バルク敏感角度分解光電子分光による固体 3 次元電子構造とフェルミ面の観測

関山 明^{*1}・矢野 正雄^{*1}・菅 滋正^{*1}

Three-dimensional Fermiology Probed by Bulk-sensitive Angle-resolved Photoemission

Akira SEKIYAMA^{*1}, Masao YANO^{*1} and Shigemasa SUGA^{*1}

^{*1}Division of Materials Physics, Graduate School of Engineering Science, Osaka University,
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

(Received July 31, 2007, Accepted December 8, 2007)

High-resolution and high-excitation energy photoemission spectroscopy has an advantage in probing the bulk electronic states in solids whereas the surface electronic states deviated from the bulk states are strongly reflected in low-excitation energy photoemission spectra which have so far extensively measured for many materials. We have succeeded in realization of the high-energy bulk-sensitive angle-resolved photoemission in order to probe the three-dimensional electronic structures and the Fermi surfaces. After introducing the angle-integrated photoemission spectra of 3d¹-electron system Sr_{1-x}Ca_xVO₃ as an example for the bulk (surface) sensitivity of the high-(low-)energy photoemission, we show the recently obtained results of high-energy angle-resolved photoemission for strongly correlated electron systems such as Sr₂RuO₄ and ferromagnet CeRu₂Ge₂ in the paramagnetic phase, revealing their bulk Fermi surfaces. It is found that the Fermi surfaces of CeRu₂Ge₂ in the paramagnetic phase are substantially deviated from those in the ferromagnetic phase. Although our results for CeRu₂Ge₂ are roughly explained by the band-structure calculation for LaRu₂Ge₂, a few qualitative discrepancies are seen.

1. はじめに

ヘキ開等で平坦な表面が得られる単結晶試料に対して光電子分光を行うと、光電子運動量（波数）のうち表面に平行な成分（以下面内運動量と呼ぶ） $k_{\parallel}$ は光電子が真空中に放出された後も固体内部にいた時の値を保ち、 $k_{\parallel} = (8\pi^2 m E_K / \hbar^2)^{0.5} \sin \theta$ となる。ここで m は電子質量、 E_K は光電子の運動エネルギー、 θ は試料表面の法線から測った電子放出角である。励起する光エネルギー $h\nu$ が 100 eV 程度以下であれば励起光運動量は電子運動量に比べて小さい為光電子の面内運動量は励起される前と同じである。そこで光電子観測の際に放出角度を限定しスペクトルの角度依存性を測定する角度分解光電子分光を行うことで、固体電子の運動量と結合エネルギーの関係（分散関係）、つまり電子構造を知る事ができる。よって角度分解光電子分光は固体物理あるいは表面研究において重要な実験手法として認識されてきた¹⁾。

この十年来角度分解光電子分光は電子同士のクーロン反発の強い 3d 遷移金属酸化物や 4f 希土類化合物といった強相関物質に対しても電子状態研究手法として数多く行われ、特に高温超伝導体に対しては擬 2 次元的な結晶構造ゆえのヘキ開容易さと超伝導機構解明の為に世界中で競争的に研究されてきた²⁾。しかし光電子分光、特に上記低エネルギー励起光電子分光の場合光電子の脱出深さはせいぜい 0.5 nm と表面一層分程度であるため、観測した結果がバルクを本当に反映しているのかという問題が残る。最近我々は 500–1000 eV の軟 X 線励起による角度分解光電子分光で、バルク電子構造及びフェルミ面を 3 次元的に知る事が可能である事を見だし、実際に希土類強相関物質の 3 次元フェルミ面を明らかにした。本稿ではその結果³⁾を元に、世界最先端の角度

分解光電子分光でどのように 3 次元電子構造が明らかにできるかについて解説する。

2. 高エネルギー励起光電子分光のバルク敏感性

まず「光電子分光でいかにバルク敏感性を高めるか」について解説する。バルクで生成された光電子を弾性的に観測するのは光電子脱出深さが長ければ可能である。その為の方法の一つに励起光のエネルギーを高くして高運動エネルギーの光電子を観測することが挙げられる。例えば 500–1000 eV の運動エネルギーであれば物質にもよるが脱出深さは 1–2 nm となり、固体表面層よりもさらに下、つまりバルクからの光電子を散乱されることなく観測できる⁴⁾。

実際の例として角度分解ではなく角度積分光電子スペクトルを **Fig. 1** に示す⁵⁾。フェルミ単位近傍の角度積分光電子スペクトルは状態密度あるいはスペクトル関数を直接的に反映する。ここで測定した Sr_{1-x}Ca_xVO₃ は V 3d 軌道に電子が 1 個詰まった強相関金属であるがモット転移を示すことはな

Fig. 1 (a) V 3d angle-integrated photoemission spectra of Sr_{1-x}Ca_xVO₃ measured at $h\nu = 40.8$ eV. (b) Same as (a), but measured at $h\nu = 900$ eV. (c) Bulk V 3d photoemission spectra deconvoluted from the spectra measured at $h\nu = 275$ and 900 eV. The bulk contribution is then estimated as $\sim 64\%$ ($< 30\%$) for the spectrum at $h\nu = 900$ (40.8) eV.

^{*1} 大阪大学大学院基礎工学研究科物性理工学領域（〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3）

い。比熱や帯磁率の結果から V 3d 電子状態は x によってあまり変化しないと考えられている⁶⁾が、Fig. 1(a)や過去の研究では低エネルギー励起光電子スペクトル形状が x によって大きく変化するという結論であった^{7,8)}。しかし 900 eV の高エネルギー励起光で同じ測定を行うと Fig. 1(b) のようになり、 x によるスペクトル変化は劇的に小さくなる。さらにこのスペクトルと 275 eV 励起によるスペクトルからバルク光電子スペクトルを抽出すると Fig. 1(c) のようになり、V 3d スペクトル形状についてはフェルミ準位近傍の電子状態は x で変わらないという結果が得られた。これはこの物質のバルク電子状態は x で変わらないが、表面では大きく変化するという事を意味し、低エネルギー励起と比較して高エネルギー励起光電子分光がバルク電子状態研究に極めて重要であることを示している。この 500–1000 eV の励起エネルギーでエネルギー分解能が 100 meV 程度あるいはそれを切るような測定は高輝度放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL25SU で 1999 年に世界で初めて可能になり、現在もこのエネルギー領域における光電子分光では世界最先端を走り続けている^{9,10)}。また、角度分解光電子分光でも SPring-8 BL25SU は先陣を切っており本稿で紹介する結果は Fig. 1(a)を除き全て BL25SU で測定したものである。

3. バルク敏感角度分解光電子分光

高エネルギー励起で角度積分だけでなく（低エネルギー励起の場合と等価な）角度分解光電子分光も可能であれば、バルク電子のバンド分散やフェルミ面についての情報も直接的に得られる。しかし面内運動量分解能 $\Delta k_{\parallel}$ は光電子運動エネルギー E_K が大きいと悪くなるため、角度分解能 $\Delta\theta$ が $1 \sim 2^\circ$ では 1000 eV 程度の軟 X 線励起だとブリルアンゾーンのかなりの部分を積分した結果になってしまう。よって高エネルギー励起の角度分解光電子分光は 1980 年頃の実験的な測定¹¹⁾を除いて、光電子回折による研究に限定されていた。しかし現在では光電子分析器の角度分解能は劇的に向上しており、 $\pm 0.1^\circ$ の測定も実用的に可能である。電子放出角 θ が 0° 付近の場合 $\Delta k_{\parallel} = (8\pi^2 m E_K / h^2)^{0.5} \Delta\theta$ となり $\Delta k_{\parallel}$ は運動エネルギーの平方根でしか悪化しない。実際 $\Delta\theta = 0.2^\circ$ 、 $E_K \sim h\nu = 700$ eV とすれば ($E_K \sim h\nu$ はフェルミ準位近傍の光電子分光で成立)、 $\Delta k_{\parallel} = 0.5 \text{ nm}^{-1}$ となる。この値は格子定数 0.4 nm の立方格子におけるブリルアンゾーンの一边の長さ 15 nm^{-1} と比較して一桁以上小さく軟 X 線励起でも角度分解能が高ければ十分にバンド分散が測定できる事を示している。

我々は以上のような検討に基づいて、500–1000 eV でもバンド分散を検知できるバルク敏感角度分解光電子分光が可能と考えて 2001 年頃から開発及び実験を開始した。比較的初期に得られたデータを Fig. 2 に示す^{12,13)}。これは三重項超伝導体 Sr_2RuO_4 の 20 K における $(\pi, 0) - (\pi, \pi)$ 方向の角度分解光電子強度、運動量空間内のある点における角度分解光電子スペクトル（エネルギー分布 EDC）及びフェルミ準位における運動量分布 MDC である。これを見ると高エネルギー軟 X 線励起でも十分にバンド分散が測定できることが分かる。測定に成功するまでは「高エネルギー励起では励起

光の運動量が無視できなくなり、運動量分解測定に悪さを働くのではないか」という声もあったが、そのような影響は観測されなかった。確かに低エネルギー励起の時と異なり、例えば 700 eV 励起光の運動量（波数）は 3.5 nm^{-1} となりブリルアンゾーンの大きさと比べて無視できない。しかし後述するように光の運動量は光電子過程において光から光電子に弾性的に運動量に移ると考えられるので、単に定数分だけずらして考えれば全く問題ないことが分かった。

MB Scientific 社や VG-SCIENTA 社の現在の光電子分析器ではスリット方向に $\pm 6^\circ$ 程度の角度分解光電子スペクトルが 1 回の測定で得られる。この角度範囲は 700 eV 励起ならブリルアンゾーンの一边分を十分カバーする為、試料回転軸がスリット方向に平行になるような実験配置では試料の 1 軸回転による角度分解測定で 2 次元的にフェルミ面をマッピングする事が可能である。これを利用して得られた Sr_2RuO_4 のフェルミ準位における光電子強度の 2 次元波数依存

Fig. 2 Bulk-sensitive soft x-ray angle-resolved photoemission spectra of Sr_2RuO_4 measured at $h\nu = 700$ eV and 20 K, displayed by the intensity plot, energy distribution curves, and momentum distribution curve at the Fermi level. The bulk contribution is more than 60%.

Fig. 3 Fermi surfaces of Sr_2RuO_4 obtained from the soft x-ray angle-resolved photoemission at $h\nu = 700$ eV. (a) Photoemission intensity map integrated from the Fermi level to the binding energy of -0.1 eV, representing the two-dimensional Fermi surface map. (b) Estimated Fermi wave vectors from our data (black dots with error bars) and schematically drawn Fermi surfaces (large circle and bold lines). The arrow represents the feasible nesting vector.

性＝フェルミ面の2次元マッピングをFig. 3に示す．擬2次元電子系となる層状物質ではこれまで電子状態の異方性，2次元性故にバルクと表面で電子状態が変わらないと考えられてきたが，この物質は低温でヘキ開した時に表面再構成を起こすことで表面第一層の電子状態がバルクのそれから大きく変化する事が知られている^{14,15)}．Fig. 3のデータは超高真空中低温で試料をヘキ開してから測定したものであるが，表面からのスペクトルへの寄与は低エネルギー励起光電子スペクトルと比較して劇的に抑えられた．フェルミ面がどうなっているのかは，膨大な実験データをこつこつと解析してフェルミ波数を直接求めることで得られるが，700 eV 励起のこのデータ解析では表面のバンド分散・フェルミ波数ははっきりと認識できない程度に強度が弱かった．そしてFig. 3(b)に見られるように， Sr_2RuO_4 のバルクフェルミ面は (π, π) を中心にした四角いホール状のフェルミ面 α ， $(0, 0)$ を中心とした四角い電子的フェルミ面 β ， $(0, 0)$ を中心とした丸いフェルミ面 γ から構成され，さらに α と β の組み合わせが1次元的な直線状のフェルミ面が直交している状態ともみなせてネスティング不安定性をもつ事が分かる．このように軟X線角度分解光電子分光では表面の影響を抑えた結果が得られ，バルク電子構造の知見が容易に得られる事が分かる．

4. 励起エネルギー制御軟X線角度分解光電子分光による3次元電子構造・フェルミ面観測

角度分解光電子分光において面内運動量は物質中と真空中で保存するが，表面に垂直な運動量成分（以下面直運動量と呼ぶ）は光電子が真空中に放出される時に変化し保存しない．しかし光電子の運動エネルギーは基底状態と比べれば非常に大きくフェルミ準位よりも遥かに高ければ殆ど自由な電子として考えることができる．この時物質中のポテンシャルが真空のそれよりも V_0 (>0) だけ低い（これを内部ポテンシャルと呼ぶ）と近似すれば物質中における光電子の面直運動量 $k_\perp$ は $k_\perp = [8\pi^2 m (E_K \cos^2 \theta + V_0) / \hbar^2]^{0.5}$ となる．フェルミ準位にいた電子を励起した場合 $E_K \sim \hbar\nu$ なので励起エネルギーを少しずつ変化させて角度分解光電子分光を行うと面直運動量方向のバンド分散も V_0 と合わせて実験的に求められる．この原理を利用した実験は θ を 0° に固定して $\hbar\nu$ を運動量の関数として測定する「垂直放出光電子スペクトルの励起光依存性＝面直運動量方向の角度分解光電子分光」として古くから知られており，単体金属でやはり古くから報告がある^{1,16)}．一方，上記の「殆ど自由な光電子モデル」がどれだけ妥当かというのはしばしば議論のあるところで，特に低エネルギー励起では物質の非占有状態側の電子状態が与える影響等も考える必要がある．高エネルギー励起の場合運動エネルギーがフェルミ準位よりも遥かに高いという条件をより一層よく満たすのでこのモデルが間違いなく適用できる．加えて面内一方向のバンド分散も一回の測定で得られるので，上記の高性能な光電子分析器でFig. 4のような実験配置にすれば角度分解光電子分光を励起エネルギーを少しずつ変えながら測定を行うことで，「面内一方向と面直方向」のフェルミ面マッピングが可能になる．これと上述の励起エネルギー

Fig. 4 Schematically drawn experimental configuration for the soft x-ray angle-resolved photoemission for the Fermi surface mapping (left) and mutually orthogonalized planes of the Fermi surface mapping in the momentum (reciprocal) space at the $\hbar\nu$ -dependent soft x-ray angle-resolved photoemission.

一定にした面内フェルミ面マッピングを組み合わせることで，フェルミ面を「横に切った断面」と「縦に切った断面」を直接的に知る事が可能になる．これでバルク電子構造とフェルミ面を3次元的に知る事ができる，というのが本稿のアイデアである．

ここで軟X線領域では無視することのできない励起光運動量の効果について解説する．我々は実験を通して，測定にかかる光電子の面内あるいは面直運動量そのものを知りたいのではなく，光電子過程が生じる前の面内運動量 $k_{0\parallel}$ ($=k_{\parallel} - q_{\parallel}$ ，ここで $q_{\parallel}$ は励起光の面内運動量) や面直運動量 $k_{0\perp}$ ($=k_{\perp} + |q_{\perp}|$ ， $q_{\perp}$ は励起光の面直運動量) を知りたいのであり，物性物理の研究で要請されることである．Fig. 5のように励起光運動量は光電子過程において弾性的に伝わるが，これは面内方向成分でも面直方向成分でも変わらない．しかし実際の測定時には後者により注意する必要がある．なぜなら軟X線角度分解光電子分光による励起光一定のフェルミ面マッピングでは $4\sim 5^\circ$ の範囲でブリルアンゾーンの中心から境界までカバーし，要求される角度精度は 0.2° 程度である．一方測定試料の傾きやあおり等は試料によって水平あるいは鉛直方向から $1\sim 2^\circ$ 程度ずれるのは珍しくない．そこで現実の測定では面内フェルミ面マッピングを行う事で，逆に対称的な配置（例えば $(0, 0, 0)$ を通る等）の角度を決定する．励起光運動量の与える効果は，面内方向では面内運動量が0となる光電子放出角度がせいぜい 1° のずれしか与えず，試料角度の精度がそれ以下になるので上述の測定方法ではあまり意識する必要はない．一方向面直運動量制御の場合は，励起光運動量によって設定すべき励起エネルギーに $20\sim 30$ eV のずれを与える．このずれは測定条件としては全然無視できないものであり，注意を要する．我々はより正確を期すために，多くの場合まず面直もしくは面内の2次元フェルミ面マッピングを粗く行って $(0, 0, k_z)$ や $(k_x, k_y, 0)$ ， (k_x, k_y, π) など波数空間内の対照的な点を通る試料角度ある

Fig. 5 Schematic description of change of the photoelectron momentum due to the transfer of the photon momentum and the emission to the vacuum at the photoemission process.

いは励起エネルギーを決定し、その後改めて面内及び面直方向のフェルミ面マッピングを行っている。

この実験を行うには単純な2次元フェルミ面マッピングとは異なり、励起光エネルギーを連続的に変化させた測定が不可欠である。また500–1000 eV 励起光においては光イオン化断面積はHe放電管 ($h\nu = 21.2$ eV) 等の時と比較して1–3桁落ちるため強度が弱い¹⁷⁾。またエネルギー分解能も求められる(悪くても300 meV)。よってこの実験にはアンジュレータ等の挿入光源をもつ高輝度軟X線放射光ビームラインが不可欠である。我々は高エネルギー角度分解光電子分光を前述のSPRING-8 BL25SUで行っているが、同種の実験が行えるところはSPRING-8の他の数本の軟X線ビームラインと欧州の大型放射光施設ESRFに1本しかない軟X線ビームラインのみというのが現状である。しかし我々の成果も手伝って軟X線角度分解光電子分光の重要性は近年急速に世界中で認識されており、スイスの中型高輝度放射光施設SLSで同種のビームラインが現在建設中であり、米国の大型放射光施設APSでもビームライン建設計画があると聞いている。

5. 強相関希土類化合物の軟X線角度分解光電子分光で明らかになった3次元フェルミ面

我々は軟X線角度分解光電子分光で主に強相関物質のバルク電子構造・フェルミ面の研究を精力的に行っているが、ここでその一例として希土類化合物CeRu₂Ge₂の測定結果を紹介する³⁾。多くのCe化合物では電子間クーロン反発(電子相関)の強い4f軌道に電子がほぼ1個詰まった状態にあり、3d遷移金属で見られる3dバンドに相当するような、主に4f軌道から構成される4fバンドが遍歴的に形成されることはまれである。代わりに4f軌道と他の価電子を構成する軌道との間の混成によって価電子バンド分散が変化し、一部4f軌道の性質を持ったバンドが4f電子相関に起因して有効質量が大きく増大する重い電子系状態になる場合がしばしばある。また物質によっては1 K程度かそれよりも低い

Fig. 6 Soft x-ray angle-resolved photoemission spectra of CeRu₂Ge₂ along the perpendicular direction to the cleaved sample surface.

温度で超伝導になる物質もある。このような振舞がみられるかどうかは、混成の僅かな違いに起因し物質によって大きく異なるため強相関物理の主題の一つとして広く研究が行われている。CeRu₂Ge₂の場合は混成が弱く、4f電子は各Ceサイトに局在したかのような状態で8 K以下で局在4f電子の持つ磁気モーメントで強磁性になる^{18,19)}。占有側の価電子帯構造は4f軌道を局所的に扱ったLaRu₂Ge₂のバンド計算²⁰⁾でよく記述できると従来考えられてきた。

我々はCeRu₂Ge₂の励起光制御軟X線角度分解光電子分光による3次元電子構造研究とフェルミ面マッピングを常磁性状態の20 Kで行った。Fig. 6に面内運動量0のスペクトルの励起光依存性(面直方向のバンド分散)を示す。これをみると励起エネルギーによってスペクトル形状及びピーク位置が系統的に変化し、面直方向の分散が測定できていることが分かる。我々はこのような角度分解光電子スペクトルを3次元ブリルアンゾーン内の様々な位置、方向で測定したが、それによって得られたフェルミ準位±100 meVの範囲の光電子強度の波数依存性(フェルミ面マッピング)をFig. 7に示す。ここではZ点(0, 0, 2π/c)を含む水平面の結果(Fig. 7下)と、Γ点(0, 0, 0)、Z点及びX点(π/a, π/a, π/c±π/c)を含む鉛直面の結果(Fig. 7上)を紹介しているが他にZ点から垂直方向に2π/cずれたΓ点を含む水平面のマッピングも行っている。ここでこの物質は体心正方晶であるためΓ-X、Z-X間の距離は $\sqrt{2}\pi/a$ であり面直方向のΓ-Z間の距離は2π/cであることに注意されたい。Fig. 7をみると数枚のフェルミ面がこの物質に存在していることが分かるが、Z点回りに縦長のラグビーボールのような小さいフェルミ面、Z点を中心とした大きな球状(但し面直方向には少しつぶれた形)のフェルミ面、X点の回りに面直方向に時折くびれた筒状のフェルミ面などが認識できる。またΓ点近傍にも何かフェルミ面が存在しているように見える。

フェルミ面についてのより詳細な情報はマッピングの図を

Fig. 7 Fermi surfaces of CeRu_2Ge_2 obtained from the soft x-ray angle-resolved photoemission at $h\nu = 735\text{--}840\text{ eV}$. Upper panel shows the spectral weight at the Fermi level with the integrated energy window of $\pm 100\text{ meV}$ and estimated Fermi wave vectors for the $[110]$ plane in the momentum space. Middle panel represents the Brillouin zone for CeRu_2Ge_2 (tetragonal structure). Lower panel shows the same as the upper panel, but for $[001]$ plane including the $Z(0, 0, 2\pi/c)$ point.

眺めているだけでは不十分で、千本以上の角度分解光電子スペクトルを適切に切り出し系統的に並べてピーク位置と分散を調べていく必要がある。Fig. 7にあるエラーバー付きの白点は我々が見積もったフェルミ波数であるが、これらはFig. 8に代表されるようなスペクトルを解析することで判明したものである。LaRu₂Ge₂のバンド計算²⁰⁾によればZ点の回りには3つのバンド（ここではそれぞれバンド1, 2, 3と呼ぶ）による3個の小さいホールのフェルミ面があり、Z点においては占有側1 eVの範囲でバンドが存在しないためフェルミ準位付近には何もピークがないことが予想されている。しかしFig. 8(a)のスペクトル（EDC）に示すようにバンド2, 3はZ点の近くで分散がフェルミ準位を横切るものの、バンド1は横切らずZ点においても占有状態側にとどまって0.14 eVにピークとして現れていることがわかる。これはバンド1によるフェルミ面が存在せず波数空間の全ての点において電子が詰まっていることを意味する。また、バンド4の振る舞いについては計算と実験がよく対応しているが、バンド5の振る舞いは計算と実験で一部対応していない。バンド計算ではバンド5はX点には電子が詰まっておらず非占有状態側に位置すると予想されているがFigs. 8(b), 8(d)の運動量分布（MDC）のエネルギー依存性で分かるようにX点ではバンド5はフェルミ準位よりも下にもぐり込み、そのために光電子が観測されていることが分かる。またΓ点の近くではFig. 8(c)に示したようにバンド5はΓ点から少し離れると非占有状態からおりてきてフェルミ準位

Fig. 8 Soft x-ray angle-resolved photoemission spectra of CeRu_2Ge_2 . (a) Energy distribution curves along the Z - X cut near the Z point. (b) Momentum distribution curves along the Z - X cut near the X point. (c) Same as (b) but along the $(k_x, 0, 0)$ direction starting from the Γ point. (d) Same as (b) but near the X point along the Γ - X cut.

を横切るが、さらに離れていくと再びフェルミ準位を横切る。つまりΓ点から少し離れた点を中心に電子ポケットが形成されていることが分かる（この振る舞い自身はバンド計算で予測され、定性的に良く対応する）。

一部バンド計算の助けを借りつつ以上のような解析を集積させると、CeRu₂Ge₂の常磁性状態におけるフェルミ面はFig. 9のようになることが分かった。Γ点の回りにドーナツ状の、バンド5の電子ポケットからなるフェルミ面、X点の回りにやはりバンド5からなるくびれた筒状のフェルミ面、Z点を中心としたバンド4による大きなホールのフェルミ面、バンド2, 3による2つのホールポケットからなるフェルミ面が存在する。LaRu₂Ge₂のバンド計算と比較すると大枠ではよい対応になっているが、バンド1によるフェルミ面が現実には存在しないこと、バンド5によるX点回りのフェルミ面が筒状になっている（計算ではX点近くでくびれにより上下の連結が切断されている）ことが計算と異なっている。なおX点でバンド5が占有状態側にあることについては複数の等価なスペクトルで見られており、決してある一点のX点だけで何かの間違いで見られたというものではないことを強調しておく。

CeRu₂Ge₂の低温強磁性相のフェルミ面についてはドハース・ファンアルフェン効果を利用した量子振動測定で判明しており、（交換分裂による効果以外は）LaRu₂Ge₂のバンド

Fig. 9 Schematically drawn Fermi surfaces for CeRu_2Ge_2 in the three-dimensional momentum space.

計算で予言された通りに再現されている^{21,22)}。つまりこの物質では強磁性から常磁性に転移する際にバンド 1 によるフェルミ面が消失している事が分かる。バンド 5 の筒状のフェルミ面については量子振動測定で直接観測にかかっていないので相転移で変化があるかどうかは正確なところは分からない。いずれにしても相転移によってフェルミ面が定性的に変化しているが、その変化はあたかもバンド構造そのものは本質的に変化せず、フェルミ準位が常磁性相で少し高くなる、つまり見かけ上伝導電子の数が常磁性相で増えているかのように見える。これについてはこの物質では弱いながらも 4f 軌道と価電子帯との混成が重要で、この混成効果によって 4f 電子がほんのわずかに価電子帯に流れ込みその結果フェルミ準位が上昇する、強磁性相では 4f 電子は局在モーメントとして振る舞いもはや価電子帯に流れ込むことはなくなりバンド 1 によるフェルミ面が出現する、ということが生じているのではないかと考えている。

6. おわりに

本稿では、固体バルク電子状態研究の為に高エネルギー励起によるバルク敏感角度分解光電子分光がいかにか有効かつ重要であるかについて我々の最近の成果をもとに解説した。高エネルギー励起では従来の低エネルギー光電子分光と比較してバルク敏感性が劇的にあがり、かつ電子構造やフェルミ面を 3 次的に観測する事が可能である。これまで 3 次元物質のフェルミ面研究では量子振動測定が非常に強力な手法であったが、測定が低温に限られ 10 K 以上ではフェルミ面観測が困難であった。角度分解光電子分光は基本的に温度を選

ばず、少なくとも室温付近までの高温は測定可能である。本稿で紹介しなかったが 1 次元モット絶縁体 SrCuO_2 は室温で明確に分散が観測されたことを付記しておく²³⁾。また角度分解光電子分光ではフェルミ面がホールのか電子のか、あるいは波数空間のどこに位置するかが直接観測できるという利点もある。今後軟 X 線角度分解光電子分光はバルクフェルミ面を 3 次的に知る新手法として量子振動測定と相補的な役割を果たしつつも、今まで測定困難だった領域に手を伸ばして飛躍的に発展していく事が期待できる。また高温超伝導体に代表される擬 2 次元物質についてはこれまで低エネルギー角度分解光電子分光が広く行われており、観測されたフェルミ面がバルクと等価と今のところ考えられているが、それが本当か、面直方向依存性が本当にならないのかどうか等の検証がこの数年で進んでいくものと思われる。

本稿で解説した実験は日本発の測定技術と言えるが、その日本でも現実的に実験可能な共同利用ビームラインは SPring-8 BL25SU だけである。また実際の測定におけるエネルギー分解能はせいぜい 100 meV 程度だが、さらに明るい高輝度光源が利用できれば 30~50 meV も期待できる。実際現在建設中のスイス SLS のビームラインでは現在の BL25SU よりもさらに高輝度かつ高分解能を狙っているそうである。国際的な競争力という観点やビームタイム確保という点で考えると、現状の「実験可能な共同利用ビームラインがたった 1 本で、かつ他の実験と相乗り」という状況は今後の日本主導の発展のためには速やかな改善が望ましいと考えている。

謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金の援助により行われた。本稿の主な内容、特に希土類化合物の軟 X 線角度分解光電子分光は大貫惇睦教授（阪大理）、室隆桂之博士（JASRI）、今田真教授（現立命館大理工）らとの共同研究の成果である。ここに改めて感謝します。また山上浩志教授（京産大理）には考察において貴重なご意見をいただきましたことをここに感謝します。なお SPring-8 における角度積分光電子分光は課題 1999B0076 で、角度分解光電子分光は課題 2001A0128, 2002B3009, 2003A4009, 2004A6009, 2004B0400 で遂行された。

〔文 献〕

- 1) S. Hüfner: *Photoelectron spectroscopy. Third Edition* (Springer, Berlin, 2003).
- 2) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen: *Rev. Mod. Phys.*, **75** (2003) 473.
- 3) M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Onuki and S. Suga: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 036405.
- 4) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn: *Surf. Sci.*, **192** (1987) L849.
- 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. Kondakov, A. V. Kozhevnikov, Th. Pruschke, K. Held, D. Vollhardt and V. I. Anisimov: *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 156402.
- 6) I. H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey and M. Ishikawa: *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 4372.
- 7) I. H. Inoue, I. Hase, Y. Aiura, A. Fujimori, Y. Haruyama, T. Maruyama and Y. Nishihara: *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995) 2539.

- 8) K. Morikawa, T. Mizokawa, K. Kobayashi, A. Fujimori, H. Eisaki, S. Uchida, F. Iga and Y. Nishihara: *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 13711.
- 9) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga: *Nature*, **403** (2000) 396.
- 10) Y. Saitoh, H. Kimura, Y. Suzuki, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Muro, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, S. Ueda, H. Harada, M. Kotsugi, A. Sekiyama and S. Suga: *Rev. Sci. Instrum.*, **71** (2000) 3254.
- 11) Z. Hussain, E. Umbach, J. J. Barton, J. G. Tobin and D. A. Shirley: *Phys. Rev. B*, **25** (1982) 672.
- 12) A. Sekiyama and S. Suga: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **137-140** (2004) 681.
- 13) A. Sekiyama, S. Kasai, M. Tsunekawa, Y. Ishida, M. Sing, A. Irizawa, A. Yamasaki, S. Imada, T. Muro, Y. Saitoh, Y. Onuki, T. Kimura, Y. Tokura and S. Suga: *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 060506 (R).
- 14) A. Damascelli, D. H. Lu, K. M. Shen, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao and Y. Maeno: *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 5194.
- 15) R. Matzdorf, Z. Fang, Ismail, J. Zhang, T. Kimura, Y. Tokura, K. Terakura and E. W. Plummer: *Science*, **289** (2000) 746.
- 16) Y. Petroff and P. Thiry: *Appl. Optics*, **19** (1980) 3957.
- 17) J. J. Yeh and I. Lindau: *Data Nucl. Data Tables*, **32** (1985) 1.
- 18) M. J. Besnus, A. Essaihi, N. Hamdaoui, G. Fischer, J. P. Kappler, A. Meyer, J. Pierre, P. Haen and P. Lejay: *Physica B*, **171** (1991) 350.
- 19) A. Loidl, K. Knorr, G. Knopp, A. Krimmel, R. Caspary, A. Böhm, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich and A. P. Murani: *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 9341.
- 20) H. Yamagami and A. Hasegawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** (1994) 2290.
- 21) C. A. King and G. G. Lonzarich: *Physica B*, **171** (1991) 161.
- 22) H. Ikezawa, H. Aoki, M. Takashita, C. J. Haworth, S. Uji, T. Terashima, K. Maezawa, R. Settai and Y. Onuki: *Physica B*, **237** (1997) 210.
- 23) 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. B*, **70** (2004) 155106.