

平成 21 年 5 月 5 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006~2008

課題番号：18104007

研究課題名（和文）光電子分光によるバルク金属-絶縁体転移の解明

研究課題名（英文）Mechanism of metal-insulator transition clarified by bulk sensitive photoelectron spectroscopy

研究代表者

菅 滋正（SUGA SHIGEMASA）

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：40107438

研究成果の概要：電子相関の強い物質系のバルク電子状態を光電子分光で探るには硬 X 線の利用が最も有効である。我々は 8keV の光を用いて温度を変えることで金属-絶縁体転移を起こす V 酸化物を中心に、その機構を解明することに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	20,000,000	6,000,000	26,000,000
2007年度	21,600,000	6,480,000	28,080,000
2008年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
年度			
年度			
総計	52,800,000	15,840,000	68,640,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：軟 X 線角度分解光電子分光、バルク 3 次元フェルミオロジー、強相関電子系、硬 X 線光電子分光、光電子 recoil 効果、近藤格子効果、極低エネルギー超高分解能光電子分光

## 1. 研究開始当初の背景

- (1) 物質の電子状態を知る有力手段として光電子分光が有力である。
- (2) しかし強相関電子系では表面とバルクの電子状態が大きく異なるので、検出する電子の運動エネルギー域を変えるとスペクトルが大きく変る。
- (3) これは光電子の非弾性平均自由行程が大きく変るからである。
- (4) そこで数 keV から数 eV まで 3 桁に渡るエネルギー域での測定を行うことが重要と考えられた。

## 2. 研究の目的

- (1) 数 keV の硬 X 線光電子分光で強相関系の金属と絶縁体におけるバルク電子状態の違いを解明すること。
- (2) 軟 X 線 3 次元角度分解光電子分光で金属と絶縁体におけるバンド分散の違いを解明するとともに金属のバルク 3 次元フェルミオロジーを行うこと。
- (3) 極低エネルギー光電子分光で超高エネルギー分解能を実現し、バルク敏感性の物質依存性、行列要素効果、突然近似の妥当性を金属と絶縁体で検証すること。

## 3. 研究の方法

- (1) SPring-8 の長尺直線偏光アンジュレータ

一BL19LXUを用いた硬X線（主な購入設備等を含む）光電子分光により、高いエネルギー分解能で価電子帯のみならず内殻電子状態を観測する。

(2)光電子放出の際の原子核のrecoil効果を観測しその機構を解明するとともに、価電子帯についての情報を得ること。

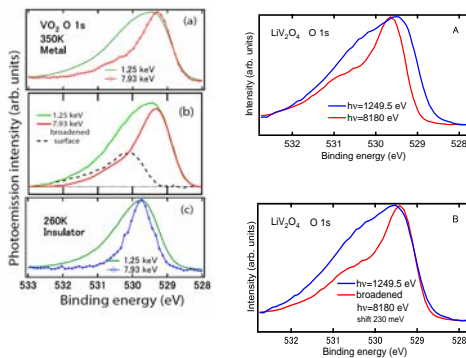
(3)実験室における超高エネルギー分解能高輝度紫外線光源で、フェルミ準位近傍の電子状態や微小ギャップの観測を行うこと。金属—絶縁体転移に伴う微小な電子状態変化をとらえること。

(4)軟X線光電子測定と比較することでバルクと表面の電子状態の違いを解明すること。

#### 4. 研究成果

(1)遷移金属表面に遍歴性の小さい表面層の存在を確認

強相関物質系ではこれまでも度々、通常の20–120eV領域の光電子分光からはバルク電子状態と矛盾するスペクトルが報告されて来た。遷移金属酸化物VO<sub>2</sub>とLiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に対して軟X線と硬X線光電子分光結果を比較することで、これらの清浄表面にはバルクとは電子状態が大きく異なる表面層が存在することが分かった。下図の左図は340K付近で金属—絶縁体転移を起こすVO<sub>2</sub>の金属相での01s内殻スペクトルを8keVと~1.25keVで測定したものである。両者のピークエネルギー位置の違いに比べてスペクトル形状の違いが顕著である(上図)。これらの差を取ると(中段図破線)その形状や位置は絶縁体相でのスペクトル形状と類似性がみられる。

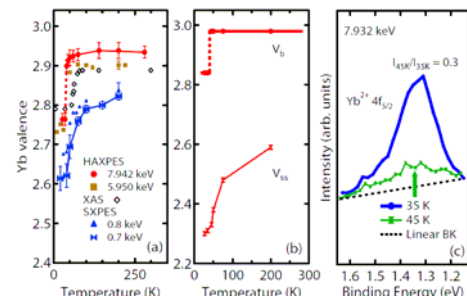


これは1.25keV軟X線で観測されるスペクトルが表面層の絶縁体相的な成分をかなり含んでいるとして解釈できる。表面層の厚さは約7Åと定量的に評価できる。一方~20K以下で近藤的振舞いをするLiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の結果を右図に示す。生のスペクトルでは立ち上がりのエネルギーが顕著に異なるが、~8keVのスペクトルを小さな結合エネルギー側にシフトさせると、両者の関係はVO<sub>2</sub>の場合と良く似通って

いる。つまりこの場合も01s状態が化学シフトをするような遍歴性の小さな表面層が清浄表面上に存在することが分かる。銅酸化物高温超伝導体でも同様な事情にあると考えられるので今後の慎重な測定が要請される。

(2)大きく光エネルギーを変えた複数の測定から表面・サブ表面・バルク電子状態を分離

hνを大幅に変えることで光電子の運動エネルギーを大きく変えられる。その結果非弾性平均自由行程もまた数Åから100Åと大きく変えられるために、それぞれのスペクトルにおける表面成分とバルク成分さらにサブ表面成分のスペクトルウェイトが大きく変わる。これを利用して4つ以上のhνでの測定を行えば、それらの厚みだけでなく電子状態をも明らかにできる。下図は700, 800eVの軟X線測定に加えて~6keVと~8keVの組み合わせで、バルク価数転移を起こす物質系を例にとって、表面、サブ表面の厚さと評価し、さらにバルクとサブ表面の価数の温度変化を調べた結果である。生データでは8keV

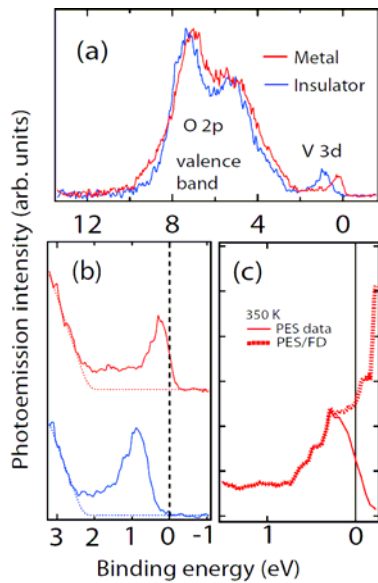


にしてもバルクの価数転移が1次であることは明らかではない。しかし本手法ではサブ表面の寄与を定量的に差し引くことができるので、光電子分光としては初めて1次価数転移を明らかにすることに成功した(中央図)。この手法は将来非等価なCuO<sub>2</sub>面が確認されているある種の高温超伝導体の電子状態の解明にも有力な手法になるとと思われる。

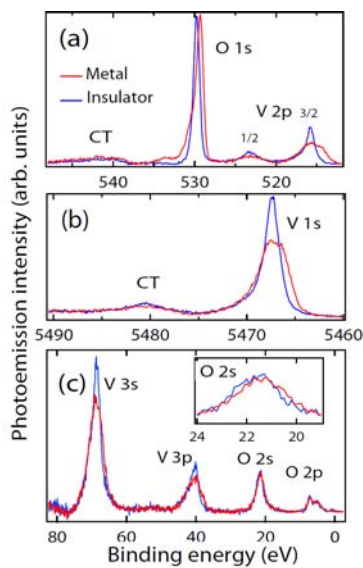
(3)金属—絶縁体転移に伴う電子状態の変化

この相転移の場合、価電子帯の変化が特に注目されるものの、他の内殻電子状態がどのように変化しているのかが、メカニズム解明の上では助けになる。次図は相転移に伴う価電子帯の変化を比較したものである。図1aは~8keVの励起で測定したVO<sub>2</sub>の価電子帯全体のスペクトルである。02pバンド域にはV4s電子成分も混成していると考えられる。金属相ではV3d状態と02p状態の混成が増加して02pバンドの幅が増大していることが分かる。図1bはV3d領域のスペクトルを示すが、良いS/Nで金属—絶縁体転移に伴うスペクトル変化が観測できている。絶縁体相では低エネルギー

一の立ち上がりを外挿するとフェルミ準位からのギャップは0.28eVと評価できる。金属相、絶縁体相共に2eV付近にほぼ一定の光電子強度が観測されるが、これがincoherent成分であると考えられ、絶縁体相における1eV付近のピークは低エネルギーHubbardバンドではなく、coherent成分であろうと解釈出来る。つまり高温側のルチル構造から低温側の単斜晶系への結晶のひずみでバンド構造が変化し、電子相関効果と相まって金属-絶縁体転移が引き起こされているというモデルが妥当であると考えられる。



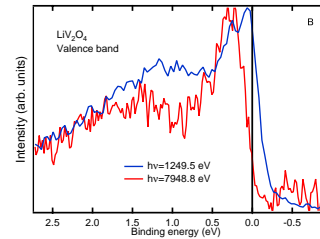
さらに下図に示すように他の内殻についても、相転移に伴う変化が明確に観測される。



これらも同じモデルで理解できる。

(4) 光電子放出に伴う原子核の反挑 (Recoil)

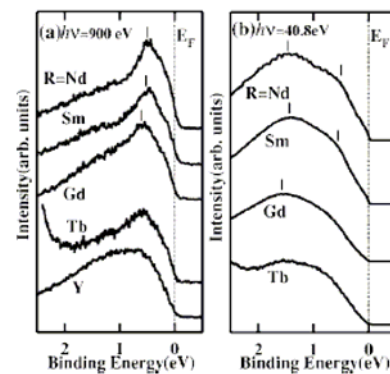
高エネルギー光電子が放出される際には励起される電子の多くは原子核の近傍にある(論文②)。それゆえ単一原子核との間で運動量保存則が成り立つと期待される。実際軽元素固体Alや化合物LiV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などでは内殻光電子放出に明確なrecoilが観測される。後者の価電子帯をみると下図のように硬X線光電子分光ではフェルミ準位近傍の強度が激減しており、準ギャップが生じているかのようにみえるが実はこれがrecoilの効果である。したがって硬X線光電子分光で金属-絶縁体転移系を探る際には十分な注意を要する。



なお先のVO<sub>2</sub>ではrecoilは観測されず、その原因はV-O原子間距離が小さく単一原子核recoil現象が起きていないためと思われる。

(5) パイロクロアモリブデン化合物の金属-絶縁体転移

近年注目を集めているパイロクロア・モリブデン化合物に対して軟X線900eVと低エネルギー40.8eVで光電子測定を行った。フェルミ準位近傍のスペクトルを示す。両結果には矛盾はなくGd,Tb系では絶縁体になっていると判断できる。これらについてさらに後述のELEPESを行うことも興味深い。



(6) 軟X線バルク敏感角度分解光電子分光による3次元Fermiology

20-120eVの運動エネルギーでは、表面効果が強い場合には非弾性平均自由行程が表面層の厚さと同程度となるので面直方向の波数はボケて、完全3次元分散測定は困難である。軟X線角度分解光電子分光は非弾性平均自由行程が10Å程度と伸びるので、ある程度面直波数を決めることが可能である。下図は



⑩Reduction of Kondo lattice effects in  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Al}_3$  observed by soft x-ray photoemission spectroscopy, *New Jour. Phys.* 9, 317-1~10 (2007)  
J. Yamaguchi, A. Sekiyama, S. Imada, A. Yamasaki, M. Tsunekawa, T. Muro, T. Ebihara, Y. Onuki and S. Suga

⑪ Soft X-ray spectroscopy of possibly heavy fermion compound  $\text{NdOs}_4\text{Sb}_{12}$ , *Phys. Rev. B* 76, 153106-1~4 (2007)  
S. Imada, H. Higashimichi, A. Yamasaki, M. Yano, T. Muro, A. Sekiyama, S. Suga, H. Sugawara, D. Kikuchi, and H. Sato

⑫Electron correlation and the metal-insulator transition of the pyrochlore molybdates  $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (R=Nd, Sm, Gd, Tb, Y), *Phys. Rev. B* 75, 155106-1~7 (2007),  
A. Higashiya, S. Imada, A. Yamasaki, A. Irizawa, A. Sekiyama, S. Suga, Y. Taguchi, M. Iwama, K. Ohgushi, and Y. Tokura

⑬Evidence for strong electronic correlation in the spectra of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , *Phys. Rev. B* 75, 035122-1~10 (2007)  
 Z. V. Pchelkina, I. A. Nekrasov, Th. Prusschke, A. Sekiyama, S. Suga, V. I. Anisimov and D. Vollhardt

⑭Coexistence of strongly mixed valency and heavy-fermion character in  $\text{SmOs}_4\text{Sb}_{12}$  studied by soft and hard x-ray spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* 98, 156402-1~4 (2007)  
A. Yamasaki, S. Imada, H. Higashimichi, H. Fujiwara, T. Saita, T. Miyamachi, A. Sekiyama, H. Sugawara, D. Kikuchi, H. Sato, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa and S. Suga

⑮Three-dimensional bulk fermiology of  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  in the paramagnetic phase by soft x-ray hv-dependent (700-860 eV) ARPES, *Phys. Rev. Lett.* 98, 036405-1~4 (2007)  
 M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, Y. Onuki and S. Suga

⑯ Momentum-Specified Oxygen K Resonant Inelastic X-ray Scattering for Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* Vol. 76, 123706 (2007)  
K. Okada and A. Kotani

⑰Static versus dynamical mean-field theory of Mott antiferromagnets, *Phys. Rev. B* 73, 205121-1~5 (2006)  
 F. Sangiovanni, A. Toschi, E. Koch, K. Held, M. Capone, C. Castellani, O. Gunnarson, S. -K. Mo, J. W. Allen, G. -D. Kim, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga and P. Metcalf

⑱Bulk-sensitive photoemission study of  $(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$  (M=Cr, Ti), *Phys. Rev. B* 74, 165101-1~12 (2006)  
 S. -K. Mo, H. -D. Kim, J. D. Denlinger, J.

W. Allen, J. -H. Park, A. Sekiyama, A. Yamasaki, S. Suga, Y. Saitoh, T. Muro, and P. Metcalf

⑲Agreement of Luttinger Liquid signatures in bulk and surface sensitive ARPES spectra of  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ , *Phys. Rev. B* 74, 113107-1~4 (2006)  
 E. Wang, S. -K. Mo, J. W. Allen, H. -D. Kim, J. He, R. Jin, D. Mandrus, A. Sekiyama, M. Tsunekawa and S. Suga

⑳Copper K and Oxygen K Resonant Inelastic X-ray Scattering of one-dimensional cuprates, *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 044702 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉑Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉒Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉓Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉔Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉕Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉖Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉗Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉘Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉙Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉚Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉛Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉜Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉝Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉞Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㉟Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㊱Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㊲Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㊳Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

㊴Oxygen 1s Core-Level Photoemission as a Tool to Investigate the Unoccupied Electronic States of Cuprates *J. Phys. Soc. Jpn.* 75, 123703 (2006)  
K. Okada and A. Kotani.

[学会発表] (計 13 件)

①杉山浩史, 関山明, 菅滋正, 2次元電気伝導を示すペロブスカイト型 Mn 酸化物のバルク敏感光電子分光, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教大学

②S. Suga, HAXPES of strongly correlated materials: Yb, Sm, and V compounds and presence or absence of recoil effects in some V compounds, Hard X-ray Photoemission Workshop, Oct. 14, 2008, Berkley, U. S. A.

③山口淳一, 関山明, 今田真, 石川哲也, 菅滋正,  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{B}_6$  の硬X線光電子分光, 日本物理学会秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学

④尾原誠明, 関山明, 今田真, 東谷篤志, 石川哲也, 菅滋正,  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  マグネリ相バナジウム酸化物に対する硬X線光電子分光, 日本物理学会秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学

⑤中津嘉隆, 関山明, 藤原秀紀, 矢橋牧名, 菅滋正,  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  の硬X線及び軟X線光電子分光, 日本物理学会秋季大会, 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学

⑥S. Suga, Hard X-ray photoelectron spectroscopy of correlated electron systems and recoil effects in core and valence photoelectron emission, *Int. Conf. X-ray Spectroscopy*, June 25, 2008, Paris, France

⑦辻林真寛, 関山明, 前野悦輝, 菅滋正,  $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$  の硬X線光電分光: Ca置換がバルク電子状態に与える影響, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 23 日, 近畿大学

⑧S. Suga, Genuine bulk electronic structures of ruthenates, cuprates, manganites and vanadates revealed by high energy photoelectron spectroscopy, *German Physical Society Meeting*, Feb. 27,

German Physical Society Meeting, Feb. 27,

German Physical Society Meeting, Feb. 27,

German Physical Society Meeting, Feb. 27,

German Physical Society Meeting, Feb. 27,

2008, Berlin, Germany

⑨矢野正雄, 関山明, 今田真, 室隆桂之, 大貫惇陸, 菅滋正, 重い電子系 CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の軟 X 線角度分解光電子分光によるバンド構造の温度変化, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2008 年 9 月 22 日, 北海道大学

⑩宮町俊生, 今田真, 川越毅, Fan-Hsiu Chang, 菅滋正, Au(001) 上 bcc Co 薄膜の STM/STS 観察, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2008 年 9 月 21 日, 北海道大学

⑪S. Suga, Three dimensional Fermiology by soft X-ray ARPES and hard X-ray photoelectron spectroscopy of transition metal- and rare earth-compounds, 2<sup>nd</sup> Int. Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, Dec. 2, 2007 Awaji Yumebutai, Japan

⑫S. Suga, Potential and restriction of high resolution high energy photoemission in 400-8,000 eV for studying correlated electron systems, 15<sup>th</sup> Int. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Phys., Aug. 1, 2007, Berlin, Germany

⑬S. Suga, High Energy and High Resolution Photoelectron Spectroscopy in the Hard and Soft X-ray Regions to probe Genuine Bulk Electronic Structures of Strongly Correlated Electron Systems, 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Electronic Spectroscopy and Structure, Aug. 29, 2006, Iguassu, Brazil

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称: 「超高分解能希ガス光源」

発明者: 菅 滋正

権利者(出願人): 国立大学法人大阪大学

知的財産権の種類: 特許権

出願番号: 特願 2006-253181

出願年月日: 平成 18 年 9 月 19 日

外国出願 無し

2. 名称: 「表面原子可視化装置」

発明者: 関山明, 菅 滋正

権利者(出願人): 国立大学法人大阪大学

知的財産権の種類: 特許権

出願番号: 特願 2007-00523

出願年月日: 平成 19 年 1 月 12 日

外国出願 無し

[その他]

報道関連情報

(1) 本研究は新しい光電子分光技術の開拓によって担保される側面が大きいが、研究

代表者はその開拓への貢献つまり科学技術の基礎研究での功績により第26回島津賞を受賞している。

1. 日本経済新聞2006年12月8日

2. 京都新聞2006年12月8日

3. 日刊工業新聞2006年12月8日

(2) また本研究者らの開発した軟X線角度分解光電子分光による3次元フェルミオロジーに昨今世界的注目が高まっている。

1. 朝日新聞2007年2月2日

2. 読売新聞2007年1月5日

(3) これらの功績は国際的に高く評価され、研究代表者は日本人として初めて、ドイツの国際的な賞であるHelmholtz-Humboldt 研究賞を受賞した。

1. 読売新聞2008年6月30日朝刊

2. 日経産業新聞2008年6月23日朝刊

菅研究室ホームページ

<http://decima.mp.es.osaka-u.ac.jp/japanese/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅 滋正 (SUGA SHIGEMASA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号: 40107438

(2) 研究分担者

関山 明 (SEKIYAMA AKIRA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号: 40294160

(3) 連携研究者

今田 真 (IMADA SHIN)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号: 90240837

山崎篤志 (YAMASAKI ATSUSHI)

甲南大学・理工学部・講師

研究者番号: 50397775

恒川雅典 (TSUNEKAWA MASANORI)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・

研究員

研究者番号: 20403131

矢橋牧名 (YABASHI MAKINA)

理化学研究所・X線自由電子レーザー計画推進本部・研究員

研究者番号: 00372144

岡田耕三 (OKADA KOUZOU)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 70194355