

## 2001Bに採択され2004Aで終了した長期利用課題の研究紹介

財団法人高輝度光科学研究センター  
利用業務部

2001A期（平成13年2月～平成13年6月）及び2001B期（平成13年10月～平成14年2月）に各1件特定利用課題（現：長期利用課題）として採択しました2課題につきましては、2003B期（平成15年9月～平成16年2月）及び2004A期（平成16年2月～平成16年7月）で終了し、それぞれの課題の事後評価が実施され、その評価結果、成果リストについては、前回利用者情報誌（Vol.10, No.2）に掲載致しました。

今号では、2課題のうち、1課題の研究内容について紹介致します。なお「〔課題名〕：高圧下における実験的精密構造物性研究手法の開発」につきましては、次回利用者情報7月号（Vol.10, No.4）に掲載致します。

（1）〔採択時課題番号〕2001B0009-LS-np  
〔課題名〕高分解能軟X線励起による高温超伝導物質および関連物質のバルク敏感角度分解光電子分光：光電子分光による高温超伝導体バルク電子状態研究のブレイクスルーを目指して

〔実験責任者〕菅 滋正（大阪大学）

〔実施シフト/ビームライン〕

2001B0009-LS-np	BL25SU	36シフト
2002A2009-LS-np	BL25SU	42シフト
2002B3009-LS-np	BL25SU	38シフト
2003A4009-LS-np	BL25SU	44シフト
2003B5009-LS-np	BL25SU	39シフト
2004A6009-LS-np	BL25SU	42シフト

計241シフト

## 高分解能軟X線によるバルク敏感な角度積分・角度分解光電子分光の新展開

大阪大学大学院 基礎工学研究科  
菅 滋正

## 1. はじめに

高分解能の光電子分光は強相関電子系物質の電子状態の研究に欠かすことの出来ない手段である。特に $h\nu = 20 \sim 120\text{eV}$ 領域の比較的低い光エネルギーでは高いエネルギー分解能を実現しやすいだけでなく、さらにエネルギー $h\nu$ が高い数百とか数千eVに比べて光電子励起断面積が数十倍から数桁も大きいので盛んに光電子分光研究が行われてきた。幸いに実験室光源でもHe放電管のように高いエネルギー

分解能と光強度が得られるので極めて多数の研究発表がされてきた。しかし $h\nu$ をわずかに変えるだけでスペクトルの特徴が大きく変わったり、表面状態に極めて敏感な事も知られていた。

最近はエネルギーだけでなく運動量をも測定できる角度分解光電子分光（ARPESと呼ぶ）が盛んになっており、電子帯の分散 $E(k)$ やフェルミ面形状が盛んに議論されつつある。しかしながら低 $h\nu$ のARPESから求めたフェルミ面形状がバルクに敏感

なドハースファンアルフェン測定の結果と矛盾するケースも報告されており、議論が沸騰してきた。この原因の一つが光電子分光で探れる表面からの深さによるのではないかと推測されるのはごく自然な成り行きであった。

つまり光電子の平均自由行程（非弾性散乱平均自由行程）は20～120eVの運動エネルギー域では容易に3～5Å程度となるので表面第1原子層からの電子が主として光電子放出される場合があるというわけである。このために平均自由行程のより大きな $h > 500\text{eV}$ の軟X線光電子分光に期待がかかっていた。しかし2000年当時までは数百eVで光電子の実用分解能は300meV程度であり、これではいくらバルク敏感とは言っても、エネルギー分解能が不足していた。また実験室で用いるX線管による光電子分光（XPS）では $h = 1.4866\text{keV}$ や $1.2536\text{keV}$ では分解能が1eV程度あり、特殊な分光器で単色化を図っても400～300meV以上の分解能の実現は困難であった。

そこで我々阪大基礎工物性物理工学科のグループは原研の斉藤研究員や理研の北村研究員らと協力して、1keVで100meV以上の分解能を実現する事を目標にBL25SUに円偏光アンジュレーター、非等間隔平面回折格子分光器、高分解能静電半球型電子エネルギー分析器を備えた光電子実験装置をたちあげることを構想し全国的な協力の下にビームラインの整備を進めた。その結果、低熱負荷のおかげもあって光分光器としては800eVで1/20,000という世界最高のエネルギー分解能を実現し、光電子分光としては700eVで60meV以上という前人未踏とも言える分解能を実現できたので、2001年に特定課題に応募した。その後、いろいろないきさつから長期課題と名前が変わり、かつ3年間の最後の頃には旅費の支援も無くなったりしたのでなかなか苦しい台所事情となったが、それでもいくつかの世界をリードする研究が出来た。その顛末を開発の歴史と研究成果を交えながら紹介するのが本稿である。

## 2. 特定課題にいたるまで

非等間隔平面回折格子分光器はすでに1980年代後半に物性研の概算要求としてPF-BL19にも建設していたのでその経験をもとに最新の情報を導入しながら斉藤研究員を中心に設計を進めた。当初1/10,000の分解能が出るまでが大変であった。とにかくリングから光が出る以前に光学系を並べるといふ離れ業を余儀なくされたために、左右への光軸のずれをな

くするようにあのひととき目立つdeck配置を取る事にした。なにより長い光路、天井までの広いスペース（それには高価な投資がされているであろう）を最大限に有効利用して高い分解能を実現する事を念頭に置いた。光電子分析器はすでにPFのS課題で導入し使用実績のあるSCIENTA社SES200に決定した。チェンバーの設計はPFでの使用経験をもとに改良を重ねチェンバー内をのぞきながら右手、左手で誰にでも作業（へきかいやscraping）が出来るよう使いやすい設計とした。図面書きには松下智裕氏の貢献が大きかった。光学系全体をベークし超高真空化するには斉藤研究員を持ってしても大変な仕事で阪大の私の研究室から2名の大学院生をあしかけ2年にわたって常駐させて斉藤研究員に全面協力の体制をとった。

斉藤研究員を中心に血のにじむ努力で、何度かのリークと回折素子交換と再ベークと光学調整を繰り返した結果1999年になってやっと1/10,000以上の分解能が出たときはほっとした。それ以後は早い時期に角度積分光電子分光実験に入りCe系で続々と新しい結果が出たのは圧巻であった。特にバルク敏感性の威力を認識したのはそれまでのCe4d-4f共鳴光電子分光とはまるで異なるCe3d-4f共鳴光電子スペクトルが得られた時である。近藤温度の低い物質系ではこれまでの4d-4f共鳴光電子分光で測定した表面スペクトルと3d-4f共鳴で測定したバルクスペクトルは一見そんなに大きくは違わないが、4fと伝導電子状態の混成の大きいいわゆる近藤温度の高い物質系ではまるで異なっている<sup>[1,2,3]</sup>。このように希土類系では高分解能の軟X線を用いたバルク敏感な光電子分光の必要性があつという間に世界中に広く認識されてきた。

一方遷移金属化合物系ではどうかという関心を持つのは当然の成り行きである。そこでもやはり従来の20～数十eVでの光電子分光は表面効果が大きい事が分かってきた。つまり電子相関エネルギー $U$ と電子の運動エネルギー $t$ を考えたとき、表面とバルクで $U$ はそれほど違わないが、 $t$ は表面では最近接原子数が1/2となるのでそれだけ小さくなるというわけである。 $U/t$ が小さい場合は金属、大きい場合は絶縁体、というように金属-絶縁体転移の本質も $U/t$ で理解されるわけであるが、低エネルギー光電子分光では $U/t$ の大きな表面電子状態に敏感なのである。その事情はすでに我々の手でいくつもの物質について発表してきた<sup>[4,5,6]</sup>。

そうなる銅酸化物等で華々しく発表されている角度分解光電子分光ではこの事情はどうなっているかというのが興味ある課題となる。本特定研究課題はこのような状況の下で構想されたものである。

3. 特定課題での軟X線での角度分解光電子分光について  
 さて100eV程度以下では多くの研究者から角度分解光電子分光が華々しく報告されてきた。たとえば高温超伝導体についてはクーパペアの対称性や擬ギャップ、超伝導メカニズム、量子臨界現象あるいはkink構造の起源などが盛んに議論されている。しかしながら低エネルギー光電子分光では、本質的に表面電子状態に敏感な情報が得られるほか、さらに行列要素効果が大きく励起エネルギーをわずかに変えただけで観測されるスペクトルが大きく異なったりして、その電子状態の解釈に困難な点が少くない。そこでこれらを軟X線領域の光で測定しようと考えたわけである。

それではさらに高いエネルギーでは角度分解光電子分光はどのような状況だったのだろうか？実は1980年代半ばにX線領域で角度分解光電子分光が行われた時期がある<sup>[7, 8]</sup>。その結果、直接遷移モデルが妥当であることや行列要素効果は小さい事は分かったが、なにぶん当時の角度分解能 ( $\pm 2^\circ$ )、エネルギー分解能 (0.38 ~ 0.85eV) とともに、現代的な角度分解光電子分光に耐えるものではなく、さらにDebye - Waller因子のせいで光電子の運動量自身がぼけてしまうという議論もありそのために、バンド分散の測定などへの適用は忘れ去られて来た。しかし我々は光の有限な波数は光電子に移動するだけで、平均自由行程が数十Å以下の軟X線光電子分光では波数のボケは深刻であるはずが無いとの信念のもとに角度分解光電子分光に挑戦し、これが実行可能である事を世界で初めて実証した<sup>[9]</sup>。そこでこれまでもっとも研究が盛んであった高温超伝導物質および関連物質のバルク敏感角度分解光電子分光を行いこの分野でのブレークスルーを目指すことを考えたわけである。そのためSPring-8のBL25SUにおいて我々の手で実現した世界最高分解能の軟X線励起を用いることでフェルミ準位近傍から運動エネルギーの大きな光電子を取り出すことでバルク敏感な角度分解光電子分光を行い、行列要素や微妙な励起エネルギー依存性などに邪魔されることなくバルク電子状態について論争中の諸問題を解決することを目指した。

強相関電子系に対する初めての軟X線ARPESはCu-Oの1次元鎖を持つSrCuO<sub>2</sub>と金属-絶縁体転移を示すV<sub>6</sub>O<sub>13</sub>について行われた<sup>[9]</sup>。低エネルギーARPESが表面敏感性とともO2p電子状態に対する感性が高いのに対して、軟X線ARPESではCu3dやV3d感性が高く (V2p-3d共鳴光電子分光を行う事で)、さらにバルク感性が高いということで、低エネルギーARPESとは顕著に異なるスペクトルを得た。SrCuO<sub>2</sub>の実験結果を図1に示す。A図は生のEDCスペクトルであり、静電半球型電子エネルギー分析器のスリットと結晶のCu-O軸方向が同一面内 (水平面) に来る配置での測定を行った結果である。図Bはこれを強度分布で色付けして示したものでV字型の分散が明確に観測される。C図は運動量分布曲線 (MDCスペクトル) でありここでもk = 0を中心としたV字型の分散が明確に観測される。これはバンド計算の結果と矛盾するものではなく、スピノン - ホロン分離が観測されたとする低エネルギーARPESの解釈を否定するものである。なお励起は円偏光で行っているので軸に平行な成分と軸に垂直な成分の両方を含む光励起である事に注意

SrCuO<sub>2</sub> ARPES at  $h\nu = 700$  eV  
 T = 300 K

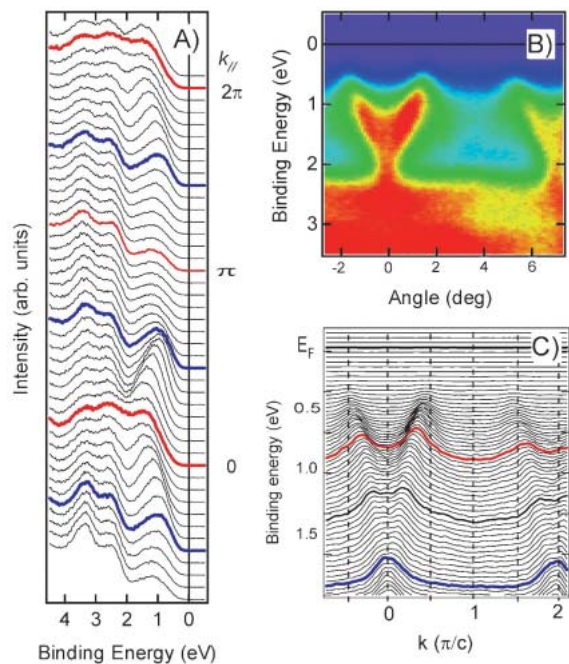


図1

しておきたい。

ついでCuを含まない超伝導体として知られる  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のARPESを行った。この物質の低エネルギーARPESは表面超格子の影響を強く受け、特別な表面処理をしないとバルクフェルミ面 (FS) が識別できないとされてきたが、我々のバルク敏感ARPESでは清浄表面において、直接バルクフェルミ面を観測するのに成功した<sup>[10, 11]</sup>。さらにバルクフェルミ面形状からnestingベクトルを知ることができた。図2は  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ( $x=0$ ) と  $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{RuO}_4$  ( $x=0.2$ ) の角度分解測定によるEDCスペクトルを上図に示し、フェルミ準位近傍のMDCスペクトルを下図に示した。またフェルミ準位近傍100meVで積分した光電子強度を図3に示す。  $(\pi, 0)$  を中心とした2つの電子的フェルミ面つまり角ばったフェルミ面と丸いフェルミ面が、超格子などの表面の影響無しに観測される。またX点  $(\pi, \pi)$  を中心として角ばったホール的なフェルミ面が観測される。

次いで最も関心の高い正孔ドーピング高温超伝導体の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (いわゆるLSCO) のARPESをオーバードープ、最適ドーピング、アンダードープの試料に

ついて行った。この系では  $x=0.15$  を最適ドーピングとしてこれより  $x$  の大きなオーバードープ系からこれより  $x$  の小さいアンダードープ系までの一連の物質が成長されている。さて研究開始と同時に  $\text{SrCuO}_2$  と比べてCu3dの強度が著しく弱いことがわかった。2次元ARPESのためにはそれでも20本から30本のスペクトルをとらねばならず、1つの  $x$  で1つの光エネルギーでの測定でさえ優に10~20シフトを要することが判明した。図4は  $k_x$  を変えて  $(0, 0)$ - $(0, \pi)$  方向に平行に測定した一連のARPESを示したものである。

また図5はこれを元にフェルミ準位の上下100meVで積分した強度を示す。黄色に抜けているのは、測定時間の制約から測定を省いた部分である。最適ドーピングに近い  $x=0.16$  では明らかに  $(0, \pi)$  の手前でフェルミ準位をきっておりこれが電子的FSであることは疑う余地がない。つまり報告されてきた低  $h$  のARPESの結果とは明らかに異なる。  $x \leq 0.14$  のアンダードープ域でのFSについても、低  $h$  のARPESとは顕著な差がある。つまり  $(\pi, 0)$  や  $(0, \pi)$  付近の直線的なFS、それはストライプ構造

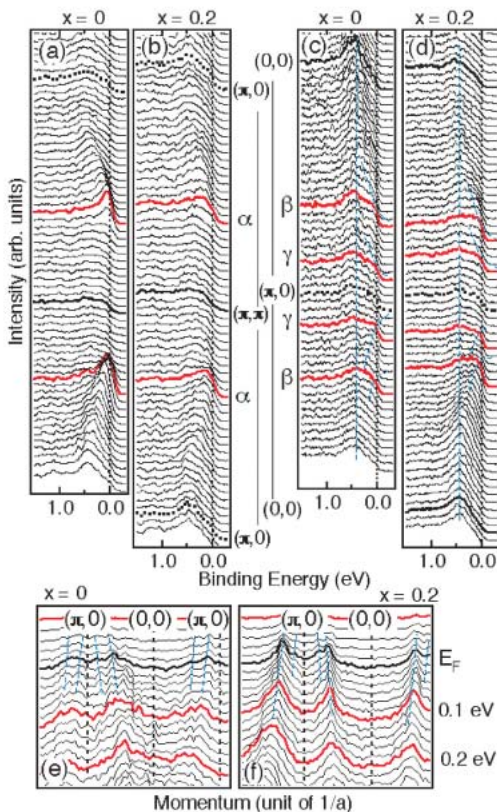


図2

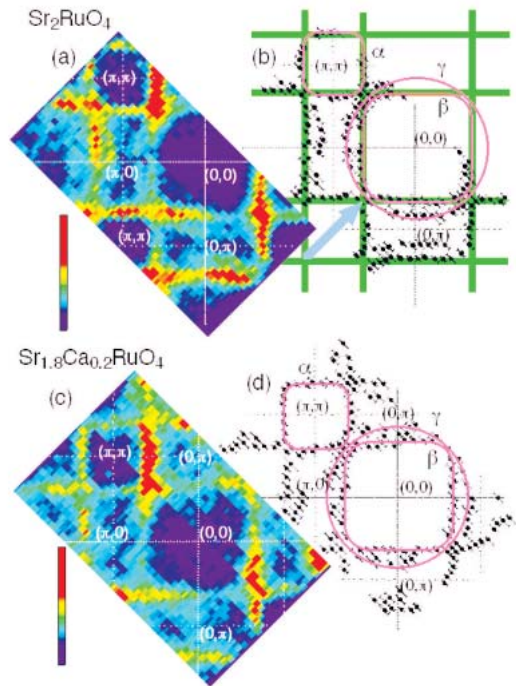


図3

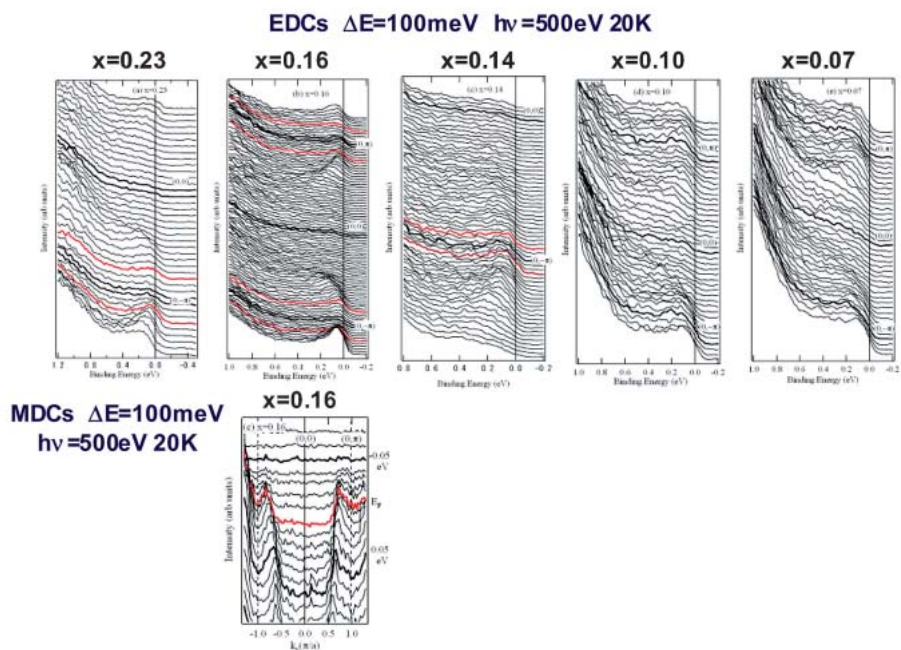


図4

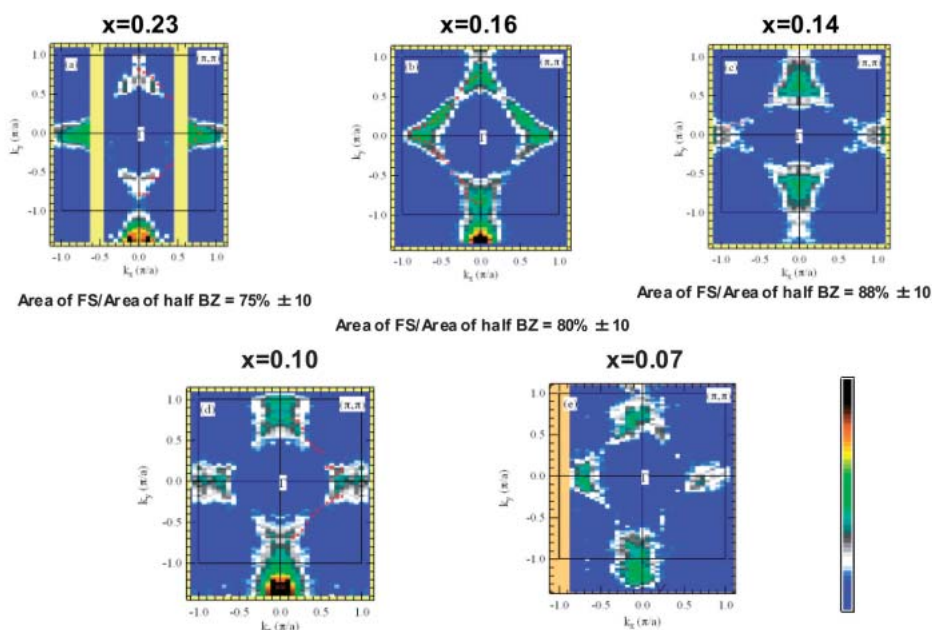


図5

を反映しているといわれてきたのであるが、それが最適ドーピング試料では観測されずアンダードーピング域のみ観測にかかるのである。この結果は、 $x \leq 0.12$ でストライプが安定に存在するとされる中性子非弾性散乱実験のシナリオと矛盾しないものである。このように2次元性が高い高温超伝導物質においてもその電子状態の議論には低エネルギー光電子分光だけでは不十分な事が明らかとなったのである。

研究はさらに電子ドーピングの $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (いわゆるNCCO)系についても行った<sup>[14]</sup>。

これらの結果は極めてホットな話題であるので近々本論文として発表の予定であり、ここにこれ以上の詳細を載せる事が出来ないのは残念である。またさらにCu-O鎖1次元系についてはARPESとは相補的な関係にある高分解能の共鳴非弾性X線散乱実験(RIXS)を精力的に行って研究の展開を図っている。

## 参考文献

- [ 1 ] A.Sekiyama, T.Iwasaki, K.Matsuda, Y.Saitoh, Y.Onuki and S.Suga : Nature **403** (2000) pp.396-398  
Probing bulk states of correlated electron systems by high resolution resonance photoemission
- [ 2 ] A. Sekiyama, K.Kadono, K.Matsuda, T.Iwasaki, S.Ueda, S.Imada, S.Suga, R.Settai, H.Azuma, Y.Onuki and Y.Saitoh : J.Phys.Soc.Jpn.**69** (2000) pp.2771-2774  
Bulk 4 f Electronic States of Ce-Based Heavy Fermion System Probed by High-Resolution Resonance Photoemission
- [ 3 ] R.-J.Jung, B.-H.Choi, S.-J.Oh, H.-D.Kim, E.-J.Cho, T.Iwasaki, A.Sekiyama, S.Imada, S.Suga and J.-J.Park : Phys.Rev.Lett. **91** (2003) 157601-1~4 .  
Localized character of 4f electrons in CeRh<sub>x</sub>(x=2,3) and CeNi<sub>x</sub>(x=3,5)
- [ 4 ] S.-K.Mo, J.D.Denlinger, H.-D.Kim, H.-H.Park, J.W.Allen, A.Sekiyama, A.Yamasaki, K.Kadono, S.Suga, Y.Saitoh, T.Muro, P.Metcalf, G.Keller, K.Held, V.Eyert, V.I.Anisimov and D.Vollhardt : Phys.Rev.Lett. **90** (2003) 186403-1~4  
Prominent quasiparticle peak in the photoemission spectrum of the metallic phase of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- [ 5 ] A.Sekiyama, H.Fujiwara, S.Imada, S.Suga, H.Eisaki, S.I.Uchida, K.Takegahara, H.Harima, Y.Saitoh, I.A.Nekrasov, G.Keller, D.E.Kondanov, A.V.Kozhevnikov, Th.Pruschke, K.Held, D.Vollhardt and V.I.Anisimov : Phys.Rev.Lett. **93** (2004) 156402-1~4  
Mutual Experimental and Theoretical Validation of Bulk Photoemission Spectra of Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>
- [ 6 ] S.-K.Mo, H.-D.Kim, J.W.Allen, G.-H.Gweon, J.D.Denlinger, H.-H.Park, A.Sekiyama, A.Yamasaki, S.Suga, P.Metcalf and K.Held : Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 076404-1~4  
Filling of the Mott-Hubbard gap in the high temperature photoemission spectrum of (V<sub>0.972</sub>Cr<sub>0.028</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- [ 7 ] Z. Hussain, E. Umbach, J. J. Barton, J. G. Tobin and D. A. Shirley : Phys. Rev. **B25** (1982) 672 .
- [ 8 ] L. C. White, C. S. Fadley, M. Sagurton and Z. Hussain : Phys. Rev. **B34** (1986) 5226.
- [ 9 ] S.Suga, A.Shigemoto, A.Sekiyama, S.Imada, A.Yamasaki, A.Irizawa, S.Kasai, Y.Saitoh, T.Muro, N.Tomita, K.Nasu, H.Eisaki and Y.Ueda : Phys. Rev. **B70** (2004) 155106-1~7  
High energy angle resolved photoemission spectroscopy probing bulk correlated electronic states in quasi-one-dimensional V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and SrCuO<sub>2</sub>
- [ 10 ] A. Sekiyama and S. Suga : J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.**137-140** (2004) 681-685  
High energy bulk sensitive angle-resolved photoemission study of strongly correlated systems
- [ 11 ] A.Sekiyama, S.Kasai, M.Tsunekawa, Y.Ishida, M.Sing, A.Irizawa, S.Imada, T.Muro, Y.Saitoh, Y.Onuki, T.Kimura, Y.Tokura and S.Suga : Phys. Rev. **B 70** (2004) 060506(R).  
Technique for bulk Fermiology by photoemission applied to layered ruthenates
- [ 12 ] S.Kasai, A.Sekiyama, M.Tsunekawa, P.T.Ernst, S.Imada, M.Sing, T.Muro, T.Sasagawa, H.Takagi, and S.Suga : J. Phys. Chem. Solids in press (2005).  
Soft X-ray ARPES of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>: probing bulk electronic states and Fermi surfaces different from those obtained by low-hν ARPES,
- [ 13 ] S.Kasai, A.Sekiyama, M.Tsunekawa, S.Imada, P.T.Ernst, M.Sing, S.Suga, T.Muro, T.Sasagawa and H.Takagi : J.Electron Spectrosc. Rel. Phenom. in press (2005).  
Bulk electronic state of high Tc cuprate La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> observed by high-energy angle-resolved photoemission spectroscopy
- [ 14 ] M.Tsunekawa, A.Sekiyama, S.Kasai, S.Imada, Y.Onose, Y.Tokura, T.Muro and S.Suga : J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. in press (2005)  
Bulk electronic structures of n-type superconductor Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> probed by high-energy angle resolved photoemission spectroscopy.

菅 滋正 SUGA Shigemasa

大阪大学大学院 基礎工学研究科 物性物理工学領域 教授

〒560-8531 豊中市待兼山町1-3

TEL : 06-6850-6420 FAX : 06-6845-4632

e-mail : suga@mp.es.osaka-u.ac.jp