

光電子分光による籠状超伝導体 BaIr_2Ge_7
の電子状態の研究

石田達弘

目次

第1章 序論	4
第2章 BaIr ₂ Ge ₇ の研究背景	8
2.1 結晶構造	8
2.2 電気伝導および超伝導特性	11
2.3 比熱特性	13
2.4 原子変位パラメーター	15
2.5 圧力印加測定	16
2.6 本研究における目的	19
第3章 実験原理	21
3.1 光電子放出過程	21
3.2 3ステップモデル	23
3.2.1 第一過程：固体中にて光励起により光電子が生成される過程	24
3.2.2 第二過程：生成された光電子が固体表面まで移動する過程	26
3.2.3 第三過程：固体表面の光電子が真空中に放出される過程	27
3.3 一粒子スペクトル関数	30
3.4 角度分解光電子分光	34
3.5 スピン軌道相互作用	37
3.6 静電同心半球型アナライザー	39
第4章 実験条件	41
4.1 試料準備	41
4.2 硬X線光電子分光における実験条件	42
4.3 角度分解光電子分光における実験条件	43

第 5 章	BaIr₂Ge₇ のバンド構造とフェルミ面	45
5.1	硬 X 線光電子分光	45
5.1.1	内殻準位スペクトル	46
5.1.2	価電子帯スペクトル	48
5.2	角度分解光電子分光	50
5.2.1	k_x - k_y 平面構造	50
5.2.2	k_x - k_z 平面構造	53
5.3	第一原理計算結果	55
5.3.1	バンド構造計算結果	56
5.3.2	フェルミ面計算結果	60
第 6 章	BaIr₂Ge₇ における表面電子状態	63
6.1	硬 X 線光電子分光の検出深度依存性	63
6.1.1	内殻準位における表面電子構造	64
6.1.2	価電子帯における表面電子構造	66
6.2	空間分解光電子分光	67
6.3	部分状態密度計算	69
第 7 章	BaIr₂Ge₇ における準粒子の温度依存性	74
7.1	垂直放出スペクトルの温度依存性	75
7.2	非調和振動を考慮した理論計算	80
第 8 章	結論	89
	謝辞	91
	参考文献	91

第1章 序論

近年、クラスレート化合物 [1]、充填スクッテルダイト化合物 [2]、 β パイロクロア酸化物 [3,4] 等の籠状化合物において特異な原子振動が注目を浴びている。このような化合物は図 1.1 に示すように、ホスト原子によって構成された籠状多面体構造とその籠状多面体構造に内包されたゲスト原子にて構成されている。内包されたゲスト原子は局所的な非調和振動を引き起こし、その振る舞いが赤ちゃんの玩具であるラトルに例えられ「ラットリング」と呼ばれている。このような、ラットリング現象は電気伝導性を持続させながら熱伝導を下げる特徴があることから、高性能な熱電材料への応用が期待されている。さらには、近年、ラットリングにより超伝導転移温度が向上するという報告もある [4]。本章では籠状化合物におけるラットリング現象について概説する。

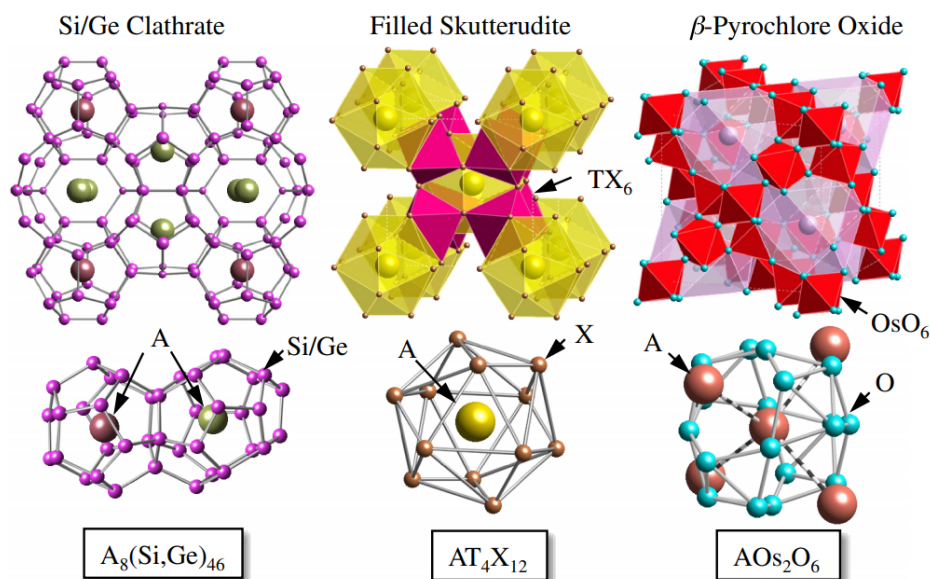


図 1.1: 代表的な籠状化合物の結晶構造。左からクラスレート化合物 ($A_8(\text{Si,Ge})_{46}$)、充填スクッテルダイト化合物 (AT_4X_{12})、 β パイロクロア酸化物 (AOs_2O_6) の結晶構造である。 [5].

ラットリング

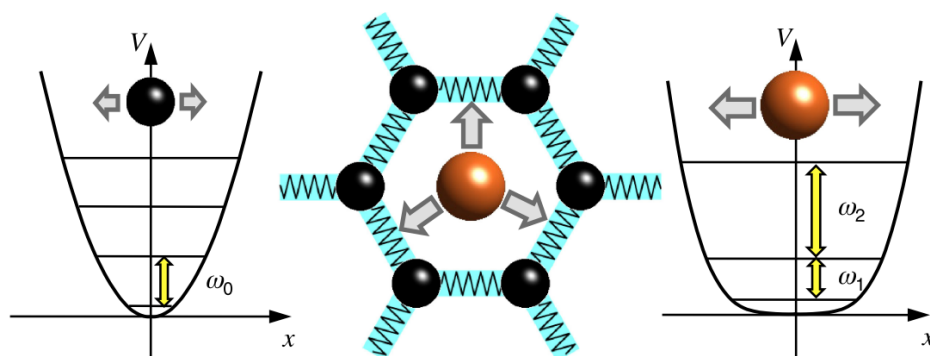


図 1.2: 籠状多面体構造を構成しているホスト原子と内包されているゲスト原子の振動の模式図。籠状多面体構造を構成しているホスト原子は調和近似として扱われ、2 次関数のポテンシャルに存在する (左側)。一方、内包されているゲスト原子は非調和振動をしており、4 次以上の高次項を含むポテンシャルに存在する (右側)。 [5].

ラットリングとは籠状化合物にみられる原子振動であり、低いエネルギーを有する局在振動である。このような振動はデバイモデルにて考えられている調和振動とは本質的に異なる。図 1.2 に籠状多面体構造を構成しているホスト原子の調和振動と内包されているゲスト原子の非調和振動を模式的に示す。籠状多面体構造を構成しているホスト原子は、ホスト原子同士で互いに強固な結合をしており、バネのように互いの原子振動に影響され合う。このような場合、調和近似として扱え、図 1.2 の左側に示すように、ホスト原子は 2 次関数の形状をしたポテンシャルに存在するとみなせる。

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad (1.1)$$

このとき、調和振動子のエネルギーは等間隔に量子化され、 $\hbar\omega$ の整数倍となる。一方、ゲスト原子は籠状多面体構造の中に内包されており、籠状多面体構造とゲスト原子との結合も弱く、籠状多面体構造の調和振動とは独立して振動する。図 1.2 の右側に示すように、ゲスト原子は 4 次以上の高次項を含むポテンシャルに存在するとみなせ、調和近似に比べポテンシャルの底が広がる。

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 + b\lambda^4 \dots \quad (1.2)$$

このような場合、振動子のエネルギーは等間隔ではなくなり、量子数 n が増えるごとに振動子のエネルギーの間隔は広がる。そのため、ゲスト原子の振動は調和近似を

超え、非調和振動として扱われている。このような異なるフォノンモードが籠状化合物では混在しており、マクロな物性において特異な振る舞いを示すことが報告されている。非調和振動は主に格子比熱や X 線構造解析にて観測されている。格子比熱では低温領域において、デバイモードでの T^3 依存性から逸脱する振る舞いが観測されており、このような振る舞いを近似的にアインシュタイン温度 Θ_E を持つ調和振動子としてフィッティングすることで、非調和振動の固有エネルギーを抽出することがなされている。X 線構造解析では、ゲスト原子の空間変位の平均平方根を原子変位パラメーターと定義し、非調和振動の大きさを定量評価することがなされている。図 1.3 に籠状化合物における原子変位パラメーターと格子定数の関係図 (上図) および非調和振動子のアインシュタイン温度 Θ_E と格子定数の関係図 (下図) を示す。なお、緑色・白色・赤色の領域はそれぞれ充填スクッテルダイト化合物・ β パイロクロア酸化物・クラスレート化合物に対応している。原子変位パラメーターと格子定数の関係図をみると、格子定数の増

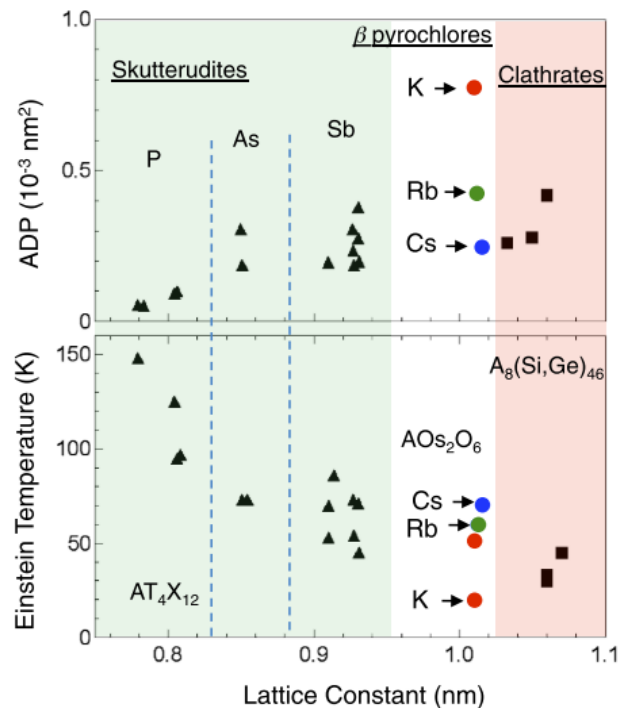


図 1.3: (上図) 原子変位パラメーター (ADP) と格子定数の関係図。(下図) 非調和振動子のアインシュタイン温度 Θ_E と格子定数の関係図。緑色・白色・赤色の領域はそれぞれ充填スクッテルダイト化合物・ β パイロクロア酸化物・クラスレート化合物に対応している [5]。

加に伴い原子変位パラメーターも増加しており、同時に、アインシュタイン温度 Θ_E も低下する傾向もみられる。籠状多面体構造と内包原子とのサイズ比がラットリングの振幅に影響しており、籠状多面体構造に対して内包原子が小さければ小さいほど原子変位が増大し、より低いエネルギーで非調和フォノンが励起することが示されている。 β パイロクロア酸化物をみると、籠状多面体構造に対して内包原子サイズの小さいカリウムは非常に大きな原子変位パラメーターを示し、また、低いアインシュタイン温度 Θ_E を示している。このように、籠状多面体構造とゲスト原子とのサイズ比がラットリングの振幅を向上する要因となる。他に、ラットリングの振幅を増大させる要因として籠状多面体構造の対称性や内包原子のイオン化も考えられている。

このようなラットリング現象は熱電材料における無次元性能指数の向上に期待されている。無次元性能指数 ZT はゼーベック係数 S と電気抵抗率 ρ および熱伝導率 κ を用いて、

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (1.3)$$

と定義される。熱伝導率 κ は電子由来の熱伝導率 κ_{ele} と格子振動由来の熱伝導率 κ_{lat} の和である。一般的に、電子熱伝導率 κ_{ele} と電気抵抗率 ρ はヴィーデマン・フランツの法則により、相互依存関係を示しているため、電気抵抗率 ρ と電子熱伝導率 κ_{ele} の両方を抑えることは困難である。ラットリングを示す物質の場合、籠状多面体構造の電気伝導性が高いまま、ゲスト原子の非調和振動によって、格子熱伝導率 κ_{lat} を抑えることが可能となる。熱伝導率 κ と電気抵抗率 ρ の両方を抑えられるため、無次元性能指数の向上に繋がると考えられている。このような、コンセプトを“phonon-glass electron-crystal”と呼び [6]、高性能な新規熱電物質の応用に期待されている。

第2章 BaIr₂Ge₇の研究背景

本研究対象である、BaIr₂Ge₇は2013年に合成が成功した化合物であり [7]、 $T_c = 2.5K$ にて超伝導転移する。また、BaIr₂Ge₇の結晶構造や比熱特性から、内包Ba原子のラットリングが期待されている。近年では、圧力印加に伴い超伝導転移温度が非単調に変化することが報告されており、2種類の超伝導相を併せ持つ可能性が示されている。本章ではBaIr₂Ge₇と類似物質であるBa₃Ir₄Ge₁₆の基本物性を概説する。

2.1 結晶構造

図 2.1 に BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ の結晶構造を示す [8, 9]。先行研究では、両物質共に X 線構造解析により正確な原子位置・格子定数が測定されている [9]。BaIr₂Ge₇ の原子位置を表 2.1 に示す。BaIr₂Ge₇ は直方晶系の $Ammm$ の空間群を有し、格子定数は $a = 6.406(4) \text{ \AA}$ 、 $b = 6.441(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 37.656(3) \text{ \AA}$ である。なお、Ge(6) と Ge(7) サイトの占有率は 0.5 となっている。Ba₃Ir₄Ge₁₆ は正方晶系の $I4/mmm$ の空間群を有し、格子定数は $a = 6.5442(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 22.2833(3) \text{ \AA}$ である。先行研究では BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ における各原子の結合について、「籠状多面体構造」と「王冠型多面体構造 (edge-shared crown-shape polyhedra)」の 2 種類の解釈がある。

1). 籠状多面体構造

図 2.1(a) に籠状多面体構造における BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ の結晶構造を示す [8]。籠状多面体構造の解釈は、類似物質である Ba₃Rh₄Ge₁₆ における結晶構造の解釈を用いた考え方である。この解釈では、クラスレート化合物、 β パイロクロア酸化物、充填スクッテルダイト化合物と同様に、BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ の結晶構造について、ホスト原子 (Ir 原子、Ge 原子) で構成された籠状多面体構造とその多面体に内包されたゲスト原子 (Ba 原子) により構成されていると考える。この場合、BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ は Ba[Ir₈Ge₁₆] と Ba[Ir₂Ge₁₆] の 2 種類の籠状多面体構造で構成されているとみなし、それぞれの多面体構造は面共有しながら積層されている。籠状構造を構成している Ir 原子

と Ge 原子は互いに強固な結合をしているが、内包されている Ba 原子は籠状構造と弱く結合しているため、典型的なラットリング物質と同様に Ba 原子は非調和振動していると考えられる。

2). 王冠型多面体構造 (edge-shared crown-shape polyhedra)

図 2.1(b) に王冠型多面体構造における BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ の結晶構造を示す [9]。この解釈は Ge-Ge 間の結合距離に注目しており、Ge-Ge 間の結合距離が 3.0Å 以上のペアは結合しづらいと考えている。この場合、BaIr₂Ge₇ の中で最も長い Ge-Ge の結合は Ge(3)-Ge(7) であり、2.892Å である。Ge(2)-Ge(4) と Ge(3)-Ge(4) の原子間距離はそれぞれ 3.448Å と 3.426Å であり、これらのペアは結合されない。このような Ge ネットワークで考えたら、Ba 原子 (Ba(2)、Ba(3)) とそれらを囲む 16 個の Ge 原子 (Ge(1)、Ge(4)、Ge(5)) とで王冠状多面体構造 (edge-shared crown-shaped BaGe₁₆ polyhedron) を構成すると考えられ、BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₁₆ の結晶構造を擬 2 次元層状物質とみなすことが出来る。

表 2.1: BaIr₂Ge₇ の原子位置と原子変位パラメーター [9]

atom	occ.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	100 <i>U</i> _{eq} (Å ²)
Ba(1)	1	0.5	0.5	0.14330(10)	1.10(12)
Ba(2)	1	0.5	0	0	1.47(18)
Ba(3)	1	0	0.5	0	1.8(2)
Ir(1)	1	0	0.5	0.09794(8)	1.13(12)
Ir(2)	1	0	0.5	0.20928(8)	1.20(12)
Ir(3)	1	0.5	0	0.09823(8)	1.37(12)
Ir(4)	1	0.5	0	0.21147(8)	1.33(12)
Ge(1)	1	0	0	0.0327(2)	1.2(2)
Ge(2)	1	0.2839(9)	0	0.15290(10)	1.23(17)
Ge(3)	1	0	0.2816(6)	0.15250(10)	1.27(17)
Ge(4)	1	0.2481(6)	0.2492(6)	0.07210(10)	1.80(17)
Ge(5)	1	0.5	0.5	0.0334(2)	2.0(3)
Ge(6)	0.5	0.3580(10)	0.3650(10)	0.2221(2)	1.6(3)
Ge(7)	0.5	0.1380(10)	0.1350(10)	0.2212(2)	1.6(3)

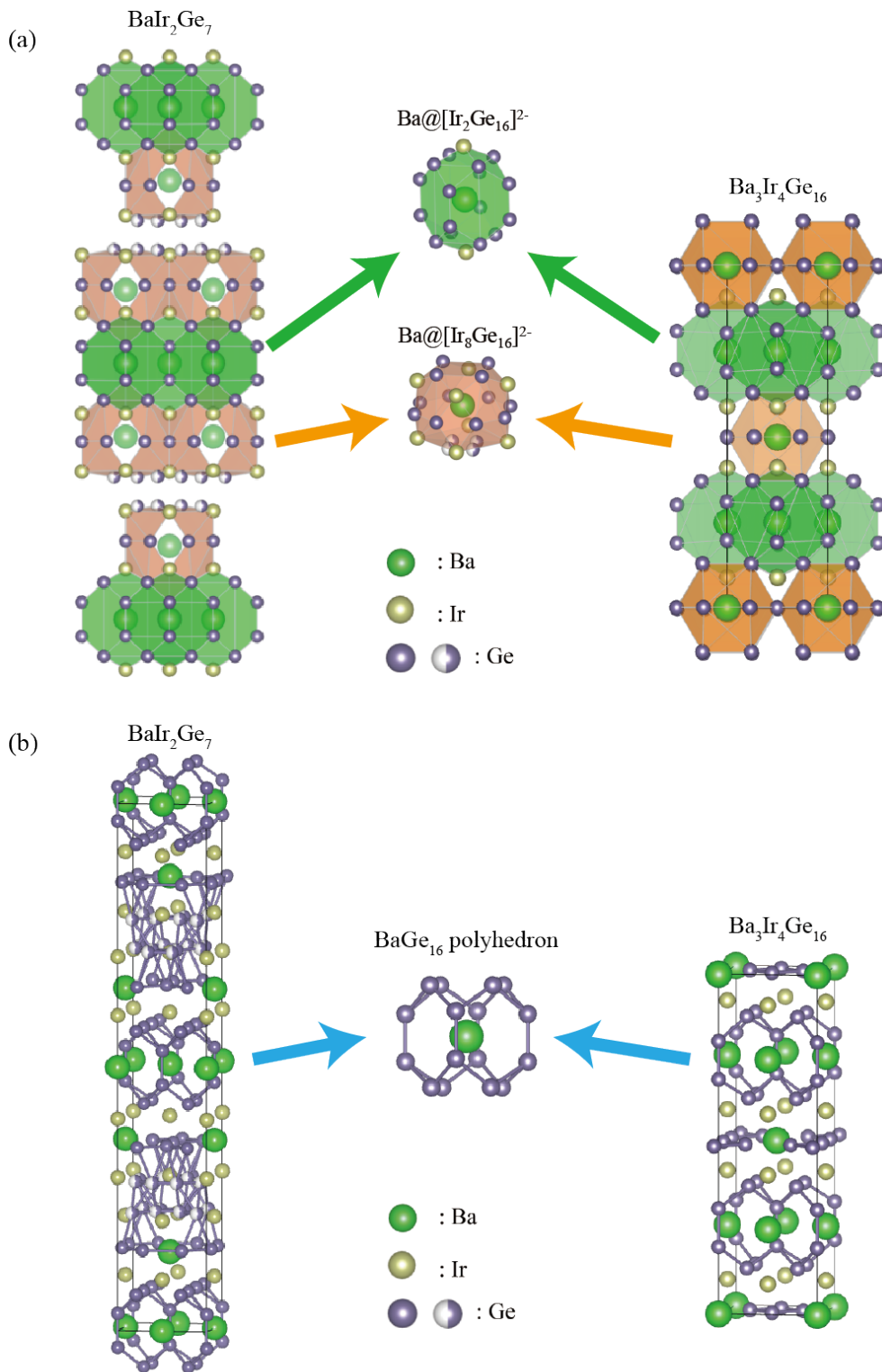


図 2.1: BaIr₂Ge₇(左) と Ba₃Ir₄Ge₁₆(右) の結晶構造。(a) 籠状多面体構造での解釈。Ba@[Ir₈Ge₁₆] と Ba@[Ir₂Ge₁₆] 多面体構造をそれぞれオレンジ色と緑色の多面体で示している。(b) 王冠型多面体構造による解釈。

2.2 電気伝導および超伝導特性

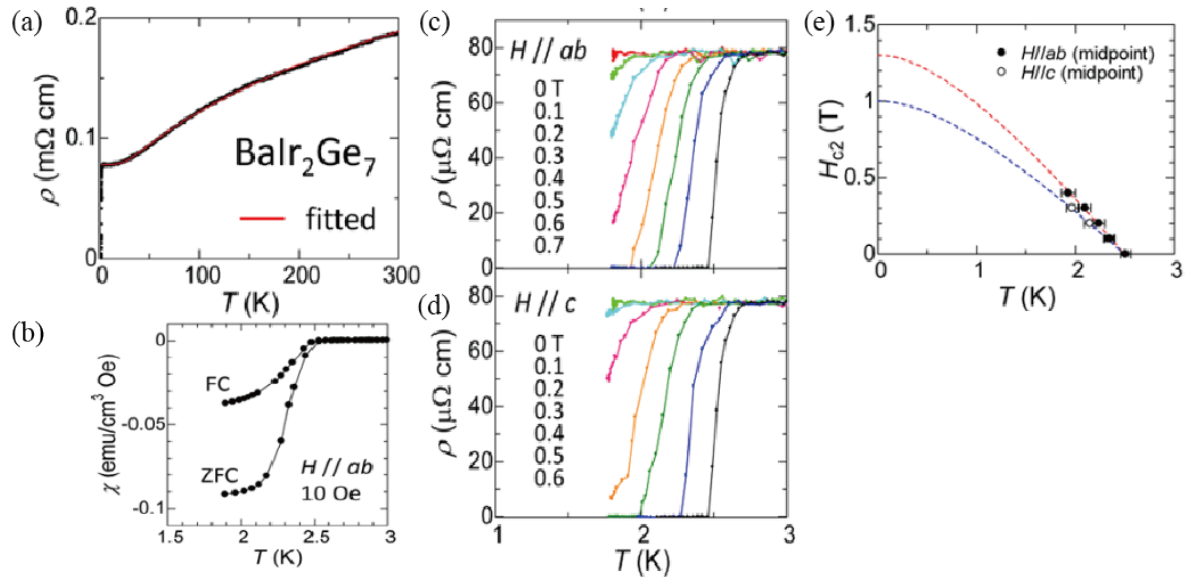


図 2.2: BaIr₂Ge₇ の電気抵抗および磁化率 [9]。 (a) 電気抵抗の温度依存性。赤線は並列抵抗モデルを用いたフィッティング結果を示している。 (b) ゼロ磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却における磁化率の温度依存性。 (c), (d) 超伝導転移温度付近での電気抵抗の磁場依存性。 (e) 上部臨界磁場の温度依存性。赤点線 (青点線) は $H//ab$ ($H//c$) の Werthamer-Helfand-Hohenberg 理論におけるフィッティング結果を示している。

図 2.2(a)-(d) に BaIr₂Ge₇ の電気抵抗率と磁化率の温度依存性を示す [9]。温度低下に伴い電気抵抗値が減少しており、 $T_c = 2.5$ K 以下では抵抗値が急激に減少しゼロとなる。図 2.2(b) に示す磁化率の温度依存性においても $T_c = 2.5$ K 以下にて反磁性が観測されている。これらのことから、BaIr₂Ge₇ はバルクの超伝導特性を有していると言える (なお、Guo らによる報告では超伝導転移温度は $T_c = 3.2$ K である [8])。常伝導領域をみると、特徴的な上に凸の電気抵抗の振る舞いを示し、一般的なデバイフォノンによる電気抵抗の温度依存性 $\rho(T) \propto T$ とは異なる振る舞いを示している。このような電気抵抗の上に凸な振る舞いは、充填スクッテルダイト化合物 [10] や β パイロクロア酸化物 [4] などの籠状物質でも観測されており、ラットリングを示す化合物において共通の特徴である。先行研究では、電気抵抗の振る舞いを解釈するために、並列抵抗モデルにてフィッティングが行われている。この並列抵抗モデルは、電子-フォノン散乱を考慮した Bloch-Grüneisen による項 $\rho_{BG}(T)$ と Ioffe-Regel 極限を考慮した飽和抵抗 $\rho_{max}(T)$

を用いて、

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{BG}(T)} + \frac{1}{\rho_{max}(T)} \quad (2.1)$$

$$\rho_{BG}(T) = \rho_0 + A \left(\frac{T}{\Theta_D^*} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D^*}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (2.2)$$

と記述される。ここで、 ρ_0 は残留抵抗であり、 Θ_D はデバイ温度、 A は物質に依存する定数である。並列抵抗モデルにおけるフィッティング結果を図 2.2(a) の赤線に示す [9]。高温領域の電気抵抗の振る舞いは並列抵抗モデルにて再現できており、抽出されたパラメーターはそれぞれ、 $\rho_0 = 101 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\rho_{max} = 351 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\Theta_D = 174 \text{ K}$ である [9](Guo らも同様の解析を行っており、 $\Theta_D = 240 \text{ K}$ が得られている。[8])。低温領域の電気抵抗の温度依存性は $T^{2.28}$ を示しており、フィッティング結果の T^5 とは異なる温度依存性を示している。なお、並列抵抗モデルではゲスト原子のラットリング効果を考慮しておらず、電気抵抗の上に凸な振る舞いを Ioffe-Regel 極限の飽和抵抗として取り入れている点に注意が必要である。

図 2.2(c), (d) に $H//ab$ と $H//c$ の磁場下における超伝導転移温度付近の電気抵抗率を示す [9]。印加磁場の増加に伴い超伝導転移温度が低下しているのが分かる。また、磁場を印加しても電気抵抗率は大きなブロードニングを示さず、超伝導転移幅も比較的シャープである。磁場印加時の超伝導転移幅は、超伝導の次元性により振る舞いが異なり、3 次元的な超伝導体の場合は超伝導転移幅がシャープであるが、2 次元的な場合は超伝導転移幅が大きくテールを引く形状になることが知られている [11]。このことより、BaIr₂Ge₇ におけるシャープな超伝導転移幅は 3 次元的な超伝導特性を持っている事を示唆している。図 2.2(e) に BaIr₂Ge₇ の上部臨界磁場の温度依存性を示す [9]。Werthammer-Helfand-Hohenberg 理論によるフィッティングより [12]、 $T = 0 \text{ K}$ における上部臨界磁場は $H//ab$ にて $H_{c2}^{ab} = 1.3 \text{ T}$ 、 $H//c$ にて $H_{c2}^c = 1.0 \text{ T}$ と見積もられた。また、得られた $T = 0 \text{ K}$ における上部臨界磁場 H_{c2} を用いて Ginzburg-Landau コヒーレンス長を見積もると、 $\xi = 139 \text{ \AA}$ となる。得られたコヒーレンス長は BaIr₂Ge₇ の c 軸の長さよりも大きく、3 次元的な電子構造を有していることを示唆している。

2.3 比熱特性

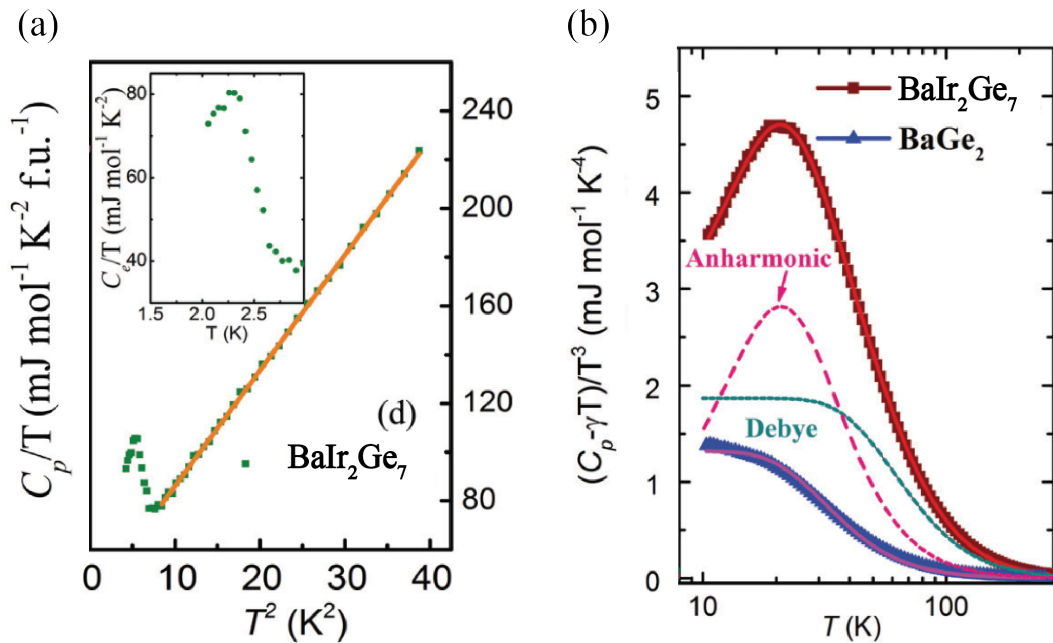


図 2.3: BaIr₂Ge₇ の比熱測定結果 [8]。(a) 超伝導転移温度付近での比熱測定結果とフィッティング結果。(b) BaIr₂Ge₇ (赤) と BaGe₂ (青) における常伝導状態での比熱測定とフィッティング結果。ピンク色と緑色の破線はそれぞれアインシュタインとデバイフォノンの寄与を表している。

図 2.3(a) に低温度領域における BaIr₂Ge₇ の比熱測定結果を示す [8]。得られた比熱測定結果は、電子比熱 ($\propto T$) とデバイフォノンの寄与 ($\propto T^3$) のみでは再現できず、高次のフォノンの寄与 ($\propto T^5$) を含めた、

$$C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \eta T^4 \quad (2.3)$$

にて再現され、デバイ温度とゾンマーフェルト係数はそれぞれ $\Theta_D = 254(2) \text{ K}$ と $\gamma = 36(3) \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2} \text{f.u.}^{-1}$ と見積もられた。また、同様の解析から Ba₃Ir₄Ge₁₆ のデバイ温度とゾンマーフェルト係数はそれぞれ $\Theta_D = 240(3) \text{ K}$ と $\gamma = 21(2) \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2} \text{f.u.}^{-1}$ と見積もられている。BaIr₂Ge₇ のゾンマーフェルト係数は Ba₃Ir₄Ge₁₆ よりも大きいことから、フェルミ準位での状態密度は Ba₃Ir₄Ge₁₆ よりも BaIr₂Ge₇ のほうが大きいと考えられる。図 2.3(a) の内挿図に BaIr₂Ge₇ の超伝導転移温度 T_c 近傍の比熱測定結果を示す。超伝導転移温度 T_c 近傍にて超伝導物質の特有の比熱の不連続性がみられ、

$\Delta/\gamma T_c = 1.31$ である。この値は BCS 理論での計算値 (1.43) と近い値である。

図 2.3(b) に 10 ~ 300 K の温度領域における BaIr₂Ge₇(赤) と BaGe₂(青) の比熱測定結果を示す [8]。なお、縦軸は比熱測定の結果から、図 2.3(a) にて得られた電子比熱の寄与を引いており、フォノンの寄与のみを抽出している。BaIr₂Ge₇ の比熱をみると、 $T = 20$ K 付近に顕著なピーク構造を持っており (Ba₃Ge₄Ir₁₆ においても同様のピーク構造が観測されている)、これは低いエネルギーを持つアインシュタインフォノンの寄与が存在していることを示唆している。このような低温における比熱のピーク構造は、クラスレート化合物や非晶質ガラス系においても観測され、起源として局在振動モードや音響フォノンの特異点が考えられる [13–15]。一方、籠状多面体構造を持っていない BaGe₂ の比熱には $T = 20$ K にピーク構造は観測されず [16]、デバイフォノンの寄与のみで再現される。両物質の比較より、BaIr₂Ge₇ にて観測されたピーク構造は籠状多面体構造に由来しており、内包された Ba 原子のラットリングを示唆している。図 2.3(b) 中の赤実線にフィッティング結果を示す。得られた比熱測定結果は、籠状多面体構造由来のデバイフォノン C_D と 2 種類の籠状多面体構造に内包された Ba 原子由来のアインシュタインフォノン C_E の寄与を含めた、

$$\begin{aligned}
 C_p - \gamma T &= C_D + C_E \\
 C_D &= 9N_d R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\zeta^4 e^\zeta}{(e^\zeta - 1)^2} d\zeta \\
 C_E &= C_{E1} + C_{E2} \\
 &= 3N_1 R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} + 3N_2 R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

にて、よく再現されている。ここで、 Θ_D と Θ_E はそれぞれデバイ温度とアインシュタイン温度であり、 R は気体定数、 N_1 と N_2 は単位格子内の Ba 原子の数である。抽出された BaIr₂Ge₇ のデバイ温度とアインシュタイン温度はそれぞれ、 $\Theta_D = 303$ K、 $\Theta_{E1} = 118$ K、 $\Theta_{E2} = 60$ K である。なお、Ba₃Ir₄Ge₁₆ にも同様の解析が行われており、デバイ温度とアインシュタイン温度はそれぞれ、 $\Theta_D = 286$ K、 $\Theta_{E1} = 113$ K、 $\Theta_{E2} = 53$ K である。得られたアインシュタイン温度は充填スクッテルダイト化合物である LaOs₄Sb₁₂ ($\Theta_E = 62.7$ K) や LaFe₄As₁₂ ($\Theta_E = 121.8$ K) や β パイロクロア酸化物である RbOs₃O₆ ($\Theta_E = 66.4$ K) と近い値であり [5, 17]、BaIr₂Ge₇ における内包 Ba 原子のラットリングを示唆している。

2.4 原子変位パラメーター

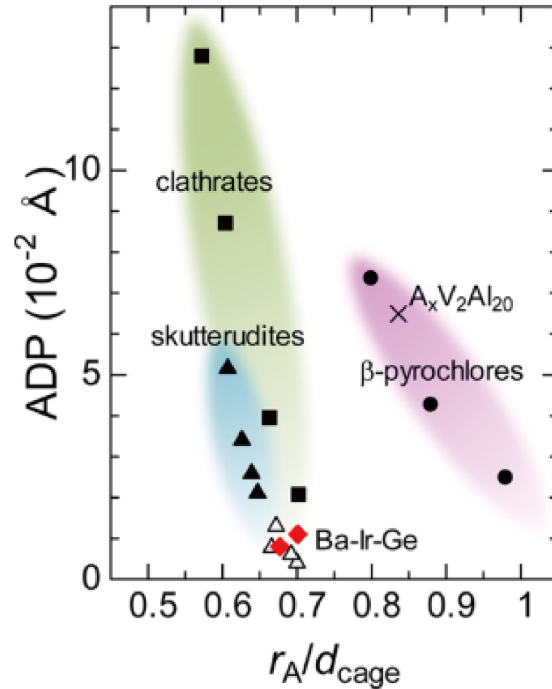


図 2.4: 籠状物質における原子変位パラメーター (ADP) と r_A/d_{cage} の関係図 [9]。黒丸、黒四角、黒三角はそれぞれ β パイロクロア酸化物、クラスレート化合物、充填スクッテルダイト化合物である。また、白三角はリン系充填スクッテルダイト化合物である。

S. Ishida らは X 線構造解析により、Ba 原子の原子振幅を測定し、Ba 原子のラットリングについて議論している。表 2.1 に BaIr₂Ge₇ の各サイトの原子変位パラメーター (Atomic displacement parameter : ADP) を示す。ADP は各原子の振幅の平均平方にて定義されており ($U_{iso} = \langle u^2 \rangle$)、原子における熱振動の空間分布を意味している。なお、一般的な金属の ADP は $100U_{iso} < 2 \text{ \AA}^2$ 程度であり、ラットリング化合物である β パイロクロア酸化物 AOs_2O_6 ($A = Cs, Rb, K$) の ADP は、一般金属よりも大きく、それぞれ $100U_{iso} = 2.48, 4.26, 7.35 \text{ \AA}^2$ である [5]。BaIr₂Ge₇ における Ba サイトの ADP をみると $100U_{eq} = 1.10 \sim 1.8 \text{ \AA}^2$ 程度と小さく、Ir や Ge サイトの ADP ($1.2 \sim 2.0 \text{ \AA}^2$) と同程度である。なお、Ba₃Ir₄Ge₁₆ における Ba サイトの ADP は $100U_{eq} = 0.5 \sim 0.8$ 程度であり、BaIr₂Ge₇ よりも小さい。図 2.4 にクラスレート化合物 (■)、充填スクッテルダイト化合物 (▲ : Sb, △ : P)、 β パイロクロア酸化物 (●) および BaIr₂Ge₇ における ADP と r_A/d_{cage} の関係図を示す [9]。ここで、 r_A はゲスト原子のイオン半径、 d_{cage} はゲスト

原子と最近接ホスト原子の距離、 r_A/d_{cage} はゲスト原子と籠状構造とのサイズ比を意味している。一般的な籠状物質の ADP と r_A/d_{cage} の関係を見ると、 r_A/d_{cage} が小さくなるにつれて、ADP が大きくなっている傾向がみられる。これは、 r_A/d_{cage} が小さくなるに伴い、ゲスト原子の動ける空間が広がっていることを意味している。また、前章で述べたように、ADP はアインシュタイン温度とも相関しており、ADP の増大に伴いアインシュタイン温度が低下することが報告されている [18]。BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₇ の ADP は他の籠状化合物と比べると小さく、リン系充填スクッテルダイト化合物と同程度である。これは、BaIr₂Ge₇ と Ba₃Ir₄Ge₇ における Ba 原子のラットリングがとても小さいことを示唆している。

2.5 圧力印加測定

近年、圧力の印加に伴い 2 種類の超伝導相が存在することが、C. Pei らにより報告された [18]。図 2.5(a) に圧力を 44.9 GPa まで印加した際の BaIr₂Ge₇ の電気抵抗率の温度依存性を示す [18]。電気抵抗率は圧力印加に伴い非単調な変化を示す。全温度領域にて、15 GPa までは圧力印加に伴い電気抵抗率は抑制される。しかし、15 GPa 以上では圧力印加に伴う振る舞いが異なり、圧力印加に伴い電気抵抗率が増大する。また、図 2.5(b),(c) に示すように、超伝導転移温度も圧力印加に伴い非単調な変化をする。図 2.5(d) に超伝導転移温度の圧力依存性を示す [18]。常圧において $T_c = 2.7$ K であった超伝導転移温度が圧力印加に伴い減少し、 $P_c = 16.7$ GPa にて最小値 $T_c = 2.1$ K となる。さらに、圧力を加えると急激に超伝導転移温度が上昇し、 $P = 39.7$ GPa にて最高値 $T_c = 4.4$ K を示す。39.7 GPa 以降では、圧力を印加すると超伝導転移温度は緩やかに減少していく。超伝導転移温度は 2 ドーム構造を示しており、常圧における SC-I が圧力印加に伴い減少していき、 $P_c = 16.7$ GPa を境にして、SC-II が発達していくことが分かる。超伝導転移温度は SC-I よりも SC-II の方が高く、Ba₃Ir₄Ge₁₆ においても同様の傾向が観測される。また、同研究チームにより、SC-I と SC-II の超伝導相における磁場依存性が測定されており、上部臨界磁場の振る舞いから、SC-I と SC-II とでは超伝導の性質が異なっていることが分かっている。

このような 2 ドーム構造は BaIr₂Ge₇ 以外にも様々な物質にて観測されており、鉄系超伝導体 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) [19]、 $(\text{CTA})_{0.3}\text{FeSe}$ [20]、 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ [21]、擬一次元超伝導体 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{As}_3$ [22]、トポロジカル絶縁体 $\text{Sr}_{0.065}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [23]、カゴメ超

伝導体 CsV₃Sb₅ [24–26] などで報告されている。これらの化合物では 2 ドーム構造の起源として、リフシツツ転移によるフェルミ面の再構成 [21, 27, 28]、構造相転移 [19, 23]、秩序パラメーターとの競合 (電荷密度波・スピン密度波・反強磁性秩序など) [24–26] が考えられている。

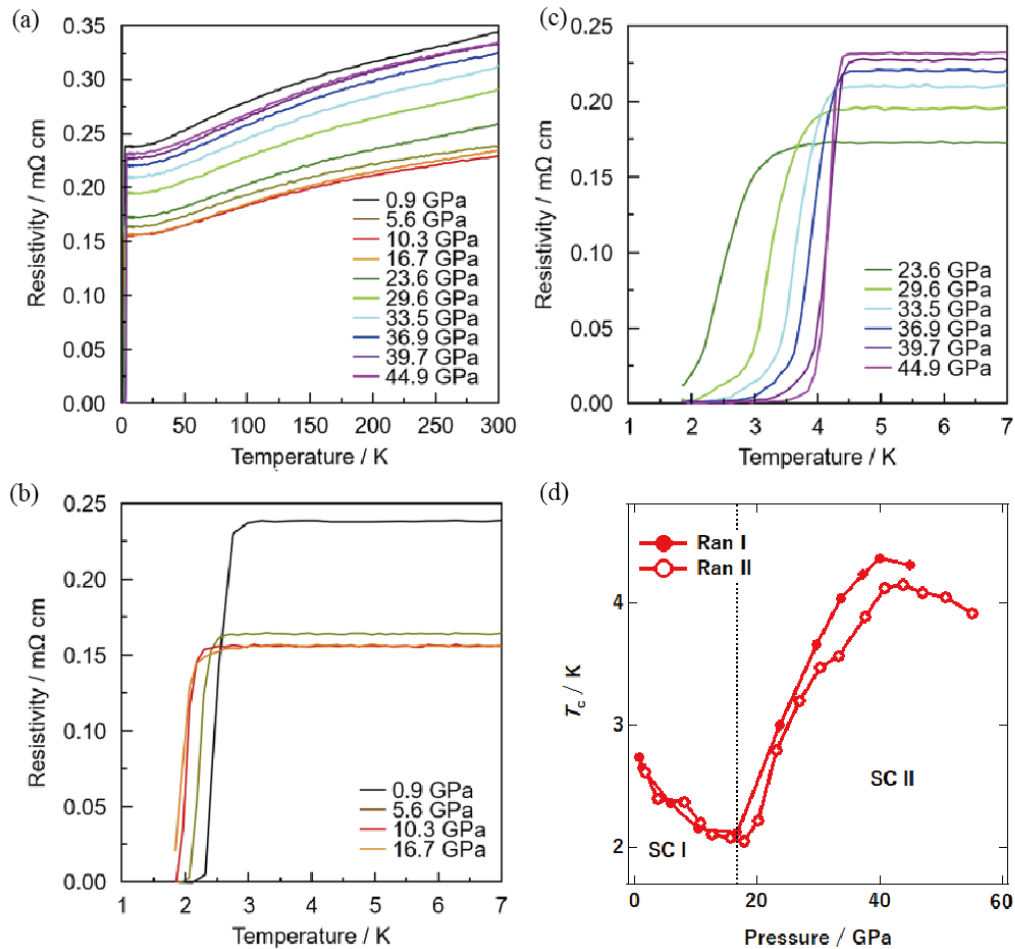


図 2.5: (a) BaIr₂Ge₇ における圧力を印加したときの電気抵抗の温度依存性 [18]。 (b)、 (c) 超伝導転移近傍の電気抵抗の温度依存性。 (d) 超伝導転移温度の圧力依存性。

図 2.6(a),(b) に圧力を印加したときの BaIr₂Ge₇ における X 線構造解析結果と体積変化を示す [18]。X 線構造解析結果をみると、圧力印加に伴い各ピークが高角度方向にシフトしている事が分かる。これは、加圧により結晶構造が圧縮されたことを意味している。また、圧力印加により新たな回折パターンが観測されないことから、60.5 GPa 以下の圧力において結晶構造は安定であると考えられている。体積変化をみると、加圧に伴い体積は連続的に減少していることが分かる。2 種類の超伝導相の境界である $P \sim 16$ GPa にて傾きが変わっており、SC-II における圧縮率は SC-I よりも小さいことが分か

る。従って、60.5 GPa 以下では圧力印加に伴う構造相転移は起きておらず、構造相転移は超伝導転移温度の 2 ドーム構造の起源ではないと考えられる。

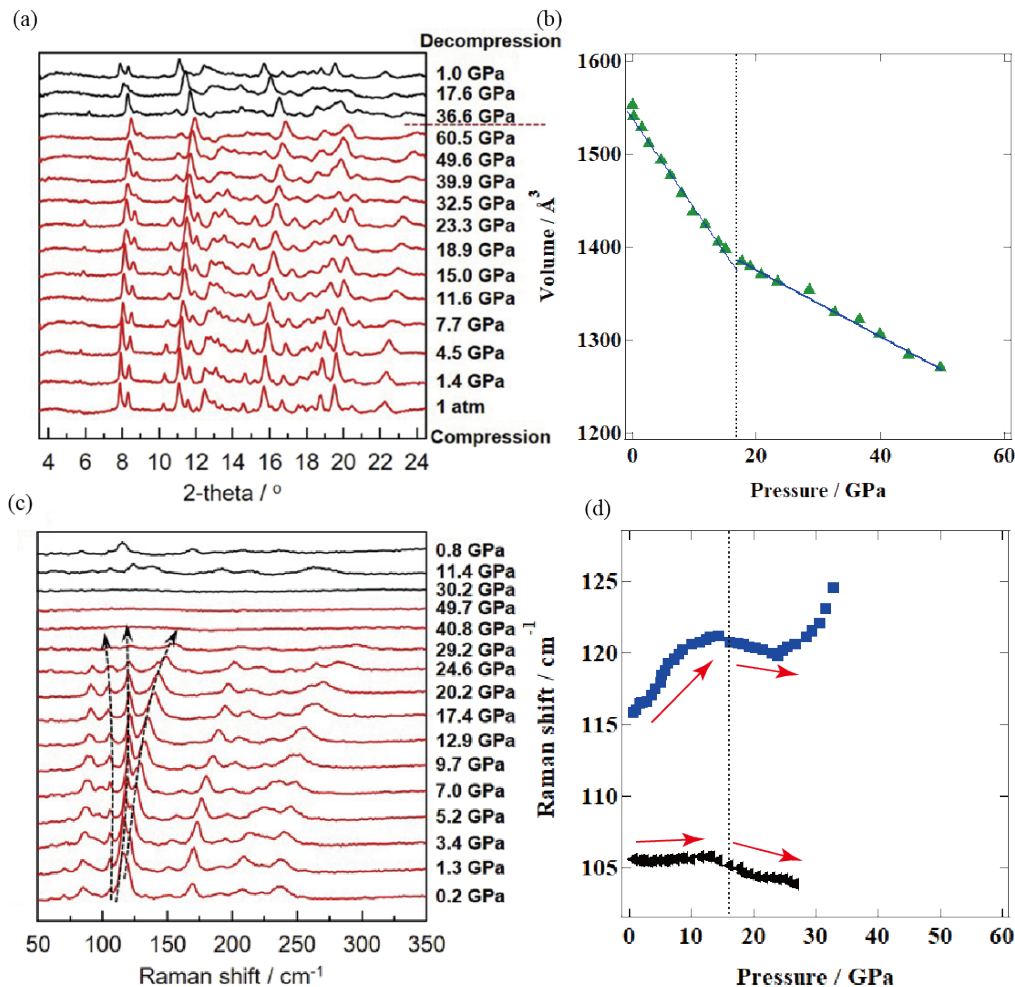


図 2.6: BaIr₂Ge₇ における圧力を印加したときの (a)X 線構造解析結果、(b) 体積変化、(c) ラマン分光結果、(d) 低周波シフトと高周波シフトの傾向 [18]。

図 2.6(c) に圧力を印加したときの BaIr₂Ge₇ のラマン分光結果を示す [18]。0.2 GPa から圧力を加えると、スペクトルは全体的に高周波方向にシフト（ブルーシフト）する。これは、圧力に伴い結晶が歪み、フォノンの振動数が増大したことを意味している。一方、常圧において 105.6 cm⁻¹ と 115.6 cm⁻¹ の振動モードはブルーシフトを示さず、SC-II 領域 ($P_c = 16.7$ GPa 以上) にて低周波方向にシフト（レッドシフト）を示す。図 2.6(d) に常圧において 105.6 cm⁻¹ と 115.6 cm⁻¹ の振動モードの圧力依存性を示す。SC-I の転移温度が低下するに伴いラマンスペクトルのブルーシフトが起きており、超

伝導転移温度が最小となる 12 GPa にて極大に到達している。12 GPa 以降では、どちらのラマンスペクトルもレッドシフトを示しており、圧力に依存してフォノンのソフトニングが起きている。このようなフォノンのソフトニングが超伝導転移温度の 2 ドーム構造に影響している可能性が考えられている。 β パイロクロア酸化物においても圧力印加測定が行われており、超伝導転移温度が非単調に変化すること知られている [29]。 β パイロクロア酸化物の場合は、圧力印加に伴って内包されたゲスト原子の非調和振動が大きくなるのが超伝導転移温度の非単調変化の由来であることが分かっている。このことより、BaIr₂Ge₇ における圧力印加に伴う超伝導転移温度の 2 ドーム構造の原因として、非調和振動が関わっている可能性が考えられる。

2.6 本研究における目的

これまで本章では BaIr₂Ge₇ の結晶構造・電気抵抗・比熱特性・原子変位パラメーター・圧力印加測定における先行研究を紹介してきた。しかし、これらの先行研究において BaIr₂Ge₇ における非調和振動性についての解釈が異なっている。比熱特性においては、低温における T^3 の温度依存性 (デバイフォノンによる寄与) からの逸脱を 2 種類の籠状多面体構造に対応する内包 Ba 原子の非調和フォノンモードによる寄与として考えており、デバイフォノンとアインシュタインフォノンを用いて比熱の再現がなされている。抽出されたデバイ温度とアインシュタイン温度はそれぞれ、 $\Theta_D = 303$ K、 $\Theta_{E1} = 118$ K、 $\Theta_{E2} = 60$ K であり、BaIr₂Ge₇ における Ba 原子の非調和振動性を支持している。一方、常伝導状態における電気抵抗においては、特徴的な上に凸な振る舞いを再現するために、調和振動を考慮した Bloch-Grüneisen による項と Ioffe-Regel 極限を考慮した飽和抵抗を用いて再現されており、非調和振動性が考慮されていない。抽出されたデバイ温度は $\Theta_D = 240$ K となっており、比熱測定で得られたデバイ温度 $\Theta_D = 303$ K よりも低く見積もられている。また、X 線構造解析では Ba サイトの原子変位パラメーターは $100U_{eq} = 1.10 \sim 1.8 \text{ \AA}^2$ 程度であり、他の籠状化合物 ($100U_{iso} > 2 \text{ \AA}^2$) に比べると比較的小さいことが報告されている。このように、BaIr₂Ge₇ における内包 Ba 原子の非調和振動性については統一的な解釈がなされていない。また、先行研究では電気抵抗や比熱等のマクロな物性評価はされているが、ミクロな電子状態については第一原理計算のみであり、非調和振動が電子状態に与える影響に関しては未解明のままである。そこで、本研究では放射光を用いて光電子分光を行うことで、BaIr₂Ge₇ の電子状態および非調

和振動が電子状態に及ぼす影響について詳細に観測した。

第 5 章では、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) にてバルクの電子状態を、角度分解光電子分光 (ARPES) にて BaIr₂Ge₇ のフェルミ面構造とバンド分散を観測した。また、得られた結果を WIEN2k を用いた第一原理計算と比較することで、各バンドの寄与を求めた。

第 6 章では劈開後の BaIr₂Ge₇ の表面状態における電子状態について議論した。光電子分光は” photon-in electron-out ” な測定手法であるため、 $h\nu = 15 - 200$ eV の低エネルギーの入射光を用いた場合は、表面特有な電子状態が含まれる。本研究では、表面特有な電子状態を詳細に調べるために、HAXPES の検出角度依存性にてバルクと表面の電子状態の分離を行った。また、空間分解光電子分光を用いることで、実空間上における表面電子構造の違いを調べ、得られた結果と第一原理計算を比較することで、表面電子状態の由来を調べた。

第 7 章では、フェルミ準位近傍の特徴的なバンド構造に注目し、光電子スペクトルから抽出された自己エネルギーをもとに BaIr₂Ge₇ における非調和振動性について議論した。また、光電子分光結果および電気抵抗測定結果を非調和振動を考慮したモデルにて再現することに試みた。

第3章 実験原理

光電子分光法は光電効果を基本原理としており、対象物質の電子状態を直接的に観測できる強力な手法である。X線や紫外線を対象物質に照射することで、光は物質中の電子と相互作用し、試料表面から光電子が放出される。このとき、放出された光電子は様々な運動エネルギーや運動量を持っている。光電子アナライザーを用いて、放出された光電子をスペクトル化することで、対象物質中の詳細な電子の振る舞いが観測することが出来る。このような、光電子分光実験には多数の研究者の貢献があるが、特に、1950年代の Kai M. Siegbarn らによる高分解能光電子分光装置の開発は貢献が大きく、今までに様々な物質について電子状態分析がなされてきた。近年では、装置性能の向上に伴い光電子分光法で得れる情報も増えており、角度分解光電子分光・空間分解光電子分光・時間分解光電子分光等の様々な手法が開発されている。

本章では、まず光電子分光の基本原理について説明し、その後本研究で用いた角度分解光電子分光法の概説を行う。また、本実験における具体的な装置・実験セッティングは次章にて行う。

3.1 光電子放出過程

光電子分光は対象物質に対して、仕事関数 Φ よりも大きいエネルギーを有する単色光を照射し、放出される光電子の運動エネルギー E_{kin}^{vac} を測定する手法である。図3.1に光電子放出の様子を模式的に示す。放出される光電子はエネルギー保存則を満たしており、その関係式は

$$E_B = h\nu - E_{kin}^{vac} - \Phi \quad (3.1)$$

となる。ここで、 E_B はフェルミ準位を基準とした対象物質中の電子の結合エネルギー、 $h\nu$ は入射光エネルギーである。式 (3.1) から分かるように、価電子帯から放出された光電子は内殻軌道から放出された光電子よりも大きい運動エネルギーを持つ。光電子放出過程において、始状態は N 電子系であり、終状態は電子が一つ抜けた $N - 1$ 電子

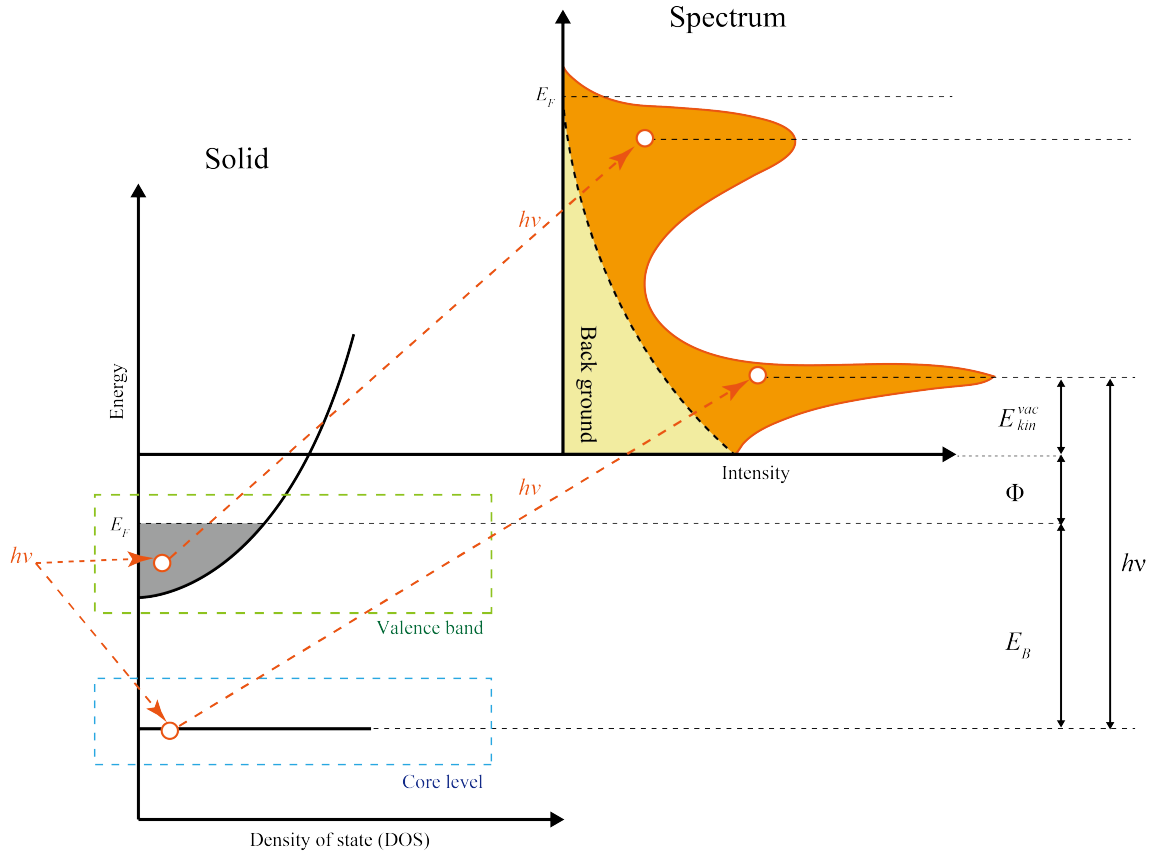


図 3.1: 光電放出過程における模式図。 E_{kin}^{vac} は光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は入射光のエネルギー、 Φ は装置に依存する仕事関数、 E_F はフェルミ準位である。放出された光電子はエネルギー保存則より $E_B = h\nu - E_{kin}^{vac} - \Phi$ を満たしている。

系となる。放出された電子の結合エネルギー E_B は始状態と終状態とのエネルギーの差として定義できるため、

$$E_B \equiv E_f(N-1) - E_i(N) \quad (3.2)$$

である。ここで、 $E_i(N)$ は始状態である N 電子系の全エネルギーであり、 $E_f(N-1)$ は終状態である $N-1$ 電子系の全エネルギーである。また、 N 電子系の始状態は注目している電子の軌道エネルギー ε を用いて、

$$E_i(N) = \varepsilon + E_i(N-1) \quad (3.3)$$

と記述できる。ここで、電子間のクーロン反発による電子相関効果や正孔の遮蔽による軌道緩和効果を無視すると、始状態と終状態の $N-1$ 電子系の全エネルギーは同じであるとみなせるため

$$E_i(N-1) = E_f(N-1) \quad (3.4)$$

となる。式 (3.2)、式 (3.3) と式 (3.4) との比較から、

$$E_B = -\varepsilon \quad (3.5)$$

となる。すなわち、放出された光電子の結合エネルギーから始状態における軌道エネルギーが測定できることになる。これを Koopmans の定理による結合エネルギーと呼ぶ。Koopmans の定理では、電子相関効果や軌道緩和効果を見逃しているが、実測値はこれらの効果により式 (3.5) からズレが生じることがある。そのため、軌道緩和効果と電子相関効果の補正項をそれぞれ、 E_R と ΔE_{corr} とし、

$$E_B = -\varepsilon - E_R + \Delta E_{corr} \quad (3.6)$$

として記述される。なお、一般的に電子相関効果と軌道緩和効果は逆向きに働く。実際の光電子分光測定では単色光を用いるため、式 (3.1) における入射光エネルギー $h\nu$ は任意に設定することが出来る。また、試料と光電子アナライザーのフェルミ準位を一致しているため、式 (3.1) における仕事関数 Φ は試料の仕事関数に依存せず、装置の仕事関数 (~ 4.5 eV) によって決定される。従って、光電子の運動エネルギーを測定することで、電子の結合エネルギーを正確に求めることが可能である。

3.2 3 ステップモデル

入射光が電子と相互作用し、物質表面から光電子が放出されるまでを単一過程として扱うモデルを逆 LEED (Low-Energy Electron Diffraction) 過程という。このモデルでは全ての多体効果を考慮するため、厳密に光電子スペクトルを記述できるが、現実の系に適用するのは困難である。そのため、一般的には光電子放出過程を互いに独立な 3 つの過程に分けて考える。このようなモデルを 3 ステップモデルという。3 ステップモデルの模式図を図 3.2 に示す。それぞれの過程を以下に示す。

第一過程：固体中にて光励起により光電子が生成される過程

第二過程：生成された光電子が固体表面まで移動する過程

第三過程：固体表面の光電子が真空中に放出される過程

このとき、光電子スペクトル強度はそれぞれの過程の起こる確率の積であらわせる (非弾性散乱の寄与を除く)。

$$P(E_k, h\nu)T(E_k, h\nu)D(E_k) \quad (3.7)$$

ここで、 $P(E_k, h\nu)$ は第一過程にて入射光により光電子が生成される遷移確率、 $T(E_k, h\nu)$ は第二過程にて光電子が非弾性散乱されずに固体表面まで移動する確率、 $D(E_k)$ は第三過程にて固体表面のポテンシャル障壁を超えて真空中に光電子が放出される確率である。

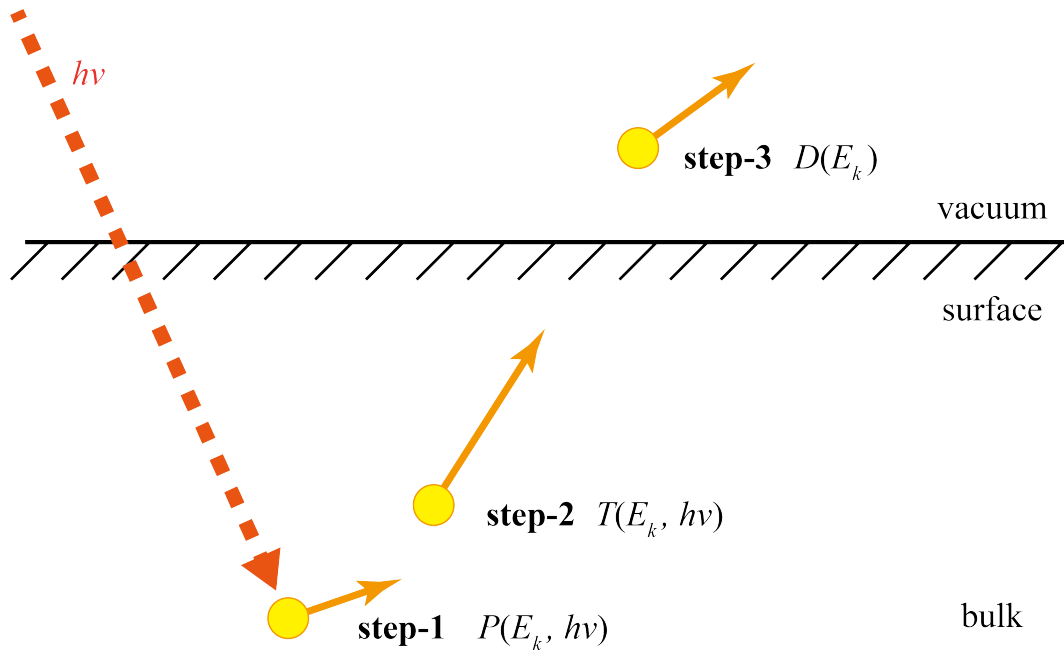


図 3.2: 3 ステップモデルにおける光電子放出過程の模式図。 $P(E_k, h\nu)$, $T(E_k, h\nu)$, $D(E_k)$ はそれぞれの過程が起きる確率。

3.2.1 第一過程：固体中にて光励起により光電子が生成される過程

入射光と N 電子系との相互作用における光励起の遷移確立 w_{fi} はフェルミの黄金律を用いて、

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (3.8)$$

と書ける。ここで、 Ψ_f^N (Ψ_i^N) は N 電子系の終状態 (始状態) であり、 $E_f^N = E_f^{N-1} - E_B^k$ ($E_i^N = E_i^{N-1} - E_B^k$) は N 電子系における終状態の全エネルギーを意味している。また、デルタ関数は光電放出過程におけるエネルギー保存則である。ここで、光子と電子の相

相互作用ハミルトニアンは摂動論を用いて、

$$H_{int} = -\frac{e}{2mc}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} \quad (3.9)$$

と表される。ここで、 \mathbf{A} は入射光に対応するベクトルポテンシャル、 \mathbf{p} は電子の運動量演算子である。式 (3.8) を導くうえで、交換関係 $[\mathbf{p}, \mathbf{A}] = -i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A}$ と双極子近似 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ を用いた。また、光子の増減に対応する \mathbf{A} の二次項は十分に小さいとして無視した。光電子放出過程において、生成された光電子は $N-1$ 電子系と相互作用する為、厳密に式 (3.8) を解くことは困難である。そのため、一般的に突然近似 (sudden approximation) を適用して式 (3.8) を導くこととなる。この近似は「 $N-1$ 電子系内で生成された光電子は比較的高いエネルギーを有しているため、光電子と $N-1$ 電子系は相互作用しない」という考え方である。すなわち、光子-電子相互作用による光電子生成の時間スケールが、電子と $N-1$ 電子系との相互作用の時間スケールに比べ短く、一瞬であることを意味している (近年、銅酸化物高温超伝導体にて低い入射光エネルギー ($h\nu \leq 20$ eV) における突然近似の有効性が議論されている [30]。本研究は入射光エネルギーが十分に高いため、突然近似は妥当である。)。突然近似を用いると、終状態の波動関数は光電子と $N-1$ 電子系とに分解できるため、

$$\Psi_f^N = \mathcal{A} \phi_f^k \Psi_f^{N-1} \quad (3.10)$$

と記述できる。ここで、 \mathcal{A} は対称化演算子であり、電子が同一の空間位置・スピンを持たない (パウリの排他律) 条件を満たすように定めている。また、 ϕ_f^k と Φ_f^{N-1} は運動量 \mathbf{k} を有する光電子の波動関数と終状態における $N-1$ 電子系の波動関数である。突然近似により光電子は $N-1$ 電子系と相互作用しないため、 $N-1$ 電子系内の光電子の波動関数は真空中における自由電子の波動関数と同じとみなせる。始状態の波動関数は対象の電子軌道の波動関数 ϕ_i^k と $N-1$ 電子系の波動関数を用いた単一スレーター行列として表せる。

$$\Psi_i^N = \mathcal{A} \phi_i^k \Psi_i^{N-1} \quad (3.11)$$

式 (3.10) と式 (3.11) を用いて、式 (3.8) の行列要素は

$$\langle \Psi_f^N | H_{int} | \Psi_i^N \rangle = \langle \phi_f^k | H_{int} | \phi_i^k \rangle \sum_m \langle \Psi_{fm}^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \quad (3.12)$$

と書ける。ここで、 $\langle \phi_f^k | H_{int} | \phi_i^k \rangle \equiv M_{fi}^k$ は一電子の双極子行列要素であり、入射光の偏光性や光電子放出における共鳴過程において大きな影響を与える要素である。

$|\langle \Psi_{f_m}^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle|^2 \equiv |c_{mi}|^2$ は $N-1$ 電子系における重なり積分であり、始状態から一つの電子を取り除いた際に終状態が励起状態 m となる確率である。終状態 Ψ_f^{N-1} を起きうる励起可能な状態 $\Psi_f^{N-1} = \sum_m \Psi_{f_m}^{N-1}$ に分解すると、第一過程における光電子放出強度 $I(\mathbf{k}, E_{kin}) = \sum_{f_i} w_{f_i}$ は

$$I(\mathbf{k}, E_{kin}) \propto \sum_{f_i} |M_{f_i}^{\mathbf{k}}|^2 \sum_m |c_{mi}|^2 \delta(E_{kin} + E_m^{N-1} - E_n^N - h\nu). \quad (3.13)$$

と表される。第一過程における行列要素は、電子の運動量や入射光のエネルギー、偏光性に大きく影響し厳密に取り扱うのは困難である。仮に電子間の相互作用が起こらず、光電子の励起状態が単一 ($m = m_0$) である場合、観測されるスペクトルはエネルギーの幅を持たずデルタ関数のようなスペクトルとなる。

3.2.2 第二過程：生成された光電子が固体表面まで移動する過程

第二過程では固体中で生成された光電子が固体表面まで移動する過程である。この過程において、光電子は他の電子との相互作用で非弾性散乱を起こすことがある。非弾性散乱した光電子はエネルギー保存則や運動量保存則を満たさず、バックグラウンドとして観測される。光電子が非弾性散乱を受けずに物質表面まで辿り着く確率 $T(E_k, h\nu)$ は

$$T(E_k, h\nu) = \frac{\alpha(h\nu)\lambda_{mp}(E_k)}{1 + \alpha(h\nu)\lambda_{mp}(E_k)} \simeq \alpha(h\nu)\lambda_{mp}(E_k), \quad (3.14)$$

と表される。ここで、 $\alpha(h\nu)$ は入射光の吸収係数であり、 $h\nu$ が 6 - 10,000 eV において $1/\alpha(h\nu)$ は 100 - 1000 Å 程度のオーダーとなる。 $\lambda_{mp}(h\nu)$ は光電子の平均自由行程 (inelastic mean free path) であり、光電子が非弾性散乱を受けずに移動することのできる平均距離である。光電子の平均自由行程 $\lambda_{mp}(h\nu)$ は図 3.3 のような下に凸の傾向があり、このような経験則的な傾向を「ユニバーサルカーブ」と呼ぶ。図 3.3 の右図で見られるように、電子の平均自由行程は 15 - 200 eV において極小値を持ち、 $\lambda_{mp}(h\nu) \sim 5 - 3$ Å 程度となる。このエネルギー領域は間接バンド間遷移やプラズモンの励起エネルギーによる影響で平均自由行程が短くなり、表面再構成や表面緩和を反映した表面電子状態が観測される。そのため、He 放電管 (21.2 eV) 等の 15 - 200 eV 程度の測定では表面電子状態による寄与を考慮する必要がある。一方、500 eV 以上の高いエネルギー領域や 6 - 10 eV 程度の非常に小さいエネルギー領域は、平均自由行程が長くなり、バルク特有の電子状態を観測することが出来る。特に、図 3.3 から分かるように、高いエネルギー

領域はどの種類の元素も平均自由行程が増加傾向にあることから、 $h\nu = 8000$ eV 程度の入射光エネルギーを用いて測定する硬 X 線光電子分光法はバルクの電子状態を観測するのに強力な手法だと言える。6 - 10 eV 程度の低いエネルギー領域における平均自由行程は物質によって、その傾向が大きく異なることが分かっている。図 3.3 のダイヤモンドでは平均自由行程の極小値から電子のエネルギーが低下するほど、平均自由行程は増加するのが分かるが、Li や Na 等は電子エネルギーの低下に伴う平均自由行程の増加はあまり顕著ではない。そのため、紫外線レーザー光電子分光等の低エネルギー測定における表面 or バルク電子状態の判別は慎重に取り扱う必要がある。

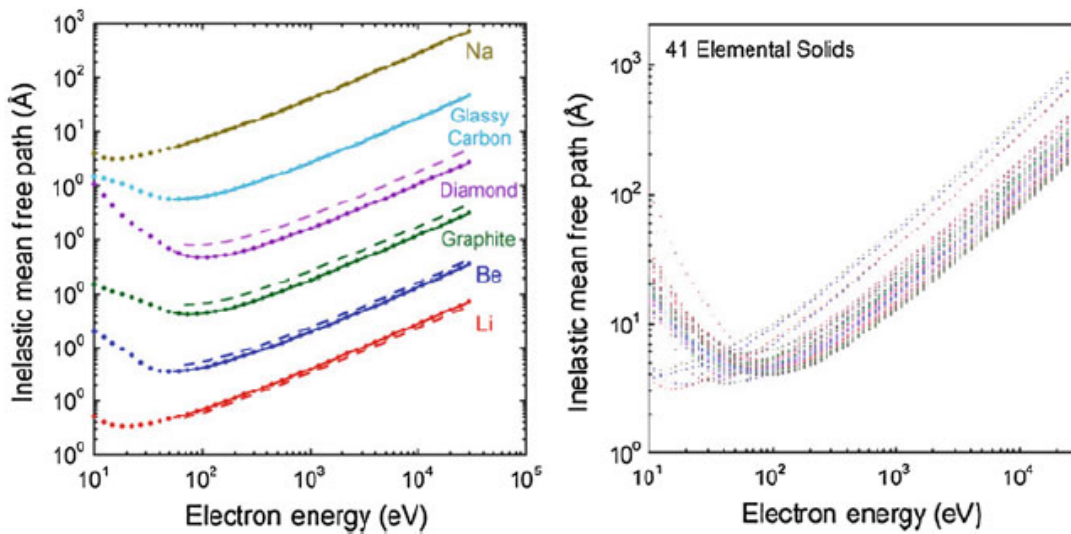


図 3.3: 左図は 3 種類の計算方法によって生成された、光電子のエネルギーと平均自由行程 (inelastic mean free path) の関係図。破線、実践、長破線はそれぞれ、Penn アルゴリズム、Bethe 方程式、TPP-2M 方程式による Li、Be、グラファイト、ダイヤモンド、ガラス状炭素、Na の計算結果。右図は 41 種類の元素における計算結果。[31].

3.2.3 第三過程：固体表面の光電子が真空中に放出される過程

第三過程は第二過程にて固体表面に到達した光電子が真空中へ放出される過程である。固体内部と真空中とではポテンシャルが異なり、そのポテンシャルの差異により、光電子が放出される際にはエネルギーの変調が起きる。固体内部は周期的ポテンシャルが存在するが、光電子の運動エネルギー E_K は固体中のポテンシャルや他の電子の準位よりも十分高いため、光電子は「ほとんど自由な電子」として扱うことが出来る。この

とき、固体中の光電子の運動エネルギー E_K^v は、固体から飛び出し真空中に放出された瞬間に、固体中のポテンシャル V_0 だけエネルギーを損失することになる。

$$E_K = E_K^v - V_0 \quad (3.15)$$

一般的に V_0 は内部ポテンシャルと呼ばれ、簡易化のため内部ポテンシャル V_0 は平均化された一定値を持つとみなす。内部ポテンシャルは物質により異なる値であり、一般的に 10 eV 程度のオーダーである。また、内部ポテンシャルは物質表面に対して垂直に働く力であるため、真空中に放出される光電子における運動量のうち、固体表面に平行な成分は内部ポテンシャルの影響を受けず、運動量の平行成分は保存される。一方で、光電子の運動量うち、固体表面に対して垂直な成分は内部ポテンシャルの影響を強く受ける。そのため、光電子が固体表面から放出されるには、光電子の運動量の垂直成分が内部ポテンシャルよりも大きくなければいけない。このような条件を満たし、光電子放出する確率 $D(E_K)$ は

$$D(E_k) = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{V_0}{E_K + V_0}} \right) \quad (3.16)$$

と表せる。図 3.4 に内部ポテンシャル V_0 を 10 eV とした場合の、光電子の運動エネルギーに対する $D(E_K)$ を示す。光電子の運動エネルギーが小さい領域では $D(E_K)$ は急激に変化するが、200 eV 以上では変化が緩やかになっているのが分かる。しかし、実際に測定するエネルギー領域 (図 3.4 内挿図) では $D(E_K)$ の変化量は小さく、単一スペクトル形状を議論するうえでは無視することが出来る。

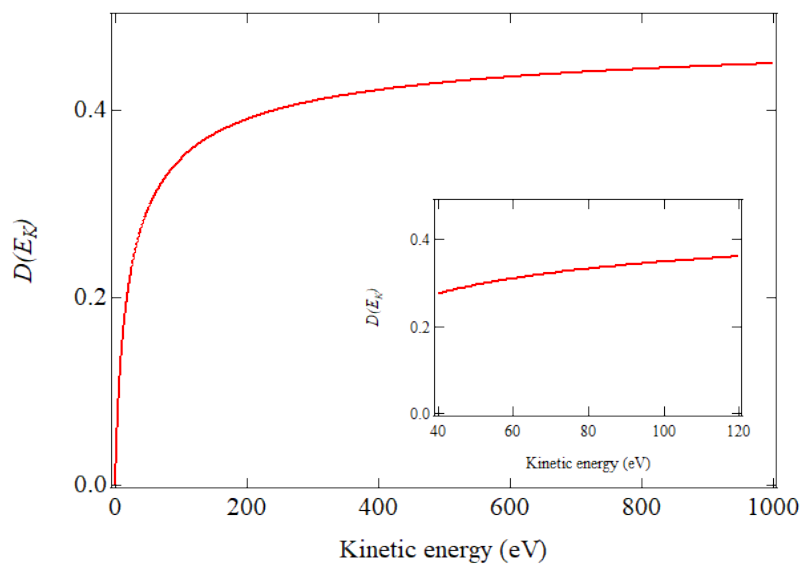


図 3.4: 内部ポテンシャル V_0 を 10 eV とした場合の光電子が固体表面から真空中で放出する確率 $D(E_K)$ 。右下の内挿図は本研究で用いたエネルギーを拡大した図。

3.3 一粒子スペクトル関数

前項では光電子放出過程を互いに独立な3つの過程に分けて考え、光電子分光におけるスペクトル強度を求めた。本項では、Green 関数を用いて電子相関効果を含めた1粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ について概説する。

まず、電子相関効果が無視できる場合の1粒子スペクトル関数を考える。この場合、一電子近似では N 電子系の波動関数は単一のスレーター行列 $\Psi = |\psi_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}'}\psi_{\mathbf{k}''}\dots|$ で記述され、 N 個の電子がそれぞれのブロッホ状態 $\psi_i (i = 1, \dots, N)$ を占有しており、独立なエネルギー $\varepsilon_i (i = 1, \dots, N)$ を有していると考えられる。前項でも述べたように、この場合の一粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ はデルタ関数となる。

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (3.17)$$

しかし、実際の物質では電子相関効果により N 個の電子が互いに影響を及ぼしているため、運動量 \mathbf{k} や \mathbf{k}' を持つ電子は $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ 、 $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$ へと散乱される。そのため、 N 電子系の波動関数を単一のスレーター行列で記述することは困難となり、 $\Psi = |\psi_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}'}\psi_{\mathbf{k}''}\dots|$ と散乱状態 $\Psi = |\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\psi_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}\psi_{\mathbf{k}''}\dots|$ の線形結合として N 電子系の波動関数を定義することとなる。このような電子相関が働く系では、1粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を1粒子遅延 Green 関数 $G(\mathbf{k}, t)$ を用いて、

$$A(\mathbf{k}, \varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \varepsilon) \quad (3.18)$$

と記述される。1粒子遅延 Green 関数 $G(\mathbf{k}, t)$ は「時刻 $t = 0$ において、 N 電子系に運動量 \mathbf{k} の電子 (正孔) を生成 (消滅) させた時、時刻 $t (t > 0)$ においてその電子 (正孔) を見出す確率密度」を表す伝播関数 (プロパゲーター) であり、

$$G(\mathbf{k}, t) \equiv -i\theta(t) \left\langle \Psi_g^N \left\{ c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}^\dagger \right\} \middle| \Psi_g^N \right\rangle \quad (3.19)$$

と定義される。ここで、 $c_{\mathbf{k}}(t)$ と $c_{\mathbf{k}}^\dagger$ は運動量 \mathbf{k} に対応する電子の消滅演算子と生成演算子であり、 $|\Psi_g^N\rangle$ は N 電子系の基底状態である。また、 $\{A, B\}$ は反交換関係、 $\theta(t)$ はヘビィサイドの階段関数を意味している。

$$\begin{aligned} \{A, B\} &= AB + BA \\ \theta(t) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon'}{2\pi i} \frac{e^{i\varepsilon' t}}{\varepsilon' - i\delta} \end{aligned} \quad (3.20)$$

式(3.19)をFourier変換すると、

$$\begin{aligned}
G(\mathbf{k}, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt G(\mathbf{k}, t) e^{i\varepsilon t} \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{2\pi} \frac{e^{i(\varepsilon+\varepsilon')}}{\varepsilon' - i0^+} \langle \Psi_g^N | \{ c_{\mathbf{k}}(t), c_{\mathbf{k}}^\dagger \} | \Psi_g^N \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{2\pi} \frac{e^{i(\varepsilon+\varepsilon')}}{\varepsilon' - i0^+} \\
&\quad \times \sum_i \left\{ \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}}(t) | \Psi_i^{N+1} \rangle \langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger(t) | \Psi_g^N \rangle + \langle \Psi_g^N | c_{\mathbf{k}}^\dagger(t) | \Psi_i^{N-1} \rangle \langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}}(t) | \Psi_g^N \rangle \right\} \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\varepsilon' - i0^+} \\
&\quad \times \sum_i \left\{ \left| \langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle \right|^2 e^{i(\varepsilon+\varepsilon'+E_g^N-E_i^{N+1})t} + \left| \langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \right|^2 e^{i(\varepsilon+\varepsilon'-E_g^N+E_i^{N-1})t} \right\} \\
&= - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \sum_i \left\{ \frac{\delta(\varepsilon + \varepsilon' - E_i^{N+1} + E_g^N)}{\varepsilon' - i0^+} \left| \langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle \right|^2 \right. \\
&\quad \left. + \frac{\delta(\varepsilon + \varepsilon' + E_i^{N-1} - E_g^N)}{\varepsilon' - i0^+} \left| \langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \right|^2 \right\} \\
&= \sum_i \left| \langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle \right|^2 \left[\frac{P}{\varepsilon + E_i^{N-1} - E_g^N} - i\pi \delta(\varepsilon + E_i^{N-1} - E_g^N) \right] \\
&\quad + \sum_i \left| \langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \right|^2 \left[\frac{P}{\varepsilon - E_i^{N+1} + E_g^N} - i\pi \delta(\varepsilon - E_i^{N+1} + E_g^N) \right].
\end{aligned} \tag{3.21}$$

式(3.21)を導くにあたり、完全系関係と Sokhotski Plemelj の定理を用いている。

$$\sum_i |\Psi_i^{N\pm 1}\rangle \langle \Psi_i^{N\pm 1}| = 1 \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
\langle n | \psi(t) | m \rangle &= \langle n | e^{i\hat{H}t} \psi e^{-i\hat{H}t} | m \rangle \\
&= \langle n | \psi | m \rangle e^{i(E_n - E_m)t}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

$$\frac{1}{x \pm i\delta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x) \tag{3.24}$$

ここで、 P は積分の主値である。式 (3.18) にあるように、1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は 1 粒子 Green 関数 $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の虚部であるため、

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \varepsilon) \\ &= \sum_i \left| \langle \Psi_i^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_g^N \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon + E_i^{N-1} - E_g^N) \\ &\quad + \sum_i \left| \langle \Psi_i^{N+1} | c_{\mathbf{k}}^\dagger | \Psi_g^N \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon - E_i^{N+1} + E_g^N) \end{aligned} \quad (3.25)$$

と表される。1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の第一項は系から電子を取り除いた時の応答であり、占有状態のスペクトルを意味している。光電子分光は系から電子を引き抜く実験手法であるため、1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の第一項を反映した光電子スペクトルが得られる。1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ の第二項は系に電子を付与したときの応答であり、非占有状態のスペクトルを意味している。これは系に電子を加える実験手法である逆光電子分光を用いることで観測することが出来る。

電子相関のある系では、電子や正孔は衣を纏った粒子として扱い、これを準粒子と呼ぶ。この準粒子は裸の (相互作用をしていない) 粒子に比べエネルギーの繰り込みが起こり、有限の寿命を有している。Green 関数 $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を介した 1 粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を用いる利点は、(複素) 自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を用いることで、準粒子のエネルギー繰り込みと有限の寿命を分かりやすく表現できることである。Dyson 方程式より、Green 関数 $G(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ を用いて記述すると、

$$G(\mathbf{k}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)} \quad (3.26)$$

となる。自己エネルギーには準粒子の情報が含まれており、実部はエネルギーの繰り込み、虚部は準粒子の寿命に対応している。ここから式 (3.18) を用いることで、電子相関がある場合のスペクトル関数

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, \varepsilon) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)}{[\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)]^2 + [\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)]^2} \end{aligned} \quad (3.27)$$

を求めることが出来る。得られたスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \varepsilon)$ は Lorentz 関数と見なすことができ、中央値は $\varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, \varepsilon)$ であり半値半幅は $\text{Im} \Sigma$ である。図 3.5 に電子相関による準粒子バンドの模式図を示す。自己エネルギーの実部がエネルギーシフト、虚部がピーク幅に対応しており、観測されたスペクトルからこれらの情報を抽出することで系における電子相関効果を得ることが出来る。

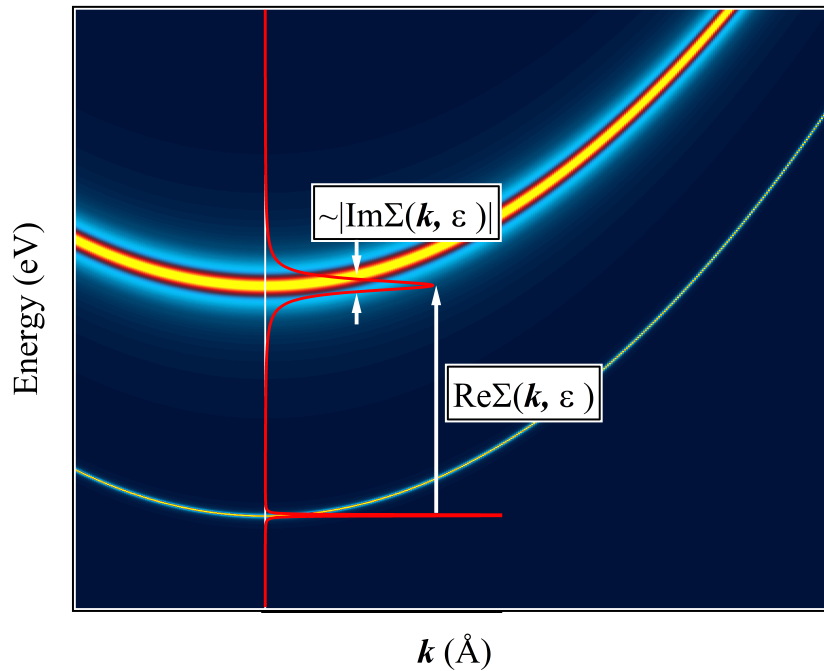


図 3.5: 電子相関がある系における準粒子バンドの模式図

前述したように、1 粒子遅延 Green 関数は「時刻 $t = 0$ において、 N 電子系に運動量 \mathbf{k} の電子 (正孔) を生成 (消滅) させた時、時刻 $t (t > 0)$ においてその電子 (正孔) を見出す確率密度」を表す伝播関数 (プロパゲーター) であり、これは因果律を満たす。そのため、1 粒子遅延 Green 関数は Kramers-Kronig の関係を満たすことが分かっている。1 粒子遅延 Green 関数の実部と虚部は互いに

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} G(\mathbf{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} \\ \operatorname{Im} G(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\operatorname{Re} G(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} \end{aligned} \quad (3.28)$$

の関係性が成立する。

3.4 角度分解光電子分光

光電子が放出された際、光電子は運動エネルギーと放出角度の2種類の情報を持ち合わせている。角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy : ARPES) は光電子の持つ2種類の情報を同時に観測することで、固体中のバンド分散を直接的に観測することが出来る強力な手法である。本項では、本研究で使用した ARPES について、その基本原理を概説する。

ARPES における光電子の運動量と放出角度の模式図を図 3.6 に示す。固体中において、始状態の運動量 \mathbf{k}_i を持つ電子は入射光と相互作用することで、終状態である運動量 \mathbf{k}_f へと変化する。この過程における運動量保存を固体表面に対して平行方向 (x,y 方向) と垂直方向 (z 方向) とで分解すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{f//} &= \mathbf{k}_{i//} + \mathbf{G}_{//} + \mathbf{q}_{//} : \text{固体表面に平行方向} \\ \mathbf{k}_{f\perp} &= \mathbf{k}_{i\perp} + \mathbf{G}_{\perp} - \mathbf{q}_{\perp} : \text{固体表面に垂直方向} \end{aligned} \quad (3.29)$$

となる。ここで、 $\mathbf{G} = (2n_x\pi/a, 2n_y\pi/b, 2n_z\pi/c)$ は逆格子ベクトルであり、 \mathbf{q} は入射された光子の運動量である。

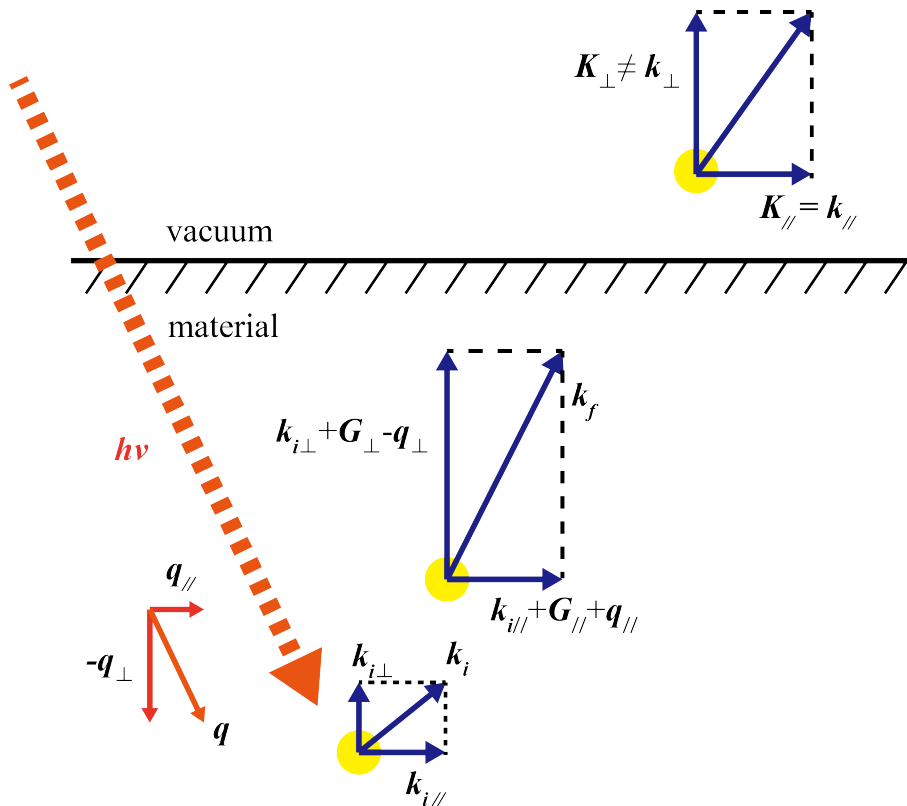


図 3.6: 光電子の運動量と放出角度の模式図

なお、一般的に ARPES に用いられる入射光エネルギーは $h\nu < 200$ eV であり、光子の運動量 \mathbf{q} は始状態の運動量 \mathbf{k}_i (終状態の運動量 \mathbf{k}_f) に対して非常に小さいため、無視することが出来る。固体表面から放出された光電子の運動量は、図 3.7 に示すような固体表面の法線からの角度 θ (polar angle) と固体表面内の面内の角度 φ (azimuthal angle) を用いて、

$$\begin{aligned} K_x &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \cos \varphi \\ K_y &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \sin \varphi \\ K_z &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \cos \theta \end{aligned} \quad (3.30)$$

と表せる。ここで、 E_{kin}^{vac} は真空中の光電子の運動エネルギー、 m は自由電子の質量である。3ステップモデルの第三過程で述べたように、真空に放出される光電子の運動量のうち固体表面に平行な成分は内部ポテンシャルの影響を受けなため、固体内の光電子の運動量は真空中でも保存される。

$$\begin{aligned} k_{f,x} &= K_x = \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \cos \varphi \\ k_{f,y} &= K_y = \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (3.31)$$

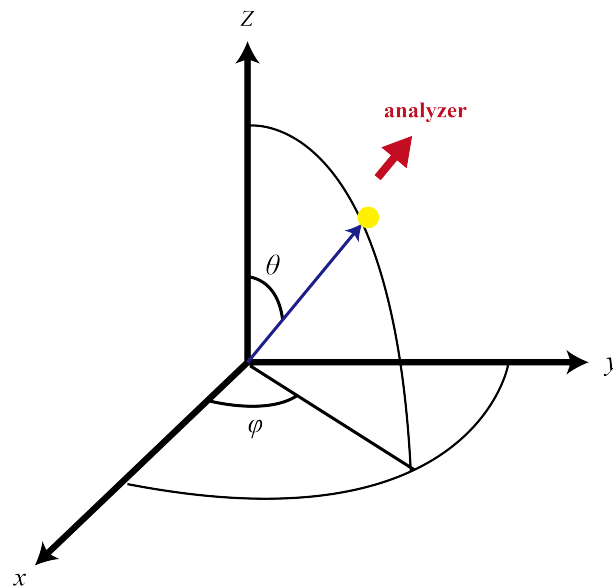


図 3.7: 角度分解光電子分光における光電子放出角度の定義

よって、式 (3.29) と式 (3.31) より、始状態の光電子の運動量は

$$\begin{aligned} k_{i,x} = K_x &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \cos \varphi - q_x - G_x, \\ k_{i,y} = K_y &= \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \sin \varphi - q_y - G_y \end{aligned} \quad (3.32)$$

となる。一方、固体表面垂直な方向は内部ポテンシャルの影響により、固体内と真空中とでは運動量が保存されない。ここで、固体中の光電子のエネルギー E_{kin} 、内部ポテンシャル V_0 を用いて、光電子が固体表面から放出される時のエネルギー保存を考えると、

$$\begin{aligned} E_{kin}^{vac} &= E_{kin} - V_0 \\ &= \frac{\hbar^2 \sqrt{k_{f,x}^2 + k_{f,y}^2 + k_{f,z}^2}}{2m} - V_0 \end{aligned} \quad (3.33)$$

となる。このとき、固体中の光電子を自由電子として近似的に取り扱った。式 (3.32) と式 (3.33) から、終状態および始状態における光電子の垂直方向の運動量

$$\begin{aligned} k_{f,z} &= \frac{\sqrt{2m(E_{kin}^{vac} \cos^2 \theta + V_0)}}{\hbar} \\ k_{i,z} &= \frac{\sqrt{2m(E_{kin}^{vac} \cos^2 \theta + V_0)}}{\hbar} + q_z - G_z \end{aligned} \quad (3.34)$$

を求めることが出来る。以上より、ARPES による l 番目の軌道のスペクトル強度 $I(E_K, hv, \theta, \varphi)$ は、

$$\begin{aligned} I(E_K, hv, \theta, \varphi) &= \sum_l \delta(\omega - \varepsilon_l(\mathbf{k}_i)) \delta\left(k_{i,x} + q_x + G_x - \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \cos \varphi\right) \\ &\times \delta\left(k_{i,y} + q_y + G_y - \frac{\sqrt{2mE_{kin}^{vac}}}{\hbar} \sin \theta \sin \varphi\right) \\ &\times \delta\left(k_{i,z} - q_z + G_z - \frac{\sqrt{2m(E_{kin}^{vac} \cos^2 \theta + V_0)}}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

と書き表せる。

3.5 スピン軌道相互作用

光電子分光にて電子軌道を観測すると、スピンの状態に依存してスペクトルが分裂することがある。このようなスペクトル分裂の要因の一つとしてスピン軌道分裂が考えられる。本項ではスピン運動量と軌道運動量の間で生じる、スピン軌道相互作用を概説する。詳細なスピン軌道分裂の起源については相対的量子論における Dirac 方程式を要するが、ここでは量子力学の内容で簡単に記述する。

原子番号 Z の中性原子は $+Ze$ の正電荷を持つ原子核と $-e$ の負電荷を持つ Z 個の電子にて構成されている。いま、 Z 個の電子を1つの電子と $Z-1$ 個の電子群に分けて考える。注目している電子はスピン \mathbf{s} を持っており、電子スピンによって生じる磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_s$ は

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e}{m}\mathbf{s} \quad (3.36)$$

として与えられる。

電子は原子核 ($+Ze$) と電子群 ($-e \times (Z-1)$) の周りを軌道運動しているが、ここでは簡易的に原子核と電子群を一体化して、 $+e$ の正電荷の周りを $-e$ の電子が円運動していると考え。このとき、正電荷から見れば電子が回っているように見えるが、電子の視点では、逆に正電荷が電子の周りを回っているように見える (図 3.8)。電荷が移動することは電流が流れる事と同義であり、この場合、電子の周りに円電流が流れているとみなせる。この円電流は電子の軌道角運動量 \mathbf{l} と同じ方向に磁場 \mathbf{B}_{orb} を形成する。電子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_s$ は円電流の作り出す磁場 \mathbf{B}_{orb} と互いに相互作用し、これをスピン軌道相互作用という。スピン軌道相互作用は電子の磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_s$ の方向によりエネルギーが変化し、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_s$ と磁場 \mathbf{B}_{orb} が同じ方向のときは小さく、磁気モーメント $\boldsymbol{\mu}_s$ と磁場 \mathbf{B}_{orb} が反対方向のときは大きくなる。このスピン軌道相互作用のハミルトニアン H_{so} は電子の軌道角運動量 \mathbf{l} とスピン角運動量 \mathbf{s} を用いて、

$$H_{so} = \zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}), \quad (3.37)$$

と表せる。ここで、 ζ は電子の動径座標 r に依存する正の定数である。このスピン軌道相互作用ハミルトニアン H_{so} と電子の軌道角運動量 \mathbf{l} やスピン角運動量 \mathbf{s} との交換関係は

$$[l_x, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = [l_x, l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z] = [l_x, l_y s_y + l_z s_z] = i l_z s_y - i l_y s_z \quad (3.38)$$

$$[s_x, \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}] = [s_x, l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z] = [s_x, l_y s_y + l_z s_z] = i l_y s_z - i l_z s_y \quad (3.39)$$

となり、軌道角運動量 l やスピン角運動量 s ではスピン軌道相互作用の状態を指定できないことが分かる (y 成分、 z 成分も同様の結果となる)。式 (3.38)、(3.39) をみると、軌道角運動量 l とスピン角運動量 s との和は良い量子数となることが分かる。これら二つの角運動量の和を新たに合成角運動量 $j = s + l$ と定義すると、スピン軌道ハミルトニアン H_{so} の固有値は

$$H_{so} = \zeta(\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) = \frac{\zeta}{2}(\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) \quad (3.40)$$

$$H_{so}|j, m_j\rangle = \frac{\zeta}{2} \{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \hbar^2 |j, m_j\rangle$$

と与えられる。ここで、 m_j は合成角運動量の z 成分であり、 $(-j, -j+1, \dots, j-1, j)$ の $2j+1$ 通りの値をとる。合成角運動量 j はスピンの方向により 2 つの値をとり、それぞれ

$$\begin{aligned} \text{when, } j = l + \frac{1}{2} & \quad \frac{1}{2}\zeta\hbar^2 l \\ \text{when, } j = l - \frac{1}{2} & \quad \frac{1}{2}\zeta\hbar^2 (l+1) \end{aligned} \quad (3.41)$$

のエネルギー固有値をとる。なお、 $j = l + 1/2$ と $j = l - 1/2$ の状態数はそれぞれ $2l+2$ 重と $2l$ 重に縮退している。

実際、光電子分光スペクトルにもスピン軌道相互作用に由来するエネルギー分裂が観測される。例えば、Au $4f$ 軌道の場合はスペクトルが $j = 7/2$ と $j = 5/2$ とで分裂し、そのスペクトル強度の比率は 4 : 3 となる。

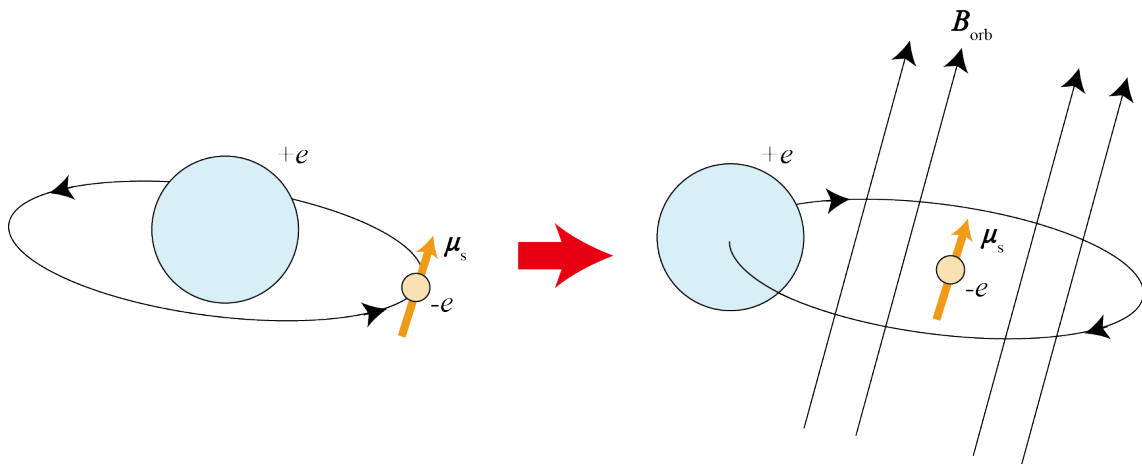


図 3.8: 電子と正電荷の関係図。回転する正電荷により電子の位置に磁場が生成されている。

3.6 静電同心半球型アナライザー

光電子分光は放出された光電子の運動エネルギーを測定する手法であり、光電子を検出するアナライザーの精度が非常に重要となる。光電子のエネルギーを測定するアナライザーは主に円筒鏡型アナライザー (Cylindrical Mirror Analyzer) と静電同心半球型アナライザー (Concentric Hemispherical Analyzer) の 2 種類あるが、光電子分光では主に同心半球型アナライザーを使用している。本項では同心半球型アナライザーの基本原理とそのエネルギー分解能について概説する。

図 3.9 に静電同心半球型アナライザーの模式図を示す。静電同心半球型アナライザーは大きさの異なる 2 枚の半球が重ねられた構造をしており、固体から放出された光電子は入射レンズにて集光・減速された後にアナライザーの入射スリットを通過する。2 枚の半球間には電圧が印加されており、入射スリットを通過した光電子は電場の影響により進行方向が変化する。このとき、アナライザー側で設定した通過エネルギー E_p と同じ運動エネルギーを持つ光電子のみ出口スリットに到達する。もし、光電子の運動エネルギーが通過エネルギー E_p より大きい (小さい) 場合は、光電子がアナライザーの外側半球 (内側半球) に衝突するため、出口スリットまで到達できない。外側半球の半径を R_1 、内側半球の半径を R_2 、両半球間にかかる電圧を V_p とすると、両半球間を通過することのできるエネルギー E_p は、

$$E_p = e \frac{V_p}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}}. \quad (3.42)$$

となる。光電子のエネルギー分析には、両半球に印加する電圧 V_p を掃引して通過エネルギー E_p を変化させる方法と一定の通過エネルギー E_p になるように入射レンズで減速する方法の 2 種類がある。一般的に光電子分光では、広いエネルギー領域にて絶対分解能が一定であることが望まれるため、後者の方法を使用することが多い。

出口スリットまで到達した光電子は検出器により電気信号に変換される。検出器の種類としては主にチャンネルトロンマルチプライヤーとマルチチャンネルプレートの 2 種類あり、いずれも電子雪崩によって電子を倍増させている。角度分解測定が発達するにつれ、2 次元的な計測が出来るマルチチャンネルプレートが主流となっており、計数率も 100 倍以上と非常に高い。実際の測定では、マルチチャンネルプレートと電荷結合素子カメラ (CCD カメラ) および蛍光板を組み合わせ、リアルタイムで直接的な光電子像を見ながら測定ができるようになっている。

光電子スペクトルの分解能には、光電子アナライザーの分解能と入射光の単色化が大

大きく影響している。他にも、極高分解能を実現するためには磁気シールド・アースや電源のリップル・スペースチャージ等も考慮しなければならない。静電同心半球型アナライザーの分解能 ΔE_{ana} については、内外半球の半径や入射 (出口) スリットサイズが重要であり、

$$\begin{aligned}\Delta E_{ana} &= \frac{S}{2R_0} \times E_p \\ S &= \frac{S_{ent} + S_{exit}}{2} \\ R_0 &= \frac{R_1 + R_2}{2}\end{aligned}\tag{3.43}$$

と表される。ここで、 S_{ent} と S_{exit} はそれぞれアナライザーの入射と出口スリットの幅である。式 (3.43) から、内外半球の半径を大きくすることで分解能が向上することが分かる。そのため、静電同心半球型アナライザーのアナライザー半径は大きく設計されており、測定槽の中に納まらなく、外付けで取り付けている。他にも、分解能の向上の為に、入射 (出口) スリットサイズを狭める事と通過エネルギー E_p を下げる事がことが重要だと分かる。実際の測定時にも、スリットサイズと通過エネルギー E_p を調整することで分解能を変化させている。しかし、これら2つを調整すると検出される光電子数も変化するため、分解能と測定時間をよく考えて実験を行うこととなる。

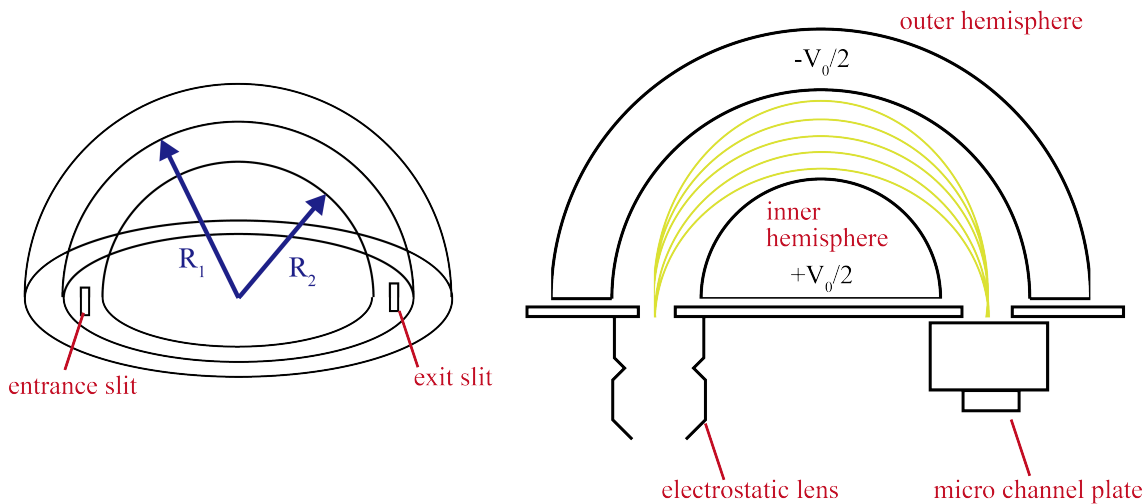


図 3.9: 静電同心半球型アナライザーの模式図。黄線は光電子の軌跡を示している。

第4章 実験条件

4.1 試料準備

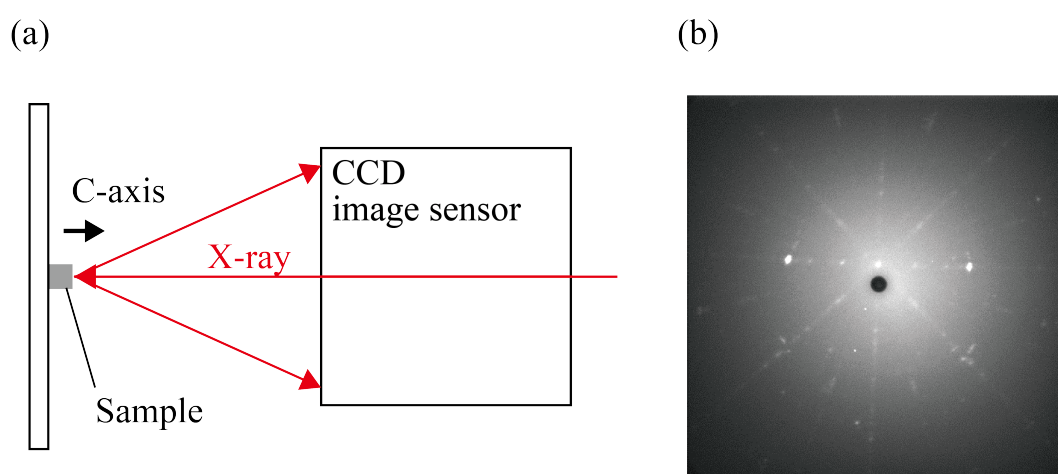


図 4.1: (a) 背面ラウエ法の模式図。(b) 実際に観測された BaIr_2Ge_7 のラウエ像。

本研究では光電子分光を用いて BaIr_2Ge_7 の電子状態を観測した。 BaIr_2Ge_7 は高品質な単結晶試料を産業技術総合研究所の石田茂之様から提供していただいた。高品質な BaIr_2Ge_7 の単結晶作成にはセルフフラックス法とアークゾーンメルティング法の2種類の方法がある [9]。なお、 $\text{Ba}_3\text{Ir}_4\text{Ge}_{16}$ はセルフフラックス法のみ単結晶の作成に成功している。本研究では光電子分光測定を行う前に背面ラウエ法を用いて結晶方位の決定を行った。図 4.1(a) に背面ラウエ法の模式図を示す。背面ラウエ法では、X線管から放出された白色 X 線を試料に照射する。その際に、ブラッグ条件を満たした反射光を CCD イメージセンサーに記録している。図 4.1(b) に BaIr_2Ge_7 における ab 軸方向のラウエ像を示す。本測定では、 c 軸方向を光電子アナライザーに向け、 $\langle 100 \rangle$ もしくは $\langle 110 \rangle$ 方向を光電子アナライザースリット方向に設定して測定を行った。測定試料は無酸素銅またはモリブデンでできた試料ホルダーに銀ペーストとトールシールの2種類の接着剤を用いて接着をしている。銀ペーストは主に試料への導通を取り、チャージ

ングを避けるために用いている。また、トールシールは試料ホルダーと試料との接着を強固にするために用いている。どちらの接着剤も硬化の為にホットプレートにて 100 度で 2~3 時間くらい焼き固めている。なお、トールシールはガスを発生し真空悪化を招く恐れがあるため、通常よりも長めに温めている。本研究では清浄表面を得るために、超高真空化で劈開を行った。劈開方法はピンポスト法であり、どの測定においても比較的均一で平坦な表面が得られた。

4.2 硬 X 線光電子分光における実験条件

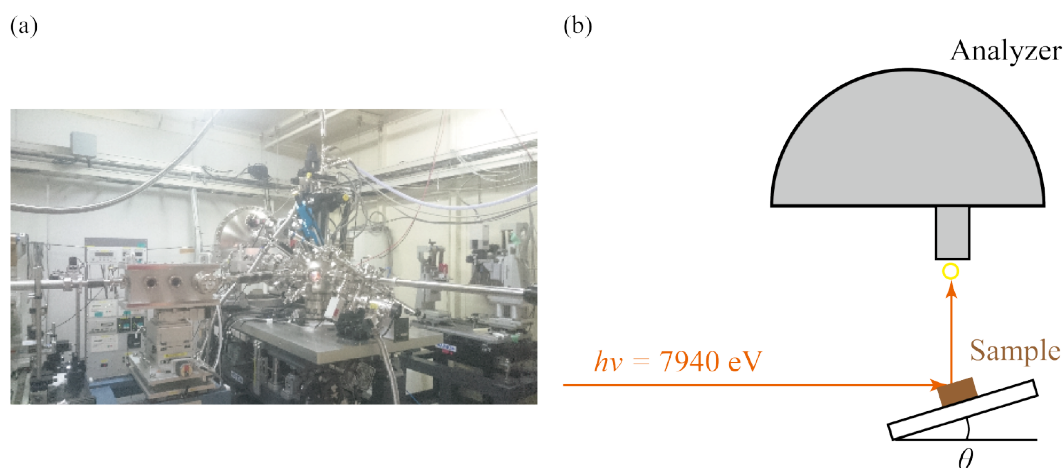


図 4.2: (a) 実際に撮影した SPring-8 BL47XU の写真 (b) 硬 X 線光電子分光のセッティングの模式図。

硬 X 線光電子分光は SPring-8 の BL47XU と BL09XU にて測定した。アンジュレーターからの入射光は KB ミラーにより集光され、ビームスポットは $1 \mu\text{m}$ (垂直方向) $\times 20 \mu\text{m}$ (水平方向) である。入射光はモノクロメーターにより単色化されている。入射光エネルギーは 4.91 - 12 keV にて調節可能であり、本研究では入射光エネルギーを $h\nu = 7940 \text{ eV}$ に設定した。光子数は $1.0 \times 10^{12} \text{ phs/s}$ 程度であり、シリコンやアルミニウムを間に挟むことで光子数を調節した。光電子アナライザーは静電型半円球アナライザーの Scienta R4000 (Scienta Omicron) を使用した。硬 X 線光電子分光測定のエネルギー分解能は 260 meV である。入射光エネルギー $h\nu = 7940 \text{ eV}$ のとき、検出深さは 20 nm 程度であり、バルクの電子状態を得るのに十分な深さである。 図 4.2 に硬 X 線光電子分光測定におけるセッティングを示す。測定の際は、測定槽は超高真空に保ち、

3.0×10^{-6} Pa 程度である。測定温度は $T = 150$ K であり、光電子アナライザーと入射光との角度 θ は 17 度である。なお、検出深度依存性の際は、 $T = 300$ K にて $\theta = 9.5$ 度と 85 度とで測定しており、9.5 度の測定がバルク敏感な測定であり、85 度の測定が表面敏感な測定である。

4.3 角度分解光電子分光における実験条件

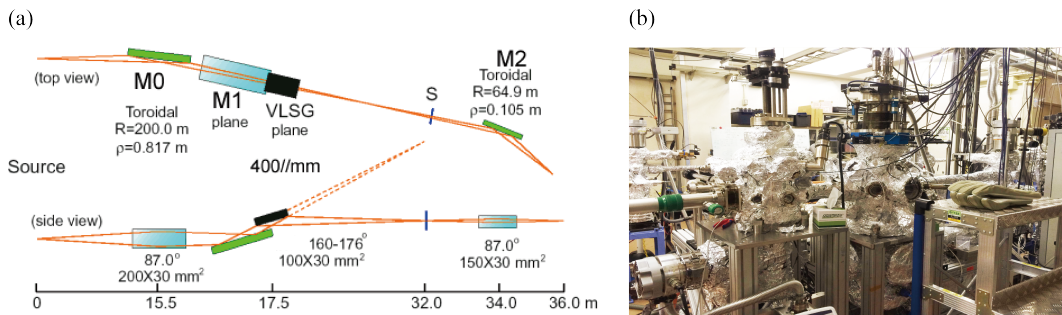


図 4.3: (a) Photon Factory BL28A のレイアウトの模式図 (b) 実際に撮影した Photon Factory BL28A のエンドステーションの写真

角度分解光電子分光測定は Photon Factory BL28A (PF BL28A) にて測定した。PF BL28A には、図 4.3(a) に示すような回折格子と偏光アンジュレーターが使用されている。アンジュレーターのギャップサイズとグレーティング角度を調整することで、入射光エネルギーは $h\nu = 30 \sim 300$ eV に変更することが可能であり、入射光の偏光性も直線偏光 (縦偏光 or 横偏光) と円偏光とで調整可能である。光子数は $10^{11} \sim 10^{12}$ ph/s 程度である。図 4.3(b) に示すように、エンドステーションは、大きく分けて、ロードロック槽・準備槽・測定槽にて構成されている。ロードロック槽は試料を導入する入り口部分であり、大気と真空を隔てている。ロードロック槽から入った測定試料は準備槽にて保管される。光電子測定は測定槽にて行う。測定槽は 5 軸ゴニオメーター (i-GONIO)・He クライオスタット・静電型半円球アナライザー (SES2002/ DA30) にて構成されている。SES2002 の検出角度は 15 度であり、DA30 の検出角度は 30 度である。また、測定槽は超高真空に保たれており、 1×10^{-8} Pa 以下である。

BaIr₂Ge₇ の入射光依存性測定は入射光エネルギー $h\nu = 40 \sim 120$ eV の円偏光を用いている。測定温度は $T = 22.7$ K である。フェルミ準位とエネルギー分解能は測定槽内の蒸着金のフェルミ準位を用いて測定しており、 $h\nu = 55$ eV でエネルギー分解能は

$\Delta E \sim 23$ meV である。清浄表面を得るために超高真空下で劈開を行い、結晶方位は $\langle 100 \rangle$ 方向を光電子アナライザースリット方向に合わせている。

BaIr₂Ge₇ の空間分解光電子分光は入射光エネルギー $h\nu = 160$ eV の円偏光を用いており、エネルギー分解能は $\Delta E \sim 60$ meV である。測定温度は $T = 10$ K である。清浄表面を得るために超高真空下で劈開を行い、結晶方位は $\langle 100 \rangle$ 方向を光電子アナライザースリット方向に合わせている。位置分解光電子分光では $10\mu\text{m}$ (水平方向) \times $12\mu\text{m}$ (垂直方向) のスポットサイズの入射光を用い、 $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の範囲で測定を行った。

BaIr₂Ge₇ の温度依存性測定では測定温度を $T = 10 \sim 300$ K に昇温しており、入射光エネルギー $h\nu = 55$ eV の円偏光である。測定温度 $T = 10$ K にてエネルギー分解能は $\Delta E \sim 13$ meV である。清浄表面を得るために超高真空下で劈開を行い、結晶方位は $\langle 110 \rangle$ 方向を光電子アナライザースリット方向に合わせている。また、全温度帯にて測定槽の真空度は 8.0×10^{-8} Pa 以下に保って測定を行った。

第5章 BaIr₂Ge₇のバンド構造とフェルミ面

これまで、籠状化合物ではホスト原子が3次的に結合していることから、平坦な劈開表面の確保が困難とされていた。そのため、角度分解光電子分光における詳細なバンド分散観測は難しく、籠状化合物におけるバンド分散報告は無かった。しかし、本研究で扱う籠状超伝導体 BaIr₂Ge₇ は擬2次元層状物質とみなせ [8,9]、平坦な劈開表面が得られることが予想される。そのため、今まで困難とされていた籠状化合物のバンド分散観測において、BaIr₂Ge₇ は最適な物質の一つであると考えられる。また、BaIr₂Ge₇ における電子状態報告については第一原理計算のみであり、実験的な電子状態観測が望まれていた。このような点を踏まえ、本研究では硬X線光電子分光と角度分解光電子分光を用いて籠状超伝導体 BaIr₂Ge₇ の詳細な電子構造を調べた。本章では、それぞれの実験手法により得られた結果とその考察について説明する。

5.1 硬X線光電子分光

硬X線光電子分光 (Hard x-ray photoemission spectroscopy : HAXPES) によって、BaIr₂Ge₇ の構成原子の内殻準位と価電子帯を観測した。HAXPES スペクトルは入射光エネルギー $h\nu = 7940$ eV を用い、 $T = 150$ K にて測定を行った。非常に高い入射光エネルギーを用いているため、得られたスペクトルはバルクの電子状態を反映している。内殻準位のスペクトルは、それぞれの原子の価数状態や伝導電子からの遮蔽効果がスペクトルの結合エネルギーや形状に反映される。本研究では各原子の内殻準位と価電子帯のスペクトルから構成原子の価数状態とフェルミ準位近傍の電子状態を考察した。

5.1.1 内殻準位スペクトル

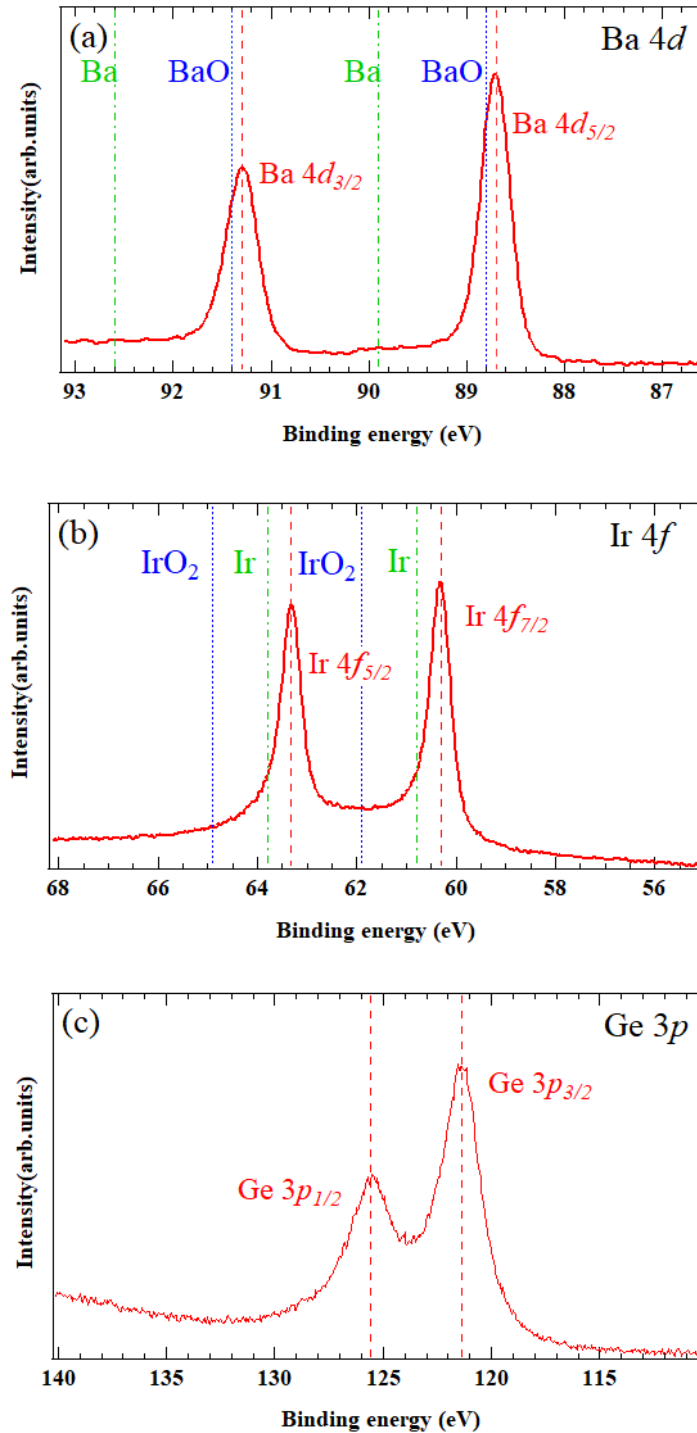


図 5.1: BaIr_2Ge_7 における内殻光電子スペクトル。(a) Ba 4d 準位、(b) Ir 4f 準位、(c) Ge 3p 準位。それぞれのスペクトルは $h\nu = 7940$ eV、 $T = 150$ K にて測定された。

図 5.1 に HAXPES にて観測された、(a) Ba 4*d*、(b) Ir 4*f* (c) Ge 3*p* 内殻スペクトルを示す。それぞれの内殻スペクトルは 2 ピーク構造が観測され、これは 3.5 章にて紹介したスピン軌道相互作用によるピーク分裂である。Ba 4*d* 内殻スペクトルをみると、Ba 4*d*_{5/2} 準位が 88.7 eV、Ba 4*d*_{3/2} 準位が 91.3 eV に位置しており、どちらのスペクトルも単一成分から構成されている。ゲスト原子が Ba 原子のクラスレート化合物 (Ba₂₄Ge₁₀₀ および Ba₈Ga₁₆Ge₃₀) の Ba4*d* 内殻スペクトルは、BaIr₂Ge₇ のスペクトルとは異なり、2 成分から構成されている事が報告されている [32,33]。BaIr₂Ge₇ の Ba 4*d* が単一成分で構成されていることは、Ba[Ir₂Ge₁₆] と Ba[Ir₈Ge₁₆] 籠状多面体構造において内包されている Ba 原子の価数状態にほとんど違いがないことを示唆している。Ba 4*d*_{5/2} 準位の結合エネルギーをみると Ba 金属 (89.9 eV) よりも BaO (88.8 eV) に近いことが分かる [34]。これは、内包された Ba 原子が 2 価数状態であることを示しており、Ba 原子の電子配置は [Xe] 6*s*⁰ である。実際、Ba 4*d* 内殻スペクトルは対称的なスペクトル形状をしており、これは Ba 6*s* 電子から遮蔽されていないことを示唆している。ラットリング化合物においてゲスト原子のイオン化が共通して観測されており、ゲスト原子が籠状多面体構造に電子を供給することで、籠状多面体構造の金属性が増加すると考えられている [5]。本研究結果も同様に、内包された Ba 原子が籠状多面体構造へ電荷を供給していると考えられる。

図 5.1(b) に HAXPES により得られた Ir 4*f* 内殻スペクトルを示す。Ir 4*f* 内殻スペクトルは Ir 4*f*_{7/2} 準位が 60.3 eV、Ir 4*f*_{5/2} が 63.3 eV に位置しており、IrO₂ (61.9 eV) よりも低結合エネルギーに位置しており、さらには、Ir 金属 (60.8 eV) よりも低い。BaIr₂Ge₇ の Ir 4*f* 内殻準位が Ir 金属よりも低結合エネルギーに位置している理由として、Ir 原子と Ge 原子は共有結合が考えられる。籠状構造を構成している Ir 原子と Ge 原子は共有結合しており、それぞれの原子のポーリングの電気陰性度は $\chi_{Ir} = 2.20$ と $\chi_{Ir} = 2.01$ と Ir 原子の方が大きいため、Ge 4*p* 電子は Ir 原子に引き付けられる。そのため、Ge 4*p* 電子が Ir 4*f* 内殻正孔の遮蔽に寄与し、Ir4*f* スペクトルの低結合エネルギーへのシフトしたと考えられる。

図 5.1(c) に HAXPES により得られた Ge 3*p* 内殻スペクトルを示す。Ge 3*p* 内殻スペクトルは Ge 3*p*_{3/2} 準位が 121.3 eV に位置しており、Ge 3*p*_{1/2} 準位が 125.6 eV に位置している。Ba 4*d* 内殻スペクトルとは対照的に、Ir 4*f* と Ge 3*p* 内殻スペクトルをみると非対称なスペクトル形状をしている。このような非対称なスペクトル形状は、電子-正孔対励起による影響であることが知られており、金属の内殻スペクトルにてよく観測さ

れている。本研究で観測された非対称なスペクトルも電子-正孔対励起による影響であると考えられ、フェルミ準位上に $5d$ 軌道と Ge $4p$ 軌道の寄与が存在することが示唆される。

5.1.2 価電子帯スペクトル

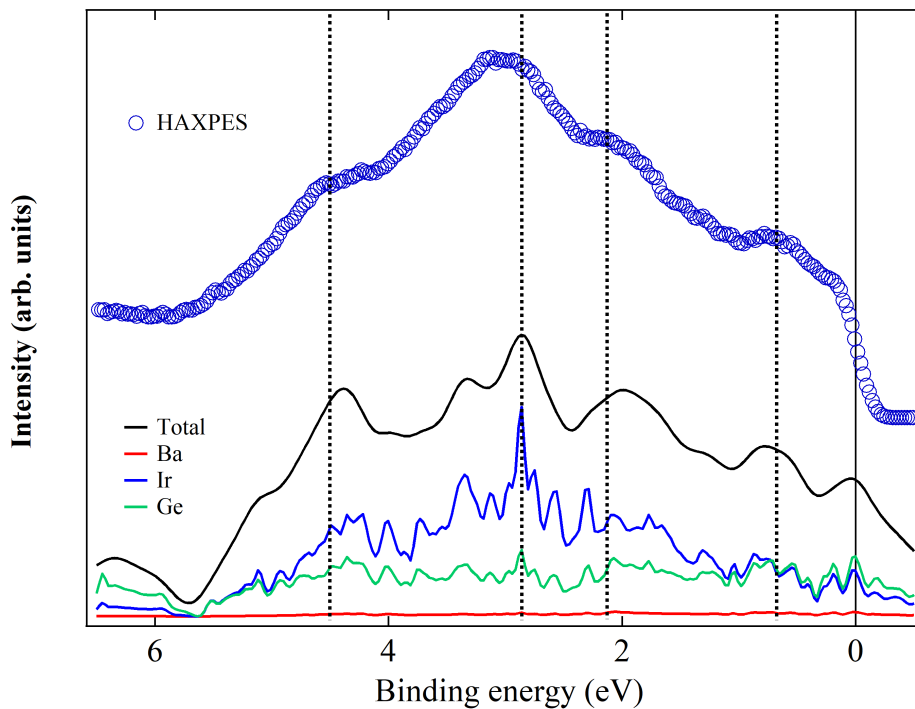


図 5.2: BaIr₂Ge₇ 価電子帯スペクトルと第一原理計算における全状態密度と部分状態密度の比較。

図 5.2 に HAXPES にて得られた価電子帯スペクトルと第一原理計算にて得られた全状態密度および各元素の部分状態密度を示す。なお、全状態密度計算結果は実験の分解能と同程度のブロードニングをかけている。HAXPES スペクトルはフェルミ端が観測されており、金属的な電子状態を持っている事が分かる。また、点線で示している様に、HAXPES スペクトルは ~ 0.68 eV、 ~ 2.1 eV、 ~ 2.9 eV、 ~ 4.5 eV に構造を持っている。これらの構造は第一原理計算での全状態密度と定性的に一致している。第一原理計算におけるフェルミ準位近傍の部分状態密度をみると、Ir $5d$ 軌道と Ge $4p$ 軌道が支配的であり、互いに強く混成している事が分かる。これは内殻スペクトルの解釈とも一致しており、籠状多面体構造を構成している Ir $5d$ 軌道と Ge $4p$ 軌道との混成軌道が

BaIr_2Ge_7 の電気伝導を担っていると考えられる。また、Ba 原子の部分状態密度がフェルミ準位上にほとんど存在しないことから、Ba 原子は 2 価に近い状態で存在していると考えられる。類似物質である $\text{Ba}_3\text{Ge}_4\text{Ir}_{16}$ の第一原理計算結果においても、本研究結果と同様に、フェルミ準位上の状態密度の大部分は Ir 原子と Ge 原子との混成軌道にて構成されていると報告されている [9]。

5.2 角度分解光電子分光

5.2.1 k_x - k_y 平面構造

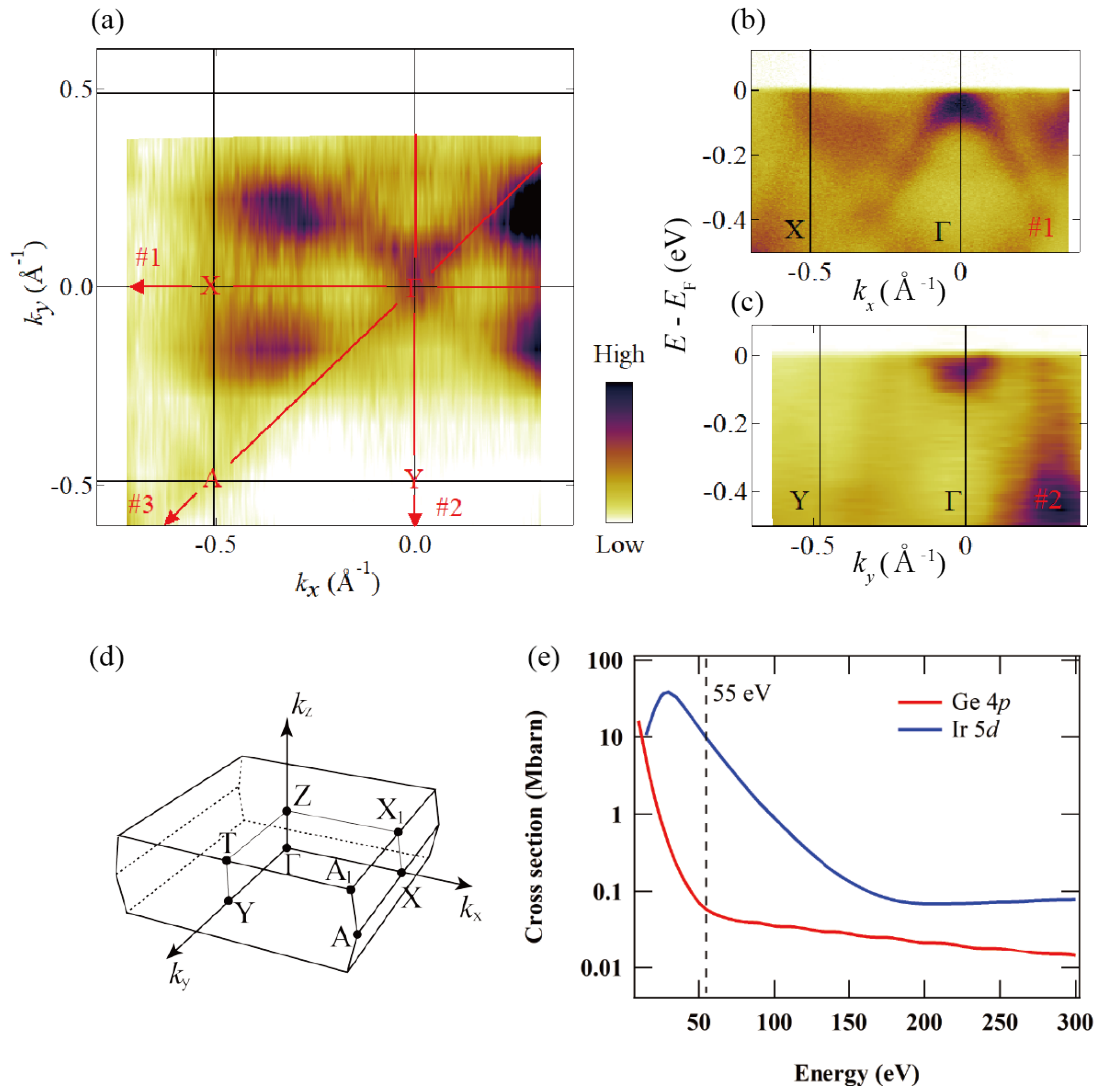


図 5.3: (a)BaIr₂Ge₇ の Γ XAY 平面の等エネルギー ARPES 強度マップ。ARPES 強度マップはフェルミ準位から ± 30 meV の光電子強度を積算しており、入射光エネルギー $h\nu = 55$ eV の円偏光を用いて、温度は $T = 20$ K にて測定された。(b),(c)ARPES 強度マップにおける # 1 と # 2 に対応するバンド構造。(d)BaIr₂Ge₇ のブリュアンゾーン (e) Ir 5d と Ge 4p の光イオン化断面積

図 5.3 に角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy : ARPES) にて観測された、 Γ XAY 平面 (図 5.3(d) 参照) の強度マップを示す。ARPES 強度マップ

はフェルミ準位から ± 30 meV の光電子強度を積算しており、入射光エネルギー $h\nu = 55$ eV の円偏光を用いて、温度は $T = 20$ K にて測定された。図 5.3(e) に Ir 5*d* と Ge 4*p* の光イオン化断面積を示す。ARPES 測定にて用いた入射光エネルギーは $h\nu = 55$ eV (点線) であり、Ir 5*d* と Ge 4*p* とで光イオン化断面積が 100 倍近く異なっている。そのため、観測された ARPES 強度マップでは Ge 4*p* 軌道よりも Ir 5*d* 軌道の寄与の方がより強く反映されている。ARPES 強度マップをみると、観測されたフェルミ面は Γ 点を中心としてクローバー型の形状をしており、中心から対角線方向に沿って光電子強度が強くなっていることが分かる。このような異方性の強い 2 回対称なフェルミ面の起源として Ir-Ge 平面の 2 回対称性が考えられる。図 5.4 に BaIr₂Ge₇ の結晶構造および Ir(2)-Ir(4) 平面を示す。なお、Ir(2)-Ir(4) 平面においては Ir 原子と Ge 原子の原子間距離が 2.5 \AA 以下の結合を赤実線にて示している。Ir(2)-Ir(4) 平面は BaIr₂Ge₇ の結晶構造の中で異方的な結晶平面であり、Ir(2)-Ge(6) の原子間距離が 2.5 \AA に対して、Ir(2)-Ge(7) の原子間距離が 2.55 \AA である (Ir(4)-Ge(7) 結合においても同様である) [9]。このような Ir サイトと Ge サイトとの原子間距離の違いが結合に反映され、異方的なフェルミ面を示していると考えられる。このことから、BaIr₂Ge₇ の電気伝導において Ir(2)-Ge(6) と Ir(4)-Ge(7) 結合が非常に重要であると考えられる。

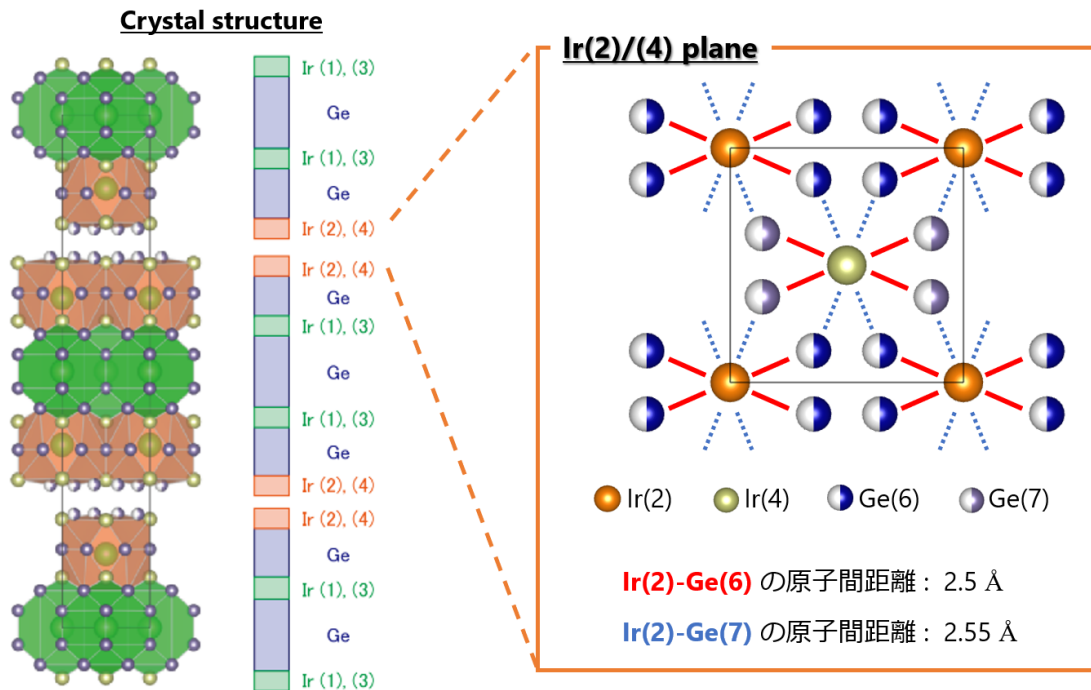


図 5.4: BaIr₂Ge₇ の結晶構造および Ir(2)-Ir(4) 平面

図 5.3(b) と (c) に Γ -X 方向 (# 1) と Γ -Y 方向 (# 2) の ARPES スペクトルを示す。 Γ -X 方向の ARPES スペクトルをみると複雑なバンド分散が観測されており、マルチバンド構造であることが分かる。 Γ 点では Γ -X 方向と Γ -Y 方向とで異なるバンドの振る舞いが観測されており、 Γ -X 方向では Γ 点を中心として正孔的なバンド分散 (hole-like band) が観測されたが、 Γ -Y 方向では Γ 点を中心として電子的なバンド分散 (electron-like band) が観測された。図 5.5 に $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ 、 -0.06 \AA^{-1} および -0.13 \AA^{-1} における ARPES スペクトルを示す。図中緑 \times 印はエネルギー分布曲線 (Energy distribution curves : EDC) から抽出されたホールバンドの位置を示す。 $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ではホールバンドの頂点は $\sim 40 \text{ meV}$ に位置しているが、 $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ から -0.13 \AA^{-1} へ離れるにつれてホールバンドが低結合エネルギー方向にシフトする様子が分かる。図 5.5(d) に $k_y = -0.13 \sim 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域にて得られたホールバンドの位置を 2 次関数でフィッティングした結果を示す。 Γ 点を中心に異方的なバンド構造となっていることが分かる。このようなバンド構

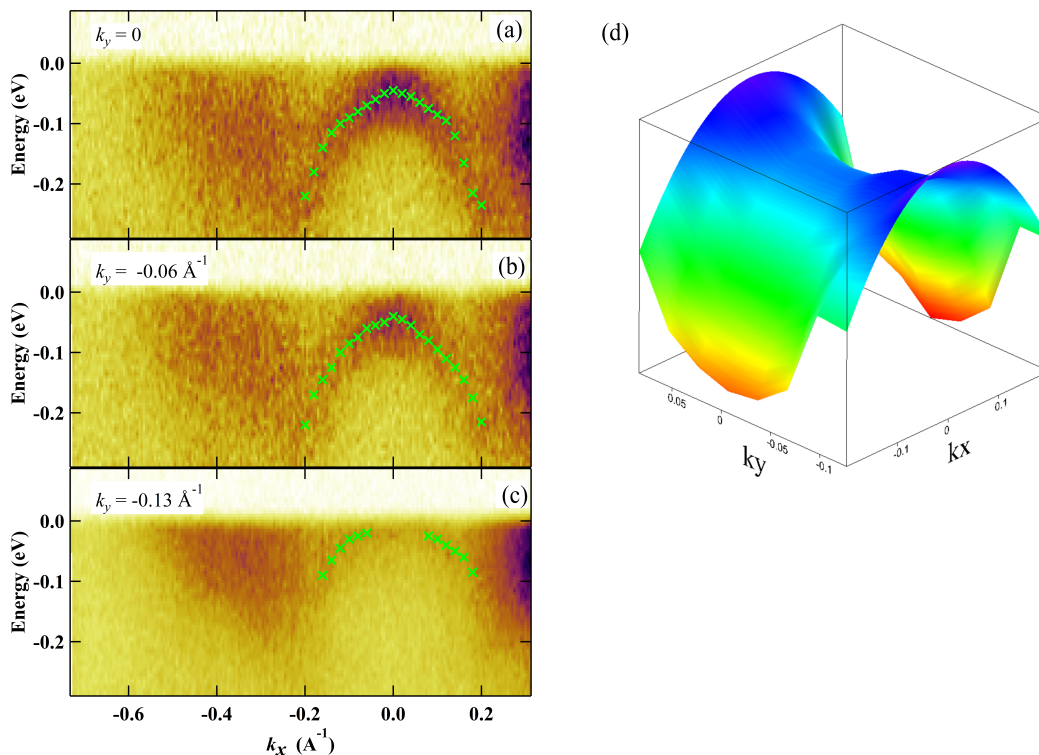


図 5.5: (a)-(c) $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ 、 -0.06 \AA^{-1} および -0.13 \AA^{-1} における ARPES スペクトル。緑色の \times 印は EDC から抽出されたホールバンドの位置を示す。(d) $k_y = -0.13 \sim 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ の波数領域にて得られたホールバンドの位置を 2 次関数でフィッティングした結果。

造はその形から鞍点構造と呼ばれており、状態密度に特異点を与える(ファン・ホーベ特異点)。BCS 理論では超伝導転移温度 T_c が $\exp(-1/N(E_F))$ に比例するため、状態密度の増加に伴い超伝導転移温度も高くなることが知られている。そのため、BaIr₂Ge₇ の化学ポテンシャルを調整して鞍点構造をフェルミ準位直上に来るようにシフトさせれば、さらなる超伝導転移温度の向上が期待できる。

5.2.2 k_x - k_z 平面構造

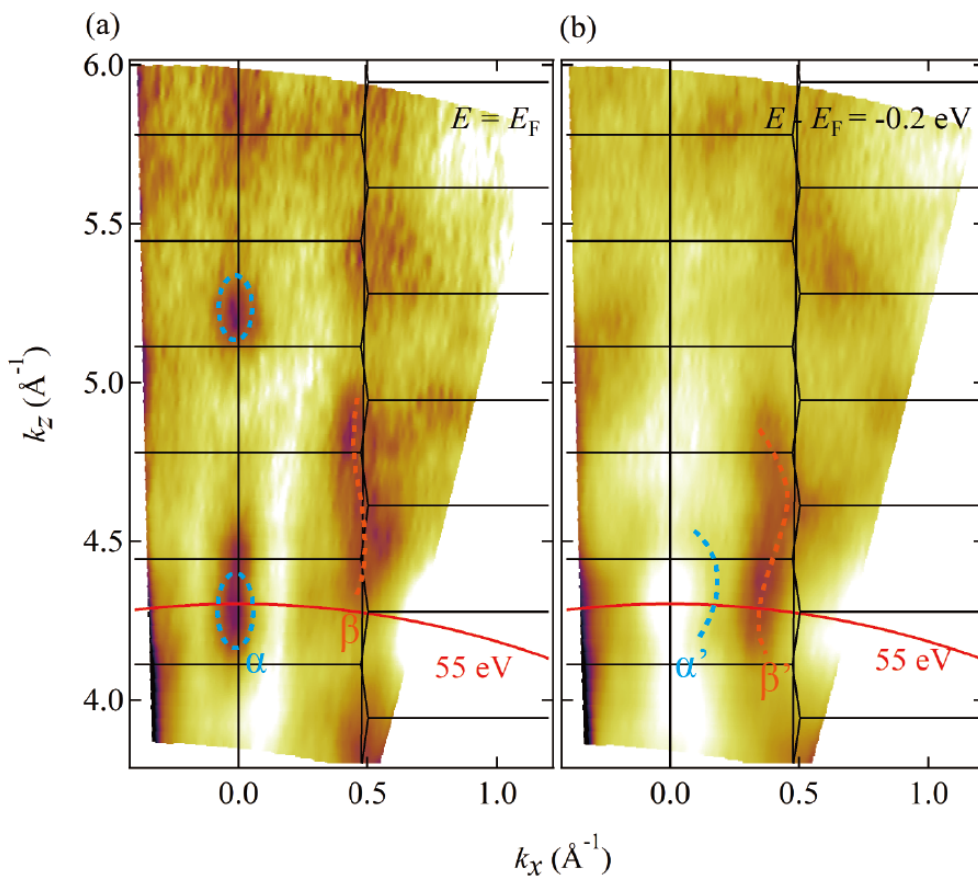


図 5.6: BaIr₂Ge₇ の Γ XX₁Z 平面の等エネルギー ARPES 強度マップ。ARPES 強度マップは (a) $E_F \pm 30$ meV (b) $E - E_F = -0.2 \pm 30$ meV の光電子強度を積算しており、内部ポテンシャルは 14 eV である。入射光エネルギーは $h\nu = 40 \sim 120$ eV を連続的に変化させており、温度は $T = 20$ K にて測定している。

3.4 章に記述したように、放出された光電子は固体表面に対して平行方向の運動量は保存するが、垂直方向の運動量は保存されない。そのため、 k_z 方向の電子構造を観測す

るには、放出する光電子の運動エネルギーを変化させる必要がある。本研究では入射光エネルギーを $h\nu = 40 \sim 120$ eV に連続的に変化させ、光電子の運動エネルギーを変えることで、3次元的なフェルミ面形状の観測を行った。図 5.6 に BaIr₂Ge₇ の $\Gamma X X_1 Z$ 平面の等エネルギー ARPES 強度マップを示す。なお、(a) は $E_F \pm 30$ meV であり、(b) は $E - E_F = -0.2 \pm 30$ meV の光電子強度を積算しており、内部ポテンシャルは 14 eV である。フェルミ準位近傍の ARPES 強度マップをみると、ブリュアンゾーン (Brillouin zone : BZ) 中心に楕円形の構造 (点線 α) と BZ 境界に沿った構造 (点線 β) が観測される。これらの構造は $E - E_F = -0.2$ eV の ARPES 強度マップにも観測され、それぞれ α 構造と β 構造に対応している。なお、 α 構造は図 5.5 で観測された鞍点構造による強度であり、バンド構造はフェルミ準位をよぎっていない。それぞれの構造をみると、 k_z 方向に周期性を持っていることが分かる。これは、BaIr₂Ge₇ が 3次元的な電子状態を持っていることを示し、先行研究での上部臨界磁場の温度依存性測定の解釈と一致する [9]。また k_z 方向に周期性を持っていることから、観測された α 構造と β 構造は表面特有の電子状態ではなく、バルク由来の電子状態であることを示唆している。

5.3 第一原理計算結果

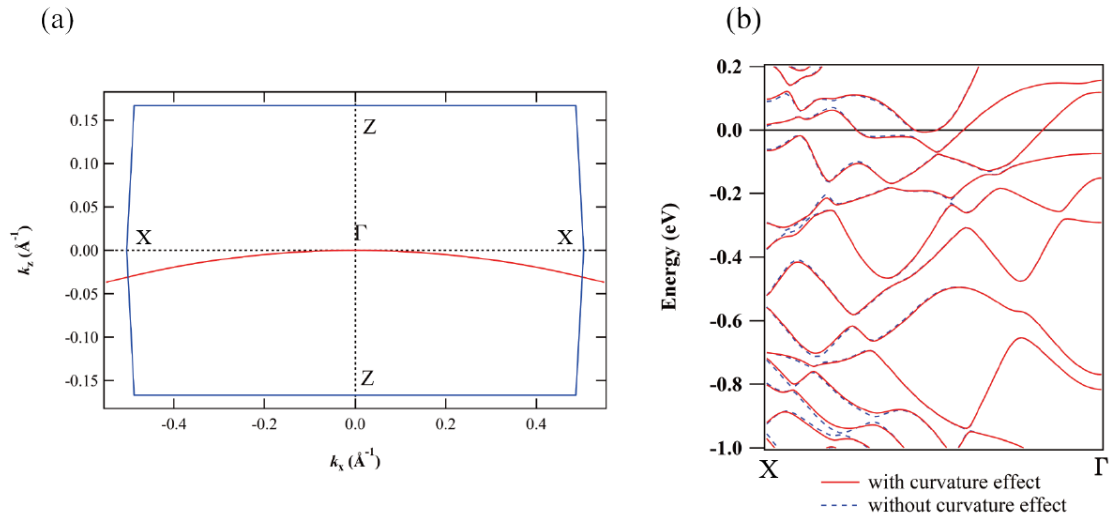


図 5.7: (a)BaIr₂Ge₇ における、 k_z の放出角度依存性。(b) 第一原理計算における Γ -X 方向の電子状態の曲率効果比較。赤線が曲率効果を考慮した計算結果であり、青点線が考慮していない計算結果。

BaIr₂Ge₇ における、 k_z 方向の放出角度依存性 (曲率効果) について考える。図 5.7 に $h\nu = 55$ eV のときの ARPES 強度マップにおける k_z の放出角度依存性を示す。 Γ 点と BZ 境界では k_z が変化しており、 Γ 点と BZ 境界との変化量は BZ の 1/10 程度であることが分かる。この変化量が無視できる範疇であるか確かめるために、 k_x に依存して k_z を変化させた第一原理計算を行った。図 5.7 に第一原理計算における電子状態の曲率効果を示す。赤線が曲率効果を考慮した計算結果であり、青点線が考慮していない計算結果である。BZ の境界付近でわずかな曲率効果が観測されるが、無視できる位に小さい変化量であることが分かる。そのため、本研究では曲率効果を考慮せずに第一原理計算を行った。

5.3.1 バンド構造計算結果

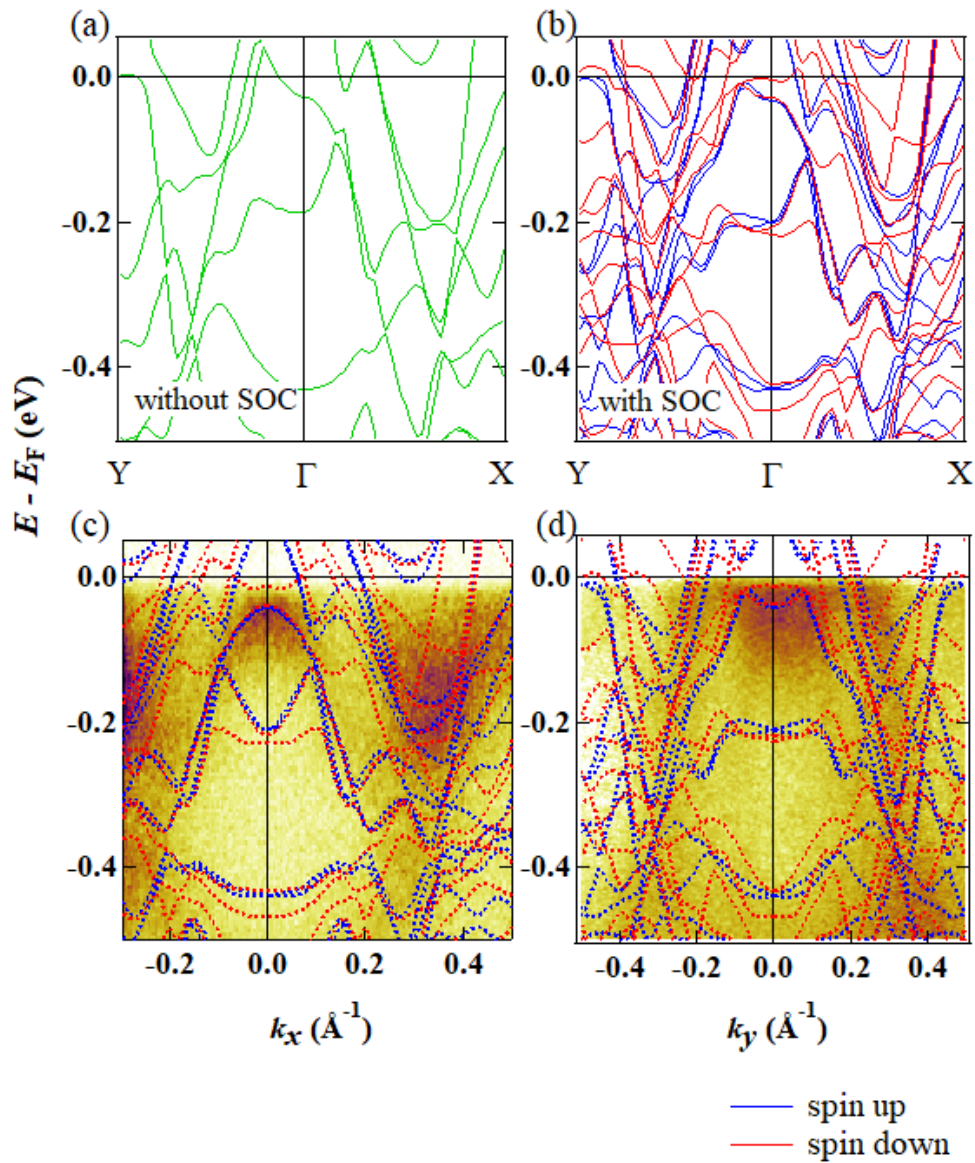


図 5.8: BaIr₂Ge₇ の Y- Γ -X 方向のバンド計算結果。(a) はスピン軌道相互作用を考慮しておらず、(b) はスピン軌道相互作用を考慮している。(c),(d) は得られた ARPES スペクトルとバンド計算結果との比較。(c) は X- Γ -X 方向であり、(d) は Y- Γ -Y 方向である。青線 (青点線) はスピンの上向きなバンド構造であり、赤線 (赤点線) はスピンの下向きなバンド構造である。

図 5.8(a) にスピン軌道相互作用を考慮していない Y- Γ -X 方向のバンド計算結果を示す。複数のバンドがフェルミ準位と交差しており、マルチバンドな構造である。 Γ -X 方

向と Γ -Y 方向とのバンド構造を比較すると電子構造が異方的であることが分かる。特にフェルミ準位近傍の Γ 点では鞍点構造がみられ、ARPES 測定結果をよく再現している。図 5.8(b) にスピン軌道相互作用を考慮したバンド計算結果を示す。青線はスピンの上向きなバンド構造であり、赤線はスピンの下向きなバンド構造である。スピン軌道相互作用を考慮していない計算結果と比較すると、バンド分裂が顕著にあられていることが分かる。一般的に重い原子の方がスピン軌道分裂が相対的に強くなることから、Ir 5*d* 由来のスピン軌道分裂であると考えられる。図 5.8(c) に X- Γ -X 方向、(d) に Y- Γ -Y 方向の ARPES スペクトルとバンド計算結果との比較を示す。なお、観測された鞍点構造を基準にして、バンド計算結果を高結合エネルギー方向に 10 meV シフトしている。 Γ -X 方向のスペクトルをみると、バンド計算結果は Γ 点周り鞍点構造や $k_x = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の electron-like な構造をよく再現している。また、 Γ -Y 方向についても ARPES スペクトルとバンド計算結果はよい一致を示している。

図 5.9, 図 5.10 にそれぞれ Γ -X 方向と Γ -X 方向の上スピンのバンド構造における各 Ir サイトのスペクトルの比重を示す。青丸印の大きさは各 Ir サイトにおける寄与を反映している。 Γ -X 方向の Ir(1) と Ir(4) のサイトのスペクトルの重みをみると、ARPES スペクトルで観測されたホールバンドや $k_x = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の electron-like な構造にて Ir の重みが増しており、ARPES 測定の結果をよく再現している。BZ 境界付近は Ir(1)-Ir(3) 平面による寄与が大きく、 Γ 点付近は Ir(2)-Ir(4) 平面による寄与が大きいことが分かる。このことより、鞍点構造は Ir(2)-Ir(4) 平面を含む Ba[Ir₂Ge₁₆] 多面体構造の電子状態をより反映していると考えられる。

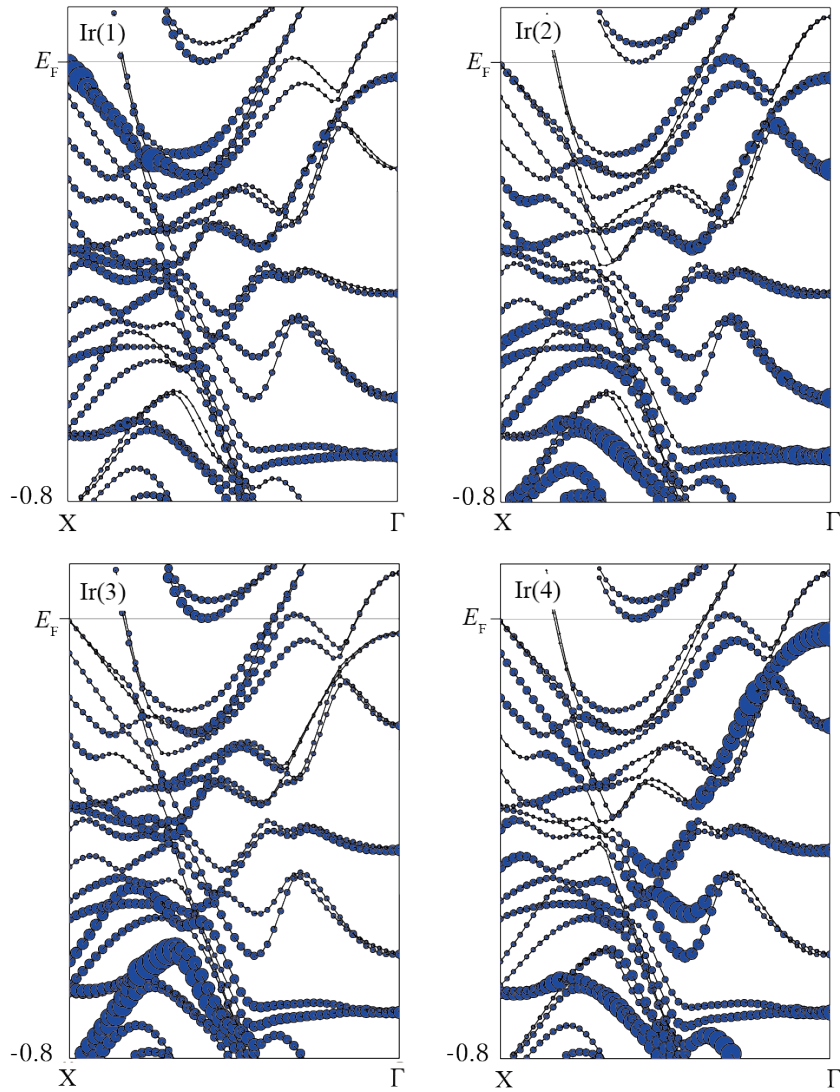


図 5.9: BaIr_2Ge_7 の Γ -X 方向のバンド計算結果。青の丸印は各 Ir サイトのスペクトルの重みを表している。また、丸印の大きさは重みの強度を反映している。

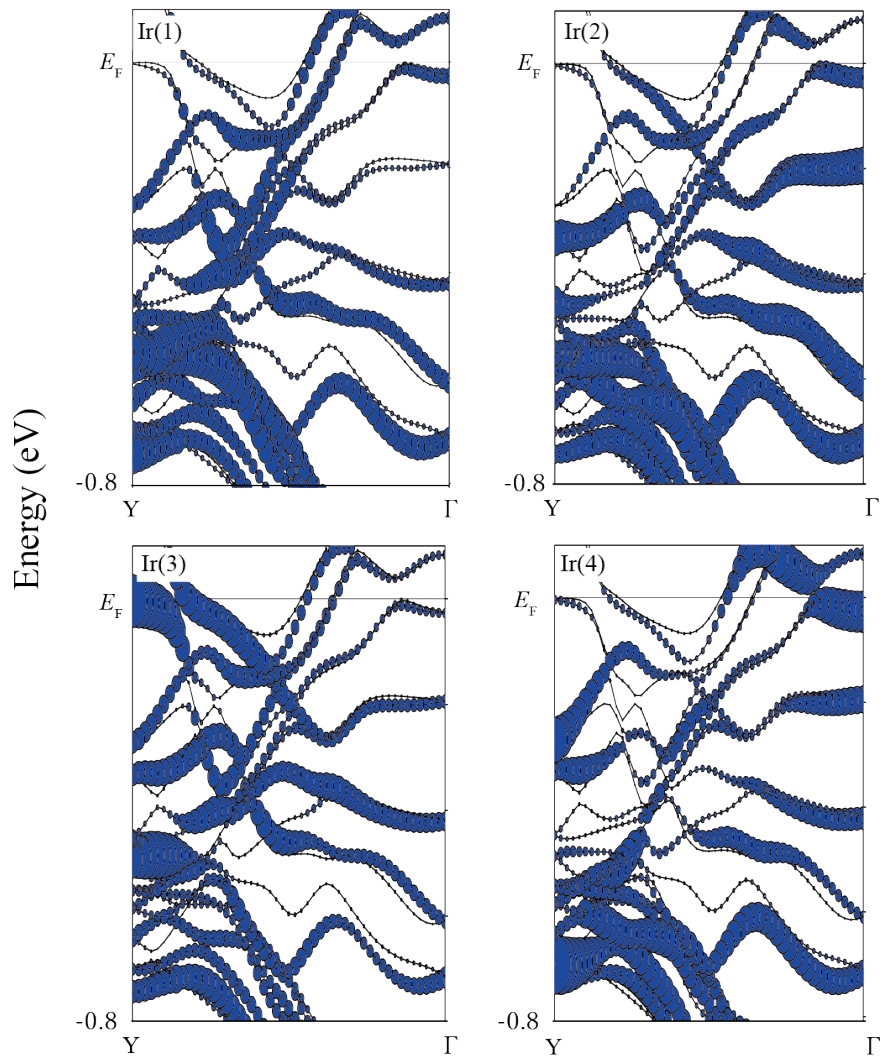


図 5.10: BaIr_2Ge_7 の Γ -X 方向のバンド計算結果。青の丸印は各 Ir サイトのスペクトルの重みを表している。また、丸印の大きさは重みの強度を反映している。

5.3.2 フェルミ面計算結果

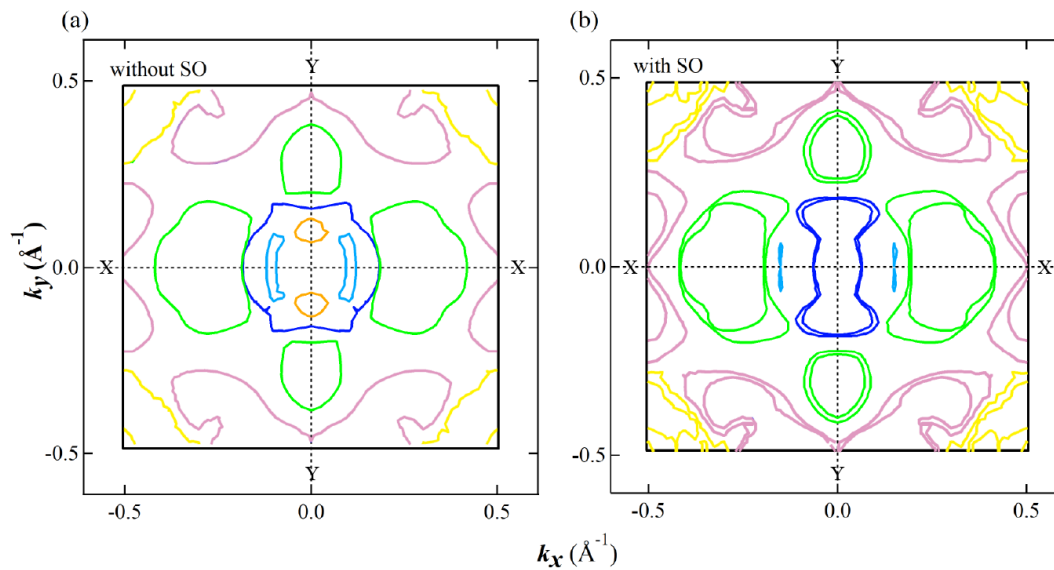


図 5.11: 第一原理計算によって得られた BaIr₂Ge₇ の k_x - k_y 平面のフェルミ面。(a) はスピン軌道相互作用を考慮せず、(b) は考慮している。それぞれの色は各フェルミ面を種類をあらわしている。

図 5.11 に第一原理計算によって得られた BaIr₂Ge₇ の k_x - k_y 平面のフェルミ面を示す。(a) はスピン軌道相互作用を考慮せず、(b) は考慮している。スピン軌道相互作用を考慮していないフェルミ面計算結果は 6 種類のフェルミ面で構成されている。計算で得られたフェルミ面は 2 回対称であり、特にオレンジ色のホールポケット、水色・緑色の電子ポケットは 2 回対称性が強い。一方、青色・ピンク色・青色のホールポケット、黄色の電子ポケットは 4 回対称に近い。全体的に BZ 中心付近は異方性が強く、BZ 境界まわりは等方的である。スピン軌道相互作用を考慮したフェルミ面は考慮していない計算結果と比べると、スピン軌道相互分裂に由来するフェルミ面の分裂が見られる。特に、スピン軌道相互作用の影響は BZ 中心のフェルミ面に大きくあらわれ、 Γ 点を中心とする異方性の強いホールポケットがあらわれた。一方、BZ の角方向のフェルミ面形状はスピン軌道相互作用によって大きく変化はしてなく、4 回対称に近いフェルミ面が見られる。

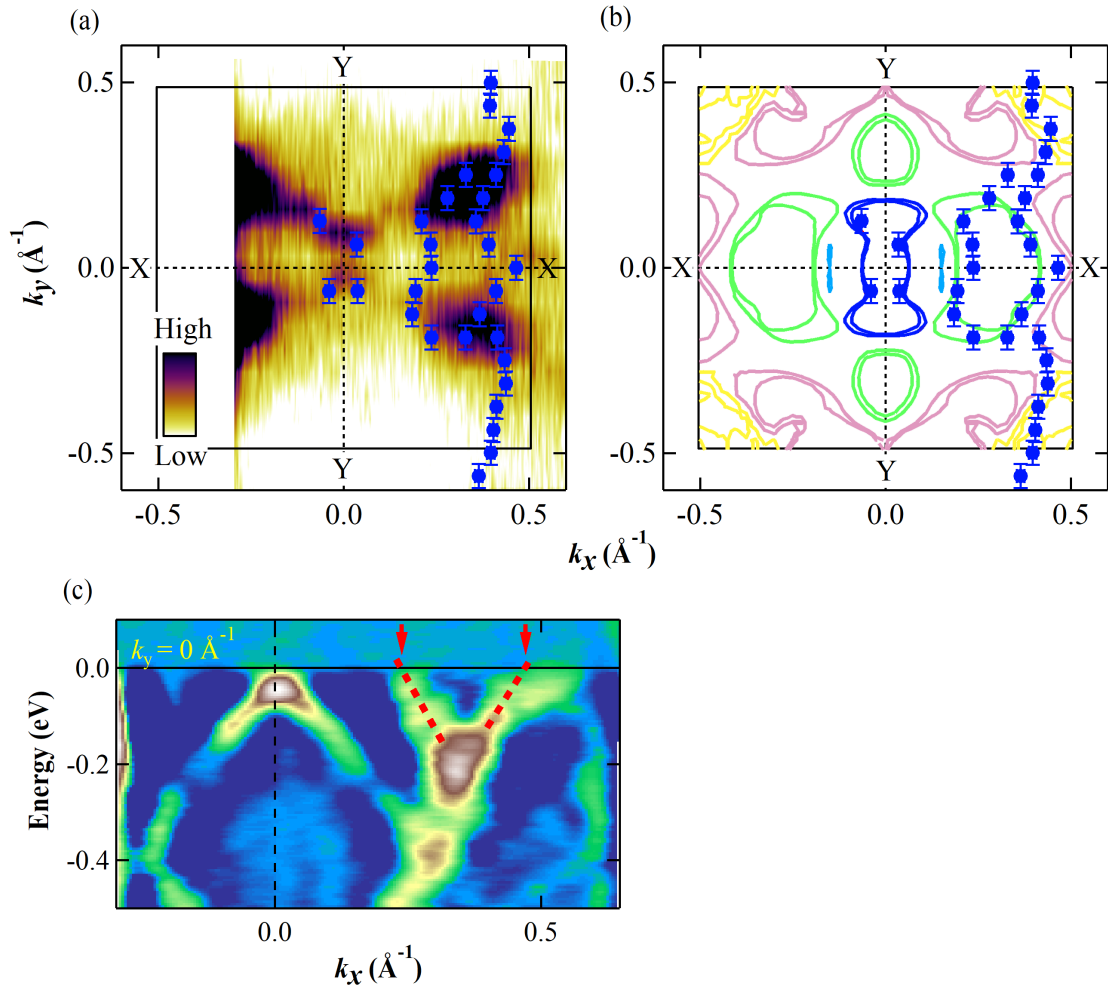


図 5.12: (a) k_x - k_y 平面の APRES 強度マップから抽出した BaIr₂Ge₇ のフェルミ面形状。青丸は ARPES スペクトルの MDC から決定したフェルミ面形状。(b) ARPES 測定より得られたフェルミ面形状とフェルミ面計算の比較。(c) $k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$ における ARPES スペクトルの 2 回微分強度。

図 5.12(a) に k_x - k_y 平面の APRES 強度マップから抽出した BaIr₂Ge₇ のフェルミ面形状、(b) に ARPES 測定と計算にて得られたフェルミ面の比較を示す。なお、図 5.12(a) は光電子強度の弱い構造を見やすくするために、図 5.3(a) とはカラースケールを変えている。フェルミ面形状は ARPES スペクトルの運動量方向の 2 回微分強度から決定している (図 5.3(c))。図 5.12(b) をみると、緑色で示された電子ポケットや Y 方向に伸びる強度が良い一致を示している。一方で、Y 点周辺はフェルミ面は ARPES 強度マップにて観測されていない。この理由としては光電子の行列遷移要素や光イオン化断面積が考

えられ、入射光エネルギーや結晶方位を変えると光電子強度が増すことが期待される。

図 5.13(a) に第一原理計算によって得られた BaIr₂Ge₇ の k_x - k_z 平面のフェルミ面を示す。なお、図 5.11 のフェルミ面と同じ配色にしている。第一原理計算により得られたフェルミ面は全体的に 3 次元性を示しており、特に $k_x = \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の緑色のフェルミ面は k_z 依存性を強く示しており、3 次元的なフェルミ面であることが分かる。図 5.13(b) は ARPES 測定結果を再現した計算結果であり、 $E = E_F \sim -50 \text{ meV}$ のフェルミ面を重ねて示している。ARPES 測定にて観測されていた Γ 点を中心とする楕円形の構造 (α 構造) がよく再現されていることが分かる。また、BZ 境界付近 3 次元的な構造 (β 構造) も計算にて再現されていることが分かる。

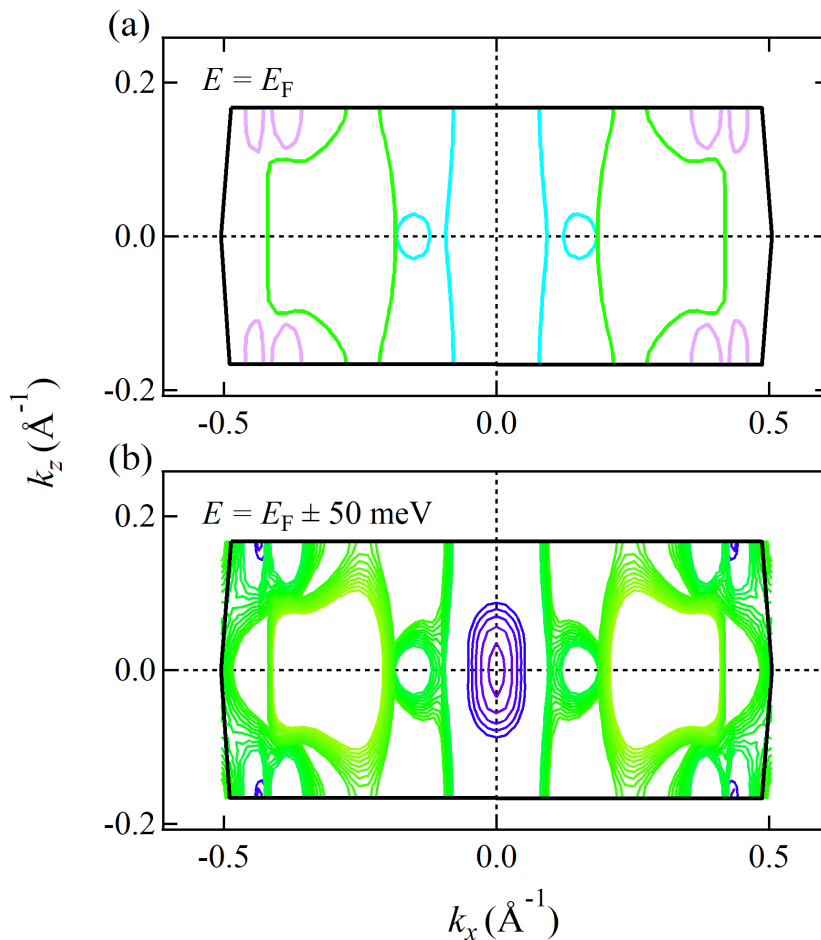


図 5.13: (a) 第一原理計算によって得られた BaIr₂Ge₇ の k_x - k_z 平面のフェルミ面。(b) は ARPES 測定結果を再現した計算結果であり、 $E = E_F \sim -50 \text{ meV}$ のフェルミ面を重ねて示している。

第6章 BaIr₂Ge₇における表面電子状態

前章では HAXPES・ARPES・第一原理計算を用いて BaIr₂Ge₇ のバンド構造とフェルミ面について述べた。ARPES 測定では $h\nu = 55$ eV の入射光を用いており、光電子の平均自由行程は数Å 程度であるため、得られたスペクトルに表面特有の電子状態が含まれている可能性が考えられる。BaIr₂Ge₇ は a, b 軸長に比べ c 軸長が長いため、劈開位置に依存して終端面の電子状態が異なる可能性が考えられる。本研究では HAXPES の検出角度依存性から表面とバルクとの電子状態の特徴を調べ、空間分解光電子分光より劈開された BaIr₂Ge₇ における終端面依存性を調べた。本章では、それぞれの実験手法により得られた結果とその考察について説明する。

6.1 硬 X 線光電子分光の検出深度依存性

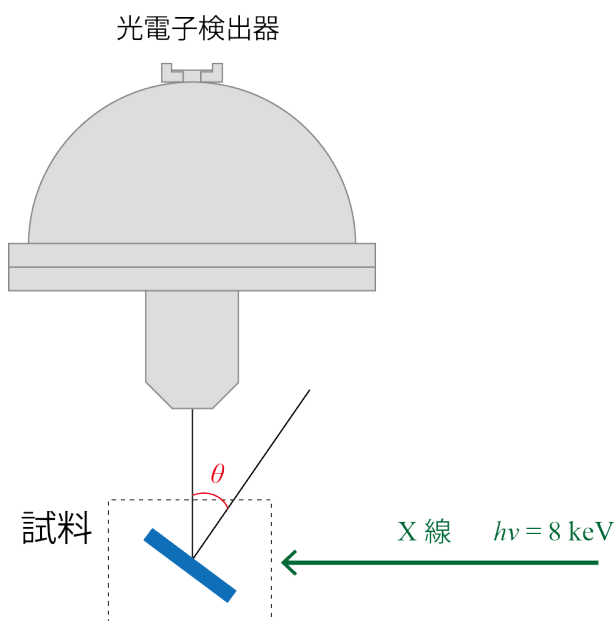


図 6.1: 硬 X 線光電子分光の検出深度依存性測定におけるセットアップ。

光電子分光における光電子検出深度は、試料法線方向と光電子検出器方向との角度 (検出角度 θ) にて調節することが可能であり (図 6.1 参照)、試料法線方向が光電子検出器方向と一致するとき ($\theta = 0$) に検出深度が最大となる。本研究では BaIr₂Ge₇ のバルクと表面との電子状態の切り分けを行うために、検出角度を変えて HAXPES 測定を行った。

6.1.1 内殻準位における表面電子構造

図 6.2 に HAXPES にて観測された (a)Ba 3*d* 準位、(b)Ir 4*f* 準位の内殻スペクトルの検出角度依存性を示す。これらのスペクトルは $h\nu = 7940$ eV の入射光を用い、 $T = 300$ K にて測定された。また、内殻スペクトルのスペクトル強度で規格化をした。検出角度は θ は 9.5° と 85° に設定しており、9.5° の方はバルクの寄与が多く、85° の方は表面の寄与を多く含む。

図 6.2(a) の Ba 3*d* 内殻スペクトルをみると、検出角度によって電子状態が大きく異なっていることが分かる。検出角度が 9.5° の内殻スペクトルはメインピークのみで構成されているのに対して、85° の内殻スペクトルはメインピークのスペクトル強度が減少し、メインピークよりも高結合エネルギー方向に構造を形成している。Ba 3*d*_{5/2} メインピークの結合エネルギーをみると、検出角度が 9.5° のスペクトルは 779.2 eV に位置し、85° のスペクトル 779.3 eV に位置している。このことから、どちらのメインピークも Ba₂ 価由来の構造であることが分かる。検出角度が 85° の内殻スペクトルにて観測された高結合エネルギー側の構造は 780.3 eV 付近に位置しており、Ba 金属の結合エネルギー (780.6 eV) と近い。これは、BaIr₂Ge₇ の表面に金属状態に近い Ba 原子が存在する事を示唆している。

図 6.2(b) に Ir 4*f* 準位の内殻スペクトルの検出角度依存性を示す。検出角度が 9.5° の Ir 4*f*_{7/2} 準位は 60.3 eV に位置しており、85° の Ir 4*f*_{7/2} 準位は 60.4 eV に位置している。Ir 4*f* スペクトル形状をみると、検出角度が 85° のスペクトルの方が 9.5° のスペクトルよりも非対称なスペクトル形状になっていることが分かる。この非対称性の起源として、BaIr₂Ge₇ の表面では Ir 金属 (緑点線) 準位に状態が増えたことが考えられる。5.1.1 章にも述べたように、BaIr₂Ge₇ の Ir 4*f* 準位は Ge 原子からの遮蔽電子により、Ir 金属状態よりも低結合エネルギー側に位置している。表面において Ir 金属準位に状態が増えたことは Ge 原子からの遮蔽電子が減少したことを示唆しており、BaIr₂Ge₇ の最表面にて部分的に Ir 原子と Ge 原子の共有結合が弱まったことが考えられる。

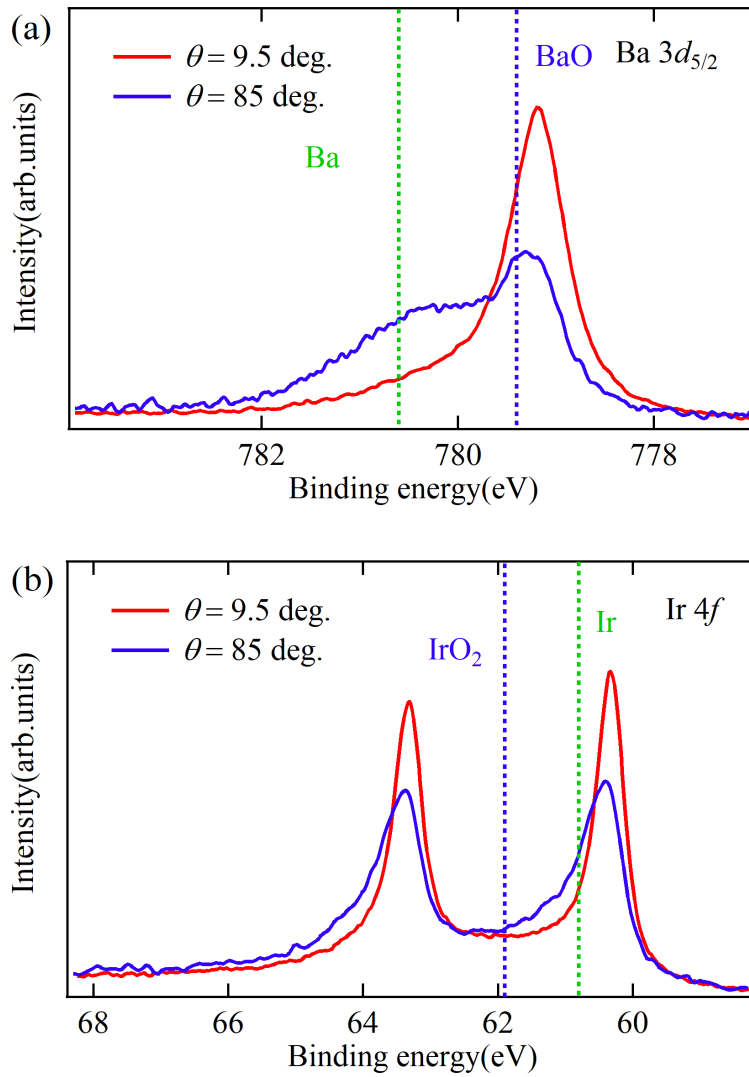


図 6.2: BaIr₂Ge₇ における内殻光電子スペクトルの検出角度依存性。(a)Ba 3d 準位、(b) Ir 4f 準位。それぞれのスペクトルは $h\nu = 7940$ eV の入射光を用い、 $T = 300$ K にて測定された。

6.1.2 価電子帯における表面電子構造

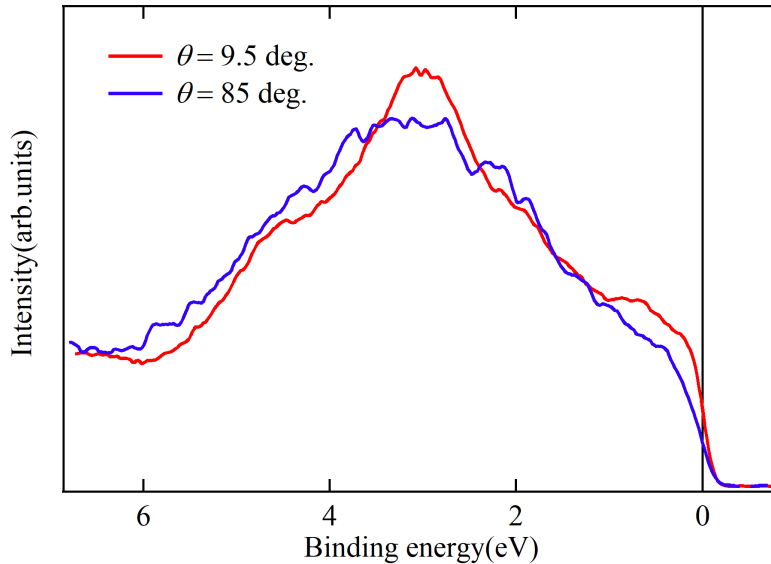


図 6.3: BaIr₂Ge₇ における価電子帯スペクトルの検出角度依存性。それぞれのスペクトルは $h\nu = 7940$ eV の入射光を用い、 $T = 300$ K にて測定された。

図 6.3 に BaIr₂Ge₇ における価電子帯スペクトルの検出角度依存性を示す。検出角度が 85° のスペクトルは価電子帯構造が 9.5° のスペクトルに比べブロードになっていることが分かる。特に、9.5° における 2.9 eV 付近の構造が広がっている。フェルミ準位上の状態密度をみると、検出角度が 85° のスペクトル強度が 9.5° のスペクトル強度より低いことが分かる。これは、バルクに比べ表面付近は伝導電子が減少していることを示唆している。一般的に、籠状物質は内包された原子がイオン化し、電子を籠状多面体構造に供給することで高い電気伝導性を保っている。BaIr₂Ge₇ の表面状態では、Ba 原子が部分的にイオン化せず Ba 金属に近い電子状態として存在しているため、Ba 原子から籠状多面体構造への電子供給が少なくなり、表面における伝導電子の減少が起きたと考えられる。

HAXPES での検出角度依存性にて、バルクと表面とで電子状態が異なることが分かった。BaIr₂Ge₇ の内殻スペクトルからは、表面では内包 Ba 原子から籠状多面体構造への電荷供給が行われておらず、Ir 原子と Ge 原子の共有結合が弱まっていることが考えられる。これらの結果を踏まえると、表面では籠状多面体構造が保持されていないと推測される。

6.2 空間分解光電子分光

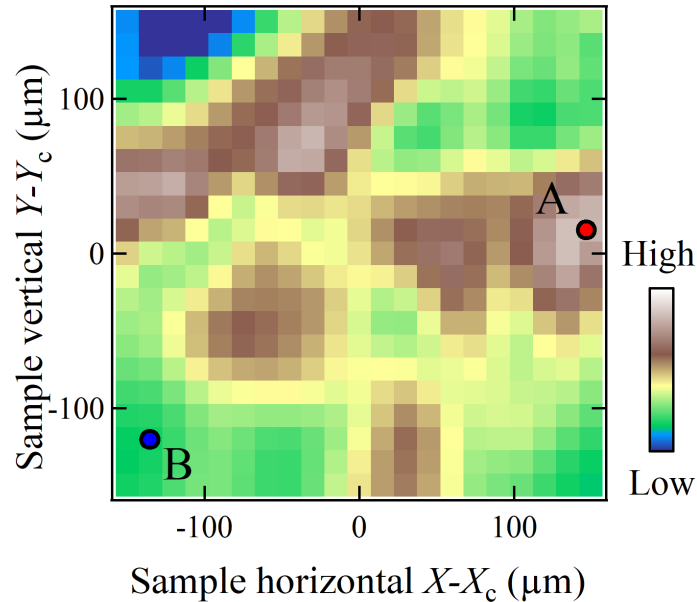


図 6.4: μ -PES にて得られた BaIr₂Ge₇ における劈開表面 (X-Y 方向) の空間マッピング像。横方向 (X 方向) と縦方向 (Y 方向) はそれぞれ $15\mu\text{m}$ ステップで測定され、マッピング像の中心 (X_c と Y_c) を基準として描写している。

図 6.4 は空間分解光電子分光 (μ -PES) にて得られた BaIr₂Ge₇ における劈開表面 (X-Y 方向) の空間マッピング像である。空間マッピング像の強度は Ba $4d_{5/2}$ における 88.7 eV ピーク (図 6.5(b) 点線) の強度を反映している。空間マッピング像をみると、BaIr₂Ge₇ 表面には空間位置に依存してマッピング強度が変化している。マッピング強度が高い領域は $(X - X_c, Y - Y_c) = (145\mu\text{m}, 15\mu\text{m})$ 付近に観測され、マッピング強度が低い領域は $(X - X_c, Y - Y_c) = (-145\mu\text{m}, -130\mu\text{m})$ 付近に観測された。これは、BaIr₂Ge₇ の劈開表面に 2 種類の表面電子状態が存在する事を示唆している。それぞれのドメインのサイズは、小さいもので $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 程度であり、大きいものは $130\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 程度である。

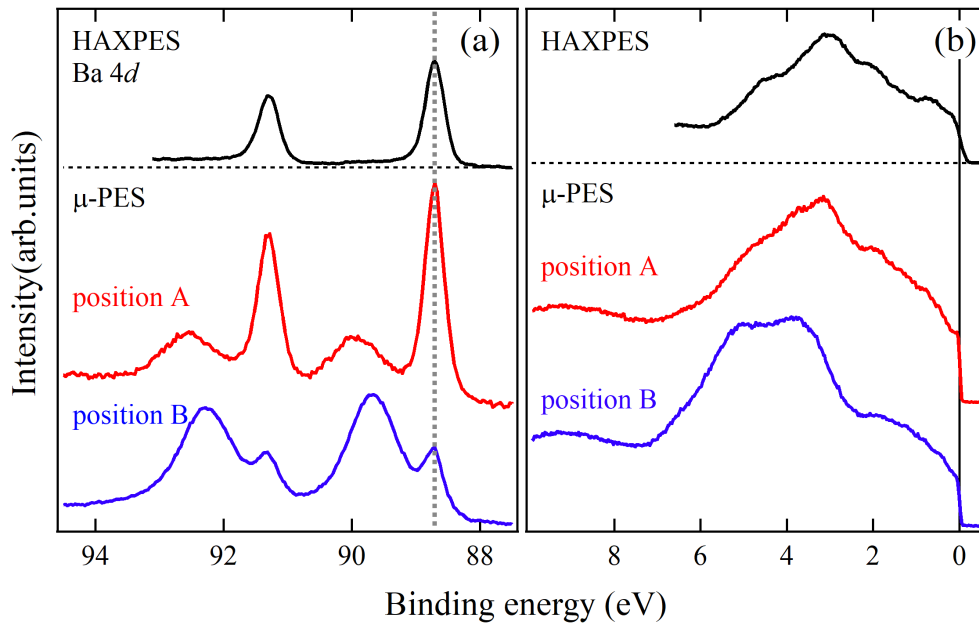


図 6.5: μ -PES により得られた高強度領域 (位置 A) と低強度領域 (位置 B) における (a) Ba 4d 内殻スペクトル (b) 価電子帯スペクトル。また、比較としてそれぞれのスペクトルと共に HAXPES 測定結果を示している。 μ -PES は入射光エネルギー $h\nu = 160$ eV (円偏光)、測定温度は $T = 10$ K であり、HAXPES は入射光エネルギー $h\nu = 7940$ eV (円偏光)、測定温度 $T = 150$ K である。

図 6.5(a) に μ -PES により得られた高強度領域 (位置 A) と低強度領域 (位置 B) における Ba 4d 内殻スペクトル並びに HAXPES 測定結果を示す。 μ -PES は $h\nu = 160$ eV の円偏光を用い、測定温度は $T = 10$ K であり、光電子の平均自由行程は数Å 程度であるため、表面特有の電子状態も含んでいる。HAXPES は入射光エネルギー $h\nu = 7940$ eV (円偏光)、測定温度 $T = 150$ K であり、バルクの電子状態を反映している。HAXPES の測定結果は一成分で構成されており、Ba $4d_{5/2}$ 準位と Ba $4d_{3/2}$ 準位はそれぞれ 88.7 eV と 91.3 eV に位置している。前章でも述べたように、HAXPES スペクトルは Ba2 価成分である。一方、位置 A と B 共に、 μ -PES 測定ではメインピークとブロードなサテライト構造の 2 成分が観測された。Ba $4d_{5/2}$ メインピークの結合エネルギーは、どちらの位置でも、88.7 eV であり、HAXPES 測定結果と同じ結合エネルギーである。このことから、Ba 4d メインピークがバルクの電子状態であり、サテライト構造は表面特有の電子状態であると考えられる。Ba $4d_{5/2}$ サテライト構造の結合エネルギーは位置 A と位置 B とで異なっており、位置 A では 90.0 eV であり、位置 B では 89.7 eV である。サテラ

イト構造の結合エネルギーは Ba⁰⁺ (90.0 eV) と近く、BaIr₂Ge₇ の劈開表面に Ba 金属に近い状態が存在していることを示唆しており、HAXPES 測定の検出角度依存性での結果と一致する。位置 A と位置 B を比較すると、メインピークとサテライト構造の強度比率が異なっており、位置 A ではメインピークの方がサテライト構造よりも強度が高いのに対して、位置 B ではサテライト構造の方がメインピークよりも高い。このことより、位置 A の方が位置 B よりもバルクの電子状態と近い原子環境にあることが分かる。

図 6.5(b) に μ -PES により得られた位置 A と位置 B における価電子帯スペクトル並びに HAXPES 測定結果を示す。位置 A の μ -PES スペクトルは HAXPES スペクトルと似た形状をしている。位置 A のスペクトルはメイン構造が 3.2 eV 付近にあり、肩構造が 4.9 eV 付近に観測され、HAXPES スペクトルに比べ全体的に高結合エネルギー方向に 0.3 eV 程度シフトしている。一方、位置 B での μ -PES スペクトルは HAXPES スペクトルとは異なるスペクトル形状が観測された。位置 B のスペクトルはメイン構造が 3.7 eV 付近にあり、肩構造が 5.2 eV 付近に観測され、HAXPES スペクトルに比べ全体的に高結合エネルギー方向に 0.8 eV 程度シフトしている。また、HAXPES や位置 A のスペクトルに比べ、肩構造の強度が高くなっていることが分かる。

6.3 部分状態密度計算

表面電子状態およびドメイン依存性の起源を探るために、Ba[Ir₈Ge₁₆] と Ba[Ir₂Ge₁₆] の籠状多面体構造の部分状態密度計算を行った。図 6.6(a) に Ba[Ir₈Ge₁₆]、(b) に Ba[Ir₂Ge₁₆] における各サイトの部分状態密度を示す。図 6.6(a) にて、Ba[Ir₈Ge₁₆] における Ir(2)/(4) サイトと Ge(2)/(3)/(6)/(7) サイトの部分状態密度を比較すると、フェルミ準位近傍と ~ 4.8 eV 付近の部分状態密度は似た形状をしているが、~ 2.8 eV 付近は異なる形状である。このことから、~ 4.8 eV 付近の状態密度が Ir-Ge 原子の結合軌道、フェルミ準位近傍が反結合軌道、~ 2.8 eV 付近が非結合軌道だと考えられる。図 6.6(b) をみると、Ir(1)/(3) の部分状態密度は Ir(2)/(4) と同様に ~ 2.8 eV 付近に高い状態密度を有している。しかし、Ir(2)/(4) の部分状態密度とは異なり、~ 1.9 eV、~ 4.2 eV 付近にも構造を持っている。

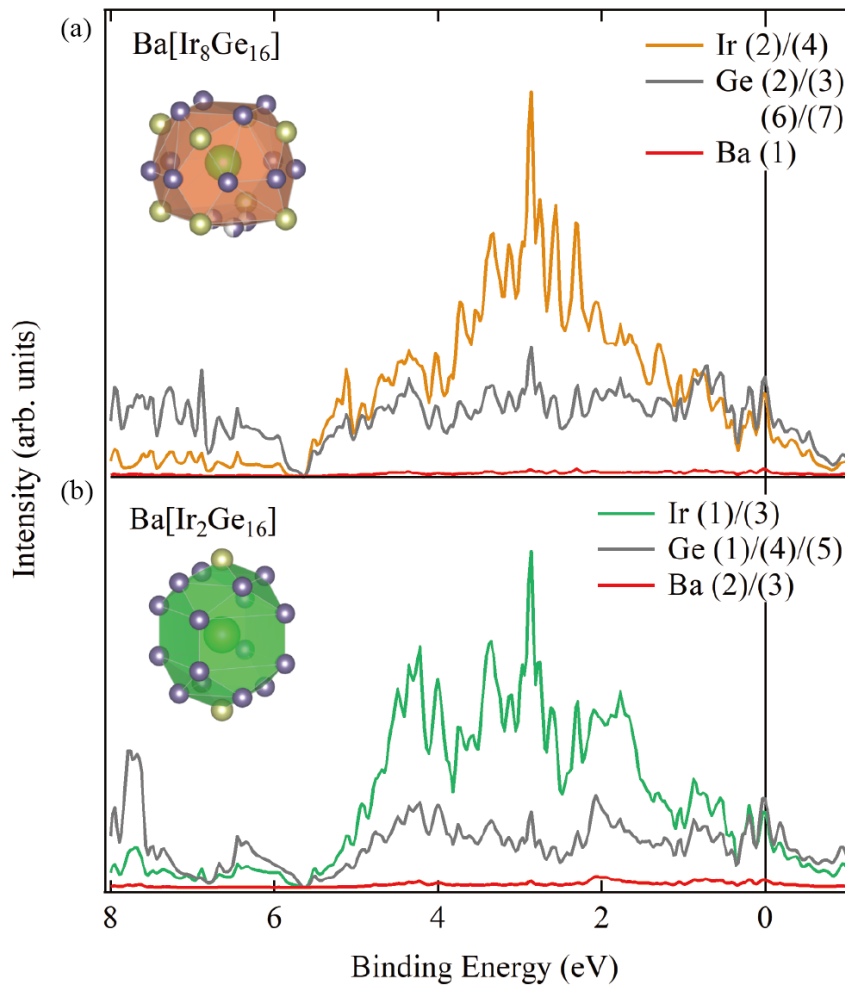


図 6.6: BaIr₂Ge₇ における (a)Ba[Ir₈Ge₁₆] と (b)Ba[Ir₂Ge₁₆] の籠状多面体構造の部分状態密度計算結果。

図 6.7(a) に Ba[Ir₈Ge₁₆] の部分状態密度と位置 A の μ -PES スペクトル、(b) に Ba[Ir₂Ge₁₆] の部分状態密度と位置 B の μ -PES スペクトルの比較を示す。なお、 μ -PES の入射光エネルギーは $h\nu = 160$ eV であり、Ir 5d 軌道の光イオン化断面積は Ge 4p 軌道に比べ 5 倍程度高い。そのため、 μ -PES スペクトルは Ir 5d 軌道の部分状態密度をより反映しており、Ge 4p 軌道の寄与は抑えられている。位置 A の μ -PES スペクトルにて観測された ~ 3.2 eV に位置するメイン構造と ~ 5.0 eV に位置する肩構造はそれぞれ Ir(2)/(4) 部分状態密度における ~ 2.9 eV 構造と ~ 4.3 eV 構造に対応している。位置 B の μ -PES スペクトルも同様に、 ~ 3.7 eV に位置するメイン構造と ~ 5.0 eV に位置する肩構造はそれぞれ Ir(1)/(3) 部分状態密度における ~ 2.9 eV 構造と ~ 4.3 eV 構造に対応している。

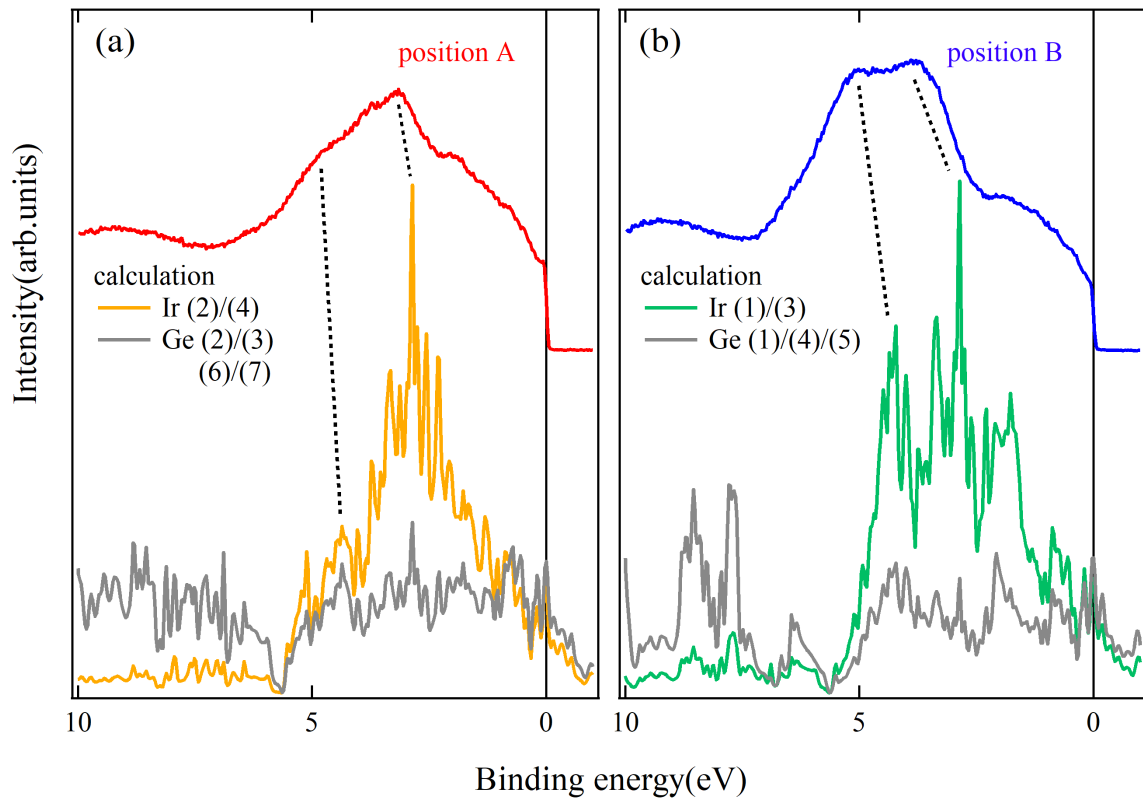


図 6.7: μ -PES 測定結果と第一原理計算の比較。(a) 位置 A の μ -PES スペクトルと Ba[Ir₈Ge₁₆] の部分状態密度。(b) 位置 B の μ -PES スペクトルと Ba[Ir₂Ge₁₆] の部分状態密度。

メイン構造と肩構造の強度比率をみると、Ir(2)/(4) サイトが位置 A の光電子スペクトルを再現しており、Ir(1)/(3) サイトが位置 B の光電子スペクトルを再現していることが分かる。これは、BaIr₂Ge₇ の空間マッピング像にて観測された 2 種類のドメインの起源が最表面の Ir 平面による影響だと考えられ、よりバルクに近い電子状態である位置 A は終端面が Ir(2)/(4) 平面であり、表面特有の電子状態を有する位置 B は終端面が Ir(1)/(3) 平面であると考えられる。

本研究により得られた結果と BaIr₂Ge₇ の結晶構造をもとに劈開後の最表面について考察する。図 6.8 に BaIr₂Ge₇ の結晶構造と Ir(2)/(4) および Ir(1)/(3) の劈開面を模式的に示す。なお、図中の赤点線が Ir(2)/(4) 平面が終端面となる場合の劈開位置であり、青点線が Ir(1)/(3) 平面が終端面となる場合の劈開位置である。Ir(2)/(4) 平面が終端面となる場合は、Ba[Ir₈Ge₁₆] 多面体構造で劈開される時 (劈開位置 α) と 2 枚の Ir(2)/(4) 平面間で劈開される時 (劈開位置 α^*) の 2 種類であり、Ir(1)/(3) 平面が終端面となる場合

は、Ba[Ir₂Ge₁₆] 多面体構造で劈開される時 (劈開位置 β) と Ba[Ir₈Ge₁₆] 多面体構造で劈開される時 (劈開位置 β^*) の 2 種類である。先行研究における X 線構造解析を考慮すると [9]、劈開位置 β^* は Ge(2)-Ge(4) ペアおよび Ge(3)-Ge(4) ペアであり、原子間距離が $\sim 3.4 \text{ \AA}$ と他の Ge-Ge ペアよりも長いため、劈開されやすいと考えられる。

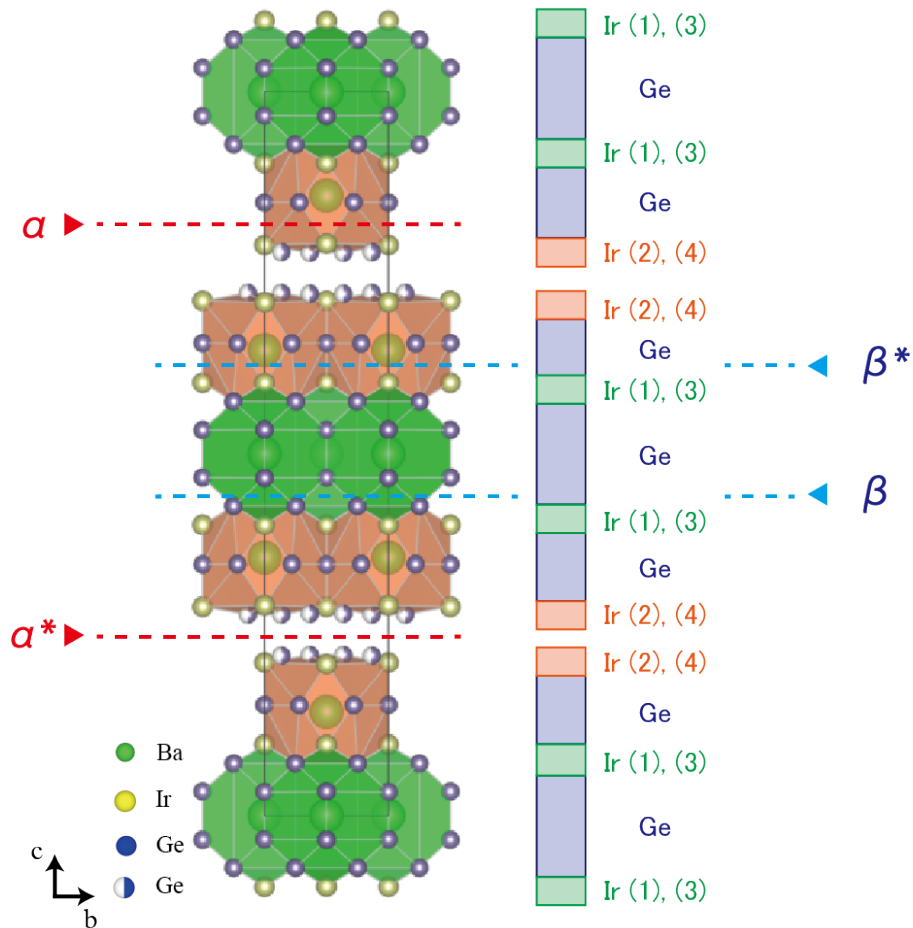


図 6.8: BaIr₂Ge₇ における劈開時の終端面の模式図。図中の赤点線が Ir(2)/(4) 平面が終端面となる場合の劈開位置であり、青点線が Ir(1)/(3) 平面が終端面となる場合の劈開位置である。

劈開位置が α^* の場合、2つの Ba[Ir₈Ge₁₆] 多面体構造の間に位置しており、最表面の籠状多面体構造は維持されている。このとき、内包された Ba 原子はバルクと似た状況下であり、Ba 2 価を取りやすいと考えられる。そのため、 μ -PES における Ba 4d メインピークは α^* の終端面からの寄与であると考えられる。一方、その他の劈開位置の場合、籠状多面体構造を構成している Ir-Ge の結合を切断するように劈開されるため、BaIr₂Ge₇ の最表面の籠状多面体構造は破壊される。その結果、内包されていた Ba は籠状多面体

構造に電荷供給が出来なくなり、Ba 0 価に近い状態として存在していると考えられ、Ba $4d$ 準位にサテライト構造をもたらすと考えられる。

本研究より、 BaIr_2Ge_7 の表面には 2 種類のドメイン構造が存在することが分かった。第一原理計算との比較より、位置 A は Ir(2)/(4) サイトの寄与を反映しており、位置 B は Ir(1)/(3) サイトの寄与を反映してしていると考えられる。これらのドメイン構造の起源として、最表面の籠状多面体構造の状態が大きく関わっており、最表面の籠状多面体構造が保持される場合、よりバルクに近い電子状態を示す事が明らかとなった。

第7章 BaIr₂Ge₇における準粒子の温度依存性

本章では光電子分光法を用いて BaIr₂Ge₇ におけるラットリングについて議論をする。光電子スペクトルには準粒子の自己エネルギーの情報が含まれており、これまでに銅酸化物高温超伝導などにおいて光電子スペクトルから準粒子の自己エネルギー抽出がなされている [35]。もし、Ba 原子がラットリングをしているならば、ラットリング由来の非調和振動フォノンが籠状多面体の電子状態と結合し、温度に依存して電子状態が変化することが期待される。そのため、本研究では籠状多面体構造における電子状態の温度依存性を観測することで、BaIr₂Ge₇ における特徴的なフォノンモードを調べた。本章では、実験および理論計算により得られた結果とその考察について説明する。

7.1 垂直放出スペクトルの温度依存性

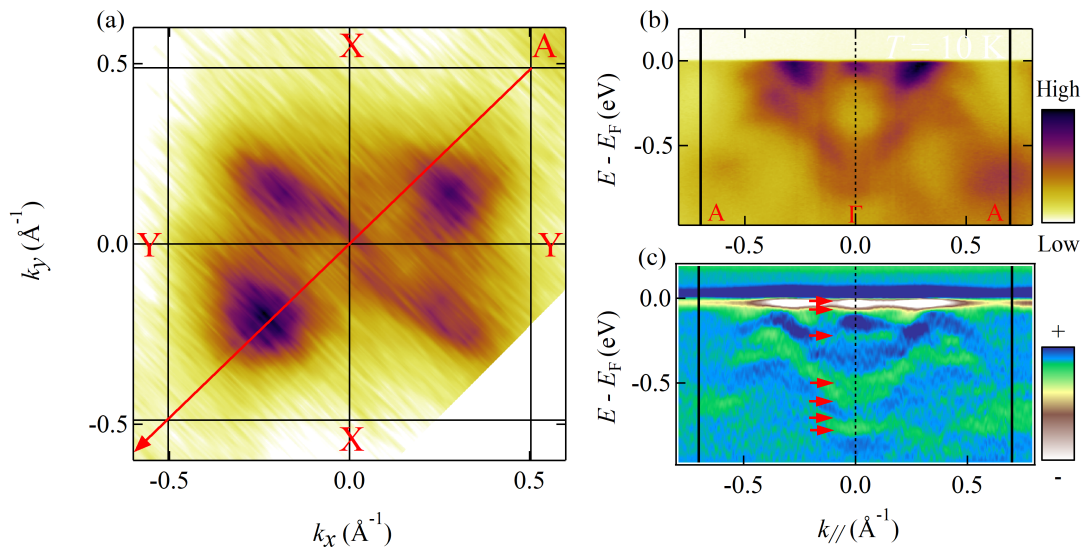


図 7.1: BaIr₂Ge₇ における (a) フェルミ面、(b) A- Γ -A 方向のバンド分散、A- Γ -A 方向の ARPES スペクトルの二回微分像。入射光エネルギーは $h\nu = 55$ eV を用い、測定温度は $T = 10$ K である。

図 7.1(a) に観測された BaIr₂Ge₇ のフェルミ面を、(b) に A- Γ -A 方向の ARPES スペクトルおよび (c) に ARPES スペクトルの 2 回微分像を示す。ARPES 測定は入射光エネルギー $h\nu = 55$ eV の円偏光を用い、 $T = 10$ K にて測定を行った。また、表面特有の電子状態の寄与を避けるために、Ba 4d 内殻を参照しバルクに近いドメインを選んでいる。図 7.1(b) と (c) より、いくつかのバンド構造が $k_{//} = 0$ \AA^{-1} にあることが分かる。これらのバンド構造のうち、フェルミ準位付近の構造は鞍点構造であり、第一原理計算より Ir(2)-Ir(4) 平面の寄与が大きいことが分かっている。図 7.2 に $k_{//} = 0$ \AA^{-1} における EDC(垂直放出スペクトル) の温度依存性を示す。測定温度は $T = 10 \sim 190$ K であり、低温から高温へ昇温しながら測定を行った。なお、昇温による真空悪化には注意を払い、全温度帯において測定槽の真空度は 10^{-8} Pa 程度である。

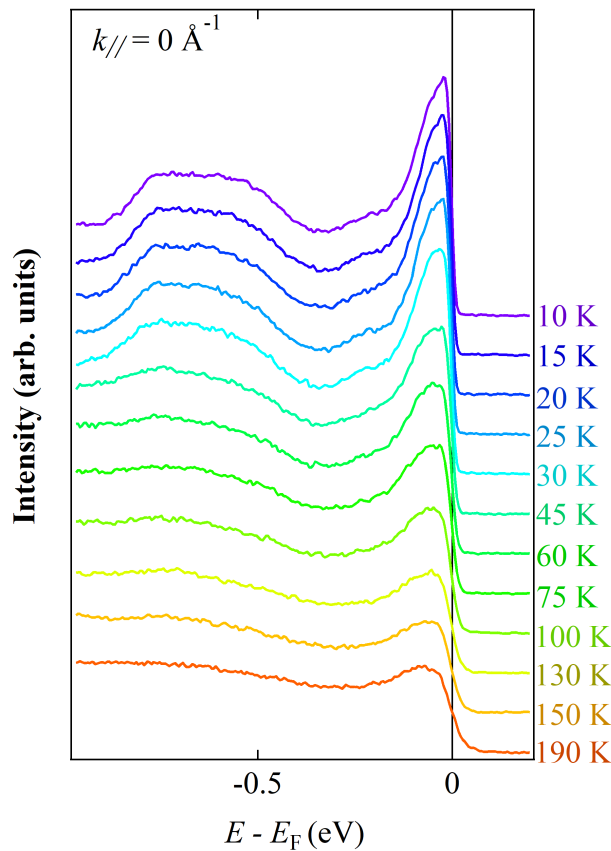


図 7.2: Γ 点のエネルギー分布曲線 (EDC) の温度依存性。測定温度は $T = 10 \sim 190$ K である。

$T = 10$ K の垂直放出スペクトルをみると、フェルミ準位付近の鞍点構造や -0.7 eV 付近のハンプ構造が明瞭に観測された。これらの構造は温度上昇に伴いブロードになっていく傾向が見られた。特に、 $T = 10$ K から 75 K までは温度上昇に伴うブロードニングが顕著にあらわれ、 75 K 以上の温度領域では大きな変化はしなかった。第 3.3 章にて述べたように、光電子分光のスペクトルには準粒子の自己エネルギーの情報が含まれており、スペクトルの半値半幅 $\Delta E/2 = \hbar/\tau$ は自己エネルギーの虚部 $\text{Im}\Sigma$ を反映している。このことより、温度上昇に伴う垂直放出スペクトルのブロードニングは、温度上昇に伴い BaIr₂Ge₇ の準粒子の寿命 τ が減少していることを示唆している。本研究では、得られた垂直放出スペクトルをフィッティングすることで、各温度における準粒子の半値全幅を抽出した。

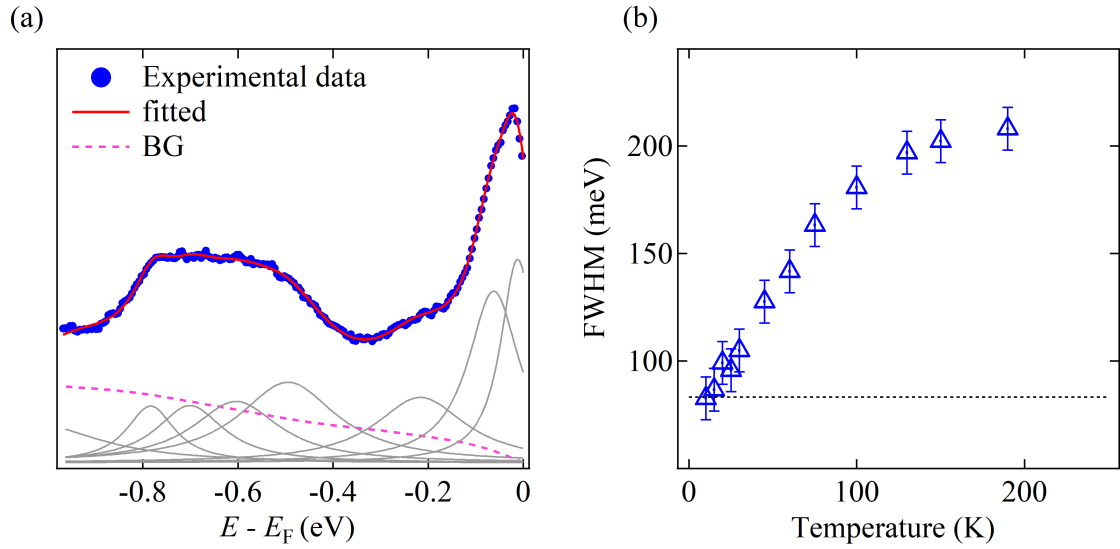


図 7.3: (a) $T = 10$ K の垂直放出スペクトルのフィッティング。垂直放出スペクトルはフェルミ準位を基準に対称化しており、各ピークは Voigt 関数を用いて計算している。青点は実験結果であり、赤線はフィッティング結果、灰色線はピーク分解したフィッティング結果、ピンク色の点線は積算されたバックグラウンドを示している。(b) 光電子スペクトルの半値全幅 ΔE の温度依存性。半値全幅は $E - E_F = -11$ meV のピークから推定している。

図 7.3(a) に $T = 10$ K におけるフィッティング結果を示す。青点は実験結果であり、赤線はフィッティング結果、灰色線はピーク分解したフィッティング結果、ピンク色の点線は積算されたバックグラウンドを示している。フィッティングでは各ピークをガウス分布関数とローレンツ分布関数を畳み込みされた関数 (Voigt 関数)

$$\begin{aligned}
 V(x, \sigma, \Delta E) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(x', \sigma) L(x - x', \Delta E) dx' \\
 G(x, \sigma) &\equiv \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \\
 L(x, \Delta E) &\equiv \frac{\Delta E}{\pi(x^2 + \Delta E^2)}
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

にて再現している。ガウス分布関数における σ は実験条件による分解能をもとに設定しており、ローレンツ分布関数における ΔE は $\sqrt{(\text{最低温の幅})^2 + (\text{温度依存する幅})^2}$ にてフィッティングを行った。垂直放出スペクトルはフェルミ準位を基準に対象化されており、バックグラウンドは Shirley 法を用いた [36]。各ピークの結合エネルギーはスペクトルのバンド底と 2 回微分スペクトル (図 7.2(c) 赤矢印) をもとに決定しており、 E_F か

ら-0.5 eV までのピーク強度比はそれぞれの温度帯で固定している。図 7.3(b) にフィッティングより得られた光電子スペクトルの半値全幅 ΔE の温度依存性を示す。半値全幅は $E - E_F = -11$ meV のピークから推定している。先述したように、フィッティングにより得られた光電子スペクトルの半値全幅 ΔE は準粒子の寿命を反映している ($\Delta E \propto \tau^{-1}$)。しかし、第一原理計算結果にて述べたように BaIr₂Ge₇ はスピン軌道相互作用により複雑なバンド構造となっており、実際のピーク数よりも少なく見積もっている可能性がある。そのため、光電子スペクトルの半値全幅 ΔE と準粒子の寿命 \hbar/τ は一対一対応していないことに気を付ける必要がある ($\Delta E \neq \tau^{-1}$)。半値全幅 ΔE の温度依存性をみると、 $T = 10$ K から 75 K にかけて半値全幅が急激に増加しているが、 $T = 75$ K 以上の温度領域では増加が緩やかになっている事がわかり、全体的に上に凸な温度依存性を示している。準粒子の寿命 \hbar/τ には、様々な寄与が考えられ、主だった寄与として、不純物散乱 τ_{imp}^{-1} ・電子-電子散乱 τ_{e-e}^{-1} ・電子-格子散乱 τ_{e-p}^{-1} が考えられる。これらの寄与はそれぞれ温度依存性が異なっている。不純物散乱 τ_{imp}^{-1} は結晶中の不純物や格子欠陥によるポテンシャル散乱であるため、温度に依存せず、どの温度帯でも一定である。そのため、本研究で観測された熱ブロードニングには当てはまらない。

$$\tau_{imp}^{-1} = \text{const.} \quad (7.2)$$

電子-電子散乱 τ_{e-e}^{-1} (電子-ホール散乱) は荷電キャリアの相互散乱であり、

$$\tau_{e-e}^{-1} = 2\beta[(\pi k_b T)^2 + E^2] \quad (7.3)$$

と記述される。ここで β は物質に依存する定数であり、典型的な金属である Cu は β が非常に小さい [37]。電子-電子散乱の寄与は T^2 の温度依存性を示し、比較的大きな有効質量を持つ遷移金属にて顕著に観測される。しかし、電子-電子散乱は十分低温領域にて T^2 依存性を示すため、本研究のような広い温度帯での準粒子の寿命変化の由来としては考えづらい。電子-格子散乱は原子の熱振動によるポテンシャル場の歪みからなる伝導電子の散乱であり、熱ブロードニングの主な寄与であると考えられる。電子-格子散乱における準粒子の寿命は、

$$\tau(\epsilon, T)^{-1} = 2\pi \int_0^{\omega_{\max}} \alpha^2 F(\Omega') [1 - f(\epsilon - \Omega') + 2n(\Omega') + f(\epsilon + \Omega')] d\Omega', \quad (7.4)$$

と記述される。ここで $\alpha^2 F(\Omega)$ はエリアシュベルグ関数であり、 $n(\Omega)$ はボーズ-アインシュタイン分布関数、 $f(\Omega)$ はフェルミ-ディラック分布関数である。エリアシュベルグ

関数はデバイモデルの場合は

$$\alpha^2 F(\Omega) = \lambda \left(\frac{\Omega}{\Theta_D} \right) \quad (7.5)$$

とあらわされ、アインシュタインモデルの場合は

$$\alpha^2 F(\Omega) = \lambda \Theta_E \frac{\delta(\Omega - \Theta_E)}{2} \quad (7.6)$$

とあらわされる [38–41]。ここで、 Θ_D と Θ_E はそれぞれデバイ温度とアインシュタイン温度であり、 λ は電子-フォノン結合定数である。図 7.4 にデバイモデルと単純なアインシュタインモデルにおける準粒子の寿命の温度依存性を示す。デバイ温度とアインシュタイン温度は比熱測定で得られた値 ($\Theta_D = 303$ K, $\Theta_E = 60/118$ K) を用い、電子-フォノン結合定数は 0.56 として計算している。デバイモデルもアインシュタインモデルはどちらも下に凸な振る舞いを示しており、 $T = 100$ K 以上の高温領域では温度に比例して増加している。BaIr₂Ge₇ における電気抵抗率と光電子分光スペクトルの半値全幅 (図 7.3(b)) はどちらも上に凸な振る舞いを示しており [8, 9]、単純なデバイモデルやアインシュタインモデルでの理論計算では説明がつかない。

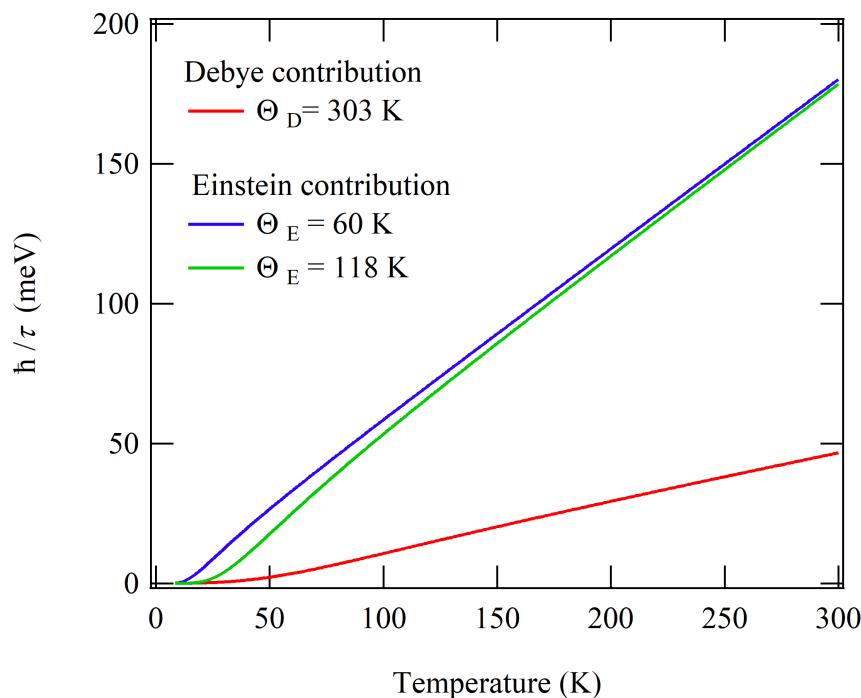


図 7.4: デバイモデルとアインシュタインモデルにおける準粒子の寿命の温度依存性。電子-フォノン結合定数は 0.56 として計算を行っている。

先行研究の電気抵抗率の温度依存性では上に凸な振る舞いの理由として Ioffe-Regel

極限による飽和抵抗値を用いている。Ioffe-Regel 極限において、電子がブロッホ波束が形成できなく、キャリアが局在化する条件は $k_F l = 2\pi\hbar d/e^2\rho$ が 1 よりも十分に小さい場合である。ここで、 k_F はフェルミ波数、 l は平均自由行程、 d は格子定数である。先行研究では BaIr₂Ge₇ の飽和抵抗率は $\rho_{max} = 351 \mu\Omega\text{cm}$ と報告されているが、この値より $k_F l$ を見積もると a 軸方向では 4.71 (c 軸方向では 27.69) となりキャリアの局在化条件を満たさない。このことより、電気抵抗率における上に凸な振る舞いの由来として Ioffe-Regel 極限は考えづらいと思われる。

また、先行研究では電気抵抗測定と比熱測定にて、実験データを再現する際のモデルが異なっている。比熱測定では調和振動子と 2 個の非調和振動子を考慮したモデルであるが [8]、電気抵抗率の温度依存性では、上に凸な振る舞いを再現するために、調和振動子由来の Bloch-Grüneisen 項と Ioffe-Regel 極限による飽和抵抗率との並列抵抗モデルにて再現している [8,9,42]。そのために、両測定にて得られたデバイ温度 Θ_D が異なっており（比熱測定： $\Theta_D = 303 \text{ K}$ / 電気抵抗測定： $\Theta_D = 240 \text{ K}$ ）、統一的な見解は未だない。

7.2 非調和振動を考慮した理論計算

近年、Dahm と Ueda によって、非調和振動フォノンについての理論モデルが提唱され、ラットリング物質特有の上に凸な電気抵抗の振る舞いの起源が非調和振動子の電子散乱であることが示されている [43]。また、この理論では、非調和振動フォノンを仮定すると、電気抵抗が低温領域では T^2 に従い、高温領域では $T^{0.5}$ に従う。図 7.5 に両対数スケールでの (a) 電気抵抗 $\rho - \rho_0$ と (b) 半値全幅 $\Delta E - \Delta E_0$ の温度依存性を示す。なお、それぞれ残留抵抗 ρ_0 と $T = 10 \text{ K}$ の半値全幅 (ΔE_0) を引いている。電気抵抗 $\rho - \rho_0$ をみると、低温領域は $T^{2.28}$ に従い、高温領域は $T^{0.75}$ に従うことが分かる。半値全幅 $\Delta E - \Delta E_0$ は低温領域は $T^{1.50}$ に従い、高温領域は $T^{0.46}$ に従っている。また、どちらの測定においても変曲点は $T = 76 \text{ K}$ である。このような結果は非調和振動モデルの温度依存性と近く、BaIr₂Ge₇ において非調和振動による電子-格子散乱が効いていると考えられる。従って、本研究では Dahm と Ueda による非調和振動フォノンモデルを考慮して、電気抵抗と半値全幅の温度依存性の理論計算を行った [43]。

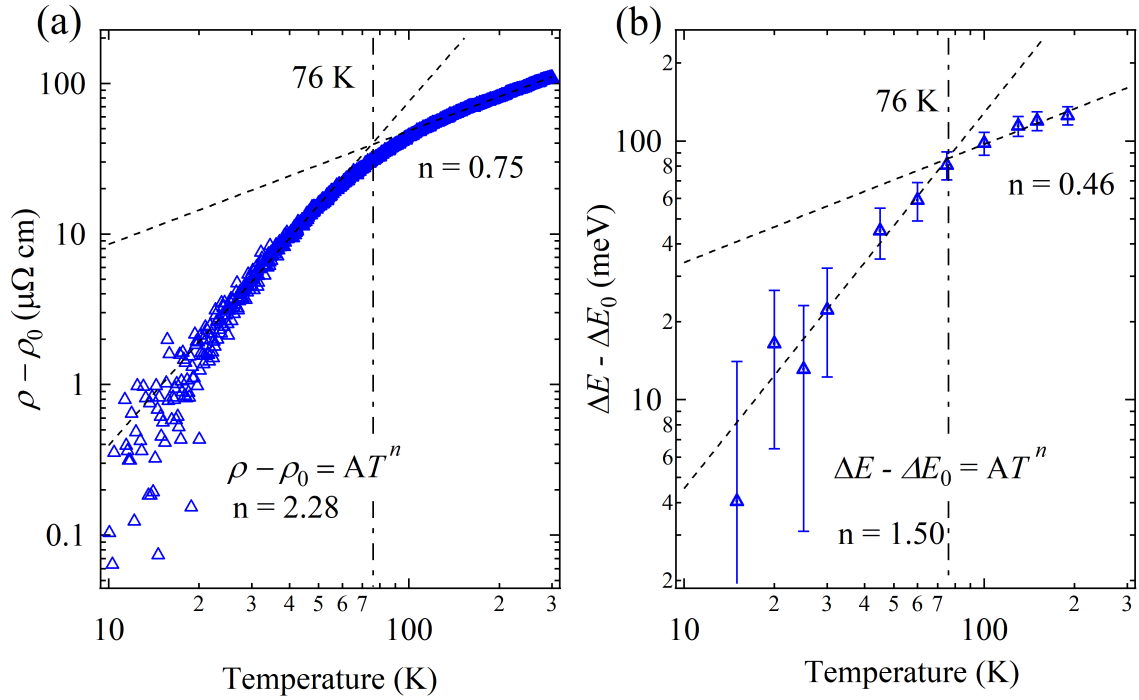


図 7.5: (a) 電気抵抗 $\rho - \rho_0$ と (b) 半値全幅 $\Delta E - \Delta E_0$ の温度依存性。縦軸と横軸共に対数スケールにて表示しており、それぞれ残留抵抗 ρ_0 と $T = 10$ K の半値全幅 (ΔE_0) を引いている。

以下に本研究で用いた非調和振動子モデルについて概説する。非調和振動モデルのハミルトニアンは4次の項を用いて、

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}ax^2 + \frac{1}{4}bx^4 \quad (7.7)$$

と記述される。ここで、 a と b はポテンシャル形状を定める定数であり、 $b > 0$ である。このハミルトニアンに対して熱平均をとり、自己無撞着な準調和近似を行うことで有効ハミルトニアン

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega_0^2x^2 \quad (7.8)$$

が得られる。ここで、

$$M\omega_0^2 = a + b \langle x^2 \rangle_{\omega_0, T} \quad (7.9)$$

$$\langle x^2 \rangle_{\omega_0, T} = \frac{\hbar}{M\omega_0} \left[\frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right]$$

である。 ω_0 は有効フォノン振動数であり、通常の調和振動子モデルとは異なり、温度

に依存するパラメーターである。有効フォノン振動数 ω_0 は非線型方程式より

$$\left(\frac{\omega_0}{\omega_{00}}\right)^2 = 1 + \beta \frac{\omega_{00}}{\omega_0} \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \frac{\omega_0}{\omega_{00}} \right) \quad (7.10)$$

となる。 β は非調和振動性の大きさであり、 ω_{00} は $T = 0$ K のときの有効フォノン振動数 ω_0 である。図 7.6 に有効フォノン振動数 ω_0 の温度依存性を示す [43]。なお、縦軸と横軸は $T = 0$ K のときの有効フォノン振動数 ω_{00} にて規格化している。図 7.6 から分かるように非調和振動の大きさ β が大きくなるにつれて、温度上昇に伴う有効フォノン振動数の変化は大きくなる。例えば、 $\omega_{00} = 100$ K, $\beta = 6$ であれば、 $T = 300$ K における有効フォノン振動数は 185 K 程度である。

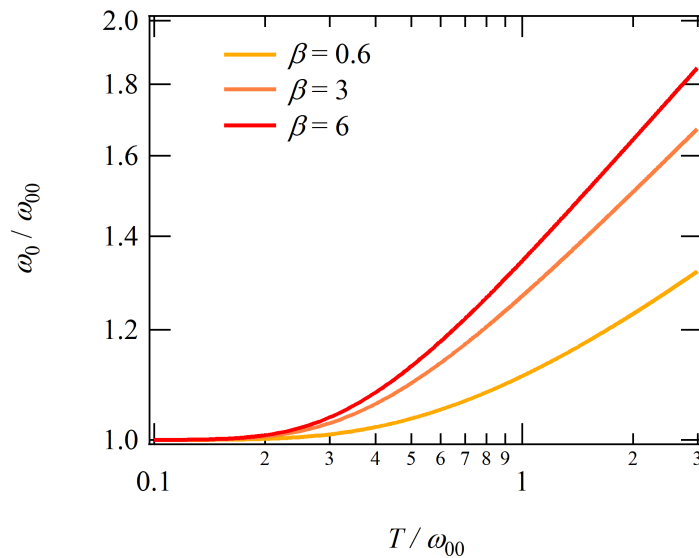


図 7.6: 有効フォノン振動数 ω_0 の温度依存性。縦軸と横軸は $T = 0$ K のときの有効フォノン振動数 ω_{00} にて規格化している。[43]

フォノンのスペクトル関数 $A(\Omega)$ は、電子-フォノン相互作用によるフォノン自己エネルギー $\Pi(\omega)$ を考慮して、

$$A(\Omega) = \frac{1}{\pi} \frac{4\omega_0\Gamma_0\Omega}{(\Omega^2 - \omega_r^2)^2 + 4\Gamma_0^2\Omega^2} \quad (7.11)$$

となる。ここで、 ω_r は繰り込まれたフォノン振動数であり、フォノンの自己エネルギーを用いて、 $\omega_r^2 = \omega_0^2 + 2\omega_0 \text{Re} \Pi(\omega)$ である。また、 Γ_0 はフォノン減衰率であり、温度に依存せず一定の値となる。

非調和フォノンのスペクトル関数 $A(\Omega)$ を用いて準粒子寿命のエネルギー依存性 $\tau_A^{-1}(\epsilon)$

は、

$$\tau_A(\epsilon)^{-1} = \pi g^2 N(0) \int_0^\infty A(\Omega') [2n(\Omega') + f(\Omega' + \epsilon) + f(\Omega' - \epsilon)] d\Omega' \quad (7.12)$$

と定義される [43,44]。ここで、 g は電子-フォノン結合定数 ($g^2 \propto \omega_0^{-1}$) であり、 $N(0)$ はフェルミ準位上の状態密度である。有効フォノン振動数が温度依存性を持つため、 g もまた温度に依存するパラメーターとなる [43]。このようにして、非調和振動を考慮した準粒子寿命の温度依存性 $\tau_A^{-1}(T)$

$$\tau_A^{-1}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \tau_A(\epsilon) \frac{df}{d\epsilon} \quad (7.13)$$

および電気抵抗の温度依存性 $\rho(T)$

$$\rho(T) = \frac{4\pi}{\omega_p^2} \tau^{-1}(T) = -\frac{4\pi}{\omega_p^2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \tau(\epsilon) \frac{df}{d\epsilon} \right]^{-1} \quad (7.14)$$

が得られる。

本研究では電気抵抗 $\rho - \rho_0$ の起源を調べるために、2つの非調和振動フォノンとデバIFOノンを考慮したモデルにてフィッティングを行った。図 7.7 に非調和振動子モデルを用いた (a) 電気抵抗 $\rho - \rho_0$ 、(b) 光電子スペクトルの半値全幅 $\Delta E - \Delta E_0$ のフィッティング結果を示す。図 7.7(a) の赤線に示すように、BaIr₂Ge₇ の電気抵抗は非調和振動子を考慮した理論計算にてよく再現され、各パラメーターは $\rho_0 = 101 \mu\Omega\text{cm}$ 、 $\Theta_D = 303 \text{ K}$ 、 $\omega_{r0}^{(2)} = 70.6 \text{ K}$ 、 $\omega_{r0}^{(1)} = 146.9 \text{ K}$ 、 $\beta = 2.0$ 、 $\Gamma_0 = 2 \text{ K}$ 、 $\omega_0 \text{Re}\Pi(\omega) = -(11\text{K})^2$ となった。ここで、 ω_{r0} は $T = 0 \text{ K}$ における繰り込まれた有効フォノン振動数である。さらに、図 7.7(b) に示すように、光電子スペクトルの半値全幅は 1 つの非調和振動フォノン ($\omega_{r0}^{(2)} = 70.6$) とデバIFOノンを考慮したモデルにて良く再現され、各パラメーターは電気抵抗のフィッティングと同じ値となった。なお、光電子分光で得られる準粒子の寿命は全方向の散乱を反映するのに対し、電気抵抗は散乱角度に依存し、前方散乱に比べ後方散乱の方が寄与が大きい。そのため、光電子分光と電気抵抗の準粒子寿命を比較するには注意が必要である。しかし、両測定の低温及び高温領域の T 依存性は近いことから、散乱角度による影響は小さいと考えられる。

まず、有効フォノン振動数について考察する。電気抵抗および光電子スペクトルの非調和振動モデルフィッティングにより、非調和振動フォノンのエネルギーが抽出され、 $\omega_{r0}^{(1)} = 146.9 \text{ K}$ と $\omega_{r0}^{(2)} = 70.6 \text{ K}$ となった。有効フォノン振動数は先行研究での比熱測定によって得られたアインシュタイン温度 ($\Theta_{E1} = 118 \text{ K}$ 、 $\Theta_{E2} = 60 \text{ K}$) と同じ意

味合いを持ち、本研究で得られた ω_{r0} と Θ_{E1} は同じエネルギースケールとなった。また、籠状物質におけるラットリングは、籠状構造のサイズが大きく、対称性が高い方が、非調和フォノンのエネルギーが低下することが分かっている [5]。この点を踏まえると、 $\omega_{r0}^{(2)}$ と $\omega_{r0}^{(1)}$ はそれぞれ Ba[Ir₈Ge₁₆] と Ba[Ir₂Ge₁₆] 籠状多面体に由来している非調和フォ

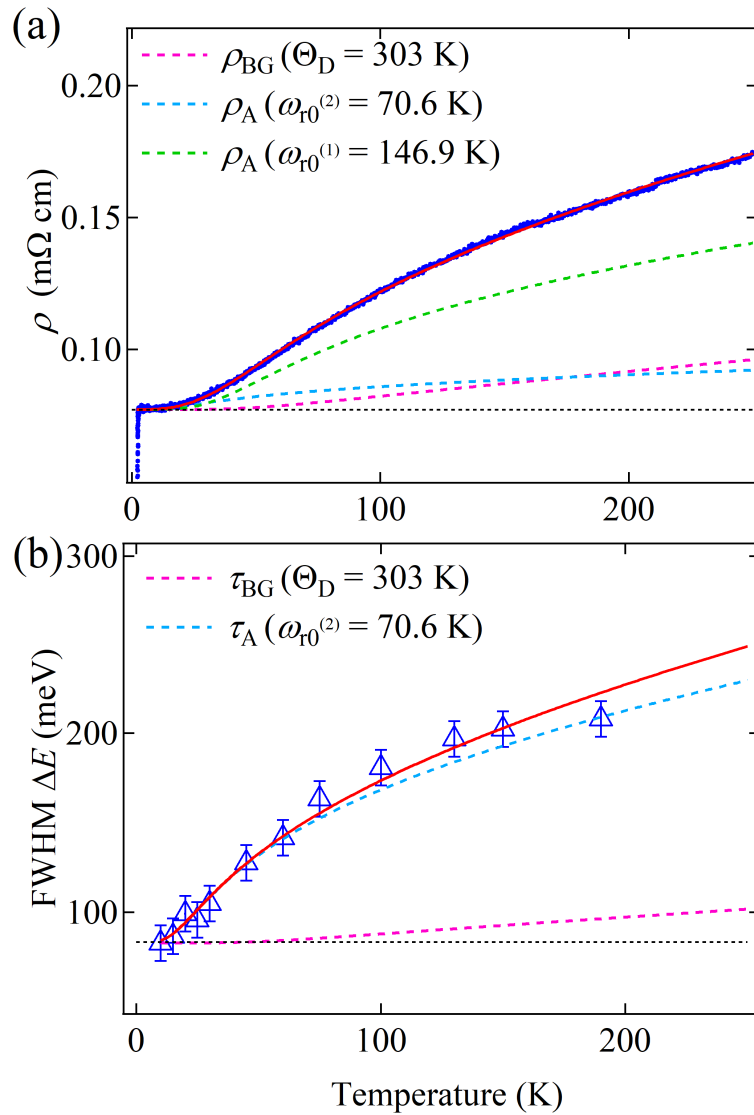


図 7.7: 非調和振動子モデルを用いたフィッティング結果。(a) 電気抵抗 $\rho - \rho_0$ 、(b) 光電子スペクトルの半値全幅 $\Delta E - \Delta E_0$ 。フィッティングでは、 $\omega_{r0}^{(2)} = 70.6 \text{ K}$ と $\omega_{r0}^{(1)} = 146.9 \text{ K}$ の非調和振動子フォノンと $\Theta_D = 303 \text{ K}$ のデバイフォノンを考慮している。水色と緑色の点線はそれぞれ非調和フォノンの寄与を示しており、ピンク色の点線はデバイフォノンの寄与を示している。[45]

ノンモードだと考えられる。図7.7(b)に示すように、光電子分光の半値全幅は、電気抵抗とは異なり、単一の非調和フォノンモードの場合が一番良く実験値を再現できた。単一の非調和フォノンにより光電子スペクトルの熱ブロードニングが再現できた理由として、光電子分光では鞍点構造を観測しており、Ir(2)/(4)平面の電子状態を強く反映していた事が考えられる。この鞍点構造の電子はIr(2)/(4)平面を含んでいるBa[Ir₈Ge₁₆]多面体構造の非調和フォノンモードと良く結合していたため、単一の非調和フォノンにて再現できたと考えられる。一方、電気抵抗はフェルミ面全体の電子状態を含むため、Ba[Ir₈Ge₁₆]とBa[Ir₂Ge₁₆]の非調和フォノンの両方が反映されたと考えられる。

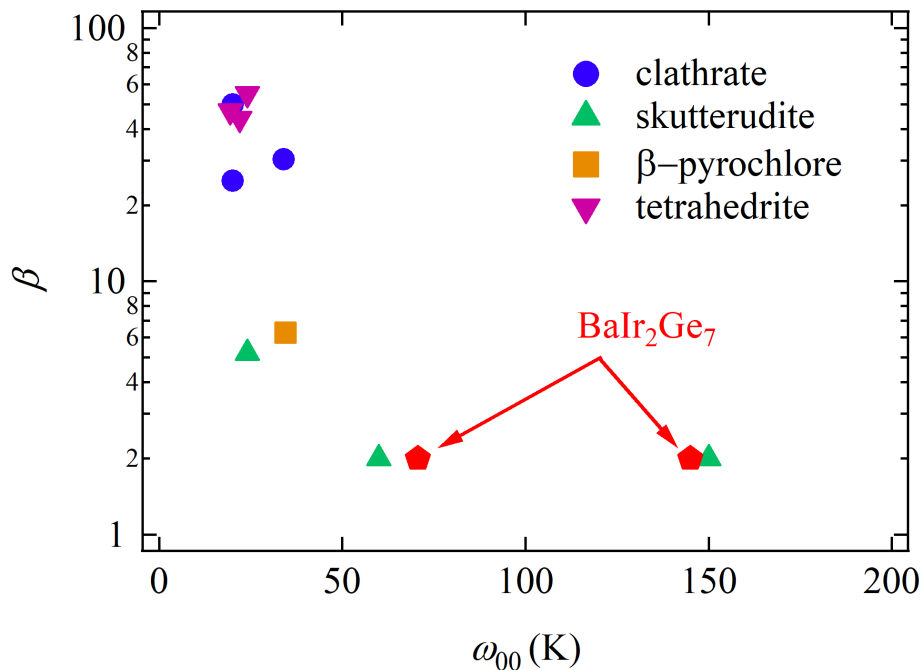


図7.8: 先行研究における非調和性の大きさ β と有効フォノン振動数 ω_{00} の関係性。青丸はクラスレート化合物、緑三角は充填スクッテルダイト化合物、黄色四角は β パイロクロア酸化物、紫色の逆三角はテトラヘドライト化合物を示している。赤色の五角形は本研究で抽出されたBaIr₂Ge₇の結果。

次に非調和振動の大きさ β について考察する。非調和性の大きさ β は光電子スペクトルの熱ブロードニングや電気抵抗の温度依存性だけでなく、NMR測定の $1/T_1T$ スペクトル形状にも反映されており、これまでに様々な非調和振動を示す物質にて β が議論されている。図7.8に先行研究における非調和性の大きさ β と有効フォノン振動数の関係

性 ω_{00} を示す [43,46-50]。有効フォノン振動数が小さいほど、 β が大きくなる傾向が見られる。これは、 β が大きいくほど、籠状多面体内のポテンシャル形状が2次関数から4次関数に近づくためである。本研究で得られた BaIr₂Ge₇ の非調和性の大きさ β を赤色の五角形で示す。BaIr₂Ge₇ の β は充填スクッテルダイト化合物である、LaOs₄Sb₁₂ ($\beta = 2.0$, $\omega_{00} = 60$ K) や LaPt₄Ge₁₂ ($\beta = 2.0$, $\omega_{00} = 150$ K) と近い値であり [46]、 β パイロクロア酸化物 KOs₂O₆ ($\beta = 6.27$) [43]、タイプI型クラスレート化合物 Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ ($\beta = 50$) [50]、テトラヘドライト化合物 Cu₁₂Sb₄S₁₃ ($\beta = 58$) [47] に比べて非常に小さい。また、抽出された非調和振動の大きさ β と有効フォノン振動数 ω_{r_0} を元にポテンシャル $V(x)$ を求めることができ、 $\omega_{r_0}^{(1)} = 146.9$ K と $\omega_{r_0}^{(2)} = 70.6$ K の非調和フォノンモードに対応するポテンシャル $V(x)$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} V^{(1)}(x) &= 1.75 \times 10^{24} x^4 \\ V^{(2)}(x) &= 1.94 \times 10^{23} x^4 \end{aligned} \tag{7.15}$$

となる。なお、 $V(x)$ の単位はジュールであり、 x の単位はメートルである。図7.9に2種類の非調和フォノンモードに対応するポテンシャル $V(x)$ を示す。どちらの非調和フォノンモードにおいても、底の平らなポテンシャル形状をしており、4次のポテンシャル項が効いている事が分かる。しかし、先行研究における β パイロクロア酸化物 AO_s₂O₆ [5] やクラスレート化合物 Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ [50] のポテンシャルと比べると、BaIr₂Ge₇ におけるポテンシャル形状は底の平らな範囲が狭く、非調和振動の振幅が小さいことが示唆される。これは、BaIr₂Ge₇ の X線構造解析による原子変位パラメーターが比較的小さいことと一致している [9]。

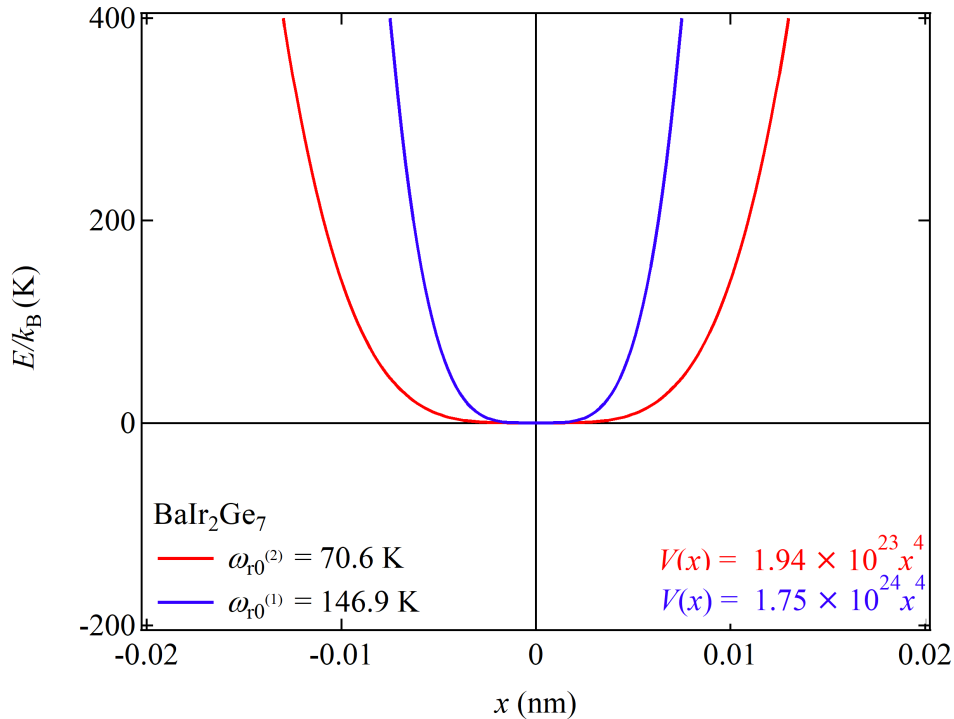


図 7.9: 非調和振動モデルより導出された BaIr₂Ge₇ のポテンシャル形状。

最後に BaIr₂Ge₇ における比熱について非調和振動子モデルを用いて議論する。非調和振動モデルでは、式 (7.11) に示すように、調和振動子モデルとは異なるフォノンスペクトル関数 $A(\omega)$ を定義している。本研究では非調和フォノンスペクトル関数 $A(\omega)$ を用いて比熱計算を行った。図 7.10(a) に非調和振動モデルによる比熱計算、(b) に先行研究における比熱測定 [8] を示す。比熱計算に用いたパラメーターは、 $\Theta_D = 303$ K、 $\omega_{r0}^{(2)} = 72$ K、 $\omega_{r0}^{(1)} = 133$ K、 $\beta = 2.0$ 、 $\Gamma_0 = 2$ K、 $\omega_0 \text{Re}\Pi(\omega) = -(11\text{K})^2$ である。非調和振動モデルによる比熱計算結果は 20 K 付近のピーク構造を持っており、低温領域における T^3 の温度依存性からの逸脱をよく再現している。また、光電子分光の半値全幅や電気抵抗のフィッティングにて抽出された有効フォノン振動数 ($\omega_{r0}^{(2)} = 70.6$ K / $\omega_{r0}^{(1)} = 146.9$ K) と非常に近いエネルギーにて比熱特性も再現できている。このことから、非調和振動モデルにおいても先行研究における比熱の振る舞いが解釈が可能である。

これまで、BaIr₂Ge₇ における先行研究では、内包 Ba 原子のラットリングについて統一的に解釈されていなかった。しかし、非調和振動モデルを考慮することで、電気抵抗率・光電子スペクトルの温度依存性・原子変位パラメーター・比熱特性が同じパラメーターにて解釈でき、BaIr₂Ge₇ における特異な物性を統一的に説明できることが示

された。

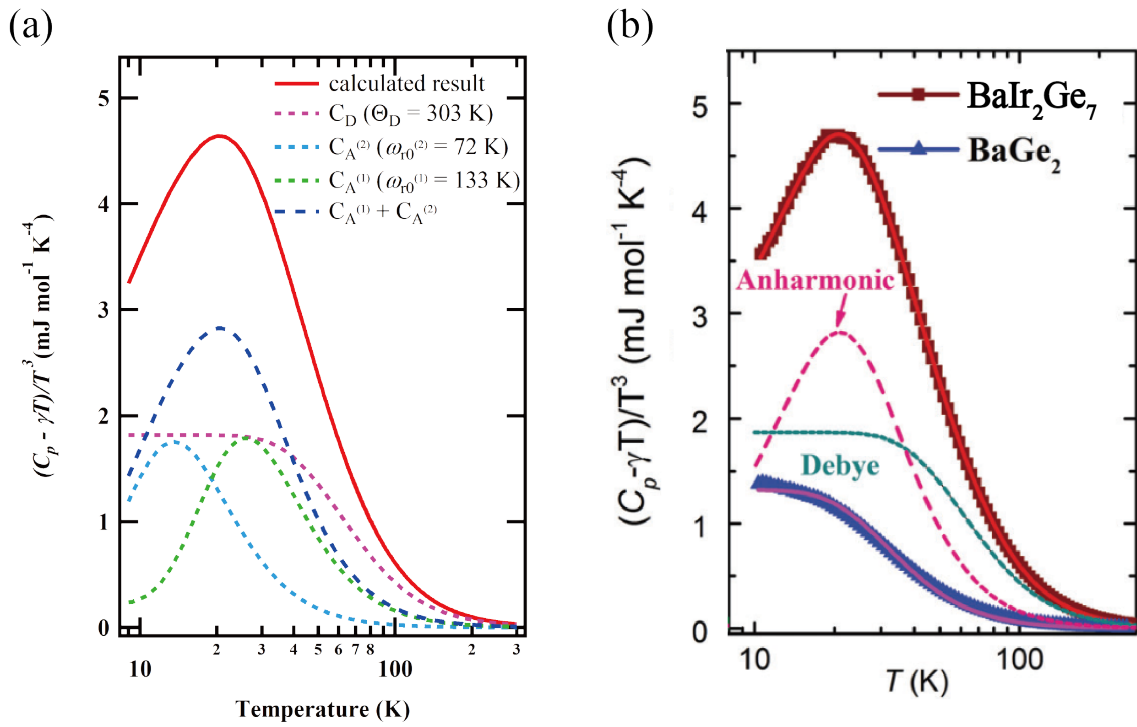


図 7.10: (a) 非調和振動モデルによる比熱計算。(b) 先行研究における比熱測定結果 [8]。

第8章 結論

本研究では光電子分光法を用いて、籠状超伝導体 BaIr_2Ge_7 の電子構造と表面電子状態および Ba 原子の振る舞いを調べた。以下に本研究で得られた結論をまとめる。

BaIr_2Ge_7 のバンド構造とフェルミ面

(1) BaIr_2Ge_7 の Ba 原子の価数を調べるために、HAXPES にて Ba 4*d* 内殻スペクトルを観測した。観測された BaIr_2Ge_7 の Ba 4*d* 準位は BaO の結合エネルギーを近く、内包された Ba 原子は 2 価であることが分かった。このことより、Ba 原子は $[\text{Xe}] 6s^0$ であることが分かり、Ba 原子が籠状多面体に電子を供給することで、籠状多面体の金属性が増している事が推測される。また、HAXPES における Ir 原子と Ge 原子の内殻スペクトルと価電子帯スペクトルおよび第一原理計算結果から、フェルミ準位近傍の電子状態は Ir 5*d* 軌道と Ge 4*p* 軌道との混成軌道で構成されており、Ir 原子と Ge 原子は互いに共有結合性が強いことが明らかになった。

(2) ARPES にてフェルミ面を観測すると、 Γ 点を中心としたクローバー形であり、異方性の強い 2 回対称なフェルミ面が観測された。これは、結晶構造の対称性を反映しており、主に Ir(2)-Ir(4) 平面の結合状態がフェルミ面に色濃く表れている。また、 Γ 点付近のバンドには鞍点構造が観測され、第一原理計算結果より Ir(2) と Ir(4) サイトの寄与が大きいことが分かった。入射光エネルギーを変化させて k_z 方向のフェルミ面を観測したところ、 k_z 方向に周期性を持っている事が明らかとなり、 BaIr_2Ge_7 が 3 次元的なバルク電子状態を持っている事が明らかとなった。このことは、先行研究にて *ab* 軸と *c* 軸における上部臨界磁場の温度依存性の解釈と一致する。

BaIr_2Ge_7 における表面電子状態

BaIr_2Ge_7 の表面特有の電子状態を調べるために、HAXPES にて検出角度依存性を行った。 BaIr_2Ge_7 のバルクと表面では電子状態が異なり、表面には Ba 0 価に近い状態が存

在している事が分かった。また、空間分解光電子分光を行ったところ、 BaIr_2Ge_7 の表面には2種類のドメイン構造が存在している事が明らかとなった。第一原理計算との比較より、 BaIr_2Ge_7 の c 軸方向の劈開位置の違いによって2種類のドメイン構造があらわれていると考えられる。最表面における籠状多面体構造に依存して電子状態が変化していると考えられ、2枚の Ir(2)-Ir(4) 平面間で劈開された場合は、最表面の籠状多面体構造が保持されるため、よりバルクに近い電子状態を示すと考えられる。

BaIr_2Ge_7 における準粒子の温度依存性

BaIr_2Ge_7 のラットリングの振る舞いを調べるために、電子状態の温度依存性を測定した。光電子スペクトルの半値全幅は温度上昇に伴い上に凸な振る舞いを示しており、電気抵抗の温度依存性と近い振る舞いであった。電気抵抗(光電子スペクトルの半値全幅)は低温領域にて $T^{2.28}(T^{1.5})$ 、高温領域にて $T^{0.75}(T^{0.46})$ の温度依存性を示した。このような結果は、非調和振動子を考慮した Dahm と Ueda の理論とよく一致している。さらに、電気抵抗と光電子スペクトルの半値全幅を非調和振動モデルでフィッティングして、有効フォノン振動数 ω_{r0} と非調和振動性の大きさ β を抽出した。得られた有効フォノン振動数 ω_{r0} は先行研究における比熱測定で得られたアインシュタイン温度 Θ_E と良い一致を示した。さらに、非調和振動の大きさ β からポテンシャル形状を求めたところ、他の籠状化合物よりも2次関数に近いポテンシャルとなった。このことは、先行研究の X 線構造解析における原子変位パラメータの解釈と一致している。また、非調和振動モデルによる比熱計算では、先行研究にて観測された T^3 の温度依存性からの逸脱をよく再現された。

本研究では籠状超伝導体 BaIr_2Ge_7 における電子状態および非調和振動が電子状態に及ぼす影響について明らかにした。非調和振動を考慮したモデルを用いて光電子分光と電気抵抗および比熱を再現することができ、これらの実験結果を統一的に解釈することに成功した。これにより、光電子分光のスペクトルに対する非調和振動性の解析の有効性を示すことができた。従来、原子変位パラメーターと比熱測定および NMR 測定のみであった籠状化合物における材料評価に対して新しい解析手法を示したと言える。今後、本研究の解析手法を他の籠状物質の非調和振動性の評価に適用することで、ラットリング現象、非調和振動についての研究が進展することが期待できる。

謝辞

本研究を行うにあたり、本当に多くの方々にお世話になりました。修士課程と博士課程の5年間研究をさせていただき、また博士論文を書き上げるに至り、今まで自分が周囲の人々に本当に恵まれていたことを実感いたします。お世話になった皆様には深く感謝いたします。

吉田鉄平教授、大槻太毅助教には、指導教官としてご指導の中心になっていただきました。実験や論文全体の構成まで丁寧なご指導をいただき、さらには研究に悩んでいる時に有益な助言をいただき、深く感謝いたしております。研究室で助言いただいたお言葉は今後の人生においても重要だと思えます。貴重な経験を積ませていただき本当にありがとうございました。

本研究を行うにあたり、産業総合研究所の石田茂之様、川島健司様、柳陽介様、伊豫彰様、永崎洋様に BaIr_2Ge_7 という貴重なサンプルを提供いただきました。皆様の作成してくださった高品質な試料のお陰で非常に貴重なデータが観測でき、心から感謝いたします。

Photon Factory BL28A という素晴らしい実験環境を整えてくださった、高エネルギー加速器機構の北村未歩様、堀場弘司様および SPring-8 BL47XU・BL09XU という素晴らしい実験環境を整えてくださった、高輝度光科学研究センターの高木康多様、保井晃様、池永英司様に心より感謝いたします。光電子分光装置の整備だけでなく、実験中に有益な助言をいただき、深く感謝しております。

当研究室の修士課程の卒業生である、高須賀幸恵様、湯澤佑介様、菱川愛佑子様、三田将隆様、宇陀慎太郎様、伊東和輝様、潮崎羽様には試料準備、実験など様々な場面でご協力いただきました。また、皆様が卒業した後も時折連絡をしていただき有難うございます。

最後に、修士と博士課程の5年間を精神的にも経済的にも支えてくださった私の両親にも感謝をささげたいと思えます。

以上、私の研究生活を支えてくださった多くの方々に、ここに改めて感謝いたします。

参考文献

- [1] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack and S. B. Schujman, Applied Physics Letters, **73**, 178 (1998).
- [2] V. Keppens, D. Mandrus, B. Sales, B. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. Maple, D. Gajewski, E. Freeman and S. Bennington, Nature, **395**, 876 (1998).
- [3] Y. Nagao, J. I. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto and Z. Hiroi, Journal of the Physical Society of Japan, **78**, 1 (2009).
- [4] Y. Nagao, J.-i. Yamaura, H. Ogusu, Y. Okamoto and Z. Hiroi, Journal of the Physical Society of Japan, **78**, 064702 (2009).
- [5] Z. Hiroi, J.-i. Yamaura and K. Hattori, Journal of the Physical Society of Japan, **81**, 011012 (2011).
- [6] G. A. Slack, “Materials research society symposium proceedings”, vol. 478 (Materials Research Society, 1997) p.47.
- [7] M. Falmbigl, F. Kneidinger, M. Chen, A. Grytsiv, H. Michor, E. Royanian, E. Bauer, H. Effenberger, R. Podloucky and P. Rogl, Inorganic chemistry, **52**, 931 (2013).
- [8] J. Guo, J. I. Yamaura, H. Lei, S. Matsuishi, Y. Qi and H. Hosono, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, **88**, 1 (2013).
- [9] S. Ishida, Y. Yanagi, K. Oka, K. Kataoka, H. Fujihisa, H. Kito, Y. Yoshida, A. Iyo, I. Hase, Y. Gotoh, et al., Journal of the American Chemical Society, **136**, 5245 (2014).

- [10] E. Bauer, A. Grytsiv, X.-Q. Chen, N. Melnychenko-Koblyuk, G. Hilscher, H. Kaldarar, H. Michor, E. Royanian, G. Giester, M. Rotter, R. Podloucky and P. Rogl, *Physical Review Letters*, **99**, 217001 (2007).
- [11] L. Li, J. Checkelsky, S. Komiya, Y. Ando and N. Ong, *Nature Physics*, **3**, 311 (2007).
- [12] N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.*, **147**, 295 (1966).
- [13] G. Johari, *Chemical Physics*, **287**, 273 (2003).
- [14] E. Duval, A. Boukenter and T. Achibat, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2**, 10227 (1990).
- [15] A. I. Chumakov, G. Monaco, A. Monaco, W. A. Crichton, A. Bosak, R. Rüffer, A. Meyer, F. Kargl, L. Comez, D. Fioretto, H. Giefers, S. Roitsch, G. Wortmann, M. H. Manghnani, A. Hushur, Q. Williams, J. Balogh, K. Parliński, P. Jochym and P. Piekarz, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 225501 (2011).
- [16] J. Vaughey, G. J. Miller, S. Gravelle, E. A. Leon-Escamilla and J. D. Corbett, *Journal of Solid State Chemistry*, **133**, 501 (1997).
- [17] M. Marek Koza, D. Adroja, N. Takeda, Z. Henkie and T. Cichorek, *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 114607 (2013).
- [18] C. Pei, T. Ying, Y. Zhao, L. Gao, W. Cao, C. Li, H. Hosono and Y. Qi, *Matter and Radiation at Extremes*, **7** (2022).
- [19] L. Sun, X.-J. Chen, J. Guo, P. Gao, Q.-Z. Huang, H. Wang, M. Fang, X. Chen, G. Chen, Q. Wu, et al., *Nature*, **483**, 67 (2012).
- [20] J. Sun, M. Shi, B. Lei, S. Xu, Y. Uwatoko, X. Chen and J.-G. Cheng, *Europhysics Letters*, **130**, 67004 (2020).
- [21] J. Sun, P. Shahi, H. Zhou, Y. Huang, K. Chen, B. Wang, S. Ni, N. Li, K. Zhang, W. Yang, et al., *Nature Communications*, **9**, 380 (2018).

- [22] C. Huang, J. Guo, K. Zhao, F. Cui, S. Qin, Q. Mu, Y. Zhou, S. Cai, C. Yang, S. Long, K. Yang, A. Li, Q. Wu, Z. Ren, J. Hu and L. Sun, *Phys. Rev. Mater.*, **5**, L021801 (2021).
- [23] Y. Zhou, X. Chen, R. Zhang, J. Shao, X. Wang, C. An, Y. Zhou, C. Park, W. Tong, L. Pi, Z. Yang, C. Zhang and Y. Zhang, *Phys. Rev. B*, **93**, 144514 (2016).
- [24] Q. Wang, P. Kong, W. Shi, C. Pei, C. Wen, L. Gao, Y. Zhao, Q. Yin, Y. Wu, G. Li, et al., *Advanced Materials*, **33**, 2102813 (2021).
- [25] C. C. Zhu, X. F. Yang, W. Xia, Q. W. Yin, L. S. Wang, C. C. Zhao, D. Z. Dai, C. P. Tu, B. Q. Song, Z. C. Tao, Z. J. Tu, C. S. Gong, H. C. Lei, Y. F. Guo and S. Y. Li, *Phys. Rev. B*, **105**, 094507 (2022).
- [26] Z. Zhang, Z. Chen, Y. Zhou, Y. Yuan, S. Wang, J. Wang, H. Yang, C. An, L. Zhang, X. Zhu, Y. Zhou, X. Chen, J. Zhou and Z. Yang, *Phys. Rev. B*, **103**, 224513 (2021).
- [27] X. Shi, Z. Han, X. Peng, P. Richard, T. Qian, X. Wu, M. Qiu, S. Wang, J. Hu, Y. Sun, et al., *Nature communications*, **8**, 14988 (2017).
- [28] C.-L. Song, H.-M. Zhang, Y. Zhong, X.-P. Hu, S.-H. Ji, L. Wang, K. He, X.-C. Ma and Q.-K. Xue, *Phys. Rev. Lett.*, **116**, 157001 (2016).
- [29] T. Isono, D. Iguchi, T. Matsubara, Y. Machida, B. Salce, J. Flouquet, H. Ogusu, J.-i. Yamaura, Z. Hiroi and K. Izawa, *Journal of the Physical Society of Japan*, **82**, 114708 (2013).
- [30] S. Suga and A. Sekiyama (2014).
- [31] S. Tanuma, C. Powell and D. Penn, *Surface and interface analysis*, **43**, 689 (2011).
- [32] T. Rachi, M. Kitajima, K. Kobayashi, F. Guo, T. Nakano, Y. Ikemoto, K. Kobayashi and K. Tanigaki, *The Journal of chemical physics*, **123** (2005).
- [33] J. Tang, Z. Li, J. Ju, R. Kumashiro, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, F. Guo, K. Kobayashi, K. Akai, et al., *Science and Technology of Advanced Materials* (2009).

- [34] S. W. G. Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass and C. J. Powell, (2012).
<http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>.
- [35] A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen, *Reviews of modern physics*, **75**, 473 (2003).
- [36] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, **5**, 4709 (1972).
- [37] R. Matzdorf, G. Meister and A. Goldmann, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **54**, 14807 (1996).
- [38] B. A. McDougall, T. Balasubramanian and E. Jensen, *Phys. Rev. B*, **51**, 13891 (1995).
- [39] J. J. Paggel, T. Miller and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1415 (1999).
- [40] F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, D. Ehm, S. Schmidt and S. Hufner, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 186406 (2003).
- [41] R. C. Hatch, D. L. Huber and H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 047601 (2010).
- [42] H. Wiesmann, M. Gurvitch, H. Lutz, A. Ghosh, B. Schwarz, M. Strongin, P. B. Allen and J. W. Halley, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 782 (1977).
- [43] T. Dahm and K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 187003 (2007).
- [44] G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Phys. Rev. B*, **47**, 8050 (1993).
- [45] T. Ishida, D. Ootsuki, S. Ishida, M. Kitamura, K. Horiba, Y. Takagi, A. Yasui, E. Ikenaga, K. Kawashima, Y. Yanagi, A. Iyo, H. Eisaki and T. Yoshida, *Phys. Rev. B*, **107**, 045116 (2023).
- [46] Y. Nakai, K. Ishida, H. Sugawara, D. Kikuchi and H. Sato, *Physical Review B*, **77**, 041101 (2008).
- [47] N. Ghassemi, Y. Tian, X. Lu, Y. Yan, X. Zhou and J. H. Ross Jr, *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 18877 (2021).

-
- [48] X. Zheng, S. Y. Rodriguez, L. Saribaev and J. H. Ross Jr, Physical Review B, **85**, 214304 (2012).
- [49] M. Toda, H. Sugawara, K.-i. Magishi, T. Saito, K. Koyama, Y. Aoki and H. Sato, Journal of the Physical Society of Japan, **77**, 124702 (2008).
- [50] X. Zheng, S. Y. Rodriguez and J. H. Ross Jr, Physical Review B, **84**, 024303 (2011).