

光電子分光法による重い電子系の電子状態研究

日本原子力研究開発機構 / SPring-8 藤森伸一¹

1 序論

光電子分光法 (Photoelectron Spectroscopy, PES) は 1950 年代に研究手法としての本格的な開発がスタートし、その後、放射光の利用 (1960 年代以降) などを経て発展してきたが、特に 1986 年の銅酸化物高温超伝導体の発見以降、実験技術が大幅に高度化し、現在物質の電子状態を調べる強力な実験ツールとなっている [1]。特にエネルギー分解能に関してはこの 25 年間で約 3 桁改善され、現在 1 meV 以下のエネルギー分解能も達成されている。また、近年では時間分解光電子分光や空間分解 (顕微) 光電子分光など新しい手法の開発も進んでおり、物質科学へ新たな知見をもたらそうとしている。

このような発展を背景として、特に最近、重い電子系に対する光電子分光を用いた研究が活発になっており、この分野の研究においても光電子分光法の存在がより重要になっている。この講義では、光電子分光以外の専門の方を対象として、前半では光電子分光法の基礎から実験に関わる事柄についてまとめ、また後半では実際に重い電子系化合物への適用例を示すことによって、光電子分光法を用いた重い電子系研究を理解していただくことを目的として構成する。

2 光電子分光の基礎

光電子分光は物質に励起光を入射し、そこから放出される光電子流の運動エネルギー・角度・スピン依存性を測定することによって物質の電子状態を調べる実験手法である。図 1 に光電子分光実験の模式図と、そこから得られる情報をまとめる。入射光のエネルギー (光源の種類) や光電子の検出方法によって得られる情報が大きく異なっており、近年では必要となる情報に応じてこれらの条件を使い分けることも可能となっている。この章では、光電子分光実験で得られる「光電子分光スペクトル」が何を反映しているかという点を理解することを目的として、光電子分光の基本的な要素について解説する。

2.1 光電子放出過程

以下、光電子が放出されてから検出されるまでのプロセスを詳細に考察し、固体からの光電子分光がどのような情報を反映しているのかを示す。ここでは、光電子放出のプロセスを現象論的に (1) 固体内における光電子の生成 (2) 光電子の表面への輸送 (3) 光電子の固体外への放出、の 3 つのステップに分割して考察する。この取り扱いは three-step model と呼ばれており、固体内で減衰する終状態波動関数をあらわに取り扱う one-step model に比べて理解し易く、なおかつ現実的な方法である [2]。図 2 にこれらのステップを模式的に示す。以下それぞれのステップを詳細に考察する。

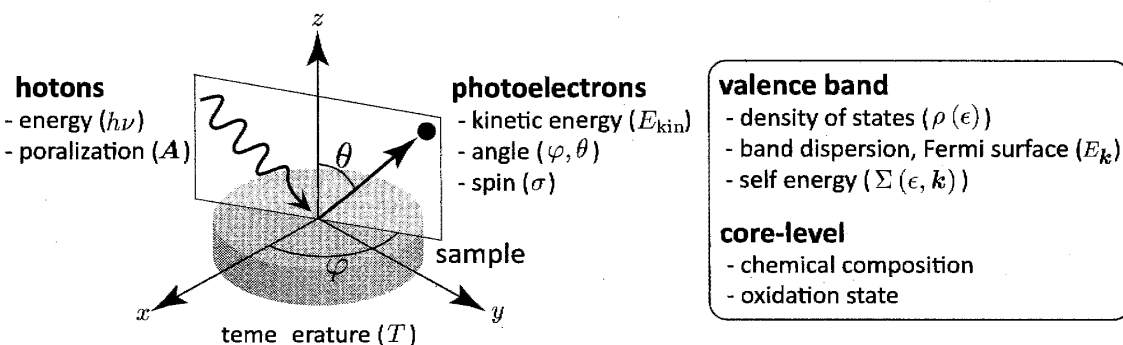


図 1 光電子分光実験の模式図。

¹e-mail: fujimori@spring8.or.jp

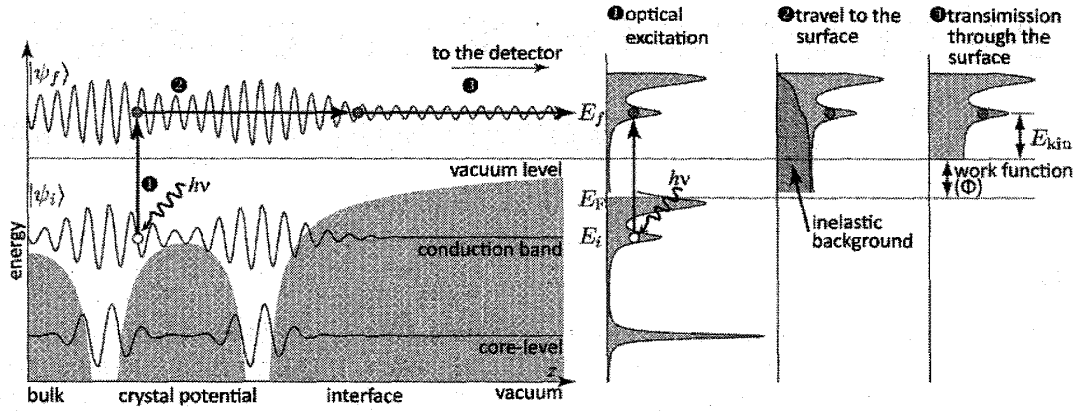


図 2 three-step model の模式図を示す。縦軸はエネルギー、横軸は左図は試料鉛直方向 (z)、右図では状態密度を表している。three-step model では光電子分光の過程を (1) 固体内における光電子の生成 (2) 光電子の試料表面への輸送 (3) 光電子の固体外への放出に分解して考察する。

Step 1: 固体内における光電子の生成

固体内に到達した入射光は N 電子系を始状態 (基底状態) $|\psi_0^N\rangle$ から終状態 $|\psi_f^N\rangle$ へと励起させる。Hartree-Fock (HF) 近似が成り立つ範囲 (一電子近似が成り立つ範囲) では、始状態 $|\psi_0^N\rangle$ を構成する一電子状態 $|\psi_i\rangle$ を一電子終状態 $|\psi_f\rangle$ に双極子遷移をすることになる。この際、エネルギー保存則から終状態の一電子エネルギー E_f と一電子の結合エネルギー E_i の間に

$$E_f = h\nu - E_i \quad (1)$$

の関係が成り立つ²。ここでは光励起による過程を摂動として取扱い、始状態から終状態への遷移を Fermi's golden rule

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f^N | \hat{H}_{\text{int}} | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (2)$$

によって近似する。ここで相互作用を表すハミルトニアン $\hat{H}_{\text{int}}$ は

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}) = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \quad (3)$$

で与えられる。HF 近似が成り立つ範囲では $|\psi_i^N\rangle$ および $|\psi_f^N\rangle$ は Slater 行列式で表されるので、励起される一電子状態 $|\psi_i\rangle$, $|\psi_f\rangle$ と、それ以外の $N-1$ 電子状態の Slater 行列式 $|\psi_i^{N-1}\rangle$, $|\psi_f^{N-1}\rangle$ を用いて

$$\langle \psi_i^N | \hat{H}_{\text{int}} | \psi_f^N \rangle = \langle \psi_i | \hat{H}_{\text{int}} | \psi_f \rangle \langle \psi_i^{N-1} | \psi_f^{N-1} \rangle = \langle \psi_i | \hat{H}_{\text{int}} | \psi_f \rangle \equiv |M_{i,f}| \quad (4)$$

となる。光電子電流 I は $n_F(E_i)$ を Fermi-Dirac 関数として

$$I \propto \sum_i n_F(E_i) w_{i \rightarrow f} \propto \sum_i n_F(E_i) |M_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (5)$$

で表される。 $M_{i,f}$ は双極子遷移行列要素であり、励起された光電子スペクトルはこの段階で占有状態の状態密度に遷移確率 $|M_{i,f}|^2$ を掛け合わせたものとなる。遷移確率は始状態と終状態の波動関数 (および光の偏光方向) の関数となっており、従って始状態を固定した場合には入射光エネルギーに依存することになる。遷移行列要素の入射光波長依存性の例として、図 3(a) に $h\nu = 21.2$ eV と $h\nu = 40.8$ eV で測定した CuCl のスペクトルおよび始状態・終状態の波動関数の模式図を示す [3]。 $h\nu = 21.2$ eV の入射光では Cl 3p 状態が Cu 3d 状態に比べて強度が強いものに対して、より入射光エネルギーが高い $h\nu = 40.8$ eV ではその強度比が逆転していることが分かる。この遷移確率は各原子軌道に対して計算されており [4]、固体の場合も近似的に遷移確率を与えることが知られている。図 3(b) に U 5f, Cu 3d, O 2p 軌道に対して行った計算に基づく散乱断面積を示す。散乱断面積は高エネルギー側で減少するものの、より高エネルギーになるに従って、 f 電子の散乱断面積が d , p 軌道に対して相対的に強くなることが分かる。

²結合エネルギーは、 E_F 以下を+にとる流派と-にとる流派がある。本テキストでは基本的に+にとっているが、引用している研究によっては逆の場合もあるので注意していただきたい。

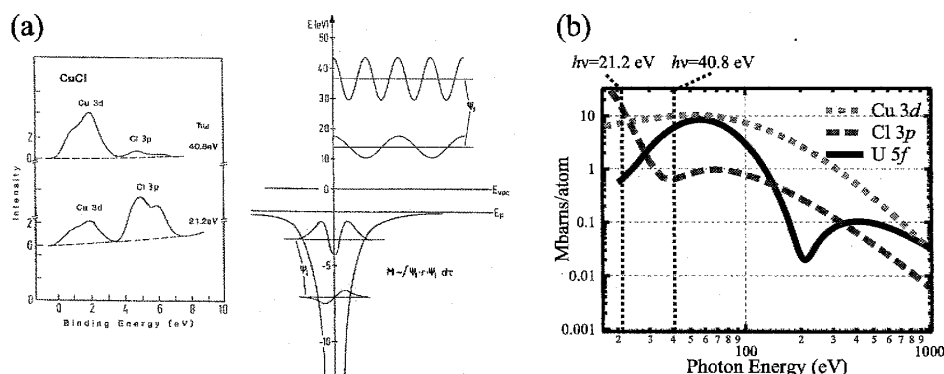


図 3 (a) $h\nu = 21.2$ eV, 40.8 eV で測定された CuCl の光電子スペクトルおよび光電子励起プロセスの模式図 [3]。 (b) U 5f, Cu 3d, Cl 3p 軌道に対して計算された各原子軌道の散乱断面積 [4]。(Reprinted figure 1 with permission A. Goldmann *et al.*, Phys. Rev. B 10, 4388 (1974). Copyright 1974 by the American Physical Society.)

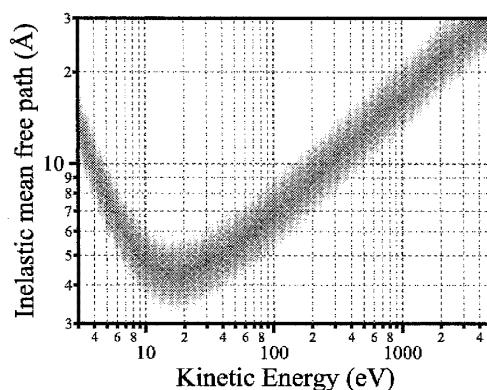


図 4 固体内電子の平均自由行程。平均自由行程は主にバンド間遷移によって決まるため、物質による依存性は小さい。

Step 2: 光電子の試料表面への輸送

次に第二の過程として、固体内で生成された光電子の試料表面への輸送を考察する。通常光電子分光に用いられる入射光は数 eV から 10 keV 程度であるが、これらの入射光は波長に応じて固体内で $100\text{Å} - 1\mu\text{m}$ オーダーの侵入長を持っており [5]、表面からかなり深い部分においても光電子が励起されていることになる。一方で、固体内で生成された光電子は固体表面に到達するまでに主に固体内電子によって非弾性的に散乱され、そのエネルギーを失うこととなる。このような散乱を受けた電子は光電子スペクトルにバックグラウンドとして観測されるが、その形状は光電子スペクトルの積分形となることが経験的に知られている。一方で、固体内の深い部分で励起された光電子は試料表面に到達する前に多重散乱され、そのエネルギーを完全に失って固体から脱出することができなくなる。固体内 (光) 電子の平均自由行程はその運動エネルギーの関数となっており、図 4 に示した 20-50 eV 付近に底を持つ U 字型の形状となる。この平均自由行程は一般的に物質依存性が小さいと考えられており、universal curve と呼ばれている [6]。平均自由行程が 20-50 eV に極小値をもつ理由は、以下のように考えられる。もともと固体内の伝導電子は 100Å 程度の長い平均自由行程を持っているため、低エネルギーの電子は同程度の平均自由行程を持つが、電子のエネルギーが高くなるにつれてバンド間遷移を励起することが可能となり、非弾性散乱を誘起し易くなるために平均自由行程が徐々に短くなる。バンド間遷移のエネルギーに対応する数十 eV 付近で最も非弾性散乱を起こしやすいため、平均自由行程はこの運動エネルギー付近で最も短くなる。一方で、電子のエネルギーが十分に高くなると、固体中を高速で運動するために散乱の確率が減少し、今度は平均自由行程は長くなり、結果として 20-50 eV 付近に底を持つ U 字型の関数となる。平均自由行程は物質に対する依存性は小さいと考えられてきたが、最近の研究によって、特に低エネルギー側は物質依存性が強いことが明らかとなっており、低エネルギー側で必ずしもバルク敏感性が高くなっていないケースも報告されている [7]。平均自由行程が数 Å 程度の場合、光電子スペクトルは表面第一層程度の電子状態を反映することとなる。一般的に、表面第一層程度の電子状態はバルクとは大きく異なっていることが知られている。特に f 電子系化合物においては、f 電子はより局在的な状態になっていることが報告されており、光電子スペクトルを解釈する上においては、どの程度表面の寄与が存在するかを考える必要がある。

	UV (<10 eV)	VUV (10-300 eV)	soft X-rays (300 eV-2 keV)	hard X-rays (>3 keV)
Energy resolution	<1 meV	~5 meV	40-200 meV	>50 meV
Angular resolution	$0.005\text{\AA}^{-1}$	$0.01\text{\AA}^{-1}$	$0.05\text{\AA}^{-1}$	N.A.
Probing depth	~200\AA	~5\AA	~20\AA	~70\AA
Dominant atomic orbital	$s, p, (d)$	$s, p, d, (f)$	d, f	$s, p, (d)$

表 1 各入射光エネルギーにおける光電子分光実験の特徴を示す。

Step 3: 光電子の固体外への放出

試料表面に到達した光電子は真空中に放出され、無限遠方にある光電子分析装置によって検出される。その際、光電子は仕事関数分のエネルギーを失うことになる。従って光電子の運動エネルギー E_{kin} は

$$E_{\text{kin}} = E_f - \Phi = h\nu - E_i - \Phi \quad (6)$$

となる。この式から、光電子の運動エネルギーから固体中電子の一電子結合エネルギー E_i を求めることができる³。

まとめ: three-step model に基づいた光電子スペクトル

以上、three-step model による光電子スペクトルの取り扱いをまとめると、HF 近似が成り立つ範囲において、光電子スペクトルは基本的に光電子の運動エネルギーの関数である有限の脱出深さからの光電子流

$$I(E_{\text{kin}}) \propto \sum_i n_F(E_i) |M_{i,f}|^2 \delta(E_{\text{kin}} + \Phi - E_i - h\nu) \quad (7)$$

にバックグラウンドを足し合わせたものとなることが結論される。表 1 に、各光エネルギーによる光電子分光実験の性質をまとめる。低エネルギー実験においては高エネルギー・運動量分解能（後述）が得られ、またバルク敏感性が高いものの、軌道成分としては基本的に s, p 軌道成分が強くなっている。光エネルギーを増加させるにつれて相対的に d, f 電子状態に対する散乱断面積が増加するが、その一方で平均自由行程は短くなり、結晶格子以下程度となるためにスペクトルは表面電子状態が支配的になってしまう。さらに光エネルギーを軟 X 線領域である数百 eV 程度まで増加させると d, f 電子状態が比較的強くなり、またバルク敏感性も十分に増加する。このため、 f 電子系のバルク電子状態を観測するには適している。光エネルギーが数 keV の硬 X 線領域では今度は d, f 電子に対する散乱断面積が減少し、 s, p 電子状態が支配的となる。平均自由行程は数十 \AA に達するため、場合によっては表面処理をせずに測定することも可能となっている。

2.2 角度分解光電子分光

周期的ポテンシャル下にある固体中の電子はブロッホ状態にあり、結晶運動量 k が良い量子数となっている。角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy, ARPES) は、単結晶表面からの光電子放出強度の立体角依存性を測定することにより、この固体内電子のバンド構造 E_k を得る実験手法である。

基底状態にある固体内のブロッホ電子は励起光によって始状態から終状態へと遷移するが、この際にはエネルギー保存則 (式 (1)) に加えて運動量保存則

$$k_i = k_f + G \quad (8)$$

を満たし、始状態にある電子のエネルギーと運動量の情報を保存しているため、 k_i の情報を得ることができる⁴。終状態にある光電子の運動量に関する情報を得るためには、光電子の表面から真空への放出 (three-step model における step 3) において固体内電子の運動量と真空中の電子の運動量を結びつける必要がある。角度分解光電子分光の模式図を図 5(a) に示す。試料表面に平行な方向に関しては、並進対称性より運動量が保存されるため、以下の関係式が成り立つ。

³実際の光電子分光実験において、仕事関数 Φ は試料の仕事関数ではなく、無限遠方に位置してなおかつ試料と電氣的に接続されている光電子分析装置を持つ仕事関数となる。従って光電子分光実験では個別の試料の仕事関数を求める必要はなく、参照試料（通常は蒸着 Au 膜など）の仕事関数を決めることによってその値をすべての試料に対して用いることができる。

⁴ここでは入射光の運動量は電子の運動量に比べて小さいとして無視をしているが、軟 X 線領域では入射光の運動量が無視できなくなるために保存則に取り入れる必要がある。詳細については文献 [35] を参照。

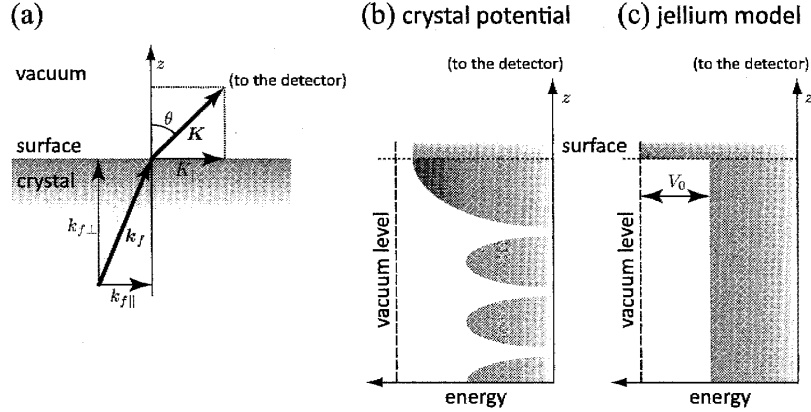


図 5 (a) 光電子の固体から真空への放出の際の運動量の保存の模式図。(b) 結晶ポテンシャルおよび (c) jellium model の模式図。

$$k_{f\parallel} = K_{\parallel} = |\mathbf{K}| \sin \theta = \frac{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin \theta \quad (9)$$

最後の式では、真空中の電子が自由電子であるという仮定を行っている。一方で、試料に垂直な方向には単純な運動量保存則は存在しないため、何らかの仮定が必要になる。最も一般的に用いられているのは、図 5(b) に示したような固体内結晶ポテンシャルを、図 5(c) に示したような無構造の井戸型ポテンシャルとして近似し、固体内電子を自由電子として取り扱う方法である⁵。この際、真空中に放出された光電子のエネルギーは

$$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{f\perp}^2 + k_{f\parallel}^2) - V_0 \quad (10)$$

で表されることになる。ここで V_0 は inner potential と呼ばれ、真空準位から測った井戸型ポテンシャルの底である。inner potential は物理的には muffin-tin potential 球間のポテンシャルとして理解されるが、実際にはパラメータとして実験的に決定することが多い。この式を変形すると

$$k_{f\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \theta - V_0)} \quad (11)$$

となる。従って、式 (6), (9), (11) から、放出角度 θ において測定された光電子スペクトルにおいて運動エネルギー E_k にピークが存在したとすると、その結合エネルギーと運動量を求めることが可能となり、バンド分散を求めることができる。

図 6(a) に様々な E_{kin} において θ を変化させたときの $k_{\perp}$ を $k_{\parallel}$ の関数としたプロットを示す。ここでは $V_0 = 12$ eV と仮定している。また、例として、遍歴的な U 5f 電子状態を持つと考えられている UFeGa₅ の Brillouin zone を重ね合わせている。図 6(a) から理解されるように、 $k_{\parallel}$ は主に θ に大きく依存するのに対して $k_{\perp}$ は E_{kin} に大きく依存することが分かる。従って、3 次元的な物質において特定の $k_{\perp}$ を測定するためには放射光のようなエネルギー可変光源の利用が必須であり、入射光エネルギーが固定されている実験室光源ではある特定の $k_{\perp}$ カットでしか測定できないことが分かる。また、より高い E_{kin} (高入射光エネルギー) では同じ角度範囲でもより広い $k_{\parallel}$ をカバーできることが分かる。例えば $E_{\text{kin}} = 80$ eV では $\theta = 12^\circ$ 程度で Γ -M 方向がカバーできるのに対し、 $E_{\text{kin}} = 20$ eV では $\theta = 28^\circ$ 程度まで掃引しないと Γ -X 方向がカバーできないことが分かる。従って、バンド構造の全体像を把握するには、より高い入射光を用いる方が理想的である。一方で、 $k_{\parallel}$ 方向の分解能は式 (9) より $\Delta k_{\parallel} = \sqrt{2mE_{\text{kin}}} \cos \theta \Delta \theta / \hbar$ で表されるが、光電子アナライザーの角度分解能 $\Delta \theta$ は光電子の運動エネルギーに寄らず電子分析アナライザーの幾何学的配置で決まるため、より低エネルギー入射光を用いた方が高い $k_{\parallel}$ 分解能を達成できることが分かる。また、光電子は図 4 に示したように有限の脱出深さ Δr を持つため、終状態は $k_{\perp}$ 方向にも不確定性原理 $\Delta r \cdot \Delta k_{\perp} \simeq \hbar$ に起因する有限のプロードニング $\Delta k_{\perp}$ を持つことになる (表 1 参照)。これは、よりバルク敏感な測定においては $k_{\perp}$ 方向の分解能 $\Delta k_{\perp}$ が高いことを意味しており、三次元的な電子構造を得る際には有利になることを示している。

次に、実際の角度分解光電子分光実験の例を示す。図 7 に He 放電管 (後述) からの He I ($h\nu = 21.2$ eV) を用いて測定した UFeGa₅ の角度分解光電子分光スペクトルを示す。図 7(a) は横軸に光電子放出角度、縦軸に光電子の運動エネルギーとしてプロットしている。角度スキャンは $[110]$ 方向に行っており、逆格子空間では $[110]$ 方向のスキャンに対応し

⁵ 但し、完全な自由電子では双極子遷移において運動量保存則を満たす事が出来ないため、非常に弱い周期性をもつ井戸型ポテンシャルと仮定する。

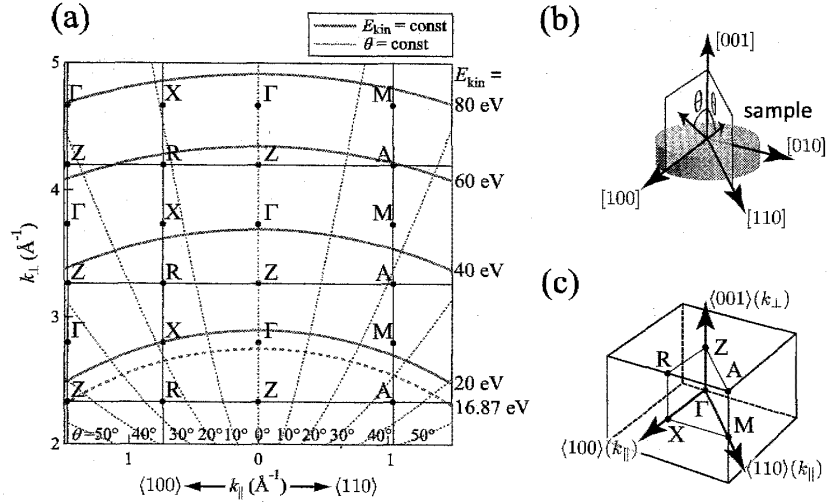


図 6 (a) 逆格子空間における $k_{\perp}$ および $k_{\parallel}$ の軌跡。 $V_0 = 12$ eV と仮定し、 E_{kin} を固定して θ を変化させた場合（実線）と、 θ を固定して E_{kin} を変化させた場合（破線）を示す。また例として UFeGa₅ の (001) 面において、 [100] 方向にスキャンした場合（逆格子空間では $\langle 100 \rangle$ 方向のスキャンに対応）および [110] 方向にスキャンした場合（逆格子空間では $\langle 110 \rangle$ 方向のスキャンに対応）の (b) 測定配置および (c) Brillouin zone を示す。また、 (a) に拡張ゾーン形式による Brillouin zone の断面を同時に示している。

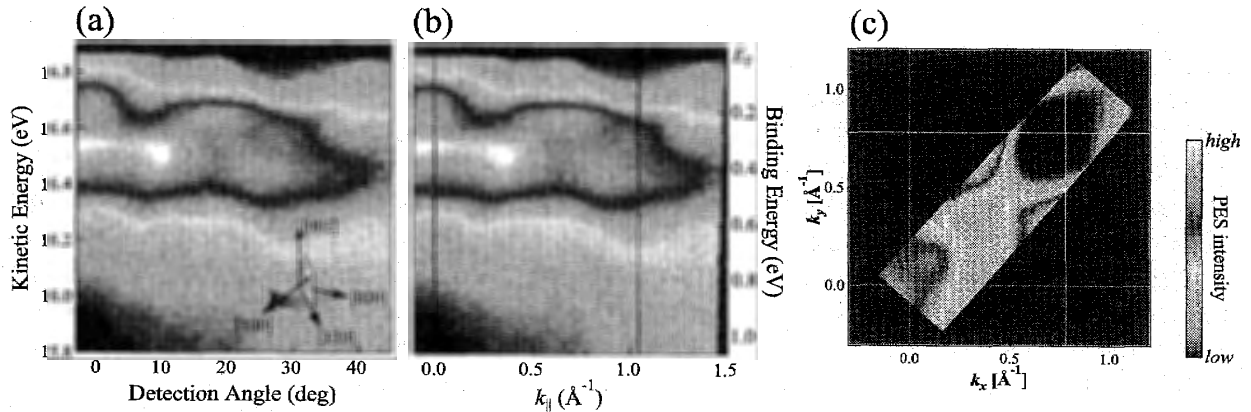


図 7 He I($h\nu = 21.2$ eV) を用いて測定した UFeGa₅ の ARPES スペクトルを示す。 [110] 方向に角度スキャンを行っており、逆格子空間では $\langle 110 \rangle$ 方向のスキャンに対応している。(a) 横軸を光電子放出角度 (θ)、縦軸を光電子の運動エネルギー (E_{kin}) の関数としたプロット (b) 横軸を表面に平行な運動量 ($k_{\parallel}$)、縦軸を光電子の結合エネルギー (E_i) の関数としたプロット。なお、図 6(a) にフェルミエネルギーに対応する運動エネルギー $E_{\text{kin}} = 16.87$ eV で角度を変化させた場合の $k_{\parallel}$, $k_{\perp}$ を点線で示している。(c) He I($h\nu = 21.2$ eV) を用いて測定した UFeGa₅ のフェルミ面マッピングを示す。 [110] 方向に $-3^\circ \sim 40^\circ$ 、 $[\bar{1}10]$ 方向に $-7^\circ \sim +6^\circ$ の範囲で二次元的なスキャンを行って E_F 上の光電子強度をマッピングしている。

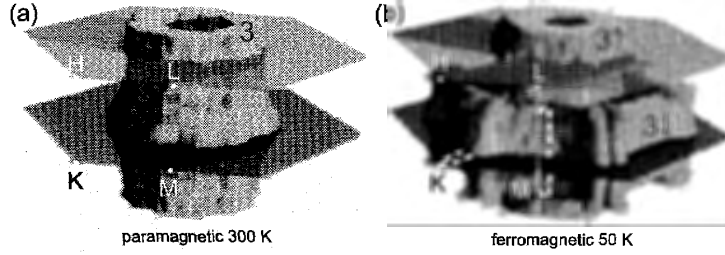


図 8 ARPES スペクトルから得られた Gd 金属の (a) 常磁性状態 (b) 強磁性状態の三次元フェルミ面 [8]。フェルミ準位上の光電子放出強度を入射光と検出角度をスキャンすることによって得られている。(Reprinted figure 4 with permission K. M. Döbrich, *et al.*, Phys. Rev. B 81, 012401 (2010). Copyright 2010 by the American Physical Society.)

ている。 E_F に対応する光電子 ($E_{\text{kin}} = 16.87 \text{ eV}$) では、図 6(a) において点線で示した部分のスキャンに対応している。この図から理解されるように、 $k_{\perp}$ に関しては、normal 方向では Γ 点付近、ゾーン境界部分では M 点と A 点の間付近を観測していることが分かる。図 7(b) に式 (9) を元に横軸を角度 θ から $k_{\parallel}$ に変換し、式 (6) から縦軸を結合エネルギーに変換したプロットを示す。 $k_{\parallel}$ は光電子の運動エネルギー E_{kin} の関数であるため、同じ θ でも異なる $k_{\parallel}$ を与えていることが分かる。また図 3(b) から理解されるように、 $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ 付近では p 軌道や d 軌道が支配的であって f 軌道の散乱断面積は相対的に小さく、従ってこのスペクトルにおいては $\text{Fe } 3d$ 状態および $\text{Ga } 3s, p$ 状態が支配的になっている。このことから、ARPES 実験に最も良く用いられている He I 光源は f 電子そのものを調べるにはあまり向いていないことが理解される。また、フェルミ面における光電子放出強度を運動量の関数としてプロットすることによってフェルミ面の形状に関する情報を得ることができる。図 7(c) に $[110]$ 方向に $-3^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 、 $[\bar{1}10]$ 方向に $\pm 6^{\circ}$ 程度の範囲で二次元的なスキャンを行い、 E_F 上の光電子強度を二次元マッピングした図を示す。ブリルアンゾーン境界付近に円形状の強度の弱い部分が観測されているが、これは 115 系に特徴的な円柱状フェルミ面に対応している。このように、光電子強度をマッピングすることにより、フェルミ面に関する情報を得ることができる。三次元的なフェルミ面の形状を得るためには、光電子検出角度に加えて入射光も変化させる必要がある。そのような三次元的なフェルミ面を実験的に決めた例として、入射光と検出角度を変化させることによって得られた Gd 金属の三次元フェルミ面を図 8 に示す [8]。この例では入射光を $h\nu = 85 - 110 \text{ eV}$ の範囲で掃引し、なおかつ二次元の角度スキャンを行って、光電子強度を三次元的にプロットすることによって得られている。常磁性状態では一枚のフェルミ面が存在するのに対して。強磁性状態においては majority バンドと minority バンドに対応するフェルミ面に分裂している様子が観測されている。

2.3 光電子スペクトルに現れる多体効果：自己エネルギー効果

以上では、HF 近似が成り立つ範囲での議論を行った。一方で、HF 近似を超えた電子相関が存在する場合、光電子スペクトルはその影響を受けることとなる。ここでは、電子系が弱い相互作用を持つ状態にあるとして、光電子スペクトルにおける多体効果を考察する。光電子電流 (式 (7)) における δ 関数をスペクトル関数 $A(w, k)$ として表し、エネルギーを $w = E_{\text{kin}} + \Phi - h\nu$ ととり直して結合エネルギー表示にする。一電子状態の量子数として波数 k を用いて

$$A(w, k) = \delta(w - E_k) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(w, k)\} \quad (12)$$

と変形する。 $G_0(w, k)$ は相互作用のない場合の一粒子グリーン関数

$$G_0(w, k) = \frac{1}{w - E_k + i\eta} \quad (13)$$

である。ここで $\frac{1}{x+i\eta} = P\frac{1}{x} - i\pi\delta(x)$ ($\eta > 0$) の関係式を用いている。電子間相互作用が存在する場合 (Slater 行列式間の配置間相互作用が有限になった場合) は、電子に代わって相互作用の着物を引きずった素励起 (準粒子) となる。準粒子のエネルギーは一電子のエネルギー E_k からずれ、また有限の寿命を持つことになる。この効果は $i\eta$ を複素数で表される自己エネルギー $\Sigma(w, k)$ として置き換えることによって取り入れることができる [9]。一粒子グリーン関数は

$$G(w, k) = \frac{1}{w - E_k + \Sigma(w, k)} \quad (14)$$

と表され、スペクトル関数は

$$A(w, k) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G(w, k)\} = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\{\Sigma(w, k)\}}{[w - E_k + \text{Re}\{\Sigma(w, k)\}]^2 + [\text{Im}\{\Sigma(w, k)\}]^2} \quad (15)$$

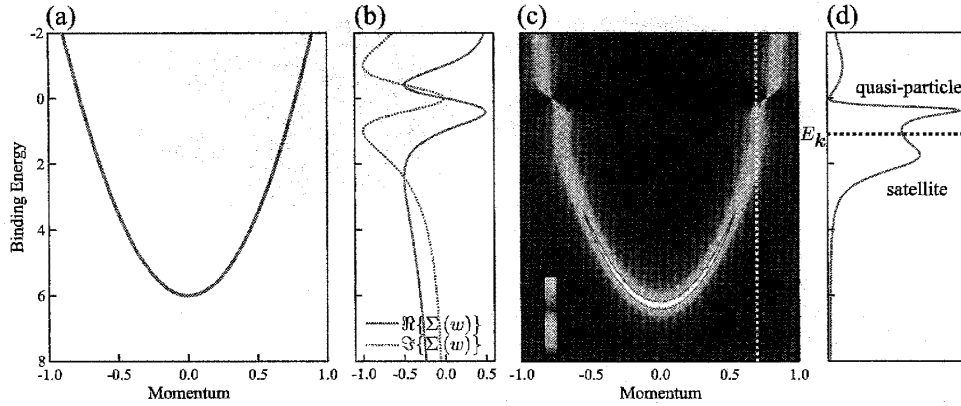


図 9 自己エネルギーの効果を示す。(a) 相互作用のないときの E_k 、(b) 仮定した自己エネルギーの実部および虚部、(c) 自己エネルギーを取り入れて計算したスペクトル関数、(d) 運動量 0.7 における EDC スペクトル。準粒子ピークとサテライトが現れていることが分かる。

となる。ここで準粒子ピーク (coherent part) 付近のスペクトルの振る舞いを考察する。

$$w = E_k - \Sigma(w, \mathbf{k}) \quad (16)$$

の解 $w = E_k^*$ まわりで $\text{Re}\{\Sigma(w, \mathbf{k})\}$ をテーラー展開し、 w の一次まで考慮すると

$$A(w, \mathbf{k}) \simeq -\frac{z}{\pi} \frac{z \text{Im}\{\Sigma(w, \mathbf{k})\}}{[w - E_k^*]^2 + [z \text{Im}\{\Sigma(w, \mathbf{k})\}]^2} \quad (17)$$

と表される。ここで $z = \{1 + \partial \text{Re}\{\Sigma(w, \mathbf{k})\} / \partial w|_{w=E_k^*}\}^{-1}$ は繰り込み因子である。従って、準粒子ピーク近傍のスペクトル関数はエネルギー E_k^* を中心とした半値幅 $|2z \text{Im}\{\Sigma(w, \mathbf{k})\}|$ のローレンツ型の関数となることが分かる。

自己エネルギーによるスペクトル関数の変化を見るため、図 9 にスペクトル関数のシミュレーションを示す。図 9(a) に仮定した一電子の分散関係 E_k 、図 9(b) に自己エネルギー $\Sigma(w) = -g w / (w - i\gamma)^2$ の実部と虚部を示す⁶。この例では、 $g = 2, \gamma = 1$ と仮定している。図 9(c) に自己エネルギーを考慮したスペクトル関数を示す。スペクトルが有限の幅を持ち、また k_F 付近でバンドが折れ曲がって有効質量が重くなっていることが分かる。図 9(d) に運動量 0.7 におけるスペクトル関数を示す。二つのピークが現れており、低結合エネルギー側の成分が準粒子に対応する coherent part であり、高結合エネルギー側のピークのサテライトは incoherent part 呼ばれる。

実験的に自己エネルギーを決定した例として、Ni(110) 表面に対して ARPES スペクトルを測定した結果 [10] を図 10 に示す。図 10(a)-(c) には、 $h\nu = 21.2$ eV で測定した $\Sigma_{2\downarrow}$ バンド (minority バンド) が示されている。図 10(a) は EDC スペクトル、(b) は E_F における MDC スペクトル、(c) は ARPES スペクトルの density plot である。(EDC スペクトルと MDC スペクトルに関しては補足 C を参照のこと。) 各結合エネルギーにおける MDC スペクトルに対してフィッティングを行って、ピーク位置を決定した結果が図 10(c) に点で示されている。実線で示された相互作用のない場合のバンド分散からのエネルギーずれが観測されており、特に結合エネルギー -40 meV 付近にバンドの折れ曲がり (kink) が観測されている。このエネルギー差が自己エネルギーの実部に対応している。点線は E_F におけるバンドの傾きを表しているが、この kink によってバンドの傾きが大きくなっており、バンドの有効質量が重くなっていることが分かる。一方で、スペクトルのエネルギー方向の広がりには自己エネルギーの虚部に対応している。同様に、 $h\nu = 29$ eV で測定した $\Sigma_{1\uparrow}$ バンドおよび $\Sigma_{1\downarrow}$ バンドとフィッティングの結果を図 10(d) 示す。 $\Sigma_{1\downarrow}$ バンドには kink 構造が観測されて有効質量が重くなっているのに対して、 $\Sigma_{1\uparrow}$ バンドには観測されていないことが分かる。これらのフィッティングから得られた各バンドの自己エネルギーの虚部および実部を図 11(a), (b) にそれぞれ示す⁷。得られた自己エネルギーは電子間相互作用および電子格子相互作用を仮定した理論によってフィッティングされており、電子系の電子間相互作用や電子格子相互作用に関するパラメータを実験的に得ることができる。特に自己エネルギーの実部は -40 meV 付近にピーク構造を持っているが、これは Ni のデバイ温度 $\Theta_D = 450$ K ($k_B \Theta_D = 39$ meV) と良く対応している。各バンドによって電子格子相互作用の強さが異なっているが、これは各バンドによって d 電子成分が異なっており、 d 成分が大きい程電子密度が原子付近に局在して電子格子相互作用の影響を受けやすくなることに起因していると考えられている。このように、電子系とフォノンやマ

⁶ 自己エネルギーの実部と虚部は Kramers-Kronig の関係式を満たす必要がある。ここでは、フェルミ流体の E_F 付近での自己エネルギー $\Sigma(w) \simeq aw + ibw^2$ を満たし、なおかつ実部と虚部が KK の関係式を満たす簡単な関数形を仮定した。

⁷ 実際にはエネルギー方向の幅を見積もるのは困難なため、 $|2\text{Im}\{\Sigma(w, \mathbf{k})\}| = \delta E = (dE/dk)\delta k$ の関係を利用して運動量方向のスペクトル幅を利用して求めている。

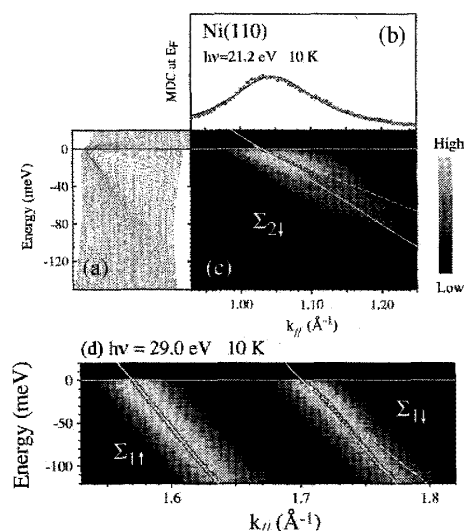


図 10 (a)-(c)Ni(110) 表面に対して $h\nu = 21.2$ eV で測定した ARPES スペクトル。 Σ_{21} バンドが観測されている。(a) 各運動量における EDC スペクトル。(b) E_F における MDC スペクトル。(c) ARPES スペクトルおよびピーク位置のフィッティング結果。(d) Ni(110) 表面に対して $h\nu = 29$ eV で測定した ARPES スペクトル。 Σ_{11} バンドおよび Σ_{14} バンドとピーク位置のフィッティングが示されている。[10]。 (Reprinted figures 2-3 with permission M. Higashiguchi *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 214438 (2005). Copyright 2005 by the American Physical Society.)

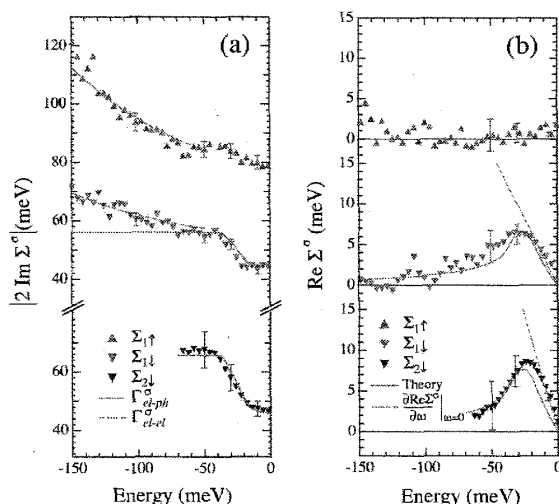


図 11 フィッティングの結果得られた自己エネルギーの (a) 虚部および (b) 実部 [10]。自己エネルギーの虚部は電子格子相互作用および電子間相互作用を仮定してフィッティングされている。 (Reprinted figure 4 with permission M. Higashiguchi *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 214438 (2005). Copyright 2005 by the American Physical Society.)

グノンのようなボゾンとの相互作用は、図 11(b) に示されるように、対応するボゾンのエネルギーにおける kink として観測される。この ARPES スペクトルにおける kink 構造は、単純金属のみならず銅酸化物超伝導体 [11, 12] や Ru 酸化物 [13]、最近では鉄砒素系超伝導体 [14] でも観測されており、その起源を巡って議論が行われている。また最近、強相関 f 電子系においても電子相関効果によって kink 構造が現れることも主張されている [15]。このように自己エネルギーはパラメータとして実験的に決定されることが多かったが、近年では LDA と動的平均場理論 (Dynamical Mean Field Theory, DMFT) を組み合わせることにより、電子相関効果による自己エネルギーを self-consistent に計算した光電子スペクトル関数が得られるようになり、光電子スペクトルとの比較が行われている。

2.4 共鳴光電子分光

価電子帯スペクトルには複数の軌道成分が重なり合って観測されるが、しばしば各軌道成分を分離する必要性が生じることがある。例えば希土類やアクチノイド化合物において f 電子の遍歴性・局在性を議論するためには、フェルミ準位における f 電子成分を他の d 軌道などの寄与から分離する必要がある。このような際、一つの方法は図 3 に示したような散乱断面積の違いを利用する方法であるが、散乱断面積の入射光依存性は一般的に光エネルギーの緩やかな曲線であるため、軌道成分を分離するには大きく波長を変化させる必要があり、他の実験条件も大きく変化してしまうため、その特定は必ずしも容易ではない。このような際に大変有用な方法として、共鳴光電子分光法が用いられている。共鳴光電子分光は、入射光エネルギーを内殻電子の吸収端付近に合わせることによって、特定の軌道成分を共鳴増大させる手法である。励起する吸収端で決まる特定の軌道成分は吸収端以下 (非共鳴) と吸収端 (共鳴) で大きく共鳴増大し、光エネルギーを数 eV 変化させるだけで軌道成分を特定することが可能となる。Ce $3d$ - $4f$ 吸収端を利用した場合の共鳴光電子分光の模式図を図 12(a) を示す。 $3d$ 内殻準位に対応する光 ($h\nu = 881$ eV 程度) を入射すると、 $3d$ 内殻が $4f$ 電子準位に遷移し、さらに Super-Coster-Kronig 過程によって $3d$ 内殻が消滅して $4f$ 電子が放出される。この過程は

$$3d^{10}4f^n + h\nu \rightarrow 3d^94f^{n+1} \rightarrow 3d^{10}4f^{n-1} + e \quad (18)$$

となる。この遷移で重要な点は、この連続した遷移が量子力学的に一つながりの過程で分離不可能となっていることである。一方の通常の光電子放出過程は

$$3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^{10}4f^{n-1} + e \quad (19)$$

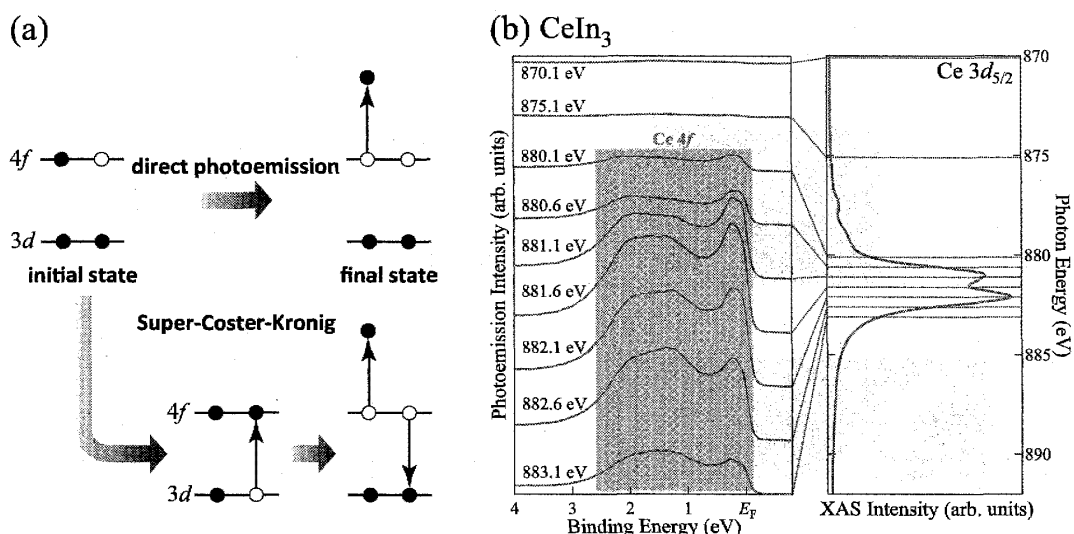


図 12 (a) $3d-4f$ 共鳴を例とした共鳴光電子分光の模式図。終状態において二つの終状態が干渉することによって共鳴増大が生じる。(b) CeIn_3 の共鳴光電子スペクトルおよび $\text{Ce } 3d$ X 線吸収スペクトル。

と表される。この二種類の過程は同じ始状態と終状態を持っており、これら二つの過程の干渉効果が $4f$ 電子放出強度において非対称な共鳴増大をもたらす。この非対称な共鳴増大は、Fano によって定式化されており、Fano 共鳴と呼ばれている [16]。この場合、 $3d-4f$ レベル間のエネルギー差で決まる不連続的な SCK 過程と、連続的な通常の光電子放出過程の間に配置間相互作用が存在するために、このような非対称な共鳴増大を生じる。図 12(b) に $\text{Ce } 3d-4f$ 吸収端付近で光エネルギーを変化させながら測定した CeIn_3 の共鳴光電子スペクトルおよび X 線吸収スペクトル (第 5 章参照) を示す。光電子スペクトルは光強度で規格化している。吸収端より低いエネルギー領域において、スペクトルは $\text{In } s, p$ 電子状態が支配的であるが、光エネルギーが吸収端に近づくにつれて $\text{Ce } 4f$ による寄与が共鳴増大していることが分かる。光エネルギーが $h\nu = 881.1 \text{ eV}$ 付近の最初のピークを越えた付近から Auger 崩壊による寄与がスペクトルに現れており、スペクトル形状が変化している。従って、正しい $4f$ 共鳴スペクトルを得るためには、共鳴エネルギーの中でもできるだけ低い光エネルギーを用いることが重要である [17]。Ce 化合物においては $4d-4f$ 共鳴 ($h\nu = 122 \text{ eV}$)、 $3d-4f$ 共鳴 ($h\nu = 881 \text{ eV}$) が用いられており、U 化合物においては $5d-5f$ 共鳴 ($h\nu = 108 \text{ eV}$) が用いられている。U 化合物において $4d-5f$ 吸収端 ($h\nu = 760 \text{ eV}$) では共鳴増大が起きないことが報告されていたが [18]、最近 UO_2 で弱いながらの共鳴増大が起こっていることが指摘された [19]。 $4d-5f$ 吸収端において共鳴増大が存在しない、あるいは弱くなっていることの起源は現在のところ理解されていない。

3 実験技術

近年光電子分光実験のエネルギー分解能が向上しているが、これは光源側の進歩によりエネルギー幅の狭い入射光が利用可能になったこと、および高エネルギー分解能の電子分析アナライザーが容易に利用可能になったことに起因している⁸。この章では、主に光源、光電子検出に用いる電子分析アナライザーを中心として、光電子分光実験に必要な清浄試料表面準備技術、超高真空技術、低温技術についても簡単にまとめる。

3.1 光源

光電子分光実験の光源としては、実験室光源と放射光光源に分類される。実験室光源としては、手軽に高強度で分解能が高い真空紫外光を発生することができる He 放電管が多く利用されている。He 放電管は気体 He を真空中で電離させて、電子準位が再び満たされた際に放出される発光を利用する。He 原子の $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ に伴う発光が He I α ($h\nu = 21.2$ eV)、He⁺ イオンの同じ遷移過程から発生する発光を He II α ($h\nu = 40.8$ eV) と呼び、主に低エネルギーの角度分解光電子分光に利用されている。He II は He I と比べてその強度が一桁程度弱いので、強度を必要とする ARPES 実験では不利であるものの、 f 電子に対する散乱断面積が一桁程度大きいので f 電子状態を強く反映する利点がある。現在では、マイクロ波を用いて効率良く電離を起こす方法が用いられており、放射光並みの非常に強度の強い光を利用することが可能となっている。また、最近では同様の方法で Xe を利用し、低エネルギーの紫外光 (Xe I, $h\nu = 8.4$ eV) を発生する方法も利用されている。光のエネルギー幅はいずれも約 1 meV 程度である。これらの希ガス光源は安定動作するものが各メーカーから販売されており、容易に利用することが可能である。低エネルギー領域ではレーザーを用いた非常にエネルギー分解能が高い実験が行われている。レーザー自身の光エネルギーは高いものでも 3.5 eV 程度であり、典型的な固体の仕事関数 (4 ~ 5 eV) よりも低いために光電子を直接励起することは不可能である。このため、非線形光学結晶を用いて $h\nu = 7$ eV 程度の高調波を発生させて励起光として利用されている。光のエネルギー幅は < 0.3 meV と非常に狭く、高エネルギー分解能実験に適していることが特徴である。X 線領域では一般的に Mg や Al をターゲットとした X 線管が利用されている。Mg がターゲットの場合は $h\nu = 1253.6$ eV (MgK α)、Al がターゲットの場合は $h\nu = 1486.5$ eV (AlK α) の X 線が利用可能である。X 線の自然幅は約 1 eV 程度あるためにエネルギー分解能には限界があり、主に内殻準位の測定による化学分析を目的とした光電子分光 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) で多く用いられている。通常実験室光源の試料表面上のスポットサイズは数 mm のオーダーであり、試料表面を平均して測定することになる。

一方で、近年では多彩な放射光光源が利用可能となっている。放射光は、シンクロトロン加速器において光速に近い速度で運動している電子の進行方向を偏向電磁石 (ベンディングマグネット) によって曲げた際に、その接線方向に放出される光である。また、電子軌道上に周期的な磁場を作り出し電子を蛇行させて、そこから出てくる放射光を干渉させることにより、特定の波長の光強度を 10^4 倍以上に増幅することが可能である。このような装置をアンジュレータと呼ぶ。このように放射光施設における光源としては、単一の偏向電磁石を利用したものとアンジュレータを利用したものが存在するが、特に角度分解光電子分光実験は輝度が必要な実験であるため、アンジュレータを利用することが多い。利用可能な光エネルギーについては、各放射光施設やビームラインによって異なっている。真空紫外を中心とした $h\nu = 100$ eV 以下のエネルギー光が利用できる施設としては、国内では KEK Photon Factory、分子科学研究所の UV-SOR、広島大学放射光施設 (HiSOR) などが代表的である。一方で、SPring-8 では軟 X 線領域 ($h\nu = 400 - 2000$ eV 程度) から硬 X 線領域 ($h\nu > 8$ keV) の入射光が利用可能である。光源で発生された放射光はさらにミラーとグレーティング、スリットなどのコンポーネントを通じて分光および集光されている。測定装置における光のエネルギー幅は光強度と反比例の関係にあるが、通常は真空紫外領域では数 meV から数十 meV 程度、軟 X 線領域では数十 meV から 100 meV 程度、硬 X 線領域では数十 meV 程度で利用されている。また、測定装置直前に集光ミラーを設置することが多いため、試料表面上のスポットサイズは典型的には 100 μm のオーダーである。

3.2 光電子分析アナライザー

光電子を分析・検出する光電子分析アナライザーは光源と並んで光電子分光実験を左右する重要な要素である。光電子分析アナライザーにはいくつかの種類があるが、現代の光電子分光実験では高エネルギー分解能が得られる静電半球型アナライザーが用いられている。静電半球型アナライザーは基本的に二つの半球型電極を重ね合わせた形状を持って

⁸ 光電子分光実験の総エネルギー分解能 ΔE_{total} は光のエネルギー幅 ΔE_{photon} と光電子分析アナライザーの分解能 $\Delta E_{\text{analyzer}}$ の convolution であり、 $\Delta E_{\text{total}} = \sqrt{(\Delta E_{\text{photon}})^2 + (\Delta E_{\text{analyzer}})^2}$ となる。

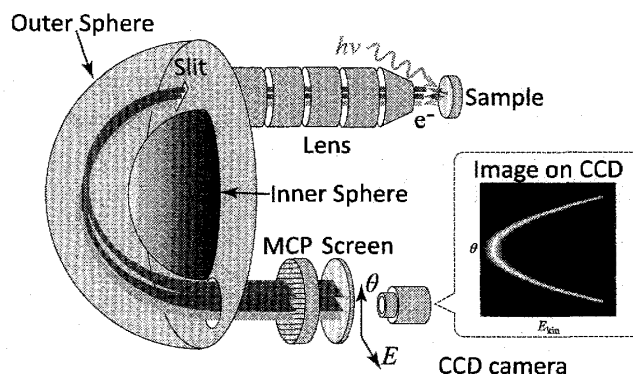


図 13 二次元検出器を利用した静電半球型電子分析アナライザーの模式図を示す。試料表面から放出された光電子は電子レンズによって収束され、また同時に角度方向の情報をスリット上の空間的に異なる位置に射影する。スリットに収束された電子は静電半球間を通過することによって、検出位置で特定の運動エネルギーを持つ電子として検出される。この例では、二次元検出器において角度とエネルギーの関数として検出している。

おり、この半球間のバイアスを変化させることによって特定の運動エネルギー（パスエネルギー、 E_{pass} ）を持った光電子のみを通過させて、光電子を検出する。エネルギー分解能 ΔE はスリット幅と半球の半径で決まっており、外球の半径を R_1 、内球の R_2 、スリット幅を w として、 $E_{\text{pass}}/\Delta E = (R_1 + R_2)/w$ の関係がある。この式より、パスエネルギーが小さく、より大きい静電半球径、およびより狭いスリット幅で高いエネルギー分解能を得ることが可能となることが分かる。現状では、電子の軌道半径 200 mm 程度、スリット幅は 200 μm 程度が限界となっている。パスエネルギーは真空紫外領域では 1 ~ 20 eV 程度、軟 X 線、硬 X 線領域では 50 ~ 200 eV 程度が利用されており、エネルギー分解能はそれぞれ数 meV から数十 meV、数十 meV ~ 100 meV 程度で利用されている。電子の検出は単チャンネルの検出器であるチャンネルトロンが用いられてきたが、近年では Multi-Channel Plate (MCP) と CCD カメラを組み合わせたディスプレイ型の二次元検出器を用いることがより一般的となった。二次元検出器を利用した静電半球光電子分析アナライザーの模式図を図 13 に示す。二次元検出器ではエネルギー方向と角度方向あるいは空間方向の情報を同時に取得することが可能であり、従来のチャンネルトロンを用いた方法に比べて検出効率を大幅に向上させることができる。また、高エネルギー分解能を達成するには電子分析器に加えて光電子を収束させる電子レンズも非常に重要な要素であり、さらには電極に電圧を印加する電源の安定性や、アースの取り方などにも注意を払う必要がある。このような静電半球型光電子分析アナライザーは、現在スウェーデンの VG Scientia 社がほぼ市場を独占している状況にあるが、他にもスウェーデン MB Scientific 社、独 SPECS 社の光電子分析アナライザーも遜色ない性能を達成しており、主に放射光施設で利用されているのを見かけることがある。

静電半球型以外では、近年 time-of-flight (TOF) 型の光電子分析アナライザーの開発が世界的に進んでいる [20]。TOF 型分析器は光電子の運動エネルギーを、光電子の試料から検出器までの飛行時間の関数として計測しており、レーザーや放射光などのパルス状の入射光が必要となる。一方で、常に特定の狭いエネルギーと角度範囲の光電子しか測定していない静電半球型のアナライザーと比べると、放出された光電子を「全く無駄にしない」という優れた特徴を持っており、検出効率が劇的に改善されるため、光電子分光実験を質的にも大きく進化させる可能性を持っている。

光電子のスピンの情報を得るためには、検出器位置において電子を数 keV 程度まで加速し、重金属表面に入射して反射してくる電子のスピンの非対称性を利用するモット検出器などが用いられている。一般的にその検出効率は通常の電子検出に比べて 10^3 倍以上も低いため、高エネルギー分解能を達成するのは困難な状況にある。しかし近年国内でも新たな高効率スピンディテクターの開発が進んでおり [21]、今後重い電子系化合物においても有用な研究手法となる可能性がある。

また、光電子は地磁気程度の磁場でもその軌道が影響を受けてしまうため、光電子分析アナライザーを含むチェンバー内の磁場を遮蔽する必要がある。チェンバー内に透磁率の大きいミュンメタルシールドを設置する、あるいはミュンメタルそのものでチェンバーを作成するなどの対策が取れているが、ミュンメタルチェンバーは加工が非常に困難であるため、ごく限られた企業が製作技術を持っており通常のステンレス製チェンバーに比べて非常に高価である。また、特に試料周りは出来るだけ非磁性の材料を用いており、加工硬化で磁性を帯びる可能性もあるステンレス系材料ですら避ける場合もある。（当然測定中の試料に強磁場を印加するのはもってのほかである。）

3.3 その他光電子分光に関わる実験技術

光電子分光実験は基本的に表面に敏感な実験手法であるため、測定には清浄な試料表面が必要となる。通常、試料表面の準備には超高真空中における劈開や破断、やすりがけ、イオンスパッタリングなどの方法が用いられている。角度分解光電子分光で用いられる単結晶試料に関しては劈開で表面を準備することが多い。通常はホルダーに試料を導電性接着剤で固定し、試料の上にさらに棒状のポストを接着して真空中でポストに衝撃を加えることによって試料を劈開している。この方法は比較的容易に行えるため、表面準備においてほぼ標準的な方法となっているが、場合によっては清浄ではない部分で劈開をしてしまうことがあり（むしろ不純物や欠陥がある部分で割れ易い）、良い表面が出るかどうかは運任せという欠点がある。また、劈開は基本的に一つの試料に対して一回勝負で、失敗してやり直しをする際には、試料を大気に取り出してまた入れ直すという時間のかかる手続きが必要となることも大きな欠点である。（一般的に不純物が多い銅酸化物高温超伝導体に対する実験では、10個以上の試料を真空中に準備し、シャープなスペクトルが出るまでひたすら劈開を繰り返すようである。）やすりがけは繰り返し表面を準備できるので、角度積分型の測定に長らく用いられてきた方法である。原子スケールでの清浄さが求められる状況において、この方法は一見荒っぽく感じられるが、ミクロには試料表面の構造を壊すことなく清浄表面を得ることができると考えられてきた。しかしながら、削った粉が表面に残る場合があり、削り方によってスペクトルが変化するなどの問題点が見出されたため最近ではあまり用いられていない。イオンスパッタリングは単体金属などに対しては有用な方法であり、アニーリングと組み合わせることにより清浄表面を作成することができる。一方で二元以上の化合物に対して用いると、原子に対するスパッタリングレートの違い（原子質量に依存する）によって表面組成がバルクと異なってしまうという欠点が存在するため適当な方法ではない。また、最近は重い電子系化合物においても *in situ* で高品位の薄膜試料を作成する方法も進歩しており [22]、今後の展開が期待される。

また、清浄表面を準備したとしても、試料表面はチェンバー内に存在する残留気体によって汚染（主に残留酸素による酸化）されるため、実験は超高真空中で行う必要がある。特に希土類元素やアクチノイド元素は酸化反応速度が速いため、現実的な実験期間（1～2日）清浄表面を維持するためには 10^{-8} Pa 程度の超高真空を維持する必要がある。従って、実験に用いられるコンポーネントも全て超高真空対応である必要がある。使用できる部品の素材も、真空中でガスを放出しない、蒸気圧が低い、融点が高いなどの制限があり、低融点の Zn を含む真鍮や、鉛を含むはんだ等は使用することができない。また、部品を真空中に入れる前には有機溶剤を用いた超音波洗浄などによって油脂成分を完全に取り除く必要があり、作業は清浄なクリーンルーム用手袋を着用したうえで行うなど細心の注意が要求される。超高真空に到達するためには超高真空に対応するターボ分子ポンプやイオンポンプなどが組み合わせて用いられており、また装置全体を 100～200 度でベーキングをする必要がある。このため、装置を大気から超高真空に移行するためには数日の期間を要するが、通常試料の交換に関しては、ロードロックから徐々に真空の良いチェンバーを複数通過させることによって、大気からチェンバーまで数時間程度で導入することができるよう設計されていることが多い。

光電子分光実験では入射光や光電子を通すために試料周りをシールドで完全に密閉することができないため、試料温度の低温化は容易ではない。He 循環式やフロー式のクライオスタットが用いられているが、通常最低到達温度は 10 K 程度である。一方で、試料周りに多重シールドを設置したり、あるいは試料と対面するアナライザー先端部も冷却するなどの工夫により、近年ではさらに低い試料温度が達成されている施設もある。物性研究所の辛グループにおいて試料温度 2 K 以下 [23]、ドイツの放射光施設 BESSY のグループによって試料温度 1 K [24] が達成されているが、大型のクライオスタットが用いられており実験装置は非常に大規模なものとなっている。

4 f 電子系化合物に対する光電子分光実験

f 電子の局在性・遍歴性を理解するためには、 f 電子が (1) エネルギー的にどのような位置に存在し、さらには (2) Fermi 面に寄与しているかどうか、という点を明らかにすることが重要である。光電子分光実験では、物質のバンド構造とフェルミ面を観測することができるため、このような情報を直接的に観測することができる。歴史的には、 f 電子系化合物に対する本格的な光電子分光実験は、重い電子系化合物の発見とほぼ同時期の 1980 年代から開始されている。主に He 放電管や X 線管などの実験室光源や、真空紫外領域の放射光を用いて Ce, U 化合物に対する角度積分光電子分光実験が行われていたが、特に Ce, U 化合物のフェルミ準位付近に観測される鋭い状態密度の起源について、不純物 Anderson 模型における近藤ピークに起因するのか、あるいは遍歴的な f バンド構造に起因するのかが議論の中心であった [25]。現在の視点からこの 80 年代から 90 年代中ごろまでの研究を振り返ってみると、エネルギー分解能が不十分であったり、あるいは表面処理方法が不適切、表面感受性の問題に注意を払っていない、などの実験的な問題点が存在する場合が少なくないため、その結果や解釈を参照する際には十分留意する必要がある。一方で、90 年代後半より f 電子系化合物に対しても ARPES が適用されるようになり、格段に多くの情報が得られるようになった。また 2000 年代からは、高エネルギー分解能を利用して熱力学的な物理量と直接比較できるデータや、軟 X 線放射光を利用することによって、LDA や DMFT と直接比較できるバルク敏感なデータも得られており、特にここ 10 年で非常に大きな進展を遂げている。ここでは、主にここ数年間で行われた f 電子系に対する研究を中心に紹介し、 f 電子系の電子状態についてどこまで理解できているかを概観する。

4.1 Ce 化合物の電子状態

CeRu₂Si₂ の共鳴光電子分光

4 f 電子系の例として、Ce 化合物の光電子スペクトルについて考察する。まず最初に、Ce 化合物の光電子スペクトルの全体像を理解するために、Ce 化合物の角度積分スペクトルの例を紹介する。図 14 に Ce 4 d -4 f 共鳴 ($h\nu = 122$ eV) および 3 d -4 f ($h\nu = 881$ eV) を用いて測定した CeRu₂Si₂ および CeRu₂ の on-resonance スペクトルを示す [26]。エネルギー分解能は 4 d -4 f 共鳴において 50 meV, 3 d -4 f 共鳴において 100 meV であり、また測定温度は 20 K である。これらのスペクトルは on-resonance スペクトルであるため、基本的には Ce 4 f 状態を反映していると考えられる。Ce 化合物の光電子スペクトルは、基本的に E_F 付近の鋭いピークと、結合エネルギー $E_B = -1 \sim -5$ eV 付近の高結合エネルギー側のテールから構成されていることが分かる。異なる化合物 (異なる T_K) によってその強度比が異なっており、さらには励起光エネルギーの違いによってもその強度比が異なっていることが分かる。この Ce 化合物のスペクトルの構造は、図 16 に模式的に示した不純物アンダーソン模型 (Single Impurity Anderson Model, SIAM) に基づいて以下のように理解される。Ce 化合物において 4 f 電子は伝導電子と混成しており、基底状態は 4 f^0 状態と 4 f^1 状態の重ね合わせとなっている。光電子放出過程によって 4 f 電子が放出されると、混成相互作用によって 4 f 電子状態がさらに占有される場合とされない場合が存在するため、二つのピークが現れることになる。高結合エネルギー側のピークは f^0 終状態の割合が大きいため f^0 ピークと呼ばれており、 E_F 付近のピークは f^1 終状態の割合が大きいため f^1 ピークと呼ばれている。また、 f^1 ピークはスピン-軌道相互作用によって分裂しており、 E_F に近いピークが $f_{5/2}^1$ 終状態ピーク、約 280 meV 程度離れた高結合エネルギー側のピークが $f_{7/2}^1$ 終状態ピークであり、 $f_{5/2}^1$ 終状態ピークは近藤ピークと呼ばれる。それぞれ終状態を表しているため、 $f_{7/2}^1$ と $f_{5/2}^1$ がエネルギー的に逆転していることに注意する必要がある。これらのスペクトル構造は、O. Gunnarsson と K. Schönhammer によって f 電子の縮重度を利用した摂動を基に数値的に計算され [27]、スペクトルの解析を行うことによって混成相互作用 V 、相互作用のない場合の f 電子エネルギー e_f 、 f 電子間の Coulomb 相互作用 U_{ff} などのパラメータを得ることができる。混成強度が強いほど f^1 ピーク強度が強くなり、 f^0 ピーク強度が弱くなる。 $T_K = 20$ K の CeRu₂Si₂ と $T_K = 1000$ K の CeRu₂ のスペクトルを比較すると、 T_K が小さい (より混成相互作用が小さい) CeRu₂Si₂ において f^0 ピーク強度が強くなっていることが分かる。また、3 d -4 f スペクトルと 4 d -4 f 共鳴スペクトルを比較すると、4 d -4 f 共鳴スペクトルにおいて f^0 終状態の強度が強くなっていることが分かる。これは、4 d -4 f 共鳴スペクトルは光電子の運動エネルギーが $E_{\text{kin}} \sim 120$ eV 程度であり、表面感受性が高いため (図 4)、より局在的な表面電子状態を観測しているためであると考えられる。特に f 電子は表面電子状態がバルクと異なっている場合が多いため、 f 電子系化合物に対する光電子分光実験においては、表面の寄与を考慮する必要がある。このような効果は三次元的な物質で影響が大きく、準一次元、準二次元などの低次元電子系においては、その影響は弱くなると考えられているが、物質依存性も大きいため、それぞれの物質において表面からの影響を見極めて適切な励起エネルギーを用いる必要がある。図 15 に、これらのスペクトルの E_F 付近の拡大図を示す。 E_F 直下のピークは $f_{5/2}^1$ 終状態ピーク (近

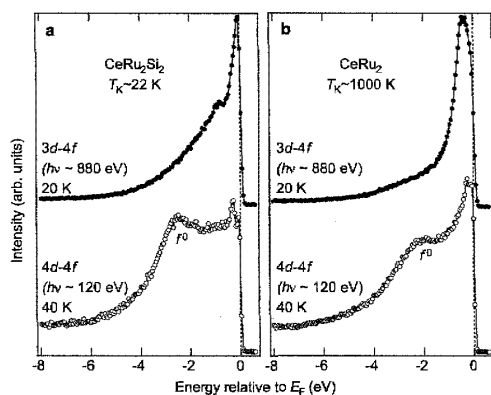


図 14 Ce 4d-4f 共鳴および 3d-4f を用いて測定した CeRu_2Si_2 および CeRu_2 の on-resonance スペクトル [26]。 (Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature (London) 403, 396 (2000), copyright 2000.)

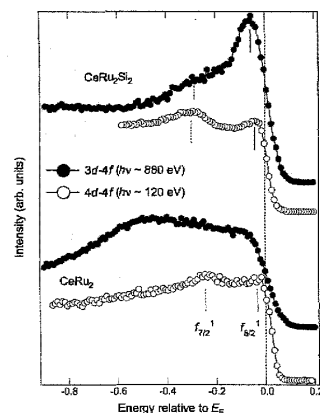


図 15 Ce 3d-4f を用いて測定した CeRu_2Si_2 および CeRu_2 の on-resonance スペクトルの E_F 付近の詳細 [26]。 (Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature (London) 403, 396 (2000), copyright 2000.)

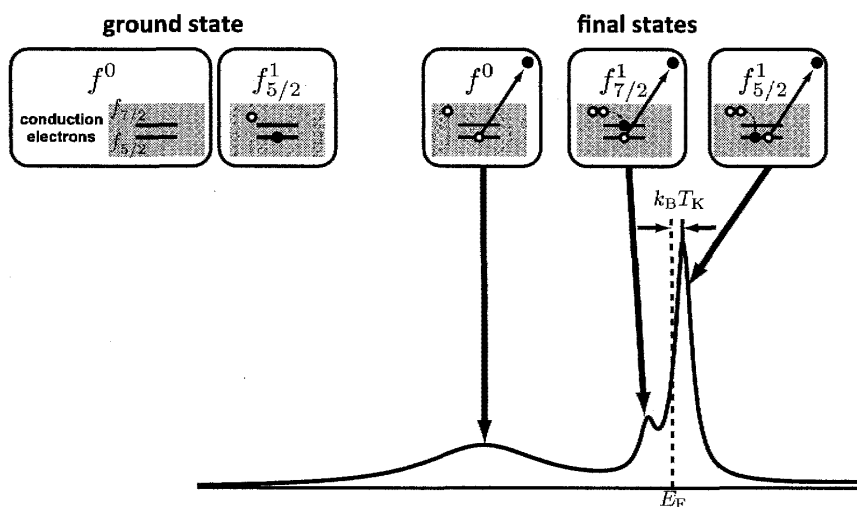


図 16 Ce 化合物の 4f スペクトルの模式図。

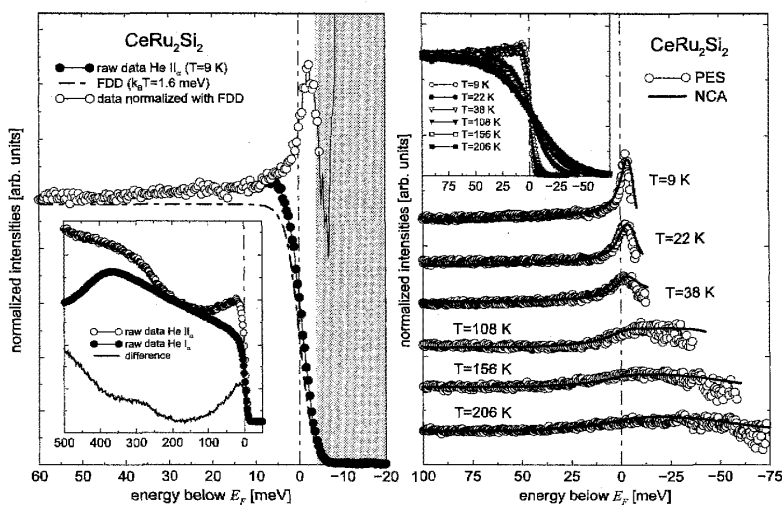


図 17 CeRu_2Si_2 の高分解能光電子スペクトルおよび温度変化 [28]。 (Reprinted figure 6 with permission D. Ehm, et al., Phys. Rev. B 76, 045117 (2007). Copyright 2007 by the American Physical Society.)

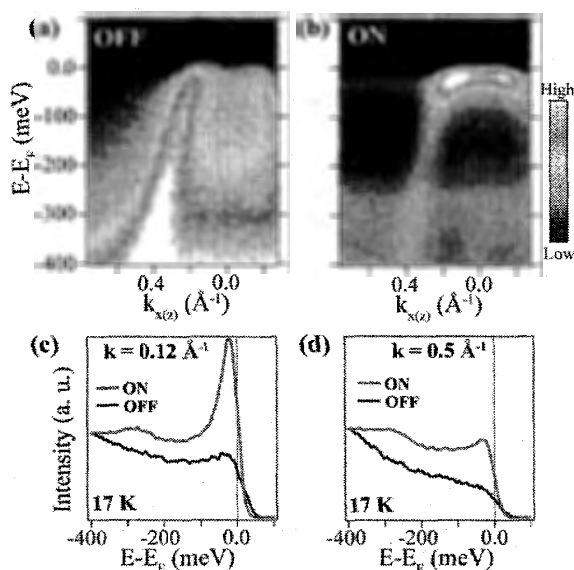


図 18 Ce 4d-4f 共鳴を利用した $\text{CeCoGe}_{1.2}\text{Si}_{0.8}$ の (a) off-resonance (b) on-resonance ARPES スペクトル。 (c) および (d) に $k = 0.12, 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ における EDC スペクトルを示す。 [31] (Reprinted figure 2 with permission H. J. Im, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 176402 (2008). Copyright 2008 by the American Physical Society.)

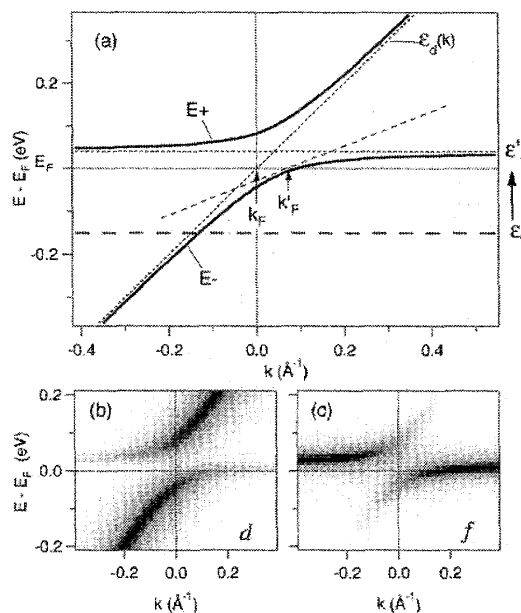


図 19 (a) 周期的アンダーソン模型による分散関係の模式図。 (b) d 成分と (c) f 成分の強度分布 [32]。 (Reprinted from Publication J. D. Denlinger *et al.*, Comparative study of the electronic structure of XRu_2Si_2 : probing the Anderson lattice, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **117-118**, 347 (2001). Copyright 2001, with permission from Elsevier.)

藤ピーク) の裾であり、結合エネルギー 280 meV 付近にスピン・軌道分裂による $f_{7/2}^1$ 終状態ピークが観測されている。一方で、バルク電子状態の寄与が大きい CeRu_2 の 3d-4f スペクトルでは、 $f_{5/2}$ 終状態ピークが明瞭には観測されていないことが分かる。このことは、 CeRu_2 においてはバルク 4f 電子状態が非常に遍歴的であるため、不純物アンダーソン模型の枠組みでは取り扱うことができない可能性を示している。

CeRu₂Si₂ の高分解能光電子分光

次に、Ce 化合物における 4f 電子状態の E_F 付近の構造を詳細を見るために、 CeRu_2Si_2 に対して行われた高分解能光電子分光実験の結果を図 17 に示す [28]。入射光として He I および He II が用いられており、エネルギー分解能は約 5.4 meV である。図 17 左図では、比較的 4f 電子に対する散乱断面積の大きい He II を用いた角度積分光電子スペクトル (黒丸) とエネルギー分解能で畳み込んだ Fermi-Dirac 関数 (破線) が示されている。Fermi-Dirac 関数と CeRu_2Si_2 のスペクトルを比較すると、 CeRu_2Si_2 のスペクトルにおいては、 E_F 近傍にピーク構造を形成しているが、これは 4f 電子状態によるものであると考えられる。 E_F 近傍のピーク構造を見るために、スペクトルをエネルギー分解能で畳み込んだ Fermi-Dirac 関数で割ると (白丸)、 E_F 直上にピーク構造が形成されていることが分かる。これは、模式図 (図 16) に示した $f_{5/2}^1$ 終状態 (近藤ピーク) に対応している。挿入図に示したように、He II で測定したスペクトルから He I で測定したスペクトルを差し引いて導出した 4f 差分スペクトルの温度変化を図 17 右図に示す。この近藤ピークは温度依存性を示しており、低温では E_F 直上にピークを形成していることが分かる。昇温とともにこのピーク構造は徐々に喪失しており、 $T = 108 \text{ K}$ 以上では殆ど観測されなくなっていることが理解できる。このピーク構造の温度変化を Non-Crossing Approximation (NCA) [29, 30] を用いて SIAM によってスペクトルを計算した結果を実線で示す。実験的に得られたスペクトルの温度変化は、基本的に SIAM の範囲内で良く理解できることが分かる。

CeCoGe_{1.2}Si_{0.8} の共鳴角度分解光電子分光

近年の ARPES 実験により、4f 電子状態は運動量依存性を持っていることが明らかとなっている。4f 電子の運動量依存性を直接観測した例として、Im らによって行われた $\text{CeCoGe}_{1.2}\text{Si}_{0.8}$ の ARPES スペクトル [31] を図 18 に示す。 $\text{CeCoGe}_{1.2}\text{Si}_{0.8}$ は近藤温度 $T_K > 300 \text{ K}$ 、コヒーレンス温度 $T^* \sim 180 \text{ K}$ の Ce 化合物である。測定温度は off-resonance

において 17 K, on-resonance において 75 K であるため⁹、 f 電子は準粒子を形成していると考えられる。図 18(a), (b) に $h\nu = 115, 122$ eV で測定した off-resonance スペクトルおよび on-resonance スペクトルそれぞれを示す。エネルギー分解能はそれぞれ $\Delta E = 41, 66$ meV である。なお、この化合物は二次元性が非常に強いいため、表面敏感性の強い $4d-4f$ 共鳴スペクトルにおいてもバルク電子状態と変わらないスペクトルが得られていると考えられる。 $4f$ 以外の寄与を反映している off-resonance スペクトルにおいては、早い分散を持つ non- f バンドが強い強度を持っており、 E_F に近づくにつれてその強度が徐々に弱くなっていることが分かる。一方で $4f$ の寄与を反映している on-resonance スペクトルにおいては、 E_F 付近において平坦なバンドを形成しており、non- f バンドと交差する部分から強度が強くなっていることが分かる。これらの特徴的なバンド分散は、周期的 Anderson 模型 (Periodic Anderson Model, PAM) によって理解される。PAM から期待されるバンド分散を図 19(a) に示す [32]。 f 準位 (ε_f) はエネルギー的に繰り込まれ、 E_F 付近にフラットなバンド (ε'_f) を形成する¹⁰。この繰り込まれた f 準位は non- f バンド (ε'_d) と混成し、 k_F 近傍において E_+ バンドと E_- に分裂する。その結果、 E_F 付近でバンドが折り曲げられ、重い準粒子バンドを形成する。スペクトル強度まで考慮して計算したスペクトル関数の non- f 成分と f 成分をそれぞれ図 19(b)(c) に示す。実験的に得られたスペクトルの特徴は、この PAM による分散と一致しており、この化合物における $4f$ 電子状態は、PAM によって理解されることを示している。このような分散関係は他の Ce 化合物でも観測されており、一般的には Ce 化合物の電子状態は PAM の範囲内で説明される場合が多い。

4.2 ウラン化合物の電子状態

この章では、光電子分光から見たウラン化合物の $5f$ 電子について、最近の実験結果を基に概観する。 f 電子系に対する光電子分光実験では、 f 電子状態そのものを直接観測することが重要であるが、図 7 に示したように、He I のような実験室光源を用いた実験では U $5f$ 電子状態に対する相対的な散乱断面積が小さいために、直接観測することは困難であった。また、光エネルギー $h\nu = 40 - 100$ eV においては f 電子状態に対する相対的な散乱断面積は増大するものの、バルク敏感性が減少するために今度はバルクの情報を得ることができなくなるという問題が生じる。一方で、SPRING-8 からの高輝度軟 X 線を入射光として用いた ARPES 実験 (SX-ARPES) が近年可能となり、比較的高いバルク敏感性が得られるために、強相関電子系に対して非常に有効な実験手法であることが明らかとなった [33, 34]。また、軟 X 線領域では f 電子に対する散乱断面積が s, p, d 状態と比べて相対的に大きいため、バルクの f 電子状態に関する情報を得ることが可能である。ここでは、ウラン化合物に対する SX-ARPES 実験結果について紹介する。

UFeGa₅ の軟 X 線角度分解光電子分光

最初に、遍歴的な $5f$ 電子状態を持つ UFeGa₅ の ARPES スペクトルを紹介する [35]。UFeGa₅ は tetragonal な結晶構造を持つ化合物であり、dHvA 実験によるフェルミ面が LDA 計算によってよく再現されることから遍歴的な $5f$ 電子状態を持つ化合物であると考えられている [36]。図 20 に $h\nu = 500$ eV で測定した UFeGa₅ の ARPES スペクトルを示す。図 20(a) に、逆格子空間における ARPES スペクトルの測定位置を示している。 $h\nu = 500$ eV では光子の運動量が $k_{\text{photon}} \sim 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ となり、逆格子ベクトル $\pi/a \sim 0.47 \text{ \AA}^{-1}$ の半分程度となるため、運動量保存則の垂直方向、水平方向それぞれに光子の運動量を取り入れた計算を行っている。この光エネルギーでは、角度を変化させることにより、Z-A, Z-R 方向をスキャンすることができる。図 20(b)(c) はそれぞれ Z-R, Z-A 方向に測定した ARPES スペクトルを示す。結合エネルギー $E_B = E_F$ から $E_B = 0.3$ eV 付近にエネルギー分散を持つピーク構造が存在しているが、スペクトル構造の入射光エネルギー依存性から、この構造は U $5f$ 電子状態に起因していると考えられる。図 7 に示した He I ($h\nu = 21.2$ eV) を用いて測定した ARPES スペクトルではこのような構造は観測されていないが、これは軟 X 線領域における U $5f$ 電子の散乱断面積が相対的に大きいことに起因している。このピーク構造はエネルギー分散を示しており、また E_F 付近で強度が変化していることから、フェルミ面を形成していると考えられる。スペクトルにおける構造をよりはっきりと示すため、図 21 に ARPES スペクトルの二階微分を取って得られたバンド構造を示す。イメージ上で明るい部分がピーク位置に対応しており、図 21(a) が Z-R 方向、(b) が Z-A 方向に対応している。エネルギー分散関係がよりはっきりと観測されている。結合エネルギー $E_B = E_F - 0.4$ eV 付近に、エネルギー分散を持つバンドが観測されているが、これは U $5f$ 電子の寄与が大きいバンドである。このバンドが有限のエネルギー分散を持ってフェルミ面を形成していることが

⁹ 試料を高温にすると、Fermi-Dirac 分布の広がりによってより E_F 近傍の非占有状態を広い範囲に光電子分光で測定することが可能となる。詳細については補足 C 参照。on-resonance スペクトルで測定温度が高いのは、より広いエネルギー範囲の非占有状態を観測するためであると考えられる。

¹⁰ これは SIAM における近藤ピークに対応している。

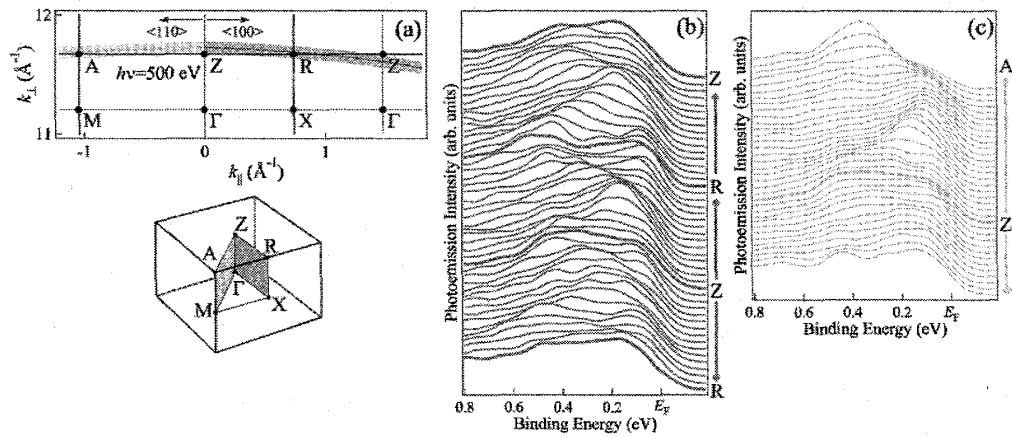


図 20 UFeGa₅ の ARPES スペクトル [35]。 (a) k 空間における ARPES カットおよび Brillouin zone。 (b) Z-R 方向に測定した ARPES スペクトル。 (c) Z-A 方向に測定した ARPES スペクトル。

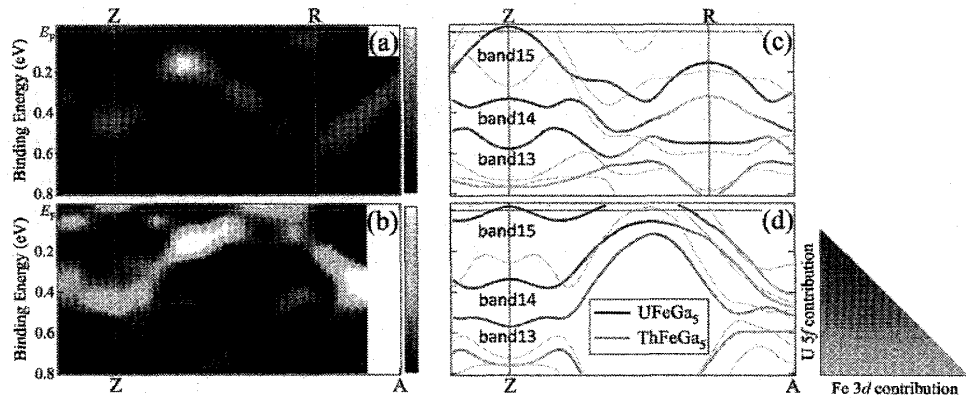


図 21 UFeGa₅ のバンド構造および U 5f 電子を遍歴として取り扱ったバンド計算との比較 [35]。 (a) Z-R 方向 (b) Z-A 方向に測定した ARPES スペクトルから構成したバンド分散 (c), (d) 対応する方向のバンド計算によるバンド分散。 実線が UFeGa₅、破線が ThFeGa₅ の計算に対応している。

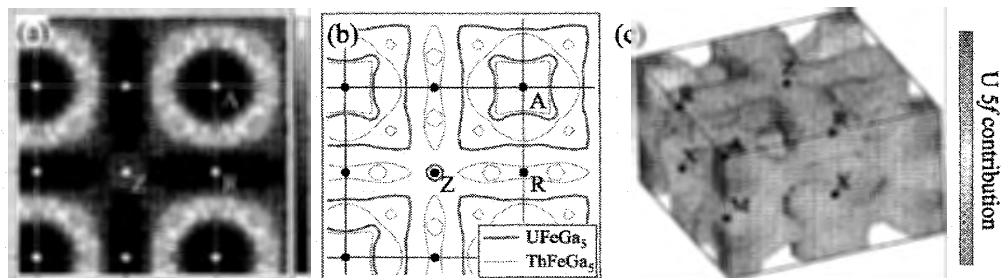


図 22 UFeGa₅ の軟 X 線 ARPES によるフェルミ面 [35]。 (a) 実験によるフェルミ面マップ。 (b) UFeGa₅ (実線) および ThFeGa₅ (破線) に対するバンド計算の結果。 (c) バンド計算による 3 次元フェルミ面。

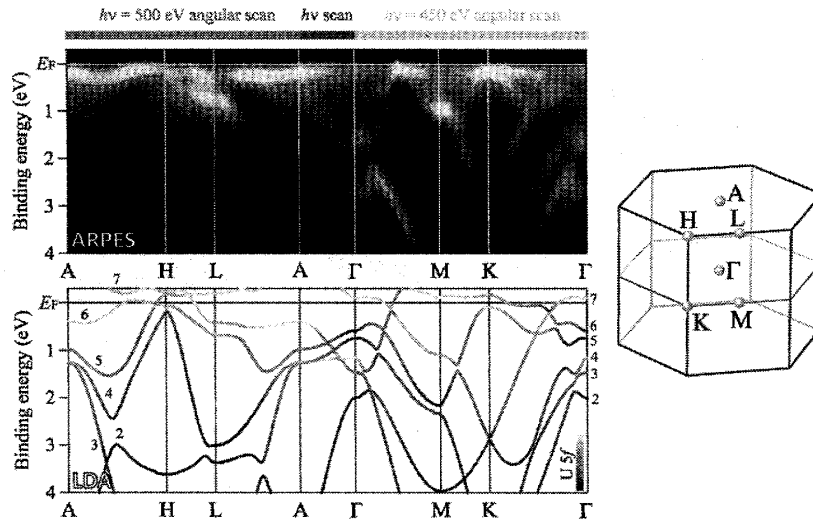


図 23 UB₂ のバンド構造および U 5f 電子を遍歴として取り扱ったバンド計算との比較 [37]。

分かる。図 21(c)(d) にバンド計算の結果を示す。5f 電子を遍歴として取り扱った UFeGa₅ に対する計算結果とともに、ThFeGa₅ の結果も示している。ThFeGa₅ の計算結果は、U 5f 電子が局在している場合のバンド構造に対応している。これらを比較すると、実験的に得られたスペクトルは UFeGa₅ に対する計算結果と良い対応を持つことが分かる。特に実験で $E_B = E_F - 0.5$ eV 付近に観測されているバンド構造は、計算で band13-15 で示したバンドと良く対応しており、フェルミ面付近の構造においても良い対応を示している。従って、UFeGa₅ の U 5f 電子状態は遍歴的で、なおかつその電子状態は LDA に基づいたバンド計算で理解できることが明らかとなった。バルクの 5f 電子のエネルギー分散が直接観測されたのは、これが初めての結果である。図 22(a) に UFeGa₅ のフェルミ面マッピングを示す。A 点周りにドーナツ状の光電子強度が強い部分が観測されているが、図 21 に示したバンド構造と比較すると、A 点を中心として円形の二つのフェルミ面が存在していることが分かる。また、Z 点周りにも有限の光電子強度が存在しており、同様に図 21 に示したバンド構造と比較すると、Z 点周りに小さなホール面が存在していることが分かる。これらのスペクトルを、UFeGa₅ と ThFeGa₅ に対する LDA 計算の結果と比較する。これらの実験的に得られたフェルミ面の特徴は、UFeGa₅ の計算結果によってよく再現されており、5f 電子が局在的な場合に対応する ThFeGa₅ の結果との一致は悪いことが分かる。これらのことから、フェルミに関しても、UFeGa₅ に対する計算結果によって良く再現されることが分かる。

UB₂ の軟 X 線角度分解光電子分光

光電子の検出角度だけではなく、入射光エネルギーも掃引することによって得られた遍歴的な 5f 電子状態をもつ UB₂ に対する軟 X 線 ARPES 実験の結果を示す [37]。UB₂ も UFeGa₅ と同じく dHvA の実験結果から遍歴的な U 5f 電子状態を持っていると考えられているが、比熱係数が $\gamma = 10$ mJ/molK² であり、遍歴的な化合物の中でもさらに遍歴性が強い化合物であると考えられる [38]。図 23 に ARPES スペクトルおよび LDA に基づいたバンド計算の結果の比較を示す。A-H-L 面内のスペクトルは $h\nu = 500$ eV における角度スキャン、Γ-M-K 面内のスペクトルは $h\nu = 450$ eV における角度スキャン、Γ-A 方向は入射光エネルギーをスキャンさせることによって得られている。スペクトルには多くのバンドがはっきりと観測されている。 E_F 付近に強度が強く比較的フラットなバンドが観測されているが、これは U 5f に起因したバンドである。また、高結合エネルギー側 ($E_B = 1 - 4$ eV) にはエネルギー分散の大きいバンドが観測されているが、これは主に B s, p に起因するバンドに起因していると考えられる。この ARPES スペクトルを U 5f 電子を遍歴として取り扱った LDA 計算と比較すると、ARPES スペクトルは LDA 計算によって大まかに再現されていることが分かる。例えば Γ-M-K-Γ のスキャンに注目すると、比較的 5f の寄与が大きいバンド 5, 6, 7 及び比較的 5f の寄与が小さく分散の大きいバンド 2, 3, 4 とともに ARPES スペクトルが LDA とほぼ一対一対応があり、その形状まで含めて非常に良く再現されていることが分かる。さらにフェルミ面に関する詳細な情報を得るために、フェルミ面マッピングおよび E_F 付近の詳細なバンド構造を図 24 に示す。この図において、スペクトルは図 23 に示したものと同じであるが、運動量方向に切り出した曲線 (Momentum Distribution Curve, MDC) で規格化をしており、分散の早いバンドの振る舞いをより詳細に見ることができる。図 24(a) に $h\nu = 500$ eV で測定した A-H-L 面のマッピングおよび高対称方向のバンド

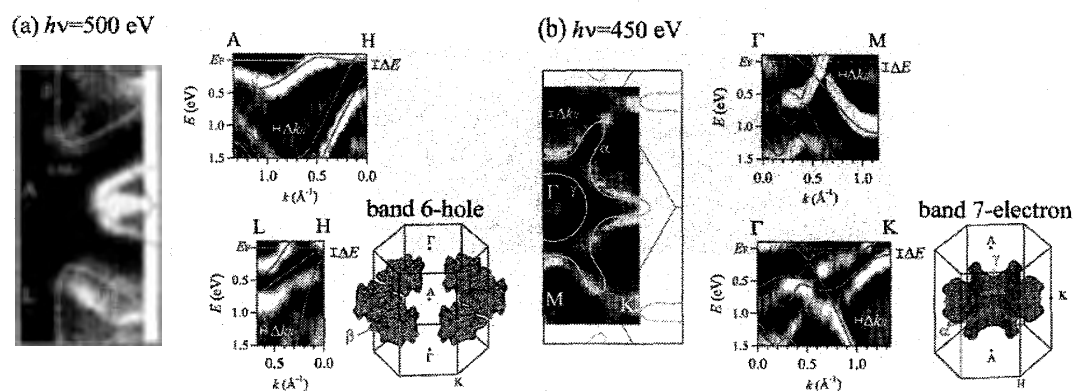


図 24 UB₂ のフェルミ面および U 5f 電子を遍歴として取り扱ったバンド計算との比較 [37]。

構造を示す。フェルミ面マッピングには、H 点を中心として三角形の構造が観測されている。A-H 方向および L-H 方向の ARPES スペクトルを見ると、H 点周りでホール面が形成されていることが分かる。実線で示したバンド計算の結果においても H 点周りの三角形のホール面が存在しており、その大きさも含めて良く再現されていることが分かる。さらに実験ではこの三角形のフェルミ面の内部に、H 点から三角形のフェルミ面のそれぞれ頂点に伸びる構造が観測されている。フェルミ面マッピングには、バンド計算において $k_{\perp} \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ におけるフェルミ面を点線でプロットしているが、この構造を良く再現しており、この構造は光電スペクトルが有限の $\delta k_{\perp}$ を持つことに起因していると考えられる。図 24(b) に $h\nu = 450 \text{ eV}$ で測定した Γ -K-M 面のマッピングおよびバンド構造を示す。 Γ -K-M 面においては、 Γ 点を中心にして K 点方向に腕が伸びた星形のフェルミ面が観測されている。実線で示したバンド計算においても同様の星形のフェルミ面が観測されており、バンド計算によって良く再現されていることが分かる。一方で、計算では Γ 点を中心としたホール面が予測されているが、実験でははっきりと観測されていない。 Γ -M 方向の光電子スペクトルを見ると、バンドは Γ 点と M 点の中心付近で電子ポケットを形成しており、従って Γ -M 方向の中央付近でフェルミ面が存在していることが分かる。 Γ -K 方向にも電子ポケットが形成されていることが分かる。したがって、 Γ 点周辺には円形のフェルミ面も存在しているが、その大きさはバンド計算よりも大きくなっていることが結論される。以上の結果から、dHvA 実験によるフェルミ面が LDA で良く再現されるような遍歴的な電子系においては、5f 電子が作るバンド構造についても LDA で良く再現されることが明らかとなった。

以上の遍歴 5f 電子系に対する実験結果を総合すると、5f 電子はバンドを形成してフェルミ面を形成しており、その基本的な構造は LDA を良い出発点として記述できることが明らかとなった。一方で重い電子系 5f 化合物については後の章で述べる。

4.3 超ウラン化合物の電子状態

近年、多くの新しい超ウラン化合物が発見されており注目を集めており、超ウラン化合物（あるいは単体金属）に対する光電子分光実験も開始されている。しかしながら、試料取扱いに関する困難さからその適用例は限定的であり、世界的にもごく限られた研究グループが実験を行っている状況にある。また、試料が微量であることや取扱いの制限などから劈開による表面準備が困難で、試料表面準備方法が確立していない等の問題もある。現状では米国 Los Alamos の研究グループが超ウラン化合物測定専用の光電子分光装置を管理区域内に立ち上げ、NpSb, PuSb, NpTe, PuTe[39] や PuCoGa₅[40] などに対する角度積分光電子分光実験を行っており、最近さらに ARPES 実験のデータが得られている [41]。また、欧州では Institute for Transuranium Elements の研究グループが Ar スパッタリング法によって超ウラン元素を含む薄膜を作成し、超ウラン金属単体や同時蒸着によって作成した化合物に対する光電子分光測定を行っている [42]。いずれの実験においても、スペクトルには E_F 付近に位置する遍歴的な 5f 成分と、高結合エネルギー側に位置する局在的な 5f 成分が観測されており、化合物によってそのピーク強度の比率が異なっていることが報告されている。国内においては超ウラン元素は管理区域外の実験室への持ち込みができないため、残念ながらこのような実験を行うことは現状では不可能である。

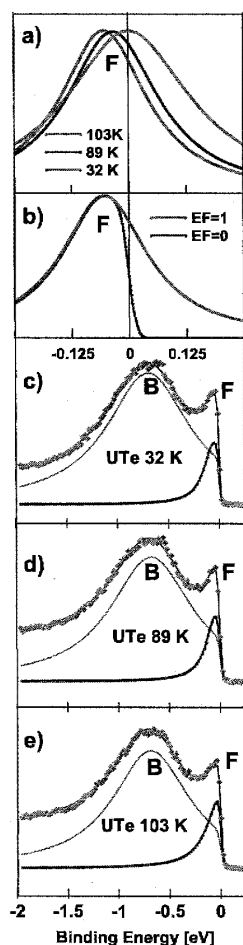


図 25 UTe の ARPES スペクトルの温度依存性 [44]。 (a) ピーク F の各温度におけるフィッティングの結果。低温になるにつれてピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしている。 (b) 32 K におけるフィッティング。 Fermi-Dirac 関数を考慮した場合と考慮しない場合の状態密度。 (c)-(e) 各温度におけるフィッティング。 (Reprinted figure 1 with permission T. Durakiewicz, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 267205 (2004). Copyright 2004 by the American Physical Society.)

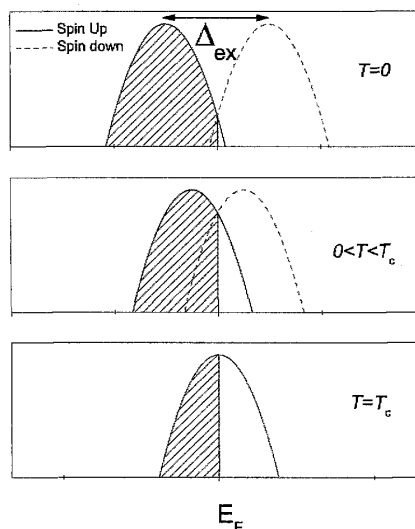


図 26 強磁性転移に伴う交換相互作用によるバンド分裂の模式図 [44]。 (Reprinted figure 2 with permission T. Durakiewicz, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 267205 (2004). Copyright 2004 by the American Physical Society.)

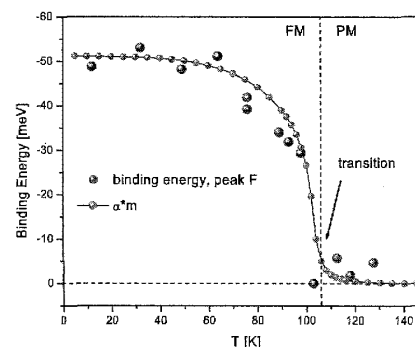


図 27 ピーク F の結合エネルギー位置の温度依存性 [44]。 (Reprinted figure 3 with permission T. Durakiewicz, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 267205 (2004). Copyright 2004 by the American Physical Society.)

4.4 光電子分光から見た f 電子系の磁性状態

光電子分光実験によって、重い電子系化合物の磁性状態の研究も数多く行われている。それらの中でも、磁性状態を直接的に観測した例として、ここでは強磁性体である UTe と UIr の結果について紹介する。

UTe の角度分解光電子分光

UTe は $T_C=104$ K の強磁性体である [43]。図 25 に強磁性体 UTe の normal 方向で測定した ARPES スペクトルの温度依存性を示す [44]。用いられた入射光エネルギーは $h\nu = 34$ eV、エネルギー分解能は 25 meV である。UTe の光電子スペクトルは図 25(c)-(d) に示したように、高結合エネルギー側の位置する B と E_F 付近に位置する F の二つの構造から構成されている。両者共に $5f$ 電子成分が強いピークであるが、B が局在的な成分、F が遍歴的な成分に対応していると考えられており、 $5f$ 電子状態の遍歴・局在二重性が指摘されている¹¹。ピーク F、B とともに Lorentz 関数と仮定してフィットすると、 E_F 付近に位置するピーク F は低温になるにつれて高結合エネルギー側に移動しており、 $T = T_C = 103$ K において E_F 上に位置していたピークが、 $T = 32$ K では結合エネルギー $E_B = 53$ meV に移動していることが分かる (図

¹¹我々の UTe に対する内殻光電子分光実験結果 (未発表) によると、UTe の表面には化学的に異なる二つの Te サイトが存在することが明らかとなっている。バルクの UTe は NaCl 構造であるため Te は一サイトしか存在せず、従って表面において大幅な構造再構成が起こっている可能性が高い。 $5f$ 成分が二種類あるという主張にも注意が必要だと考えている。

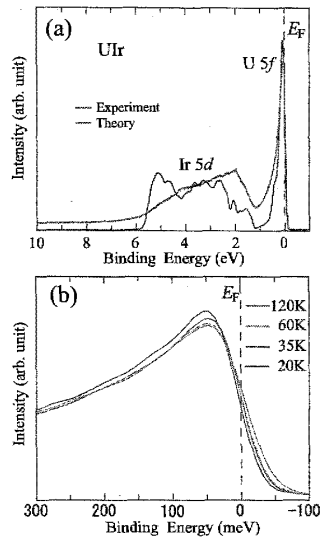


図 28 UIr の角度積分スペクトルの温度依存性 [45]。

25(a))。これは、図 26 に示したように、交換相互作用 Δ_{ex} によって T_C 以下でバンドが majority バンドと minority バンドに分裂していることに起因していると考えられる。ピーク F のエネルギー位置を温度の関数としてプロットすると (図 27)、 T_C 以下で二次転移的な振る舞いを示しており、自発磁化の温度変化と比例していることが分かる。このピーク位置の変化は、交換相互作用によって majority バンドの結合エネルギーが徐々に深くなっていることに起因しており、この化合物における強磁性は Stoner 的な平均場近似によって理解されることを示している。

UIr の軟 X 線角度分解光電子分光

同様の例として、図 28 に強磁性体 UIr の角度積分光電子スペクトルの温度変化を示す [45]。UIr は $T_C = 46$ K の強磁性体であり [46]、圧力下で強磁性と超伝導が共存することが知られている [47]。角度積分スペクトルの温度依存性 (図 28(b)) に示したように、 T_C 以下では徐々に majority バンドが高結合エネルギー側にシフトする様子が観測されている。また、角度分解スペクトルの温度依存性を図 29(a) に示す。破線で示した Γ 点を底とする parabolic なバンドが観測されているが、図 29(c) に示したバンド計算においても U 5f の寄与が強い同様のバンド (緑色の破線) が存在しており、実験で観測されたバンドと対応していると考えられる。このバンドは E_F 付近のピーク同様に、 T_C 以下 (20 K) で高結合エネルギー側にシフトしており、強磁性転移に伴う交換相互作用に起因していると考えられる。以上の結果から、UIr においてもその強磁性は Stoner 的な平均場近似的描像によって理解されることが分かる。

以上、強磁性転移に伴う光電子スペクトルの変化の例を紹介した。反強磁性転移については、局所的な 4f 電子状態を持つ CeSb に対する ARPES 実験が行われており、磁気秩序転移に伴う Sb 5p, Ce 5d 電子状態の変化が観測されている [48]。一方で、遍歴反強磁性については、一般的に磁性転移に伴うスペクトル関数の変化が小さく、その観測は困難である。平均場近似の範囲内では、 T_N と反強磁性転移に伴うギャップサイズはほぼ同じオーダーであり [49]、特に T_N の低い f 電子系化合物の反強磁性転移を捉えるには非常に高いエネルギー分解能が要求される。遍歴的な反強磁性転移に伴う電子状態変化を観測した例としては、金属 Cr の例 [50] などが挙げられる。反強磁性転移に伴うギャップの生成が ARPES によって観測されている。

4.5 光電子分光から見た f 電子系の超伝導状態

ARPES は多くの超伝導体に対して適用されているが、特に銅酸化物高温超伝導体に対しては多くの研究が行われている。これは、銅酸化物では転移温度以下の測定が容易に可能であることに加え、様々なエネルギースケールが現在の ARPES の分解能よりも十分に大きいこと、様々な物理現象が ARPES で測定可能であることも一因である。例えば、銅酸化物高温超伝導体において超伝導ギャップの大きさは 40 meV 程度であり、現在の ARPES のエネルギー分解能で十分

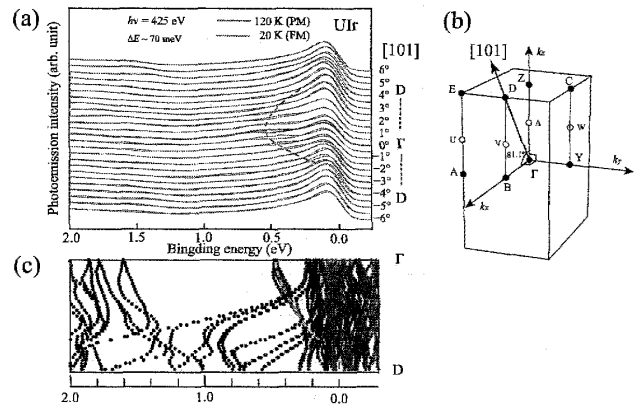


図 29 UIr の ARPES スペクトルの温度依存性 [45]。

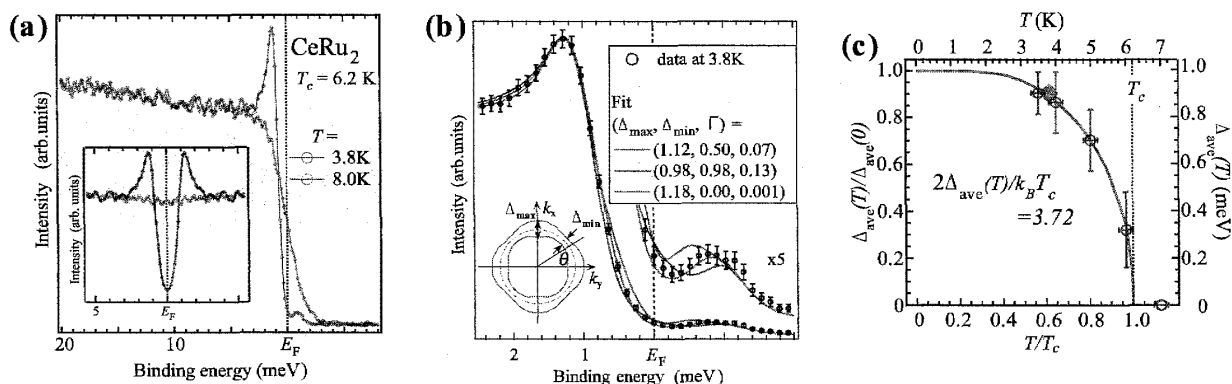


図 30 レーザー光電子分光によって観測された CeRu₂ の超伝導ギャップ [51]。 (a) 常磁性相と超伝導相で測定された光電子スペクトル。 (b) 様々なギャップの異方性を仮定して計算したスペクトル関数。 (c) ギャップの温度依存性。 (Reprinted figure 2 with permission Phys. Rev. Lett. **94**, 057001 (2005). Copyright 2005 by the American Physical Society.)

に測定可能である。また、面内を幅広くスキャンすることによってギャップの異方性についても測定することが可能である。さらには ARPES スペクトルの自己エネルギー解析によって、電子がボゾン（フォノンまたはマグノン）と相互作用しており、そのエネルギーが 30-90 meV 程度であることも明らかとなっている。一方で、重い電子系超伝導体に対する光電子分光実験も多く行われているが、転移温度 T_c が非常に低いため、基本的に転移温度以上の常伝導状態における測定となっている。また、相互作用のエネルギースケールも数 meV 以下であり、光電子分光で捉えるには困難な状況にある。一方で、近年実験装置の低温化や高エネルギー分解能化が進んだため、現在幾つかの重い電子系超伝導体の超伝導状態が光電子分光による測定範囲に入り始めており、今後超伝導ギャップの観測や、ARPES による超伝導ギャップ対称性の直接決定などの展開が期待されている。

CeRu₂ の高分解能光電子分光

重い電子系の超伝導状態そのものを観測した唯一の例として、CeRu₂ の超伝導ギャップを高エネルギー分解能のレーザー励起の角度積分光電子分光によって直接観測した例 [51] を図 30 示す。CeRu₂ は $T_c = 6.2$ K の s 波の対称性を持つ超伝導体であるが、異方性が存在することが Ru NQR の結果から示唆されている [52]。図 30(a) にエネルギー分解能 520 μ eV で測定した CeRu₂ の角度積分光電子スペクトルを示す。 T_c 以上の $T = 8$ K においては金属的なフェルミ端が観測されているのに対し、 T_c 以下の $T = 3.8$ K においては E_F 直下に鋭いピークが観測されており、また E_F 上の状態密度が減少して超伝導ギャップが形成されていることが分かる。また同時に、非占有側の $E_B = -1$ meV 付近にも弱いピーク構造が観測されているが、これは非占有側の Bogoliubov 準粒子が有限温度における Fermi-Dirac 分布によって占有されたことに起因する構造である。図 30(b) では、超伝導状態における E_F 近傍のスペクトルと、様々なギャップの異方性およびを仮定して Dynes 方程式 [53] から計算したスペクトル関数の比較を示す。異方的な場合 $(\Delta_{\max}, \Delta_{\min}, \Gamma) = (1.12, 0.50, 0.07)$ 、等方的な場合 $(\Delta_{\max}, \Delta_{\min}, \Gamma) = (0.98, 0.98, 0.13)$ 、node がある場合 $(\Delta_{\max}, \Delta_{\min}, \Gamma) = (1.18, 0.00, 0.001)$ と比較すると、異方的な場合を仮定したスペクトルが実験を最も良く再現しており、この化合物では超伝導ギャップが異方的であることを示唆している。ここで Γ は broadening parameter である。図 30(c) に示したように、このギャップの異方性を仮定して計算したギャップサイズの温度依存性は実験から見積もったギャップサイズを良く再現しており、ギャップが異方的であることを支持している。

4.6 光電子分光から見た URu₂Si₂ の電子状態

URu₂Si₂ は $T_c = 1.4$ K の超伝導を示す典型的な重い電子系化合物であるが、 $T_0 = 17.5$ K において「隠れた秩序」転移を示す。その秩序変数を明らかにするために様々な実験手法を用いて多くの研究が行われている [54]。URu₂Si₂ に対する光電子分光実験は 1990 年代より数多く行われてきたものの [32, 55]、近年になって光電子分光実験の高エネルギー分解能化や放射光光源の利用によって新しい情報もたらされている。この章では URu₂Si₂ について、この数年に行われた光電子分光実験から明らかになった点についてまとめる。

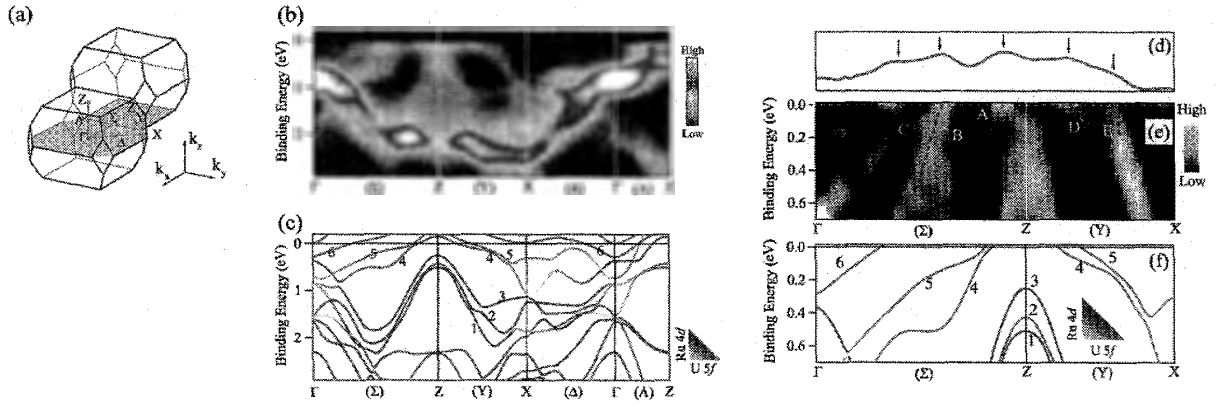


図 31 URu_2Si_2 の軟 X 線 ARPES スペクトル。(a) 常磁性状態におけるブリルアンゾーン。(b) $h\nu = 680 - 760$ eV で測定された軟 X 線 ARPES スペクトル。(c) $U\ 5f$ 電子を過剰として取り扱ったバンド計算の結果。(d) E_F における強度曲線。(e) MDC 方向で規格化し、二階微分をとったバンド分散。(f) 同じスケールで示したバンド計算によるバンド分散 [56]。

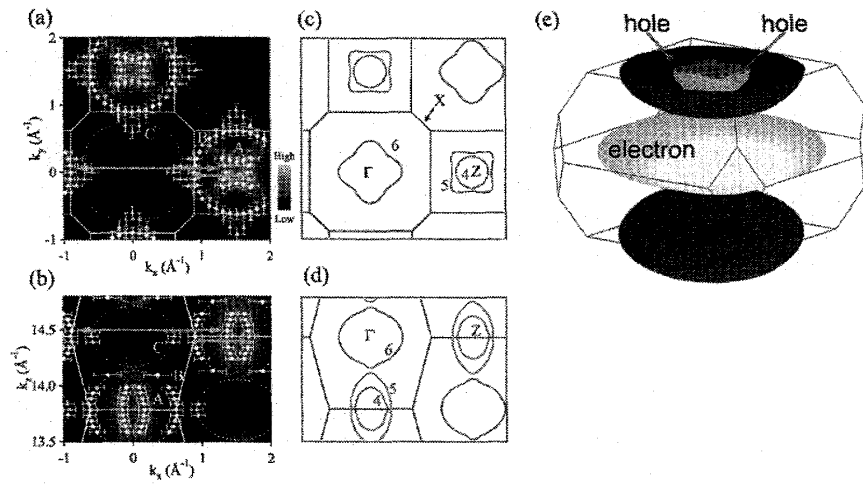


図 32 URu_2Si_2 のフェルミ面。(a) k_x - k_y 平面内のスキャン。(b) k_x - k_z 方向のスキャン (c), (d) 対応するバンド計算によるフェルミ面。(e) 実験的に明らかになったフェルミ面の模式図 [56]。

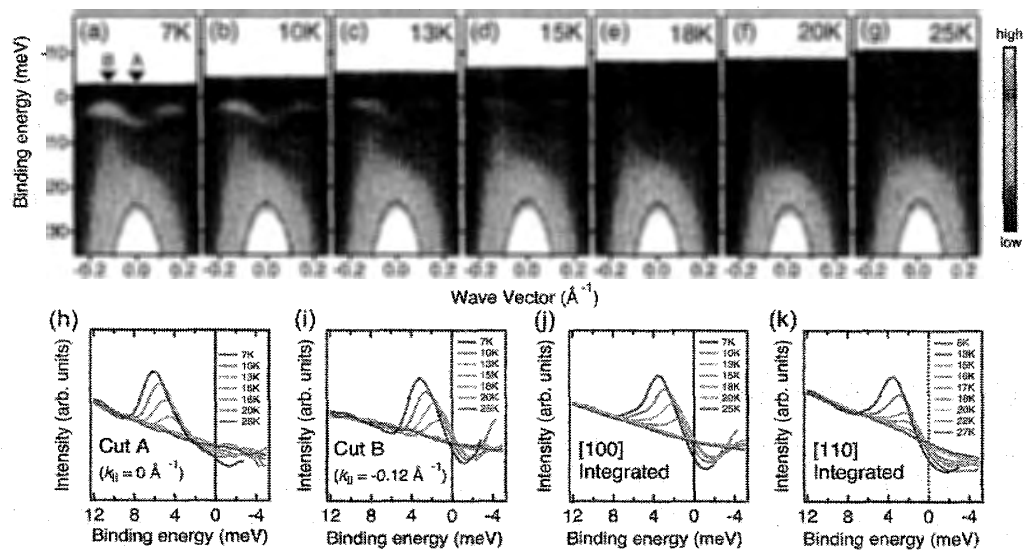


図 33 Laser ARPES によって $[100]$ 方向に測定した URu_2Si_2 の ARPES スペクトル [60]。(a)-(g) ARPES スペクトルの温度変化。分解能で畳み込んだ Fermi-Dirac 関数で規格化されており、非占有状態側の状態密度も観測されている。(h) Cut A および (i) Cut B のカットの温度変化。(j) $[100]$ 方向および (k) $[110]$ 方向に測定した ARPES スペクトルの積分。(Reprinted figure 5 with permission R. Yoshida, *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 205108 (2010). Copyright 2010 by the American Physical Society.)

URu₂Si₂ の軟 X 線角度分解光電子分光

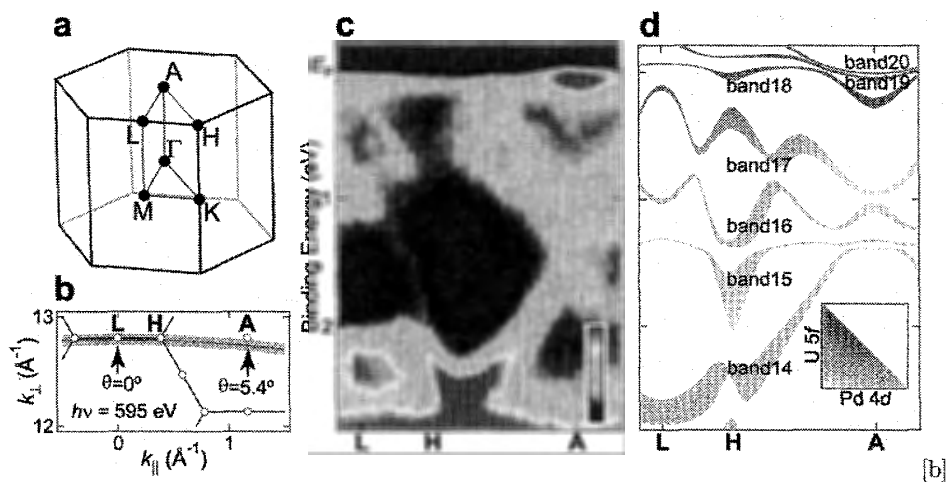
最初に、URu₂Si₂ の基礎的な電子構造を調べるために行った軟 X 線 ARPES の結果 [56] について示す。図 31 に $h\nu = 680 - 760$ eV で測定した ARPES スペクトルを示す。測定温度は 20 K であり、常磁性状態である。また、エネルギー分解能は約 140 meV である。ブリルアンゾーンを図 31(a)、得られた光電子スペクトルを図 31(b) に示す。 $\Gamma - Z - X$ 面内のスペクトルは $h\nu = 760$ eV において光電子検出角度を変化させることによって得られており、 $\Gamma - (A) - X$ 方向のスペクトルは入射光エネルギーを $h\nu = 680 - 760$ eV の間で変化させることによって得られている。スペクトルには、明瞭なエネルギー分散が観測されている。高結合エネルギー側 ($E_B = 1 - 3$ eV) には大きなエネルギー分散を持つバンドが観測されているが、これらは主に Ru 4d 状態を反映している。一方で、 E_F 付近には比較的小さいエネルギー分散を小さいフラットなバンドが観測されているが、この構造は U 5f 電子状態に起因していることが、角度積分光電子スペクトルの波長依存性から明らかとなっている。図 31(c) に U 5f 電子を遍歴として取り扱ったバンド計算の結果を示す。この図において、U 5f の寄与と Ru 4d の寄与をそれぞれバンドの色として示している。ARPES スペクトルとバンド計算の結果を比較すると、特に Ru 4d バンドについて非常に良く対応していることが分かる。例えば Γ 点や Z 点近傍に着目すると、バンド 1-3 の構造は ARPES スペクトルとバンド計算で非常に良く一致していることが分かる。フェルミ準位付近の詳細な構造を見るため、スペクトルを運動量方向に規格化し、二階微分をとってピーク構造を強調したバンド構造を図 31(e) に示す¹²。この範囲内では、A ~ E の 5 本のバンドがフェルミ面を形成していることが分かる。A と D および B と E は同じバンドであり、両者とも Z 点周りにホール面を形成している。一方で、バンド C は Γ 点周りに電子面を形成している。図 31(f) に示したバンド計算の結果と比較すると、その形状と k_F は若干異なっているものの、Z 点周りの二つのホール面 (A, D と band 4, B, E と band 5) と Γ 点周りの電子面 (C と band 6) の構造が定性的に一致していることが分かる。

さらにフェルミ面の構造を見るために図 32 にフェルミ面のマッピングを示す。図 32(a) に $h\nu = 760$ eV で角度スキャンをして得られた k_x, k_y 方向のマッピングを示す。また、ARPES スペクトルから求めた k_F の位置を白色の●、▲および■で示している。Z 点周りに二つの閉じたフェルミ面が観測されていることが分かる。これは、図 31(e) で示したバンド A, D とバンド B, E に対応している。一方で、図 31(e) において観測されたバンド C はブリルアンゾーンのごく限られた部分でしか観測されていない。図 32(b) に $h\nu = 680 - 760$ eV で測定した k_x, k_z 方向のマッピングを示す。このカットにおいても、Z 点を中心として二つのフェルミ面が観測されているが、ここでもバンド C によるフェルミ面はブリルアンゾーンの一部でしか観測されていないことが分かる。一方で、URu₂Si₂ は単位胞あたり偶数の価電子を持つ「補償された金属」であるため、電子数とホール数が等しくなる必要がある。従って、一部分でしか観測されていない Γ 点周りの電子面は、二つのホール面の体積を併せた体積を持っている必要がある。この要請から、電子面は Γ 点を中心として比較的大きなフェルミ面を形成している必要がある。ホール面の面積から推測した電子面の形状を点線で示す。図 32(c), (d) に対応するバンド計算の結果を示す。フェルミ面の大きさは実験とバンド計算で異なっているものの、その大まかな構造はバンド計算で再現されていることが分かる。図 32(e) にこれらの結果から得られたフェルミ面の形状の模式図を示す。最近の非弾性中性子散乱によって $Q_{inc} = (0.6, 0, 0), (1.4, 0, 0)$ にギャップレスの磁気励起が観測されているが [57]、観測されたフェルミ面は対応する nesting vector の存在を示唆している。また、dHvA の結果では最大でも Brillouin zone の 0.7% 程度の小さなフェルミ面が観測されており [58]、大きなフェルミ面が観測されている光電子分光とは矛盾する結果となっている。これは、光電子分光が常磁性相を観測しているのに対して dHvA では隠れた秩序相を観測しており、隠れた秩序相においてはオーダーに伴う Brillouin zone の折り畳みによって、小さなフェルミ面に分裂をしていると考えられる。以上の結果から、URu₂Si₂ における U 5f 電子状態は遍歴的な性質を持っており、その構造はバンド計算によって定性的に理解されることが明らかとなった。隠れた秩序状態の秩序変数については様々なモデルに基づいた提案が行われているが、この結果から、U 5f 電子は数百 meV オーダーのエネルギー分散を持ってフェルミ面を形成しており、遍歴的な性質を持っていることを前提とする必要があることが明らかとなった。

URu₂Si₂ の高分解能角度分解光電子分光

一方で、隠れた秩序相における電子状態は高エネルギー分解能 ARPES 実験によって研究されている。隠れた秩序相における電子状態は、最初に A. Santander-Syro らによって行われた He I による ARPES 実験で見いだされたが [59]、ここでは、岡山大学のグループによって行われたより詳細な Laser ARPES 実験の結果 [60] について紹介する。図 33(a)-(g) に Laser ARPES で測定された ARPES スペクトルの温度変化を示す。エネルギー分解能は 2 meV である。温度に寄らず $E_B = 30$ meV を頂上とする放物線的なバンド分散が観測されているが、これは表面電子状態による寄与であると考えられる。この構造に加えて、強度は弱いものの E_F を切るホールの分散の早いバンドが観測されている。軟 X 線 ARPES

¹² データ処理方法については補足 C を参照のこと。

図 34 UPd₂Al₃ の ARPES スペクトル [61]。

の実験結果においては、Z 点周りに比較的小さいホール面が観測されているので、このスペクトルは Z 点近傍を含む面内を測定していると考えられる。温度変化に着目すると、 T_0 以下の温度において、 E_F 以下に非常に平坦なバンドが現れてくることが分かる。このような構造は隠れた秩序相でのみ観測されており、反強磁性を示す Rh ドープではこのような変化を示していないことから、この変化は隠れた秩序相特有の構造であると考えられる。また、図 33(h) および (i) を見ると、この構造は温度が低くなるとともに高結合エネルギー側にシフトしており、強度も強くなっていることが分かる。現状ではこのピークの出現の起源は明らかになってはいないものの、バンドが T_0 において突然現れることから、隠れた秩序転移によるブリルアンゾーンの折り畳みによってバンドが現れたと考えられる。

4.7 光電子分光を用いた f 電子状態：重い電子の形成

UPd₂Al₃ の軟 X 線角度分解光電子分光

次に、UPd₂Al₃ に対する軟 X 線角度分解光電子分光の結果 [61] を示す。UPd₂Al₃ は 1991 年に C. Geibel らによって発見された超伝導を示す重い電子系化合物である [62]。UPd₂Al₃ の特徴は、 $T_N = 14$ K において比較的大きな磁気モーメント ($\mu_{\text{ord}} = 0.85 \mu_B$) を持った反強磁性を示し、 T_c 以下ではこの磁気秩序を保ったまま超伝導に転移して磁性と超伝導が共存することである。比較的大きな磁気モーメントが観測されていることから、この化合物の発見当初は局在的な電子状態を持っていると考えられ、帯磁率や比熱などの諸物性も局在 $5f^2$ 配置が作る結晶場モデルで解釈された [63]。一方で、日本においては高品質単結晶の育成が進められ、極低温において de Haas van Alphen (dHvA) 実験によりフェルミ面のトポロジーに対する研究が行われた。この実験結果は U $5f$ 電子を遍歴電子として取り扱うバンド計算によって実験結果が非常に良く再現されることが明らかとなり、遍歴的な U $5f$ 電子状態を持つ化合物であると結論された [64, 65]。このように UPd₂Al₃ の U $5f$ 電子状態に対しては、非常に異なる立場の主張が行われている状況にあったが、この U $5f$ 電子の「遍歴」「局在」二重性を統一的に理解するため、 $5f$ 電子に独立した局在成分と遍歴成分を仮定するモデルが提案されている [66]。このモデルでは 3 個の $5f$ 電子が仮定され、そのうち 2 個の電子が局在して磁性的な性質の起源となり、残り 1 個の電子が遍歴して dHvA によって観測されている重い電子状態を生成すると仮定されている。このモデルにおいて、局在した電子による磁気モーメントとの交換相互作用を通じて遍歴 $5f$ 電子間に引力が生じ、超伝導の起源となると考えられている。このように、この化合物の U $5f$ 電子状態に対しては様々な立場がとられており、一致した見解が得られていない。

図 34(a) に UPd₂Al₃ の六方晶の Brillouin zone、図 34(b) に $h\nu = 595$ eV で測定した際の運動量空間における測定位置を示す。この実験配置におけるスペクトルは Brillouin zone における L-H-A 高対称ラインをトレースしており、 $\theta = 0^\circ$ が L 点付近に対応し、 $\theta = 5.4^\circ$ が A 点付近に対応している。図 34(c) に実際に測定した角度分解光電子分光スペクトルを示す。測定温度は 20 K であり、化合物は常磁性状態にある。スペクトルには明瞭な分散が観測されていることが分かる。 E_F 近傍には A 点付近に狭い準粒子バンドによる電子面が観測されていることがわかる。このことから、U $5f$ 電子は低温では準粒子バンドを形成して遍歴的な性質を持っていることが結論できる。また、高結合エネルギー側にも明瞭なエネルギー分散が観測されているが、これらの構造は主に Pd $4d$ 電子状態による寄与であると考えられる。以前の He I

を用いて測定された角度積分スペクトルにおいては、結合エネルギー約 0.8 eV 付近に「局在的 5f 電子」による構造が観測されていると主張されていたが [68]、このエネルギー領域においては明瞭なエネルギー分散が観測されていることが分かる。このエネルギー領域に存在する U 5f 電子状態は大きなエネルギー分散を持つバンドと混じり合っており、このピークが完全な局在的 5f 電子配置による寄与であるという以前の主張とは矛盾 [68] する結果となった。これらの結果をバンド計算の結果と比較する。図 34(d) に対応する方向のバンド計算結果を示す。ARPES スペクトルにおける k_z 方向へのブロードニングを考慮するため、この図に示したバンド構造は k_z 方向に有限のブロードニング ($\Delta k_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) を取り入れており、エネルギー方向へ有限の幅を持っている。また、各バンドの色は、バンド計算における U 5f および Pd 4d 状態の寄与の強さを示している。スペクトルは、バンド計算と比較的良好一致を示していることがわかる。たとえば A 点付近に観測されている電子面の構造は、計算における band 18 と対応している。また、 E_F から結合エネルギー 1 eV に観測されているバンド構造も、比較的 U 5f 電子状態からの寄与が強い band 16-17 と良好対応を示していることが分かる。さらに、結合エネルギー 1 eV よりも深いエネルギーに位置する分散の早いバンドにおいても、band 14-15 と比較的良好一致を示している。これらの結果から、U 5f 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算は、実験的なバンド構造をかなり説明できることが明らかになった。

この化合物は典型的な重い電子系の振る舞いを示しており、特性温度 $T^* = 50 \text{ K}$ 付近を境に熱力学的な振る舞いが異なっている。例えば帯磁率は低温では一定値を取るものの昇温とともに上昇して 50 K 付近に緩やかなピークを持ち、この温度以上では Curie-Weiss 的な振る舞いを示す [63]。このことから、50 K 以上の高温では局在的な磁気モーメントが存在しているように見える。また、電気抵抗率も高濃度近藤効果的な振る舞いを示しており、低温でのフェルミ流体的な振る舞いに対して高温側では異なる温度依存性を示している。また、Al 原子サイトにおける局所内部磁場の関数である ^{27}Al NMR の逆緩和率 $1/T_1$ は低温側で T に比例する Korringa 関係式を満たしており局所モーメントが存在しないことを示しているが、50 K 以上の温度で一定値をとっており、この温度以上では磁気モーメントが存在することを示唆している [67]。そこで、高温側の電子状態を明らかにするために試料温度を 100 K に設定して角度分解光電子分光スペクトルの測定を行った。結果を図 35(a) に示す。スペクトルには大きな温度変化が観測されていることが分かる。フェルミ準位付近に注目すると、A 点付近にある準粒子ピークによる構造は、高温側では強度が減少してピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしている。その一方で、H 点と A 点の間では、逆に高温で E_F 付近の準粒子ピーク強度が成長していることが分かる。このことから、これらの E_F 付近の温度変化は単純なサーマル・ブロードニングでは説明できないことが分かる。また、高結合エネルギー側にも温度変化が観測されている。たとえば L 点から H 点にかけて、結合エネルギー 1 eV 付近のバンド構造が顕著な温度変化を示している。また、結合エネルギー 2 eV 付近の Pd 4d 状態からの寄与が強いバンドについては、高温においてそのピーク強度が弱くなるのが観測されているが、後に述べるようにそのピーク位置は変化していない。これらのスペクトルの温度変化が本質的であるかを確認するため、 UPd_2Al_3 よりも遍歴的な U 5f 電子状態を持つ UNi_2Al_3 に対する ARPES スペクトルの測定を行った。 UNi_2Al_3 は 300 K までの範囲で帯磁率が Curie-Weiss 的な振る舞いを示していないため、U 5f 電子状態は非常に遍歴的で特性温度は 300 K 以上であると考えられている [69]。結果を図 35(b) に示す。この温度範囲においてスペクトルの温度変化は UNi_2Al_3 には観測されていないことがわかる。このことから、 UPd_2Al_3 に観測されている温度変化は電子状態の本質的な変化を反映していることが理解できる。次にこのスペクトルの温度変化の詳細を見るために、スペクトルの二階微分を取ってスペクトルのピーク位置の導出を行った。二階微分を取る際に、 E_F のカットオフからの強い寄与を避けるため、まずエネルギー分解能による広がりを畳み込んだ Fermi-Dirac 関数によってスペクトルを割る処理を行った。図 36(a), (b) にエネルギー分解能による広がりを畳み込んだ Fermi-Dirac 関数で割った ARPES スペクトルを示す。 E_F 付近に位置する準粒子バンドの構造が両者で異なっていることが分かる。図 36 (c), (d) に、エネルギー方向に二階微分を取った UPd_2Al_3 のバンド構造の温度変化を示す。イメージにおいて、強度の強い部分がピーク位置に対応する。これらのスペクトルには非常に大きな温度変化が現れていることが分かる。まず、低温においては E_F 付近において、狭いバンドを形成してフェルミ面に寄与していた準粒子バンドが、高温において高結合エネルギー側にシフトし、フェルミ面への寄与を減少させていることが分かる。また、さらには E_F から結合エネルギー 1 eV 付近に位置する構造 (図において 1, 2 で囲んだ部分) の変化もよりはっきりと観測されている。一方で、結合エネルギー 1 eV 以上の Pd 4d 状態の寄与が強いバンドについては、その強度が変化しているものの、バンドのエネルギー位置はほとんど変化していないことがわかる。このことは、このエネルギー領域においては、本質的なバンド構造は温度変化を持たないことを示唆している。

以上の結果をまとめると、20 K で測定した ARPES スペクトルには明瞭なバンド分散が観測され、U 5f 電子状態に起因する準粒子バンドはフェルミ面に寄与していることが明らかとなった。また、全体のバンド構造は U 5f 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算によって良く再現され、特性温度以下においてこの化合物の U 5f 電子に対しては、遍歴的な記述が良い出発点になることを示している。一方でバンド構造は温度変化を示し、低温においてフェルミ面を形

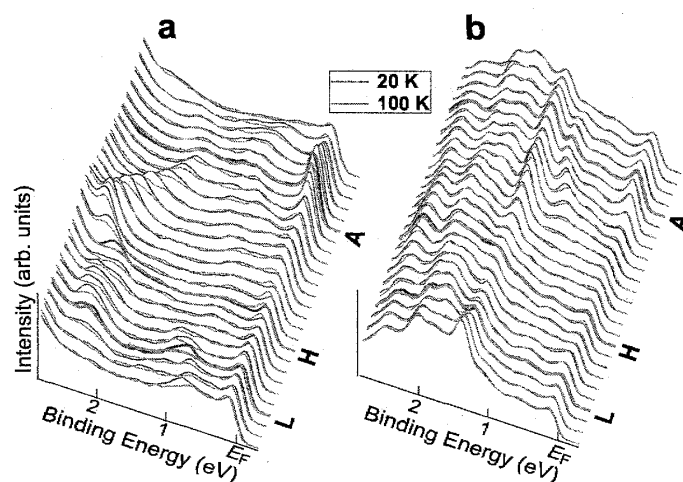


図 35 UPd_2Al_3 の ARPES スペクトルの温度変化 [61]。

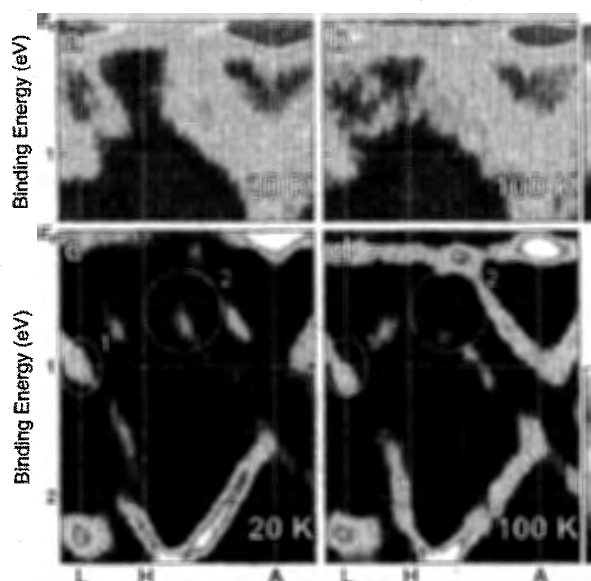


図 36 UPd_2Al_3 の ARPES スペクトルの温度変化 [61]。

成していた U 5f 電子準粒子バンドは高温 (100 K) において高結合エネルギー側に移動し、フェルミ準位への寄与が減少して局在的な性質を示すことが明らかになった。この化合物に対する光学伝導度測定の結果を見ると、高温では通常の金属的な Drude ピークが観測されており、フェルミ面には重い準粒子は存在していないものの、50 K 以下では重い準粒子に起因する混成ギャップが観測されて、フェルミ面に寄与する狭い 5f バンドの形成が示唆されている [70]。これは今回の ARPES で観測されている準粒子の温度変化の振る舞いと一致する。また、この変化に伴って、有限の U 5f 電子の寄与を持つ結合エネルギー 1 eV 程度の範囲にあるバンドも温度変化を示す。このような、温度変化による 1 eV (10⁴ K) オーダーのバンド構造の変化は、今回 ARPES によって初めて得られた知見であり、PAM などの枠組みでも全く予期されていなかったものである。これらの重い電子系の基本的な性質である高温での局在状態から低温での遍歴状態への変化を説明するには、新しい理論的な枠組みを必要としていることを示している。一方で、さらに高結合エネルギー側に位置する U 5f 電子からの寄与が非常に小さいバンドについては本質的な温度変化を示していない。このエネルギー領域におけるピーク強度の変化は、フォノンによる光電子の散乱 [71] などが原因として考えられる。本研究は、高温における局在状態と低温での遍歴状態という重い電子系の基本的な振る舞いを初めて実験的にとらえたものであり、重い電子の本質を理解する上で非常に重要な結果である。またこの結果は、U 5f 電子は高温での局在状態から低温での遍歴状態へと転移を示しており、 UPd_2Al_3 の超伝導を記述するモデルである二重性モデルに対して、特に局在的な U 5f² 電子配置の存在に関して再考が必要なることを示唆している。

5 おわりに

以上、光電子分光の基礎・実験的な事柄から f 電子系化合物に対する適用例をいくつか紹介した。専門外の方の光電子分光に対する敷居が少しでも下がれば幸いである。 f 電子系に対する光電子分光実験は、日々新しい研究成果が報告されており、現在非常に活気のある状況にある。また、光電子分光実験自身の敷居も徐々に低くなってきており、光電子分光以外の分野の研究者が実験を行う機会も増えている状況にある。ぜひ専門外の方の参入や、新しい視点からの研究提案を希望します。

最後に分光実験の手法的な発展の可能性と、 f 電子系に対してどのような展開が可能かについて述べて、本テキストの結びとしたい。光電子分光実験技術はここ数年、多彩な励起光の利用と高エネルギー分解能化を中心として進展している。このような進展に加えて、最近では時間分解光電子分光や空間分解光電子分光といった新しい方向性が模索されている。時間分解光電子分光実験では、パルス状のポンプ光とプローブ光を交互に試料に照射することによって、電子系のダイナミクスに関する情報を得る手法である。時間分解能は光源に依存するが、現在ではレーザーを利用して 100 fs 台の時間分解能が達成されている。研究対象としては、CDW 系物質や銅酸化物高温超伝導体に対する適用が行われている。重い電子系に対する実験も開始されており [72]、理研の X 線自由電子レーザー SACLA が稼働した今こそ、 f 電子系のダイナミクスとしてはどのような物理を展開することができるか、本格的な検討を始めるべきと考えている。また一方で、Fresnel Zone Plate (FZP) や集光鏡を用いることによって入射光を微小サイズに集光し、試料の表面位置依存性を測定する顕微光電子分光の開発が世界各地で進行している [73]。現状では、FZP を用いて数百 nm のオーダー程度の集光が行われているが、将来的には 10 nm 台の集光が目標となっている。空間的に不均一な試料に対する測定のみならず、多結晶試料中の微小な単結晶の部位を選択して入射光を照射することにより、単結晶の育成が困難な試料に対する ARPES 実験を行う試みがある。また、米国の放射光施設 Advanced Light Source では、規制量以下の数十 mg の微量なマイナーアクチノイドを放射光施設に持ち込み、顕微光電子分光法によって測定する試みも行われている [74]。

謝辞

若手の方々に向けてのテキストの執筆と講義という貴重な機会を与えた頂いた、藤先生をはじめとする秋の学校実行委員会の諸先生、また本テキストを準備するにあたって有益なアドバイスを頂いた岡山大学の横谷尚睦氏、JAEA の川崎郁斗氏に深く感謝いたします。UFeGa₅, UB₂, UIr, URu₂Si₂ および UPd₂Al₃ に関する SX-ARPES の研究成果は原子力機構先端基礎研究センターの芳賀芳範氏の研究グループから試料を提供していただき、原子力機構量子ビーム応用研究部門の電子構造研究グループの協力を得て SPring-8 BL23SU において行ったものです。バンド計算は同グループリーダーを兼務する山上浩志氏に提供していただきました。また、K. Döbrich 氏 (Max-Born-Institut)、島田賢也氏 (広島大)、関山明氏 (大阪大)、F. Reinert 氏 (Universität Würzburg)、Im Hojun 氏 (弘前大)、J. Denlinger 氏 (Lawrence Berkeley National Lab.)、大河内拓雄氏 (JASRI)、T. Durakiewicz 氏 (Los Alamos National Lab.)、山上浩志氏 (京産大・JAEA)、木須孝幸氏 (大阪大)、川崎郁斗氏 (JAEA)、吉田力矢氏 (岡山大) の諸氏には論文から図を使用させて頂きました。皆様に深く感謝致します。

参考資料

以下に光電子分光に関する参考資料を示します。このテキストを作成するに当たっても大変参考にさせて頂きました。

- S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
光電子分光の代表的な教科書。
- A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
高温超伝導体に対する ARPES 研究のレビュー。光電子分光の基礎的な事柄についても詳しく記述されている。
- 藤森淳, 「大学院物性物理 2」伊達宗行監修 (講談社, 1996 年)
集中講義資料「強相関系の光電子分光」(<http://wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp/f/lecture/kobelect.pdf>)
主に光電子スペクトル関数に関する詳しい記述がある。
- 高橋隆, 現代物理学「光電子固体物性」(朝倉書店, 2011 年)
最近出版された日本語の教科書。様々な物質系に対する研究例が紹介されている。

補足 A：光電子分光以外の分光法

逆光電子分光

逆光電子分光 (Inverse Photoelectron Spectroscopy, IPES) は、特定の運動エネルギーを持つ電子を試料表面に入射し、そこから出てくる光を分光して検出する実験手法である。プロセス的には光電子分光の逆（時間反転）であり、物質の非占有電子状態を調べることができる。しかしながら、光（光電子分光）と電子（逆光電子分光）の収量の違いにより、原理的にその効率は光電子分光に比べて 10^{-3} 以下である。検出器などの実験的な要素を考慮するとその効率はさらに低く、カウントレートが非常に低いため高エネルギー分解能力が困難であり、現存する装置では数百 meV 程度のエネルギー分解能が限界となっている。また電子照射による試料表面劣化や温度の上昇など根本的な問題もあり、最近では技術開発も進んでいない状況にある。重い電子系化合物への適用も過去には存在するものの [75]、ここ 10 年以上適用された例はない。しかしながら、逆光電子分光は実験室で可能な実験であるため、放射光施設への持ち込みが困難なアクチノイド物質に対する逆光電子分光実験を展開しようとする動きが極最近出てきており [19]、今後超ウラン物質への展開が期待される。

X 線吸収分光

X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) は、物質に内殻準位近傍のエネルギーの X 線を入射し、その吸収率を測定する実験手法である。基本的には物質の非占有電子状態を調べることが可能であるが、吸収プロセスは双極子遷移となるため、励起する内殻電子の軌道対称性によって得られる情報が異なる。X 線の光エネルギーを掃引する必要があるため、基本的には放射光の利用が必要である。また、吸収に伴う内殻正孔の寿命に起因する life time broadening がスペクトルには現れるが、その幅は通常数百 meV 程度であるため、 E_F 付近の微細構造を観察するにはあまり向いていない。一方で強磁性体に対しては、磁化方向に対して入射光の円偏光を変化させて XAS スペクトルを測定し、その差分スペクトルから磁性の情報を得る磁気円二色性吸収 (Magnetic Circular Dichroism, MCD) 実験が行われている [76]。MCD では特定の原子サイトの局所磁化に対応する情報を得ることが可能であり、また磁化の軌道成分・スピン成分を分離することも可能である。

X 線発光分光

X 線発光分光 (X-ray Emission Spectroscopy, XES) は X 線によって内殻電子を非占有状態に励起し、価電子が内殻正孔に緩和する際に放出される X 線を検出する手法である。占有電子状態を測定することが可能であり、非占有状態を測定する XAS と対をなす手法となっている。XAS と同様に、励起する内殻準位の軌道対称性に依存して得られる情報が異なっており、また内殻正孔の寿命の影響を受けるために原理的な分解能には限界がある。同じく占有準位を測定する光電子分光と比較すると、エネルギー分解能では大幅に劣るものの、よりバルク敏感である、外場中の測定や硬 X 線領域では圧力下の測定が可能であるといった特徴がある。実際に Yb 化合物に対する圧力下の測定 [77] や、Am 金属に対する圧力下の測定 [78] が行われており、今後の発展が期待される。

補足 B：ARPES と他の実験手法との比較

ここでは、ARPES と同様に電子の運動量を調べることができる実験手法との比較を簡単にまとめる。

de Haas-van Alphen(dHvA) 実験

ARPES 実験を dHvA 実験と比較すると、(1) 三次元的なフェルミ面の形状と運動量空間中での位置に関する情報が得られる (2) バンド構造も明らかにできる (3) 任意の温度で測定可能である、という点において利点がある。一方で、フェルミ面の面積に関しては一般的に dHvA の方が精度が高く、また高磁場、高圧での実験が可能であるという利点がある。

Compton 散乱

Compton 散乱は高エネルギー γ 線を試料に入射し、固体内電子を散乱した γ 線のエネルギー・空間分布を計測することによって電子状態を調べる手法である。原理的には三次元的な k_F を求めることが可能であり、フェルミ面の形状に関する情報を得ることができる。ARPES と比較すると、運動量空間における分解能は ARPES の方が優れている一方で、Compton 散乱はバルク感性が高くまた極限条件下での実験も可能であるという利点がある。高輝度放射光の利用が必要であり、三次元的な電子状態を得るには一週間単位の時間が必要である。(兵庫県立大小泉先生の講義参照。)

陽電子消滅法

陽電子消滅法は、物質に陽電子を入射し、そこから発生する γ 線のエネルギーおよび空間分布からフェルミ面に関する情報を得ることができる実験手法である。得られる情報は Compton 散乱実験と類似しており、 k_F に関する情報を得ることができる。最近 URu_2Si_2 に対する研究結果が報告されている [79]。

Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS)

RIXS は内殻吸収に対応する波長の X 線を入射して発光 X 線のエネルギーと空間分布を測定することによって、伝導電子帯から価電子帯への励起を測定する手法であり、電子系の q に関する情報も得ることができる。RIXS は通常硬 X 線が用いられるためにバルク感性が高く高圧下での実験が可能であるが、電子状態を議論するためには理論計算との比較が必要となる。また、現状のエネルギー分解能 (> 100 meV) ではフェルミ面に関する情報を得ることが困難である。

Spectroscopic Imaging Scanning Tunneling Microscopy (SI-STM)

SI-STM はチップにバイアスを印加しながら STM 実験を行うことによって、局所状態密度の空間分布を得ることができる手法である。また、実空間の情報を Fourier 変換することによって運動量空間 (q) に関する情報を得ることができる。近年銅酸化物高温超伝導体に対する適用が進んでおり、auto-correlation 法を用いて ARPES の結果を q の情報に変換して比較することも可能である。最近 URu_2Si_2 に対する研究結果が報告されている [80]。

	FS (shape)	FS (position)	band structure	mag. field	high pressure	bulk sensitivity	temperature
ARPES	○	○	○	×	×	△	any
dHvA	○	×	×	○	○	○	< 0.1 K
Compton scattering	○	○	×	○	○	○	any
positron annihilation	○	○	×	○	×	○	any
RIXS	×	×	△	○	○	○	any
SI-STM	△	×	△	○	×	×	any

表 2 ARPES および他の実験手法の特徴のまとめ。

補足 C：光電子スペクトルのデータ処理

Energy Distribution Curve と Momentum Distribution Curve

通常 ARPES スペクトルは各運動量においてエネルギー方向に切り出したスペクトル (Energy Distribution Curve, EDC) の面積で規格化が行われている。この規格化法では、比較的フラットなバンドの分散が強調される一方で、比較的大きな分散を示す早いバンドが見えにくい場合がある。一方で、運動量方向に切り出したスペクトルを Momentum Distribution Curve (MDC) と呼び、早い分散を持つバンドをよりはっきりと観測したい場合は、MDC 方向の面積で規格化を行う場合がある。本テキストにおいては、図 24, 図 31(e) において MDC 方向の面積による規格化を行っている。

二階微分によるピーク位置の導出

ARPES スペクトルの解析においては、ピーク位置をより明瞭に導出するために、スペクトルの二階微分をとってイメージ化し、バンド構造を導出する場合がある。二階微分によるピーク構造導出の概略を図 37(a) に示す。まず最初にノイズの影響を押さえるためにスペクトルに smoothing をかける (step 1)。続いて二階微分を取り (step 2)、さらにイメージに変換する (step 3)。元のスペクトルでは見えにくいピーク構造が二階微分では明瞭なピーク構造を示していることが分かる。例として、HOPG の ARPES スペクトルと二階微分をとって導出したバンド構造を図 37(b)(c) にそれぞれ示す。本テキストでは、図 21, 24, 31, 36 においてこの方法が利用されている。

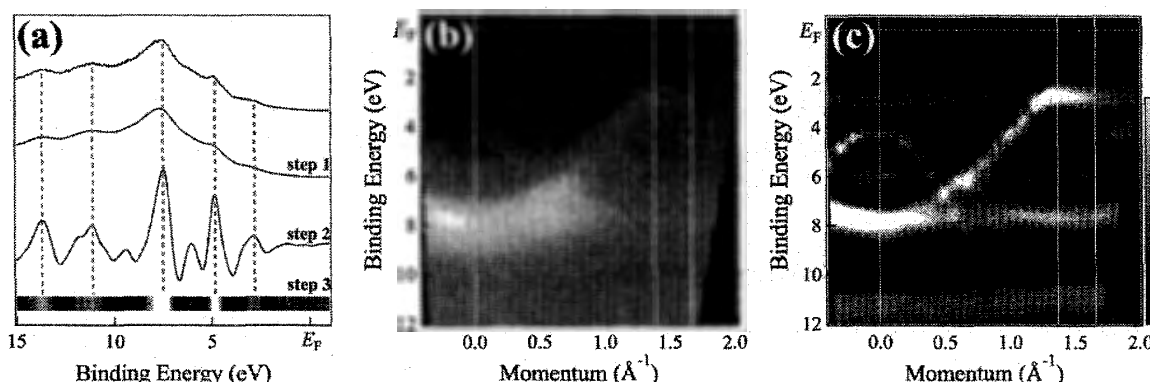


図 37 (a) 二階微分によるスペクトルのピーク構造の導出。(b) HOPG の ARPES スペクトル。(c) 二階微分処理によって得られたバンド構造。

E_F 近傍の非占有側電子状態の導出

光電子分光は基本的に物質の占有電子状態を調べることができる実験手法であり、非占有状態を調べるためには逆光電子分光等の手法を用いる必要がある。一方で、Fermi-Dirac 関数は有限温度において E_F 近傍で有限の広がりを持っているため、光電子スペクトルも E_F 近傍非占有側の $3k_B T$ 程度の情報も含んでいる。この Fermi-Dirac 関数の有限の広がりを利用して、Fermi-Dirac 関数をエネルギー分解能で畳み込んだ関数でスペクトルを割ることにより、非占有側の状態密度を近似的に得ることができる。 E_F 近傍のどの程度のエネルギー範囲が有効であるかについては、エネルギー分解能と試料温度によって決まり、より高エネルギー分解能でなおかつ高い温度においてより広い範囲の電子状態を得ることができる。本テキストでは、図 17, 33 においてこの方法が利用されている。特に図 33 において、高温になるにつれて観測できる非占有側のエネルギー幅が大きくなっていることが分かる。

補足 D：強相関希土類・アクチノイド化合物に対する光電子分光実験の文献一覧

主に 1995 年以降の文献を中心にまとめました。pdf 版では abstract にリンクしています¹³。

- La metalPRL **78**, 142 (1997)
 LaSPRB **69**, 155116 (2004)
 LaSePRB **69**, 155116 (2004)
 LaSb ...PRL **76**, 4265 (1996), PRB **58**, 7675 (1998),
 LaSb₂JPCM **15**, L511 (2003)
 LaTePRB **69**, 155116 (2004)
 LaB₆PB **312-313**, 668(2002)
 LaRu₂Si₂JESRP **117-118**, 347 (2001)
- Ce metalPRB **66**, 155116 (2002)
 CePPRB **55**, 3353 (1997)
 CeSPRB **69**, 155116 (2004)
 CeSb PRB **56**, 13654 (1997), JPSJ **78**, 073702 (2009)
 CeBiPRB **54**, 9341 (1996)
 CeSe PRB **57**, 12030 (1998), PRB **69**, 155116 (2004)
 CeTePRB **69**, 155116 (2004)
 CeB₆ ..PRB **52**, 9140 (1995), PRB **55**, 9207 (1997),
 PB **351**, 283 (2004)
 CeSi₂ PRL **78**, 4127 (1997), PRB **67**, 155107 (2003)
 CeFe₂PRB **67**, 155107 (2003)
 CeNi₂PRB **61**, 13329 (2000), PRB **67**, 155107
 (2003)
 CeCu₆ .PRB **52**, 9140 (1995), PRB **55**, 9207 (1997),
 PRB **76**, 045117 (2007)
 Ce(Cu, Au)₆PRB **79**, 075111 (2009)
 CePd₃PRB **65**, 165119 (2002), PRB **72**, 033104
 (2005)
 CeRu₂ ..PRB **53**, 11946 (1996), N **403**, 396 (2000),
 PRL **94**, 057001 (2005)
 CeRh₃PRL **69**, 1792 (1992)
 CeIn₃PRL **56**, 1620 (1997)
 CeSn₃PRL **56**, 1620 (1997)
 CeIr₂PRB **59**, 12294 (1999)
 CeTe₂PRB **74**, 085115 (2006)
 CeTe₃PRB **70**, 195101 (2004)
 CeNiSnPRB **58**, 4426 (1998)
 CeRhSbPRL **87**, 067206 (2001)
 CeRhAs ..PRL **87**, 067206 (2001), PRB **66**, 155202
 (2002)
 CePd(As,Sb)PRB **61**, 4621 (2000)
 Ce(Pt,Pd)(O,As,Sb)PRB **65**, 195109 (2002)
 CeNiSi₂PRB **53**, 2565 (1996)
 CePtSi₂PRB **53**, 2565 (1996)
- Ce(Ni,Co)Ge₂ ...PRB **72**, 220405 (2005), PRB **79**,
 193105 (2009)
 CeCo(Ge, Si)₂PRL **100**, 176402 (2008)
 CeIrSi₃JPSJ **78** 084802 (2009)
 CeNi₂Ge₂ PRB **64**, 235104 (2001), PRB **76**, 045117
 (2007)
 CeCu₂Si₂PRB **76**, 045117 (2007)
 CeAg₂Ge₂PRB **82**, 113107 (2010)
 CeRu₂Si₂N **403**, 396 (2000),
 JESRP **117-118**, 347 (2001), PRB **76**, 045117 (2007),
 PRB **77**, 035118 (2008)
 CeRu₂Ge₂ PRL **98**, 036405 (2007), PRB **77**, 035118
 (2008)
 CeRu₂(Si,Ge)₂PRL **102**, 216401 (2009)
 CeRhIn₅PRB **67**, 144507 (2003)
 CeIrIn₅ ...PRB **67**, 144507 (2003), PRB **73**, 224517
 (2006)
 CeCoIn₅PRB **77**, 155128 (2008)
 Ce₂CoIn₈PRB **71**, 224516 (2005)
 Ce₂RhIn₈PRB **71**, 224516 (2005)
 CeFe₄P₁₂PRB **77**, 165126 (2008),
 CeOs₄Sb₁₂PRL **102**, 036403 (2009)
 CeFePOPRL **104**, 096402 (2010)
- Pr metalPRB **65**, 165119 (2002)
 PrB₆JPCS **273**, 012042 (2011)
 PrPd₃PRB **65**, 165119 (2002),
 Pr₅Rh₄PRB **65**, 165119 (2002)
 PrFe₄P₁₂PRB **70**, 113103 (2004)
 PrRu₄P₁₂PRB **77**, 165125 (2008)
- Nd metalPRB **65**, 165119 (2002)
 NdB₆JPCS **273**, 012042 (2011)
 Nd₅Rh₄PRB **65**, 165119 (2002)
 NdOs₄Sb₁₂PRB **76**, 153106 (2007)
- SmS PRB **65**, 155201 (2002), PRB **65**, 155202 (2002)
 Sm₄As₄JPSJ **74**, 2538 (2005)
 SmB₆PB **312-313**, 668(2002)
 SmOs₄Sb₁₂PRL **98**, 156402 (2007)
- EuNi₂P₂PRL **102**, 026403 (2009)

¹³ A = arXiv, JAC = A. Alloys Compounds, JESRP = J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., JMMM = J. Mag. Mag. Mater., JNP = J. Nucl. Mater., JPCM = J. Phys. Condense Mater., JPCS = J. Phys.: Conference Series, JPSJ = J. Phys. Soc. Jpn., N = Nature, NJP = New J. Phys., NP = Nat. Phys., PB = Physica B, PRB = Phys. Rev. B, PRL = Phys. Rev. Lett., SSC = Solid State Commun.

- Gd metal** .PRL **68**, 155109 (2003), PRL **81**, 012401 (2010)
- Tb metal** PRL **104**, 246401 (2010)
- Dy metal** PRL **104**, 246401 (2010)
- (La, Sm, Gd, Tb, Dy)Te₃** PRB **77**, 235104 (2008)
- ErTe₃** PRB **81**, 073102 (2010)
- Yb metal** PRB **78**, 195118 (2008)
- YbB₁₂** ..PRL **77**, 4269 (1996), JPSJ **70**, 756 (2001), PRB **73**, 033202 (2006)
- (Yb, Lu)B₁₂** PRB **79**, 125121 (2009)
- YbAl₃** JPSJ **74**, 2880 (2005)
- (Yb,Lu)Al₃** NJP **9**, 317 (2007)
- YbS** PRB **78**, 195118 (2008)
- Yb₄As₃** JPSJ **67**, 3552 (1998)
- Yb₄Bi₃** JPSJ **68**, 2844 (1999)
- YbInCu₄** PRB **58**, 12808 (1998), PRB **69**, 165101 (2004), PRB **71**, 195110 (2005), PRB **84**, 115143 (2011)
- YbRh₂Si₂** PRB **75**, 045109 (2007), PRL **100**, 056402 (2008), PRL **105**, 237601 (2010)
- YbIr₂Si₂** ..PRL **96**, 106402 (2006), PRB **75**, 045109 (2007)
- β -YbAlB₄** PRL **104**, 247201 (2010)
- ThRu₂Si₂** JESRP **117-118**, 347 (2001)
- U metal** PRB **78**, 045120 (2007)
- UC** .. PB **186-188**, 77 (1993), PRB **53**, 1806 (1996), JMMM **226-230**, 40 (2001)
- UN** ... JMMM **226-230**, 68 (2001), PRB **76**, 144426 (2007)
- US** PRB **80**, 161101 (2009)
- USb** PRB **61**, 15707 (2000)
- UTe** PRL **93**, 267205 (2004)
- UIr** JPCS **200**, 012229 (2010)
- UO₂** PRL **107**, 167406 (2011)
- UB₂** PRB **78**, 165110 (2008), A **1110.6689**
- UAl₂** JESRP **78**, 57 (1996)
- UGe₂** .. PRB **53**, 1806 (1996), JPSJ SUPPL **71**, 261 (2002), A **1110.6689**
- U₃Ge₄** PRB **53**, 1806 (1996)
- UB₁₂** PRB **53**, 1806 (1996)
- USb₂** PRB **69**, 045102 (2004)
- URh₃** PRB **44**, 10455 (1991)
- UPd₃** PRB **44**, 10455 (1991), PRL **87**, 017601 (2001), PRB **66**, 245110 (2002), A **1110.6689**
- UPt₃** . PRB **44**, 10455 (1991), PRB **59**, 8923 (1999), A **1110.6689**
- U(Pt, Pd)₃** PB **281-282**, 725 (2000)
- U(Rh, Pd)₃** JPSJ **67**, 4164 (1998)
- UAsSe** PRB **73**, 155119 (2006)
- UCoGe** JPCM **22**, 015503 (2010), A **1110.6689**
- URhGe** A **1110.6689**
- U(Rh, Ru)Ge** JAC **451**, 497 (2007)
- UCu₂Si₂** JAC **509**, 6994 (2011)
- URu₂Si₂** JPSJ **65**, 2685 (1996), PRB **60**, 13390 (1999), JESRP **117-118**, 347 (2001), NP **5**, 637 (2009), PRB **82**, 205108 (2010), PRB **83**, 235121 (2011), PRB **84**, 161101 (2011), A **1110.6689**
- UNi₂Al₃** JPSJ **65**, 2685 (1996), SSC **105**, 185 (1998), NP **3**, 618 (2007), A **1110.6689**
- UPd₂Al₃** J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 156 (1996). SSC **105**, 185 (1998), PRB **59**, 10469 (1999), NP **3**, 618 (2007), A **1110.6689**
- (U, La)Pd₂Al₃** PRB **59**, 10469 (1999)
- UFeGa₅** PRB **73**, 125109 (2006)
- UCoGa₅** .PRB **70**, 184443 (2004), JMMM **272-276**, E323 (2004)
- UPtGa₅** A **1110.6689**
- Np metal** JAC **444-445**, 149 (2007)
- NpN** JAC **444-445**, 149 (2007)
- NpSb** PRB **70**, 205103 (2004)
- NpTe** PRB **70**, 205103 (2004)
- NpPd₃** JPCM **20**, 20 (2008)
- Pu metal** PRL **68**, 155109 (2003), PRL **91**, 176401 (2003), JAC **444-445**, 149 (2007), PRB **65**, 235118 (2008)
- PuC alloys** JPCM **19**, 476201 (2007)
- PuN alloys** PRB **68**, 085101 (2008)
- PuS** JNM **385**, 21 (2008)
- PuSe** PRL **84**, 3378 (2000), JNM **385**, 21 (2008)
- PuSb** PRL **84**, 3378 (2000)
- PuTe** . JNM **385**, 21 (2008), PRB **70**, 205103 (2004)
- PuSi alloys** PRB **71**, 165101 (2005)
- PuIn₃** PB **378-380**, 920 (2006)
- PuPd₃** JPCM **20**, 275220 (2008)
- PuCoGa₅** PRL **91**, 176401 (2003), JNM **385**, 8 (2008), JPCS **273**, 012023 (2011)
- Am metal, AmSb, Am₂O₃** PRB **72**, 115122 (2005)
- AmN** ... PRB **72**, 115122 (2005), JAC **444-445**, 149 (2007)
- Cm metal** PRB **83**, 125111 (2011)

参考文献

- [1] 光電子分光の進展に関する最近のレビューとしては F. Reinert and S. Hüfner, *New J. Phys.* **7**, 97 (2005).
- [2] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, 1996) p.11.
- [3] A. Goldmann, J. Tejada, N. J. Shevchik, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **10**, 4388 (1974).
- [4] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32** (1985).
- [5] X線の固体への侵入長は The Center for X-ray Optics の web page (http://henke.lbl.gov/optical_constants/) で求めることができる。
- [6] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [7] S. Suga and A. Sekiyama, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 659 (2001).
- [8] K. M. Döbrich, A. Bostwick, E. Rotenberg, G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **81**, 012401 (2010).
- [9] 藤森淳, 「大学院物性物理 2」伊達宗行監修 (講談社、1996 年) p.321
- [10] Mitsuharu Higashiguchi, Kenya Shimada, Keisuke Nishiura, Xiaoyu Cui, Hirofumi Namatame, and Masaki Taniguchi, *Phys. Rev. B* **72**, 214438 (2005).
- [11] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, B. O. Wells, S. L. Hulbert, Q. Li, G. D. Gu, and N. Koshizuka, *Science* **285**, 2110 (1999).
- [12] A. Lanzara, P. V. Bogdanov, X. J. Zhou, S. A. Kellar, D. L. Feng, E. D. Lu, T. Yoshida, H. Eisaki, A. Fujimori, K. Kishio, J.-I. Shimoyama, T. Nodak, S. Uchidak, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Nature (London)* **412**, 510 (2001).
- [13] Y. Aiura, Y. Yoshida, I. Hase, S. I. Ikeda, M. Higashiguchi, X. Y. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and H. Bando, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117005 (2004).
- [14] L. Wray, D. Qian, D. Hsieh, Y. Xia, L. Li, J. G. Checkelsky, A. Pasupathy, K. K. Gomes, C. V. Parker, A. V. Fedorov, G. F. Chen, J. L. Luo, A. Yazdani, N. P. Ong, N. L. Wang, M. Z. Hasan, *Phys. Rev. B* **78**, 184508 (2008).
- [15] X. Yang, P. S. Riseborough, C. G. Olson, J. J. Joyce, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, D. P. Moore, K. S. Graha, S. Elgazzar, P. M. Oppeneer, E. Guziewicz and M. T. Butterfield, *Philos. Mag.* **89**, 1893 (2009).
- [16] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [17] E.-J. Cho, R.-J. Jung, B.-H. Choi, S.-J. Oh, T. Iwasaki, A. Sekiyama, S. Imada, S. Suga, T. Muro, J.-G. Park and Y. S. Kwon, *Phys. Rev. B* **67**, 155107 (2003).
- [18] J. W. Allen, Y.-X. Zhang, L. H. Tjeng, L. E. Cox, M. B. Maple, and C.-T. Chen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **78**, 57 (1996).
- [19] S.-W. Yu, J. G. Tobin, J. C. Crowhurst, S. Sharma, J. K. Dewhurst, P. Olalde-Velasco, W. L. Yang, and W. J. Siekhaus, *Phys. Rev. B* **83**, 165102 (2011).
- [20] 例えば G. Lebedev, A. Tremsin, O. Siegmund, Y. Chen, Z.-X. Shen, and Z. Hussain, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **582**, 168 (2007).
- [21] 奥田太一, 武市泰男, 柿崎明人, *日本物理学会誌* **65**, 849 (2011).
- [22] M. Klein, A. Nuber, H. Schwab, C. Albers, N. Tobita, M. Higashiguchi, J. Jiang, S. Fukuda, K. Tanaka, K. Shimada, M. Mulazzi, F. F. Assaad, and F. Reinert, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 186407 (2011).
- [23] 東京大学物性研究所辛グループ (<http://shin.issp.u-tokyo.ac.jp/3gouki-kaisetsu.html>)

- [24] 1-cubed ARPES end-station @ BESSY II (<http://www.ifw-dresden.de/institutes/iff/research/SC/arpes/1-cubed-arpes>), 最近の成果は D. V. Vyalikh, S. Danzenbächer, Yu. Kucherenko, K. Kummer, C. Krellner, C. Geibel, M. G. Holder, T. K. Kim, C. Laubschat, M. Shi, L. Patthey, R. Follath, and S. L. Molodtsov, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 237601 (2010).
- [25] 当時不純物モデルを基にしたアプローチを支持していたのは主に Michigan 大学の J. Allen のグループである。レビューとしては J. Allen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 34 (2005) を参照。一方でバンド的なアプローチを支持していたのは主に LANL の A. J. Arko および J. J. Joyce のグループである。代表的な論文としては A.J. Arko, J.J. Joyce, D.P. Moore, J.L. Sarrao, L. Morales, T. Durakiewicz, Z. Fisk, D.D. Koelling, C.G. Olson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **117-118**, 323 (2001) を参照。
- [26] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Ōnuki and S. Suga, *Nature (London)* **403**, 396 (2000).
- [27] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 4315.
- [28] D. Ehm, S. Hufner, F. Reinert, J. Kroha, P. Wölfe, O. Stockert, C. Geibel, and H. von Löhneysen, *Phys. Rev. B* **76**, 045117 (2007).
- [29] T. A. Costi, J. Kroha, and P. Wölfe, *Phys. Rev. B* **53**, 1850 (1996).
- [30] N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036 (1987).
- [31] H. J. Im, T. Ito, H.-D. Kim, S. Kimura, K. E. Lee, J. B. Hong, Y. S. Kwon, A. Yasui, and H. Yamagami, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176402 (2008).
- [32] J. D. Denlinger, G.-H. Gweon, J.W. Allen, C. G. Olson, M. B. Maple, J. L. Sarrao, P. E. Armstrong, Z. Fisk, and H. Yamagami, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **117-118**, 347 (2001).
- [33] A. Sekiyama, S. Kasai, M. Tsunekawa, Y. Ishida, M. Sing, A. Irizawa, A. Yamasaki, S. Imada, T. Muro, Y. Saitoh, Y. Ōnuki, T. Kimura, Y. Tokura, and S. Suga, *Phys. Rev. B* **70**, 060506(R) (2004).
- [34] 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**, 155106 (2000).
- [35] Shin-ichi Fujimori, Kota Terai, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Yasuji Muramatsu, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshifumi Tokiwa, Shugo Ikeda, Tatsuma D. Matsuda, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki *Phys. Rev. B* **73**, 125109 (2006).
- [36] Y. Tokiwa, T. Maehira, S. Ikeda, Y. Haga, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 2982 (2001).
- [37] Takuo Ohkochi, Shin-ichi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Atsushi Fujimori, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki, *Phys. Rev. B* **78**, 165110 (2008).
- [38] E. Yamamoto, T. Honma, Y. Haga, Y. Inada, D. Aoki, N. Suzuki, R. Settai, H. Sugawara, H. Sato, and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 972.
- [39] T. Durakiewicz, J. J. Joyce, G. H. Lander, C. G. Olson, M. T. Butterfield, E. Guziewicz, A. J. Arko, L. Morales, J. Rebizant, K. Mattenberger, and O. Vogt, *Phys. Rev. B* **70**, 205103 (2004).
- [40] J. J. Joyce, J. M. Wills, T. Durakiewicz, M. T. Butterfield, E. Guziewicz, J. L. Sarrao, L. A. Morales, A. J. Arko, and O. Eriksson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 176401 (2003)
- [41] J. J. Joyce, T. Durakiewicz, K. S. Graham, E. D. Bauer, D. P. Moore, J. N. Mitchell, J. A. Kennison, R. L. Martin, L. E. Roy, and G. E. Scuseria, *J. Phys: Conference Series* **273**, 012023 (2011).
- [42] T. Gouder, F. Wastin, J. Rebizant, and L. Havela, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3378 (2000).
- [43] G. Longworth, F. A. Wedgwood, and M. Kuzniez, *J. Phys. C* **6**, 1652 (1973).

- [44] T. Durakiewicz, C. D. Batista, J. D. Thompson, C. G. Olson, J. J. Joyce, G. H. Lander, J. E. Gubernatis, E. Guzewicz, M. T. Butterfield, A. J. Arko, J. Bonča, K. Mattenberger, and O. Vogt, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267205 (2004).
- [45] H. Yamagami, T. Ohkochi, S.-i. Fujimori, T. Toshimitsu, A. Yasui, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, Y. Haga, E. Yamamoto, S. Ikeda and Y. Ōnuki, *J. Phys: Conference Series* **200**, 012229 (2010)
- [46] E. Yamamoto, Y. Haga, H. Shishido, H. Nakawaki, Y. Inada, R. Settai, Y. Ōnuki, *Physica B* **312-313**, 302 (2002).
- [47] Teruhiko Akazawa, Hiroyuki Hidaka, Hisashi Kotegawa, Tatsuo C. Kobayashi, Tabito Fujiwara, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, Rikio Settai and Yoshichika Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3129 (2004).
- [48] Akari Takayama, Seigo Souma, Takafumi Sato, Toshiyuki Arakane, and Takashi Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 073702 (2009).
- [49] Peter A. Fedders and Paul C. Martin, *Phys. Rev.* **143**, 245 (1966).
- [50] E. Rotenberg, O. Krupin, and S. D. Kevan, *New J. Phys.* **10**, 023003 (2008) and reference therein.
- [51] T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Ōnuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001 (2005).
- [52] Hidekazu Mukuda, Kenji Ishida, Yoshio Kitaoka and Kunisuke Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 2101 (1998).
- [53] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1509 (1978).
- [54] 最近のレビューとしては J. A. Mydosh and P. M. Oppeneer, arXiv:1107.0258.
- [55] T. Ito, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma, H. Ohkuni, and Y. Ōnuki, *Phys. Rev. B* **60**, 13390 (1999).
- [56] Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Akira Ya1sui, Yuji Saitoh, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki, *Phys. Rev. B* **83**, 235121 (2011).
- [57] C. R. Wiebe, J. A. Janik, G. J. MacDougall, G. M. Luke, J. D. Garrett, H. D. Zhou, Y.-J. Jo, L. Balicas, Y. Qiu, J. R. D. Copley, Z. Yamani, and W. J. L. Buyers, *Nature Phys.* **3**, 96 (2007).
- [58] H. Ohkuni, Y. Inada, Y. Tokiwa, K. Sakurai, R. Settai, T. Honma, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Ōnuki, H. Yamagami, S. Takahashi, and T. Yanagisawa, *Philos. Mag. B* **79**, 1045 (1999).
- [59] A. F. Santander-Syro, M. Klein, F. L. Boariu, A. Nuber, P. Lejay, and F. Reinert, *Nat. Phys.* **5**, 637 (2009).
- [60] Rikiya Yoshida, Yoshiaki Nakamura, Masaki Fukui, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, Yoshichika Ōnuki, Mario Okawa, Shik Shin, Masaaki Hirai, Yuji Muraoka, and Takayoshi Yokoya, *Phys. Rev. B* **82**, 205108 (2010).
- [61] Shin-ichi Fujimori, Yuji Saitoh, Tetsuo Okane, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki, *Nat. Phys.* **3**, 618 (2007).
- [62] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C.D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber and F. Steglich, *Z. Phys.* **84**, 1 (1991).
- [63] A. Grauel, A. Böhm, H. Fischer, C. Geibel, R. Köhler, R. Modler, C. Schank, F. Steglich, G. Weber, T. Komatsubara, and N. Sato, *Phys. Rev. B* **46**, 5818 (1993).
- [64] Yoshihiko Inada, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Kenji Sakurai, Yoshihumi Tokiwa, Tetsuo Honma, Etsuji Yamamoto, Yoshichika Ōnuki, and Takashi Yanagisawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3643 (1999).
- [65] K. Knöpfle, A. Mavromaras, L.M. Sandratskii, and J.Kübler, *J. Phys. Condense Matter* **8**, 901 (1996).

- [66] N.K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde, and T. Komatsubara, *Nature* **410**, 343 (2001).
- [67] M. Kyogaku, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Sato, T. Sakon, T. Komatsubara, C. Geibel, C. Schank, and F. Steglich, *Physica B* **186-188**, 285 (1993).
- [68] Takashi Takahashi, Noriaki Sato, Takayoshi Yokoya, Ashish Chainani, Takayuki Morimoto, and Takemi Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 156 (1996).
- [69] Noriaki Sato, Nobuhiko Koga, and Takemi Komatsubara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1555 (1996).
- [70] M. Dressel, N. Kasper, K. Petukhov, B. Gorshunov, G. Grüner, M. Huth, and H. Adrian, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 186404 (2002).
- [71] F. Venturini, J. Minár, J. Braun, H. Ebert, and N. B. Brookes, *Phys. Rev. B* **77**, 045126 (2008).
- [72] Georgi L. Dakovski, Yinwan Li, Steve M. Gilbertson, George Rodriguez, Alexander V. Balatsky, Jian-Xin Zhu, Krzysztof Gofryk, Eric D. Bauer, Pau H. Tobash, Antoinette Taylor, John L. Sarrao, Peter M. Oppeneer, Peter S. Riseborough, John A. Mydosh, and Tomasz Durakiewicz, *Phys. Rev. B* **84**, 161101 (2011).
- [73] Charles S. Fadley, *Nucl. Instrum. Methods A* **601**, 8 (2009).
- [74] J. G. Tobin, B. W. Chung, R. K. Schulze, J. Terry, J. D. Farr, D. K. Shuh, K. Heinzelman, E. Rotenberg, G. D. Waddill, G. van der Laan, *Phys. Rev. B* **68**, 155109 (2003).
- [75] Shin-ichi Fujimori, Yasuharu Saito, Masaharu Seki, Koji Tamura, Munenori Mizuta, Ken-ichiro Yamaki, Ken Sato, Akinori Tanaka, Noriaki Sato, Shoji Suzuki, Shigeru Sato, Tetsuo Okane, Takemi Komatsubara, Yasuhisa Tezuka, Shik Shin, and Takehiko Ishii, *Phys. Rev. B* **59**, 10469 (1999).
- [76] 小出常晴, 「新しい放射光の科学」 (講談社サイエンティフィック, 2000 年) p.80.
- [77] Hitoshi Yamaoka, Ignace Jarrige, Naohito Tsujii, Motoharu Imai, Jung-Fu Lin, Masaharu Matsunami, Ritsuko Eguchi, Masashi Arita, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi, Munetaka Taguchi, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Nozomu Hiraoka, Hirofumi Ishii, and Ku-Ding Tsuei, *Phys. Rev. B* **83**, 104525 (2011).
- [78] S. Heathman, J.-P. Rueff, L. Simonelli, M. A. Denecke, J.-C. Griveau, R. Caciuffo, and G. H. Lander, *Phys. Rev. B* **82**, 201103 (2010).
- [79] M. Biasini, J. Ruzs, and A. P. Mills, Jr., *Phys. Rev. B* **79**, 085115 (2009).
- [80] Pegor Aynajian, Eduardo H. da Silva Neto, Colin V. Parker, Yingkai Huang, Abhay Pasupathy, John Mydosh, and Ali Yazdani, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 10383 (2010).