

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2013

課題番号：21340101

研究課題名(和文) 10meVから10keV域での強相関系の統合的電子分光

研究課題名(英文) Electron Spectroscopy of Strongly Correlated Systems from 10meV up to 10keV

研究代表者

菅 滋正 (SUGA, Shigemasa)

大阪大学・産業科学研究所・名誉教授

研究者番号：40107438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,100,000円、(間接経費) 1,830,000円

研究成果の概要(和文)：低温STMと非弾性トンネル分光によりPt(111)面上のFeとCoの単原子ならびに原子クラスターの30meVまでの非弾性励起過程を研究した。8keVの硬X線光電子分光、数百eVでの軟X線光電子分光や10eV前後の極低エネルギー光電子分光(ELEPES)を比較し、遷移金属酸化物の表面とバルク電子状態の違いを明らかにした。化合物の価電子帯光電子放出でも内殻同様原子核の反跳が起こることをLiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>について示した。またELEPESのバルク/表面敏感性の起源を議論した。さらに二次元同時角度分解光電子分光装置を用いて数種類の物質でこれまで得られたことの無い広いブリルアン域の二次元ARPESに成功した。

研究成果の概要(英文)：By means of low temperature STM and STS, excitations of Fe and Co atoms and clusters on a Pt(111) surface were studied. From combined photoelectron spectroscopies in the hard and soft X-rays as well as below 10 eV, differences between bulk and surface electronic structures were clarified. In LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the recoil effects were observed in the valence band spectra. Meanwhile, the bulk/surface sensitivity of ELEPES was semiquantitatively discussed. Finally, high efficiency spin-polarized photoelectron study by use of a Fe-0 spin detector and a complete two dimensional kx-ky band mapping by a momentum microscope were discussed.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：非弾性トンネル分光 極低エネルギー光電子分光(ELEPES) 超高エネルギー分解能 表面 バルク敏感性 硬X線光電子分光(HAXPES) recoil(反跳) 効果 二次元ARPES

1. 研究開始当初の背景

(1) これまでの 20~200eV の光電子分光では表面敏感性が高くバルクの電子状態を解明できないことが多かった。そこで光エネルギーを大きくすることで光電子のエネルギーを大きくし、光電子の固体中での平均自由行程を伸ばすことや、逆に光エネルギーを極端に小さくすることで物質に依存はするものの、時にはバルク敏感性がある光電子測定を行ってはどうかとの外部状況であった。

(2) 表面敏感な電子分光測定としては走査トンネル顕微鏡による非弾性トンネル分光が使えることが徐々に知られてきていた。

2. 研究の目的

(1) 主としてバルクと表面での電子状態が大きく異なると考えられる強相関電子系において両者を実験から定量的に評価することおよびそれらの光エネルギーや電子エネルギー依存性がどのような振る舞いをしているかを実験的に解明すること。

(2) 平行して究極の表面敏感性を有すると思われる走査トンネル顕微鏡で明白な表面電子状態を実験的に明らかにすること。

3. 研究の方法

(1) そこで従来よりバルク敏感な角度分解測定を含む軟 X 線光電子分光 (SXPES) に更に加えてバルク敏感性の高い硬 X 線光電子分光 (HAXPES)、そして物質に依存はするものの電子状態によっては時にバルク敏感になる極低エネルギー光電子分光 (ELEPES) を駆使した光電子分光実験を同一試料に対して行う。

(2) さらに占有状態から非占有状態への電子励起の波数-エネルギー-偏光依存性を究極のバルク敏感性で明らかに出来る軟 X 線非弾性散乱 (SXRIXS) による測定とも組み合わせることとした。

(3) 走査トンネル顕微鏡とそれを用いた走査トンネル分光あるいは非弾性エネルギー損失分光で究極の表面敏感性の下で電子励起を調べる。

4. 研究成果

(1) 走査トンネル顕微鏡とそれを用いた走査トンネル分光あるいは非弾性エネルギー損失分光  
Pt (111) 基板に微量の磁性原子 Fe や Co を蒸着し、孤立原子あるいは W の tip を用いて原子マニピュレーションにより 2 原子クラスターあるいは 3 原子クラスターを多数 Pt 面上につくり (図 1)、W の tip を用いて試料とのバイアス電圧を -30mV から +30mV 程度の範囲で掃引し、これら 2 種類の原子やクラスターについて励起エネルギーの評価を行った。原子の場合の励起エネルギー分布を図 2

に示す。また Fe と Co 原子について明らかにした磁気励起の過程を図 3 に示す。

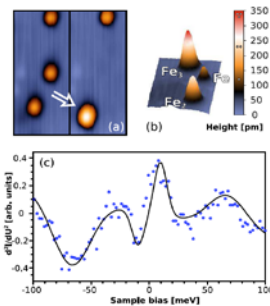


図 1

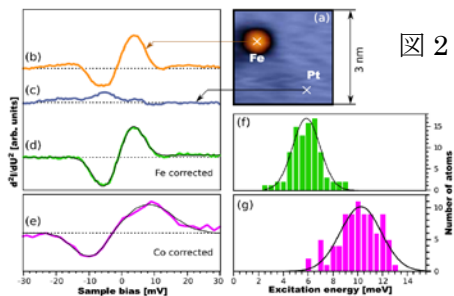


図 2

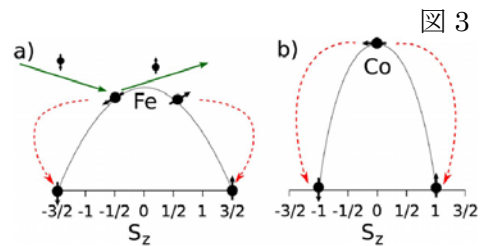


図 3

(2) 極低エネルギー光電子分光 (ELEPES) による近藤半導体の gap 生成の観測  
SmB<sub>6</sub> や YbB<sub>12</sub> などの希土類化合物は室温では金属伝導を示すが低温になるにつれて gap が生成し半導体的になることが知られている。電子相関が強いこれらの系では硬 X 線光電子分光でないとバルク電子状態を探れないと考えられてきたが、その場合にはエネルギー分解能が 120-55meV という制約があり、これより遥かに小さい近藤半導体の gap を観測するのは困難が伴う。そこで ELEPES によって高分解能の光電子分光により電子状態の温度変化を観測した (図 4)。なお近藤温度はそれぞれ約 140K と約 80K である。さらにそれらの混晶系についても実験を行い、4f 電子の格子 coherence が gap 生成の主たる要因ではあるものの SmB<sub>6</sub> の振る舞いは表面効果が効いていると理解された。そこで表面に敏感な hν~35eV においてスピン偏極角度分解光電子分光 (いわゆる SP-ARPES) を行った。その結果を図 5 に示すが、理論で Dirac コーンが予測された波数域を含む測定でも、円偏光励起でのスピン偏極は明白に観測され、左右偏光切り替えて反転するものの、Dirac コー

ン始状態に期待される直線偏光励起スピンはほとんど観測されなかった。SmB<sub>6</sub>のように表面が比較的不安定な系では短時間測定が必須である上に、円偏光成分をまったく含まない測定が必須であることを示す結果となった。

図 4

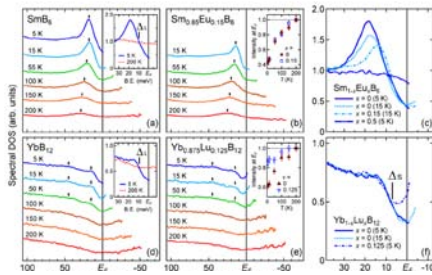
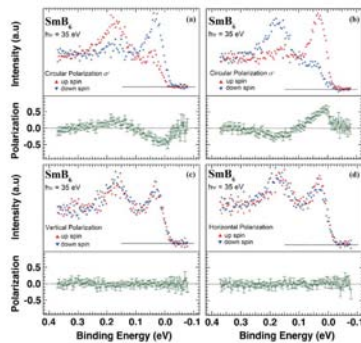
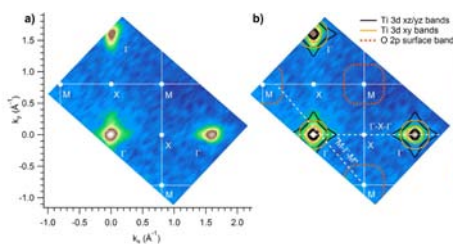


図 5



(3) 絶縁体—絶縁体間の埋もれた界面電子状態の軟 X 線角度分解共鳴光電子分光絶縁体 LaAlO<sub>3</sub> (LAO と略) の上に絶縁体 SrTiO<sub>3</sub> (STO と略) を薄膜成長させるとその界面にごく薄い金属層が生成されることが知られているが、この電子状態の解明のためには Ti2p-3d 共鳴励起下での軟 X 線高精度角度分解光電子分光が必須である。世界の軟 X 線 ARPES では SPring-8 の BL23SU は世界の best3 に入る性能を持っているので、ここでドイツから持ち込んだ試料について測定を行った。図 6 に示す結果は Fermi 面にかかる電子状態の詳細を示し M 点周辺にはフェルミ電子は存在しないことが明白となった。

図 6



## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 34 件) すべて査読あり

① Bulk nature of layered perovskite iridates beyond the Mott scenario: An approach from a bulk-sensitive photoemission study,

A. Yamasaki, H. Fujiwara, M. Sing, A. Sekiyama, and S. Suga (最終著者他22名)

Phys. Rev. **B89**, 121111 (R) (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.121111>

② Spin-Polarized Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy of the So-Predicted Kondo Topological Insulator SmB<sub>6</sub>, S. Suga, K. Sakamoto, T. Okuda, and S. Imada (他12名)

J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014705 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.014705>

③ Direct k-space mapping of the electronic structure in an oxide-oxide interface,

G. Berner, M. Sing, H. Fujiwara, J. Mannhart, S. Suga (14名中13番目), and R. Claessen,

Phys. Rev. Lett. **110**, 247601 (2013). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.247601>

④ Hard X-ray photoemission spectroscopy of the intrinsic correlated electronic structure of CrO<sub>2</sub>

M. Sperlich, C. König, G. Güntherodt, A. Shigemoto, M. Donath and S. Suga (最終著者他 9 名), Phys. Rev. **B87**, 235138 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235138>

⑤ Different Evolution of Intrinsic Gap in Strongly Correlated SmB<sub>6</sub> and YbB<sub>12</sub>

J. Yamaguchi, A. Sekiyama, S. Yeo, S.-I. Lee, F. Iga, T. Takabatake, and S. Suga (最終著者他13名), New J. Phys. **15**, 043042 (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/15/4/043042>

⑥ Photoemission Spectroscopy and the Unusually Robust One Dimensional Physics of Lithium Purple Bronze,

J. Dudy, J. D. Denlinger, J. W. Allen, A. Sekiyama, S. Suga (最終著者他2名)

J. Phys. C **25**, 014007 (2013). <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/1/014007>

- ⑦ Growth and surface structure of thin Co films on Au(001) studied by scanning tunnelling microscopy, T. Kawagoe, T. Miyamachi and S. Suga, Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 025602-1~7 (2012). <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.025602>
- ⑧ Evidence for the constancy of  $U$  in the Mott transition of  $V_2O_3$ , H. Fujiwara, A. Sekiyama, S.-K. Mo, J. W. Allen, and S. Suga(最終著者他 8 名), Phys. Rev. **B84**, 075117 (2011). DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075117>
- ⑨ High resolution, low hv photoelectron spectroscopy with the use of a microwave excited rare gas lamp and ionic crystal filters, S. Suga, A. Sekiyama, G. Funabashi, J. Yamaguchi, H. Fujiwara, L. Plucinski and C. M. Schneider(他 11 名), Rev. Sci. Instrum. **81**, 105111 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3488367>
- ⑩ Lifetimes of magnetic excitations in Fe and Co atoms and clusters on Pt (111), T. Schuh, T. Balashov, T. Miyamachi, Takacs, S. Suga, W. Wulfhekel, J. Appl. Phys. **107**, 09E156 (2010). <http://dx.doi.org/10.1063/1.3365113>
- ⑪ The prominent 5d-orbital contribution to the conduction electrons in gold, A. Sekiyama, J. Yamaguchi, A. Higashiya, , S. Suga(7 番目他 8 名), New J. Phys. **12**, 043045 (2010) <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/4/043045>
- ⑫ Hard X-ray photoelectron spectroscopy of metal-insulator transition in  $V_6O_{13}$ , S. Suga, A. Sekiyama, M. Obara, J. Yamaguchi, M. Kimura, H. Fujiwara, (他 8 名), J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 044713 (2010). DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.79.044713>
- ⑬ Photoelectron Spectroscopy of  $LiV_2O_4$  with Photons from 8.4 to 8100 eV: Bulk Sensitivity, Hybridization, and Recoil Effects, S. Suga, A. Sekiyama, H. Fujiwara, and I. Nekrasov(他 10 名), J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 044711 (2010). DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.79.044711>
- ⑭ Magnetic Anisotropy and Magnetization Dynamics of Individual Atoms and Clusters of Fe and Co on Pt(111), T. Balashov, T. Schuh, A. F. Takacs, A. Ernst, S. Ostanin, J. Henk, I. Mertig, P. Bruno, T. Miyamachi, S. Suga and W. Wulfhekel, Phys. Rev. Lett. **102**, 257203 (2009). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.257203>
- ⑮ Do all nuclei recoil on photoemission in compounds? S. Suga, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Miyamachi, S. Imada(他 9 名), New J. Phys. **11**, 073025 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/7/073025>
- ⑯ High Energy Photoelectron Spectroscopy of Correlated Electron Systems and Recoil Effects in Photoelectron Emission, S. Suga and A. Sekiyama, Euro. Phys. J. **169**, 227-235 (2009). [10.1140/epjst/e2009-00997-4](http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2009-00997-4)
- ⑰ Unraveling Genuine First Order Bulk Valence Transition and Kondo Resonance Behaviors in  $YbInCu_4$  by High Energy Photoelectron Spectroscopy, S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, J. Yamaguchi, A. Shigemoto, A. Irizawa, K. Yoshimura(他 4 名), J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 074704 (2009). DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.78.074704>
- ⑱ ~8 keV photoemission of the metal-insulator transition system  $VO_2$ , S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, T. Miyamachi, H. Fujiwara, A. Yamasaki, K. Yoshimura, K. Okada, M. Yabashi, D. Miwa, K. Tamasaku, A. Higashiya and T. Ishikawa, New J. Phys. **11**, 073025 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/10/103015>
- [学会発表] (計 2 件)
- ① 菅滋正  
New Era of Photoelectron Spectroscopy: Complete 3D Spin-Polarized Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy by Spin-Polarized Momentum Microscope, International Workshop on Quantum Materials, 2014 February 22 Deogyusan, Korea
- ② 菅滋正

Kondo Resonance in Bulk and 2D  
Subsurface and Surface Accompanying  
Genuine Bulk Valence Transition in  
YbInCu<sub>4</sub> Revealed by  $h\nu$  Dependence of  
Photoemission in 0.7-8 keV,  
International Workshop on Correlated  
Electrons at Surfaces and Interfaces,  
2012 October 2, University of Würzburg,  
Germany

〔図書〕（計1件）

S.Suga and A.Sekiyama,  
Photoelectron Spectroscopy: Bulk and  
Surface Electronic Structures (Springer  
Series in Optical Sciences 176, 2013 年、  
378 ページ (p1~p6, p33~p378),  
Springer 社)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅 滋正 (SUGA, Shigemasa)

大阪大学・産業科学研究所・名誉教授

研究者番号：40107438