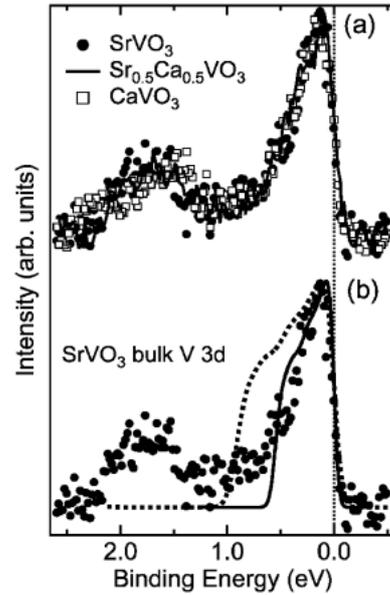


Figure 10. (a) Bulk V 3d spectral functions of $SrVO_3$ (closed circles), $Sr_{0.5}Ca_{0.5}VO_3$ (solid line) and $CaVO_3$ (open squares). (b) Comparison of the experimentally obtained bulk V 3d spectral function of $SrVO_3$ (closed circles) to the V 3d partial density of states for $SrVO_3$ (dashed curve) obtained from the band-structure calculation, which has been broadened by the experimental resolution of 140 meV. The solid curve shows the same V 3d partial density of states but the energy is scaled down by a factor of 0.6.

用いた励起光の範囲では、励起光が低くなればなるほど、バルクに比べて電子相関が強い表面電子状態が強く観測されることを示している。Ce 化合物と同様、遷移金属酸化物でも低エネルギー励起光では表面電子状態を強く反映したスペクトルになってしまうのである。これらの結果を元に筆者らは $h\nu=275, 900$ eV の V 3d スペクトルからバルク及び表面のスペクトルを分離・抽出することを試みた。これには $h\nu=275$ eV と 900 eV とでは光電子の平均自由行程 λ が異なる (275 eV で 7 Å, 900 eV で 17 Å) ことを利用した³⁾。表面層の厚さ s を 7.5 Å と仮定したが、これは V-O-V 原子間距離 (隣接する V 原子同士の距離) の約 2 倍に相当する。得られたバルク V 3d スペクトル形状を **Fig. 10 (a)** に示す。このスペクトル形状は表面層の厚さを 5-7.5 Å の範囲内では殆ど変化しなかった。驚くべきことに (少なくとも筆者は最初出てきた結果に目を疑った) バルク V 3d スペクトル形状が x , すなわち Ca 量が変わってもほとんど変化しないことがわかる。これは 1-2 eV に見られるインコヒーレント部の強度に代表される電子相関の強さが x に依存していない, $SrVO_3$ と $CaVO_3$ でほとんど変化していないことを示している。この結果は冒頭で紹介した「電子相関が x であまり変化しない」という結論を導き出した電子比熱や帯磁率の結果と類似の結果である。また、この我々の結果は同時に「従来観測された低エネルギー光電子スペクトルにおける Ca 量による変化」が主に表面電子状態の変化に由来するものであることを示し

ている。そしてこの高分解能軟 X 線光電子分光によって初めて 3 次元遷移金属酸化物のバルク電子状態 (スペクトル関数) が明らかになったのである。

バルク V 3d スペクトルにおける電子相関の影響について議論する。この議論を行うには、光電子スペクトル形状とバンド計算で得られた V 3d 部分状態密度とを比較するのが有効である。なぜならバンド計算では電子相関の効果が完全には取り入れられておらず、仮に電子相関が無視できるとすると光電子スペクトルはバンド計算の結果と良く対応するはずだからである。Fig. 10 (b) は SrVO₃ の V 3d スペクトルと、バンド計算で得られた V 3d 部分状態密度を比較したものである。これをみると光電子スペクトル中フェルミ準位近傍に現れているコヒーレント部がバンド計算で得られた V 3d 部分状態密度と対応しているが、コヒーレント部のエネルギー幅は、V 3d 部分状態密度よりも約 40% 狭くなっていることが分かる。そして 1.6 eV 付近のインコヒーレント部はバンド計算では全く再現されていない。この 2 つの特徴が「本当の」電子相関の効果である。一方でフェルミ準位上での V 3d 部分状態密度は光電子スペクトル強度をほぼ再現している。これはこの系ではフェルミ準位上のスペクトル強度が電子相関の影響を受けないことを示している^{26,27)}。このような系で理論的に電子相関を考慮するには、電子相関の波数依存性を無視したモデル、例えば動的平均場理論^{24,25)}などが妥当であろう。

4. 今後の展開：軟 X 線角度分解光電子分光と高エネルギー X 線による光電子分光

以上のように本稿では「軟 X 線領域で高分解能光電子分光を行うと (真空紫外線の光電子分光と比べて) いかにかバルク電子状態を強くしたスペクトルが得られるか」を紹介してきた。勿論他の強相関系物質の軟 X 線光電子分光も行ってバルク電子状態を明らかにするのは重要なことで筆者らも現在行っている。しかし一方でさらに新しい実験の可能性が見えてきたのも事実である。一つは高エネルギー励起光の角度分解光電子分光によるフェルミオロジーである。従来は光電子回折を目的とした実験が主流であったが、角度分解能の近年の向上 (~0.2 度) によって運動エネルギーの高い領域でも波数分解した光電子分光が意味を持つようになった。筆者らはすでにいくつかの試料で角度分解光電子分光を行い、高エネルギーでも確かにバンド分散が観測されることを確認した。現在フェルミ面マッピングも行い、データが出つつある。ただ角度分解測定となるとカウントが弱いのも事実で、現在は SPring-8 BL25SU で頑張っているが、将来的にはもっと強い光源 (例えば長直線アンジュレータビームライン) で実験を行えば、励起エネルギーを少しずつ変えた測定を行うことで劈開面に垂直な方向の分散も観測でき、フェルミ面 3 次元完全マッピングも可能になるであろう。de Haas-van

Alphen 測定では不可能な高温のフェルミ面マッピングができるので、温度変化によって金属-絶縁体転移を起こす系にも極めて有効であろう。筆者がこれから行いたいもう一つの実験は「軟 X 線ではなくさらにエネルギーの高い X 線を用いた高分解能光電子分光」である。本稿では軟 X 線励起光電子スペクトルがバルク電子状態を強く反映していることを紹介してきたが、軟 X 線領域といえども表面の影響を全く無視するというわけにはいかない。また、内殻光電子スペクトルでもエネルギー高分解能化によって従来得られなかった情報が新しく得られそうだという感触もある。それゆえ、さらにバルク感性を高めた価電子帯光電子分光、あるいは内殻光電子分光が新たなサイエンスを見出すには必要だと考えるのである。それには高分解能 X 線による光電子分光が不可欠であろう。

謝 辞

本稿は勿論筆者だけで行ってきた研究結果ではなく、阪大基礎工の菅滋正教授、今田真助教授そして大学院生と共同して得られたものである。また、SPring-8 BL25SU の実験は原研の斎藤祐児氏、JASRI の室隆桂之氏を初めとする SPring-8 の方々の尽力があって可能になったものである。他にも試料を提供していただいた阪大理の大貫惇睦先生とそのグループ、東大理の内田慎一先生、永崎洋先生 (現 AIST)、バンド計算結果をいただいている阪大産研の播磨尚朝先生、弘前理工の竹ヶ原克彦先生等多くの人に感謝したい。なお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)、若手研究 (B) によって支援されたものである。

参考文献

- 1) E. Weschke et al.: *Phys. Rev. B* **44**, 8304 (1991).
- 2) L. H. Tjeng et al.: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1419 (1993).
- 3) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: *Sur. Sci.* **192**, L849 (1987).
- 4) A. Sekiyama et al.: *Nature* **403**, 396 (2000).
- 5) A. Sekiyama et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2771 (2000).
- 6) A. Sekiyama et al.: *Solid State Commun.* **121**, 561 (2002).
- 7) A. Sekiyama et al.: *Physica B* **312-313**, 634 (2002).
- 8) A. Sekiyama et al.: cond-mat/0206471.
- 9) Y. Saitoh et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3254 (2000).
- 10) 菅 滋正, 関山 明, 今田 真, 斎藤祐児: 固体物理 **36**, 147 (2001).
- 11) 菅 滋正, 関山 明, 今田 真: 放射光 **15**, 20 (2002).
- 12) J. W. Allen et al.: *Adv. Phys.* **35**, 275 (1986).
- 13) J. J. Joyce et al.: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 236 (1992).
- 14) A. B. Andrews et al.: *Phys. Rev. B* **53**, 3317 (1996).
- 15) L. Duo et al.: *Phys. Rev. B* **54**, R17363 (1996).
- 16) M. Garnier et al.: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4127 (1997).
- 17) A. Sekiyama et al.: *Physica B* **281-282**, 550 (2000).
- 18) J.-S. Kang et al.: *Phys. Rev. B* **60**, 5348 (1999).
- 19) T. Iwasaki et al.: *Phys. Rev. B* **65**, 195109 (2002).
- 20) Y. Onuki et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 2734 (1984).
- 21) I. H. Inoue et al.: *Phys. Rev. B* **58**, 4372 (1998).
- 22) I. H. Inoue et al.: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2539 (1995).
- 23) A. Fujimori et al.: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1796 (1992).

- 24) X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg and G. Kotliar: *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1666 (1993).
- 25) R. Bulla, T. A. Costi and D. Vollhardt: *Phys. Rev. B* **64**, 045103 (2001).
- 26) A. Khurana: *Phys. Rev. B* **40**, 4316 (1989).
- 27) A. Fujimori et al.: Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals, A. Fujimori, Y. Tokura, Eds. (Springer-Verlag, Berlin, 1995), p. 174.