

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740240

研究課題名(和文) 軌道分解硬X線光電子分光の開発と強相関酸化物の軌道依存金属絶縁体転移の研究

研究課題名(英文) Development of Orbital Resolved Hard X-ray Photoemission to Study Metal-Insulator Transition of Strongly Correlated Oxides

研究代表者

藤原 秀紀 (Fujiwara, Hidenori)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：00397746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：強相関物質の金属絶縁体転移の起源を解明する為には、軌道成分を分解した電子状態観測が必要不可欠である。本研究では軌道分解硬X線光電子分光装置を開発し、内殻光電子スペクトルの線二色性の基底状態波動関数の決定に成功した。さらに、試料観察光学顕微鏡と集光放射光マイクロビームを組み合わせた軟X線角度分解光電子分光と直線偏光依存共鳴非弾性X線散乱により、強相関酸化物の三次元バンド構造と電荷励起の軌道分解観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：To reveal the origin of Metal-Insulator transition in strongly correlated materials, it is essential to reveal the orbital resolved electronic structures. In this project, we developed the polarization dependent hard X-ray photoemission system, and succeeded to determine the ground state wave function from the linear dichroism of the core level spectra. Furthermore, as for the complementary techniques, we demonstrated the micro soft-X-ray angle-resolved photoemission and the polarized resonant inelastic X-ray scattering for Vanadium Oxides to determine the three dimensional band structure and the orbital polarized electron excitations.

研究分野：物性I

科研費の分科・細目：若手研究(B)

キーワード：硬X線光電子分光 強相関酸化物 金属絶縁体転移 角度分解光電子分光 共鳴非弾性X線散乱

1. 研究開始当初の背景

強相関バナジウム酸化物 VO_2 、 V_2O_3 は結晶構造の変化を伴う金属絶縁体転移を示す物質として精力的に研究されている[1]。 VO_2 は転移温度 340 K より低温側の絶縁体相で、V イオンが c 軸方向に対を形成しているため、V イオン対形成と $3d$ 電子相関が金属絶縁体の起源であると考えられている。一方、 V_2O_3 は 150 K 付近で伝導度が七桁以上変化する金属絶縁体転移を示し、これまでクーロンエネルギー (U) とバンド幅 (W) の比 (U/W) で特徴づけられる Mott-Hubbard 転移の実例と考えられてきた。一見全く異なるメカニズムと考えられる両物質の金属絶縁体転移であるが、近年の軟 X 線吸収分光の結果から、相転移に伴い V $3d$ 電子の軌道占有量が大きく変化することが明らかになってきた。電子相関の効果を取り入れた動的平均場近似と第一原理計算を組み合わせた LDA+DMFT 計算による最新の理論的研究においても、軌道占有量の変化が転移のメカニズムに決定的な役割を果たす軌道依存金属絶縁体転移が提唱されている。ところが、軟 X 線吸収分光は主に非占有状態の情報を捉えるため、 d 電子数が少ない V 酸化物では終状態数が多く電子状態の正確な評価が非常に難しい。軌道依存金属絶縁体転移のメカニズムを完全に明らかにするためには、高分解能硬 X 線光電子分光をさらに発展させ、V $3d$ 電子状態を軌道成分まで分解できる硬 X 線光電子分光が必要不可欠であり、本研究課題で初めて開発を行った。

2. 研究の目的

金属絶縁体転移を示す強相関バナジウム酸化物に対して、軌道成分に分解した硬 X 線光電子分光と偏光依存顕微軟 X 線角度分解光電子分光による三次元 Fermi 面及びバンド構造の観測を組み合わせることにより、相転移のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

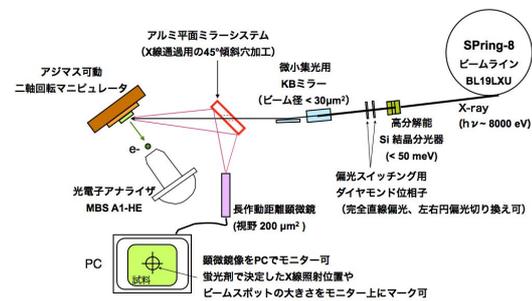
本研究では、軌道分解硬 X 線光電子分光法を開発し、バルク電子状態の軌道成分まで分解した電子状態の観測を行う。その一方で、相補的な研究として比較的バルク感性の高い軟 X 線角度分解光電子分光 ($h\nu = 600 \sim 900$ eV) を測定し、詳細なバンド構造や三次元フェルミ面形状を明らかにする。さらに、VL 吸収端における偏光制御共鳴軟 X 線非弾性散乱の測定を行い、占有 d 軌道から非占有 d 軌道への電荷励起の直接観測により、軌道分解電子状態の知見を得る。

4. 研究成果

(1) 軌道分解硬 X 線光電子分光装置の開発

軌道分解電子状態観測の為に、光電子スペ

クトルの直線偏光線二色性の測定が必要である。このため、高い直線偏光度での偏光切り替え技術が必要不可欠である。本研究ではダイヤモンド位相子を 2 枚用いた偏光スイッチング技術を導入し、完全水平偏光放射光から直線偏光度 98% の垂直偏光への切り替えに成功した。さらに、高集光 KB ミラー集光 X 線マイクロビーム (20×30 平方マイクロメートル) と組み合わせた光学系を構築するとともに、アジマス回転稼働試料マニピュレータの開発を行った。これにより、放射光のポインティングベクトルに対し、放射光の電場ベクトルの向きと単結晶の結晶軸を回転させることが可能となり、光電子スペクトルの線二色性測定が可能となった。また、信頼性の高い線二色性スペクトルを得るため、アジマス回転させる前後で測定位置を保つ必要がある。このため、入射 X 線と同軸で試料観測可能な長作動距離顕微鏡による測定位置モニタリングシステムを開発した。実験配置の概要は図 1 の通りである。



(図 1) 軌道分解 HAXPES 装置概要

硬 X 線光電子スペクトル線二色性のテスト測定として、測定の容易な希土類 Yb 化合物の $3d$ 内殻光電子スペクトルの計測を行い、価電子帯 $4f$ ホールの軌道対称性由来する顕著な線二色性を見いだした。さらに、結晶場効果を取り入れたイオンモデルによるスペクトル計算により基底状態の波動関数を決定に成功した。この研究手法を従来の中性子散乱と磁化測定を組み合わせることにより、より高精度の基底状態決定手法への道を開拓した。

その一方で、偏光切り替えおよび集光技術の導入に想定以上の期間を要したため、本研究期間で予定していた価電子帯軌道分解計測まで至らなかった。しかしながら、本研究により新たに開発された内殻光電子スペクトル線二色性による基底状態、および結晶場励起評価手法と価電子帯光電子分光線二色性測定を組み合わせる事により、軌道情報を完全に分解した電子状態の観測が可能であると考えられる。

(2) 顕微軟 X 線角度分解光電子分光による V_2O_3 の三次元電子構造の研究

軌道分解硬 X 線光電子分光と相補的な研究として、軟 X 線角度分解光電子分光 (ARPES) による V_2O_3 の三次元バンド構造の観測を行った。単結晶 V_2O_3 は三次元的な結晶構造のため、ARPES を測定するためには、破断した単結晶表面から平坦領域を選び出す必要がある。この技術的困難に対し、長作動距離試料観測顕微鏡と集光放射光マイクロビームを利用する事で試料表面の微小平坦領域を選択的に測定し、顕微軟 X 線 ARPES に成功した。これにより、金属相における三次元電子構造およびフェルミ面形状、さらに金属絶縁体転移に伴うバンド構造の変化を明らかにした。

(3) 直線偏光依存共鳴非弾性 X 線散乱による VO_2 、 V_2O_3 の電荷励起の観測

本研究課題の主たる研究目標である軌道成分を分解した電子状態観測を達成するために、我々は酸化物 L 吸収端における直線偏光依存共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) に着目した。RIXS は二次の光学過程であり、中間状態において内殻 $2p$ 電子が非占有 d 軌道に励起され、次いで占有 d 軌道から内殻ホールを埋める過程に伴う発光スペクトルを計測する。この際、終状態の電子配置は占有 d 軌道にホールが一つ生成され、非占有 d 軌道に電子が励起された配置になるため、散乱スペクトルには占有 d 軌道から非占有 d 軌道への電荷励起 (dd 励起) が観測される。特筆すべき点は始状態から中間状態への励起過程は吸収スペクトルと全く同じである点である。このことから、RIXS スペクトルの dd 励起の線二色性には、 d 軌道の軌道占有数の変化を直接観測可能であると期待される。そこで、我々は金属絶縁体転移を示す VO_2 、 V_2O_3 の直線偏光依存共鳴非弾性 X 線散乱を測定した。とくに、 VO_2 の絶縁体相において、V イオンの二量体形成に由来する顕著な直線偏光依存性を見いだした。 VO_2 の高温金属相において偏光依存性が見られないことから、 dd 励起の偏光依存性が軌道占有数の僅かな変化に極めて敏感であり、軌道対称性を強く反映することを見いだした。

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 7 件)

A. Yamasaki, S. Tachibana, H. Fujiwara (27人中3番目), "Bulk nature of layered perovskite iridates beyond the Mott scenario: An approach from a bulk-sensitive photoemission study", Physical Review B **89**, 121111-1-5, (2014).

S. Suga, K. Sakamoto, H. Fujiwara (16人中8番目), "Spin-Polarized Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy of the So-Predicted Kondo Topological Insulator SbB_6 ", Journal of the Physical Society of Japan **83**, 014705

(2014).

G. Berner, M. Sing, H. Fujiwara (14人中3番目), "Direct k-space mapping of the electronic structure in an oxide-oxide interface", Physical Review Letters **110**, 247601-1-5, (2013).

S. Suga, H. Fujiwara (12人中4番目), "Recoil effects for valence and core photoelectrons in V_3Si ", Physical Review B **86**, 035146 (2012).

T. Ohkochi, H. Fujiwara (16人中2番目), "Microscopic and Spectroscopic Studies of Light-Induced Magnetization Switching of $GdFeCo$ Facilitated by Photoemission Electron Microscopy", Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 073001(2012).

H. Fujiwara (14人中1番目), "Soft- and Hard-X-ray Photoemission Spectroscopy of $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **81**, SB069 (2012).

S. Kitayama, H. Fujiwara (19人中2番目), "Photon Energy dependent Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy of $YbCu_2Si_2$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **81**, SB055 (2012).

[学会発表](計 18 件)

H. Fujiwara, "Soft-X-ray Resonant Inelastic X-ray Scattering on Vanadium oxides"(2014 Quantum Material Symposium, 2014/2/22-2/26, in Muju, Korea)

藤原秀紀, "高分解能共鳴非弾性 X 線散乱による強相関バナジウム酸化物の電子状態観測"(東京大学放射光アウトステーション報告会,招待講演,2014/2/19,於東京大学物性研究所)

藤原秀紀, "軟 X 線角度分解光電子分光による酸化物ヘテロ接合界面の電子状態観測"(SPRUC 拡大研究会,招待講演, 2014/2/1-2/2, 於 SPring-8)

藤原秀紀, "高分解能共鳴非弾性散乱による強相関バナジウム酸化物の電子状態観測"(日本放射光学会,2014/1/11-1/13,於広島国際会議場)

藤原秀紀, "高分解能共鳴非弾性散乱と顕微軟 X 線角度分解光電子分光による V_2O_3 の電子状態観測" (日本物理学会秋季大会,2013/9/25-9/28,於徳島大学)

中田裕貴, 藤原秀紀(12名中2番目), "高分解能共鳴非弾性軟 X 線散乱による VO_2 の金属-絶縁体転移の観測"(日本物理学会秋季大会,2013/9/25-9/28,於徳島大学)

H. Fujiwara, "Fermi Surface of V_2O_3 Revealed by Micro Soft-X-ray ARPES", (SCES2013,2013/8/5-8/9, Tokyo)

藤原秀紀, "高分解能共鳴非弾性 X 線散乱と軟 X 線角度分解光電子分光による $LaAlO_3/SrTiO_3$ 酸化物ヘテロ界面の電子状態観測", (招待講演,2013/5/8,於千葉大学)

藤原秀紀, "高分解能共鳴非弾性 X 線散乱による $LaAlO_3/SrTiO_3$ 酸化物ヘテロ界面の研

究”,(招待講演,2013/5/7,於東京大学物性研究所)

藤原秀紀,”顕微軟 X 線角度分解光電子分光による V_2O_3 のバンド構造観測と測定位置依存性”(日本物理学会年次大会,2013/3/25-3/29,於 広島大学)

藤原秀紀,“はじめに:趣旨説明(シンポジウム)新しい元素選択スペクトロスコピーによる局所電子状態・構造観察”(日本物理学会秋季大会,2013/3/25-3/29,於 広島大学)

H. Fujiwara,“Metal-Insulator Transition and Fermi Surface of V_2O_3 Revealed by HAXPES and Micro Soft-X-ray ARPES”,(13th Japan-Korea-Taiwan Symposium, 2013/1/15-1/17,Osaka, Japan)

藤原秀紀,“顕微軟 X 線角度分解光電子分光による V_2O_3 のバンド構造と Fermi 面の観測”(日本放射光学会,2013/1/12-1/14,於 名古屋大学)

H. Fujiwara,“Metal-insulator transition of $LiRh_2O_4$ observed by extremely low energy photoemission and HAXPES”,(ICISS12,2012/9/16-9/21, in Saint-Malo, France)

H. Fujiwara,“Evidence of constant U across metal-insulator transition and Fermi surfaces of V_2O_3 revealed by HAXPES and micro soft-X-ray ARPES”(ICISS12,2012/9/16-9/21, in Saint-Malo, France)

© **H. Fujiwara**,“Soft-X-ray ARPES on V_2O_3 with Optical Microscope”(招待講演,2012/9/14, Universität Würzburg,Germany)

藤原秀紀,”顕微軟 X 線角度分解光電子分光による V_2O_3 のバンド構造の観測”(日本物理学会年次大会,2012/3/24,於 関西学院大 2012 年 3 月)

藤原秀紀,”硬 X 線光電子分光による V_2O_3 の金属絶縁体転移の研究”(日本放射光学会,2012/1/8,於 鳥栖市民文化会館)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

1) プレスリリース

絶縁体界面の極薄膜金属層電子構造を
解明 阪大 ナノ機能性材料に応用日刊工
業新聞 (掲載日 2013 年 06 月 04日)

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0820130604eaah.html>

日刊工業新聞 (掲載日 2013 年 06 月

04日)

<http://www.nikkan.co.jp/news/nkx0820130604eaah.html>

2) 紀要、日本語解説等

藤原秀紀・関山 明,“ V_2O_3 の金属絶縁体転移と電子構造 古くて新しい問題への分光学的アプローチ-” 固体物理 47, 279-286, (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 秀紀 (Hidenori Fujiwara)

研究者番号 : 00397746

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし