

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2012

課題番号：20540324

研究課題名（和文） 3d遷移金属化合物系のバルク敏感硬X線光電子分光の理論

研究課題名（英文） Theory of bulk sensitive hard x-ray photoemission spectroscopy for 3d transition metal compounds

研究代表者

田口 宗孝 (TAGUCHI MUNETAKA)

独立行政法人理化学研究所・励起秩序研究チーム・研究員

研究者番号：10415218

研究成果の概要（和文）：

硬X線光電子分光（HAXPES）は、これまで軟X領域での測定が主流であった光電子分光を硬X線領域で行うことで飛躍的な進歩を遂げた測定手法である。従来の軟X線励起光電子分光の弱点であった高い表面感度性を克服することに成功し、近年研究が盛んに行われている。我々は、この分光の重要性を鑑み、理論面から3d遷移金属化合物及びその関連物質のHAXPESの研究を強力に発展させてきた。これらの成果は、本報告書に示す研究発表論文により国際的に高い評価を受け、国内外における主要学会にて4の招待講演として発表された。

研究成果の概要（英文）：

Hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) is a bulk sensitive probe of the electronic structure due to its ability to overcome high surface sensitivity of conventional soft x-ray photoemission spectroscopy. HAXPES can today be considered to be a fairly standard and valuable tool for the study of the intrinsic electronic structure of solids. Thus, we carried out extensive theoretical studies of HAXPES on 3d transition metal compounds and its related materials. We received a high evaluation for our research globally and these results are presented as 4 invitation lectures in major conferences inside and outside the country.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：数物系化学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：硬X線光電子分光、3d遷移金属化合物、配置間相互作用模型、金属絶縁体転移

1. 研究開始当初の背景

従来の内殻光電子分光では専ら1000 eV以下の軟X線が、励起光として利用されてきた。

これらの励起光を用いた内殻光電子分光測定においては、光電子の運動エネルギーが小さくなり、固体中での平均自由行程が短くな

ってしまっていた。これは、プローブ深さが浅く表面感度が高いことを意味し、物性をつかさどる固体内部（バルク）の電子状態を調べる場合、内殻分光の応用を妨げていたのである。そのような状況の中で硬X線を用いた内殻光電子分光（HAXPES）は、物質のバルク電子状態の情報を与えると考えられ近年盛んに行われてきている。内殻光電子スペクトルのスペクトル構造には、酸素などの配位子バンドに起因する「エネルギースケールの異なるスクリーニング（遮蔽）効果の競合」が不可避に存在する。このエネルギースケールの異なるスクリーニング効果の競合は3d遷移金属化合物に見られる奇異な諸物性に著しい影響を与えていることが予想される。したがって、このスクリーニング効果と物性・機能の関係を正しく理解するための基礎作業として、その物理的機構についての完全な理解が不可欠であった。研究代表者はこのことに注目して硬X線内殻光電子スペクトルに現れるエネルギースケールの異なるスクリーニング効果の理論研究を行ない、世界で始めて3d遷移金属化合物（ $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 、Crドープ V_2O_3 、銅酸化物高温超電導体など）においてフェルミ準位近傍電子状態が内殻スペクトルに与える影響を指摘してきた。このスクリーニングピークは、金属絶縁体転移にともなう劇的な変化をしめすが、逆に言えば、金属絶縁体転移を示す強相関物質のフェルミ準位近傍の電子状態研究において硬X線を用いた内殻光電子分光は非常に有効であることを示している。そのため、この分野のこれからの発展とその研究の動向がとも注目されていた。その一方で、多くの未解決な問題が残されていることも、高エネルギーや空間分解能のすぐれた実験が可能になって初めて浮き彫りになってきていた。

2. 研究の目的

本研究では、金属・絶縁体相転移や価数相転移などを起こす強相関電子系の3d遷移金属化合物における硬X線を用いた内殻光電子分光スペクトルの理論的な解析、数値計算法の開発を行う。そして電荷秩序、軌道秩序、磁気秩序などに起因するフェルミ準位近傍の電子状態の変化とそれが内殻光電子スペクトルに与える影響、そしてその物理的機構についての知見を得ることが本研究課題の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、実験上の測定結果との比較を念頭に置き、金属・絶縁体転移にともなう種々の結晶構造変化、ドーピング、温度変化等に対するフェルミ準位近傍の電子状態の変化を忠実に説明できるモデルの構築を目指し、内殻スペクトルの数値計算法の開発

を行った。さらに、実験家との密接な協力関係を保ちながら相乗的な発展を目指し、従来までに得られた真空紫外・軟X線領域の内殻光電子分光による結果の再検討・見直しを行った。

4. 研究成果

これまでに本研究で達成した主要な成果は、以下のとおりである。

- (1) VO_2 の金属絶縁体転移に伴う電子状態の変化の機構解明
- (2) NiO の電子状態の再検討の理論研究
- (3) Ti_4O_7 の金属絶縁体転移に伴う電子状態変化の機構解明
- (4) CrN の金属絶縁体転移に伴う電子状態変化の機構解明
- (5) コバルト添加の二酸化チタンの電子状態研究
- (6) $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ と $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移に伴う電子状態の変化の機構解明
- (7) Fe_3O_4 の電子状態の再検討の理論研究において大きな前進があった。

(1) VO_2 は約340 Kで金属-絶縁体転移を示す物質として知られている。その相転移のメカニズムについてはパイエルス転移的とされる一方で、電子相関の重要性も指摘されモット転移による描像が提案されるなど、実験や理論の両面から盛んに研究が進められている。本研究では VO_2 に対してHAXPESを用いて、相転移前後の価電子帯、内殻準位の電子状態について考察した。金属から絶縁体に転移すると、フェルミ準位近傍の状態密度はコヒーレントバンドからインコヒーレントバンドへ強度が移り、エネルギーギャップが観測された。また金属絶縁体転移に伴うV 2p、V 1s内殻光電子スペクトルの変化はコヒーレントバンドからのスクリーニング効果を入れたクラスターモデル計算でよく説明できることがわかった。

(2) 典型的なモット絶縁体と考えられてきた NiO のバンドギャップの起源の再検討を行った。我々は、HAXPESスペクトルの形状を理論解析し、その結果 NiO のバンドギャップは従来の解釈とは異なりZhang-Rice二重項束縛状態から構成されていることを初めて示した。

(3) マグネリ相とよばれる特異な組成、構造、物性を示す化合物についての電子状態の再検討を行った。 Ti_4O_7 は、電気抵抗が温度変化によって3ケタの変化を二回も容易に起こす（つまり3種類の電子相が存在する）ことで古くから知られている物質である。しかしながら、その各相における電子状態やその伝導機構の全容については今日に至るまで、謎のベールに包み隠されていた。我々はHAXPESを用いてベールの裏に隠されていた三つの

顔の正体に迫った。その結果、金属相と半導体相に挟まれた第三の電子相が金属でもなく半導体でもないとても奇妙な相であることを発見した。

(4) 窒化クロム CrN の電子状態と金属絶縁体転移の機構解明のため、硬 X 線光電子分光等を用いて詳細に解析した。その結果 CrN は電子相関の非常に強い絶縁体から反強磁性金属への転移を示していることが明らかとなった。遷移金属化合物では反強磁性絶縁体から相関の強い金属への転移を起こすのが通常であるが、今回の我々の解析により、CrN は絶縁体から反強磁性金属への非常に珍しい相転移を起こしていることが明らかとなった。

(5) コバルト添加の二酸化チタン (Co:TiO₂) 薄膜は、大気中でも極めて安定な物質であり、室温より高い温度でも磁石としての性質を失わないため、スピントロニクス材料として非常に期待されている。また、我々の目に見える光 (可視光) に対してほぼ透明であるため、光通信で用いられる光アイソレータなどの光機能素子にも応用することが可能である。本研究は、このコバルト添加の二酸化チタンの電子状態を硬 X 線光電子分光等で詳細に解析した。その結果、二酸化チタン薄膜表面では、金属的な性質を表すフェルミ端が存在しないため半導体的な性質を示す一方で、薄膜内部では、フェルミ端が存在し金属的な性質を示すということを見だし、薄膜の表面と内部では電気伝導特性に違いがあることを突き止めた。

(6) 金属絶縁体転移を示す Ru パイロクロア化合物 Tl₂Ru₂O₇ と Hg₂Ru₂O₇ の電子状態と金属絶縁体転移の機構解明のため HAXPES を用いて詳細に解析した。その結果、内殻スペクトルにおいて劇的な温度変化を観測した。また、その理論解析を行い、これまで我々が開発してきた拡張クラスター模型によってよくスペクトルが説明できる事を見出した。

(7) 混合原子価状態が金属絶縁体転移 (Verwey 転移) を引き起こす物質として古くから研究がされてきているマグネタイト Fe₃O₄ についての電子状態の再検討を行った。本研究では、Verwey 転移の機構解明を目的として HAXPES を用いて詳細に解析した。その結果、Fe 2p の内殻スペクトルにおいて二つのピーク構造が観測され、さらに温度上昇とともに 3-4 eV のエネルギースケールでスペクトル強度が移動していることを発見した。この実験結果に対して拡張クラスター模型による理論解析を行った結果、内殻スペクトルは A サイトの Fe³⁺ と B サイトの Fe³⁺ と Fe²⁺ の 3 成分からなるという従来の解釈では説明できず、新しい解釈が必要であることを見出した。本研究に関しては、現在論文を執筆中である。

上記の我々の成果等は国際的に評価を受け 2009 年 5 月にはアメリカのブルックヘブンで、また 2011 年 9 月にはドイツ、ハンブルグにて招待講演を行なった。さらに、最近の成果についても 2013 年 6 月にスウェーデン、ウプサラで開催される HAXPES の国際会議にて発表を行う予定である。また、日本においても 2009 年 1 月に日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウムにおいて招待講演として発表を行った。

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 12 件)

- ① A. Chainani, A. Yamamoto, M. Matsunami, R. Eguchi, M. Taguchi, Y. Takata, S. Shin, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku, and T. Ishikawa
Quantifying covalency and metallicity in correlated compounds undergoing metal-insulator transitions
Physical Review B **87** (2013) 045108-1-10 査読有
- ② M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, Y. Takata, M. Oura, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Kosaka, and S. Shin
Photoemission Evidence for Valence Fluctuations and Kondo Resonance in YbAl₂
Journal of the Physical Society of Japan **81** (2012) 073702-1~4 査読有
- ③ T. Ohtsuki, A. Chainani, R. Eguchi, M. Matsunami, Y. Takata, M. Taguchi, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin
Role of Ti 3d Carriers in Mediating the Ferromagnetism of Co:TiO₂ Anatase Thin Films
Physical Review Letters **106** (2011) 047602-1-4 査読有
- ④ P. A. Bhowe, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, M. Matsunami, T. Ohtsuki, K. Ishizaka, M. Okawa, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, M. Isobe, Y. Ueda, and S. Shin
Electronic structure of an antiferromagnetic metal: CaCrO₃
Physical Review B **83** (2011) 165132-1-7 査読有
- ⑤ M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Hiroe,

- S. Nakatsuji, and S. Shin
Strong Valence Fluctuation in the Quantum Critical Heavy Fermion Superconductor β -YbAlB₄: A Hard X-ray Photoemission Study
Physical Review Letters **104** (2010) 247201-1-4 査読有
- ⑥ P. A. Bhowe, A. Chainani, M. Taguchi, T. Takeuchi, R. Eguchi, M. Matsunami, K. Ishizaka, Y. Takata, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shin,
Strong Evidence for a correlated insulator to antiferromagnetic metal transition in CrN
Physical Review Letters **104** (2010) 236404-1-4 査読有
- ⑦ M. Taguchi, A. Chainani, M. Matsunami, R. Eguchi, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, S. Tsuda, S. Watanabe, C. -T. Chen, Y. Senba, H. Ohashi, K. Fujiwara, Y. Nakamura, H. Takagi, and S. Shin,
Anomalous State Sandwiched between Fermi Liquid and Charge Ordered Mott-Insulating Phases of Ti₄O₇
Physical Review Letters **104** (2010) 106401-1-4 査読有
- ⑧ P. A. Rayjada, A. Chainani, M. Matsunami, M. Taguchi, S. Tsuda, T. Yokoya, S. Shin, H. Sugawara, and H. Sato
Kondo scaling of the pseudogap in CeOs₄Sb₁₂ and CeFe₄P₁₂
Journal of Physics: Condensed Matter **22** (2010) 095502-1-8 査読有
- ⑨ M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin
Revising the Valence-Band and Core-Level Photoemission Spectra of NiO
Physical Review Letters **100** (2008) 206401-1-4 査読有
- ⑩ R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi, and S. Shin
Evidence for Mott-Hubbard Insulator Transition in VO₂
Physical Review B **78** (2008) 075115-1-5 査読有
- ⑪ M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, Y. Ishida, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, Y. Senba, H. Ohashi, H. Okamura, T. Nanba, N. Tsujii, A. Ochiai, and S. Shin
Combining Photoemission and Optical Spectroscopies for Reliable Valence Determination in YbS and Yb metal
Physical Review B **78** (2008) 195118-1-5 査読有
- ⑫ M. Matsunami, K. Horiba, M. Taguchi, K. Yamamoto, A. Chainani, Y. Takata, Y. Senba, H. Ohashi, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Kobayashi, H. Sugawara, H. Sato, H. Harima and S. Shin
Electronic structure of semiconducting CeFe₄P₁₂: Strong hybridization and relevance of single-impurity Anderson model
Physical Review B **77** (2008) 165126-1-5 査読有
- [学会発表] (計 5 件)
- ① 「温度によって三つの顔を見せるチタン酸化物の正体に迫る」 田口宗孝 2011年4月1日 RSC 報奨金表彰受賞講演 (Spring-8 日本)
- ② 「硬 X 線光電子分光による Fe₃O₄ の電子状態」 田口宗孝, 2010年3月21日 日本物理学会 春季大会 (岡山大学)
- ③ The electronic structure of A-site ordered perovskite ACu₃Ru₄O₁₂ (A=Ca, Na, and La) by the hard x-ray photoemission spectroscopy] 田口宗孝, 2009年5月20-22 International 4th International Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES 2011 (Deutsches Elektronen Synchrotron DESY, Hamburg, Germany)
- ④ 「Studies of the Electronic Structure of Strongly Correlated Materials by the Combination of HAXPES and Other Techniques」 田口宗孝, 2009年5月20-22 International Workshop for New Opportunities in Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES 2009 (National Synchrotron Light Source, New York, USA)
- ⑤ 「硬 X 線光電子分光による強相関物質の研究」 田口宗孝, 企画招待講演 ” 光電子分光によるフェルオロジー : 熱力学物性は光電子分光でどの程度理解できるか? ” 2009年1月9-12日 第22回日本方射光学会年会・方射光科学合同シンポジウム (東京大学、本郷キャンパス)

[その他]

ホームページ

<http://www.riken.jp/lab/riken-sx/>

賞等の受賞

2011年4月1日

平成22年度RSC報奨金表彰

新聞等記事記載

①マグネリ相チタン酸化物 温度変化で三つの顔 日刊工業新聞、2010年3月9日

②温度で3種の相変化 マグネリ相チタン酸化物 化学工業日報、2010年3月9日

③マグネリ相チタン酸化物“三つの顔”の謎を解明 科学新聞、2010年3月26日

④奇妙なチタン酸化物 -温度で3種の相変化-Ceramics Japan (セラミックス)、Vol.45 7月号 2010年 572ページ

⑤Semiconducting sandwich filling retains its mystery RIEKN RESEARCH Volume 5 Number 7 (2010) 4

⑥酸化ニッケル絶縁体の謎解明 日経産業新聞、2008年5月19日

⑦酸化ニッケルはなぜ金属でないのか -長年の謎を解明- 科学新聞、2008年5月30日

⑧A breath of fresh air for electronics RIEKN RESEARCH Volume 3 Number 11 (2008) 3

⑨ノーベル賞学者モットを悩ませた謎に挑む SPring-8 学術成果集 夢の光を使ってサイエンスの謎に挑む p47-48 (2010)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口 宗孝 (TAGUCHI MUNETAKA)

独立行政法人理化学研究所・励起秩序研究チーム・研究員

研究者番号：10415218

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし