

機関番号：14401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740229

研究課題名 (和文) 広エネルギー領域高分解能光電子分光による  
固体電子構造研究と新たな研究手法の開発研究課題名 (英文) Development of a novel technique to reveal electronic structure  
in solids by wide-energy high-resolution photoemission spectroscopy

研究代表者

関山 明 (SEKIYAMA AKIRA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：40294160

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、3次元軟X線角度分解光電子分光、硬X線光電子分光、極低エネルギー光電子分光を有機的に組み合わせた広エネルギー領域光電子分光を実践し、強相関バルク電子構造の解明を行った。一方で硬X線光電子分光ではX線偏光制御技術と組み合わせた偏光依存硬X線光電子分光の開発に成功し、例えば金と銀では伝導電子の軌道対称性が定性的に異なることを解明するなど、価電子帯中原子軌道分布解明に道を開いた。

研究成果の概要 (英文)：

In this project we have performed the combinational photoemission spectroscopy using 3D soft x-ray angle-resolved, hard x-ray, and extremely low-energy photoemission in order to reveal the bulk electronic structure of strongly correlated electron systems. We have also developed a novel technique of photoemission called as polarization-dependent hard x-ray photoemission, by which the orbital distributions to the valence bands in solids can be detected. Actually we have found that the orbital symmetry of the conduction electrons are mutually and qualitatively different between gold and silver by using this technique.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

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：光物性、光電子分光、シンクロトロン放射光、X線、電子相関

## 1. 研究開始当初の背景

光電子分光は固体バルク及び表面電子状態を詳細に知る手法として知られ、この20年でエネルギー分解能は急速に向上してきた。また従来バルク電子状態研究における光電子分光の欠点であった表面敏感性も高エネルギー励起高分解能光電子分光によって克服されつつあった。そしてさらにバルク敏感性を高めた6-10 keV硬X線励起による高分解能光電子分光が当時推進中

であり、60 meVのエネルギー分解能で測定が可能になった。この流れの中で研究代表者は軟X線励起、硬X線励起の両方で先駆的かつ精力的に光電子分光を進めてきた。特にこの数年でバルク敏感性を持つが故に面直運動量分解能に優れた $h\nu$ 制御軟X線ARPESによる固体3次元電子構造観測手法も研究代表者らが開発し、例えばCeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>における高温常磁性相のバルクフェルミ面解明や類似物質での相違の詳細な議論

等、今まさに物性研究に多大な威力を発揮し始めた。一方、表面電子状態が強く観測されるHe放電管励起を代表とする低エネルギー励起よりもさらに励起エネルギーを下げることでバルク敏感性を高める極低エネルギー光電子分光の開発も進みつつあり研究代表者も建設中であった。

以上の光電子分光進化の中で、硬 X 線励起光電子分光では強くみられる顕著な特徴が「高いバルク敏感性」以外にもあることが判明した。その一つは「s 軌道電子励起の相対的なイオン化断面積の高さと強い偏光依存性」である。直線偏光励起の場合光電子強度は電場ベクトル  $E$  に平行な方向に強く、垂直な方向に弱い。この偏光依存性は(一見矛盾している印象をもちうるが)理論的には s 軌道電子励起で最も強い。研究代表者は硬 X 線光電子分光を進める中でこれまで偶然に遷移金属酸化物  $Sr_2RuO_4$  の価電子帯スペクトルの顕著な偏光依存性を得る機会を得、硬 X 線光電子分光の偏光制御によって、従来実験的な特定が極めて困難であった化合物中の s 軌道由来の価電子エネルギー分布を選択的に取り出せる事を示唆する結果を得ていた。

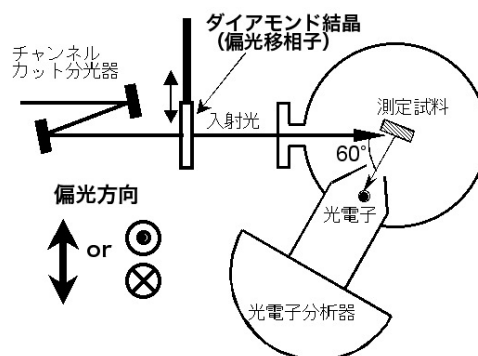
## 2. 研究の目的

本研究では、これまでの  $h\nu$  制御軟 X 線ARPES、高分解能硬 X 線光電子分光での成果を元に、測定手法にさらなる改良と新手法を導入して新たな研究手法を開発すると共に、極低エネルギー励起迄含めた広エネルギー領域の高精度光電子分光を行うことで強相関電子系をはじめとする様々な物質の主にバルク電子状態を多角的に解明することを目的とした。そして当時は一見独立しているかに見える広エネルギー光電子分光を有機的に組み合わせることで、系の電子状態を多角的かつ相互無矛盾な分光学的解明を指向し実践することも狙った。また、極低エネルギー光電子分光は当時「バルク敏感」な測定手法として期待され現在でも一定の成功をおさめているが、一方で極低エネルギー励起で表面準位の観測が報告される等、実際のところバルク敏感性は必ずしも正確に検証されておらず、物質依存性も大きいと思われるが詳細はまだ不明であった。本研究では確実にバルク敏感といえる高エネルギー光電子分光と組み合わせ、かつ詳細に物質依存性を極低エネルギー光電子分光で調べることによって、本研究課題で「どのような系で極低エネルギー光電子分光がバルク敏感といえる、あるいはいえないか」ということも測定物質の範囲内で実際に検証し、極低エネルギー光電子分光をより確実な実験手法として確立していくことも目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 研究代表者が行ってきた  $h\nu$  制御軟 X 線ARPESは  $h\nu$  一定で特定の  $kz$  平面における  $kx$ - $ky$  平面フェルミ面マッピングと特定の  $kx$  軸を含んだ  $ky$ - $kz$  平面フェルミ面マッピングによって

フェルミ面及びバンド/準粒子分散を実験的に得て電子構造の3次元的な情報を得る、という方法で行っており本研究でも同じ方法で行った。この実験には高輝度放射光施設での測定が不可欠であり、主に SPring-8 BL25SU で行ってきた。(2) 高分解能硬 X 線光電子分光については SPring-8 BL19LXU で本研究代表者が中心となったグループでこれまで進めてきた結果測定可能になっており、すでに精力的に実験を行っている。本研究では下図にあるように、さらにこの測定系に X 線透過型偏光移相子の役目を果たすダイヤモンド結晶を高分解能分光結晶(Siチャンネルカット)の下流に導入することで偏光依存硬 X 線光電子分光を実現した。



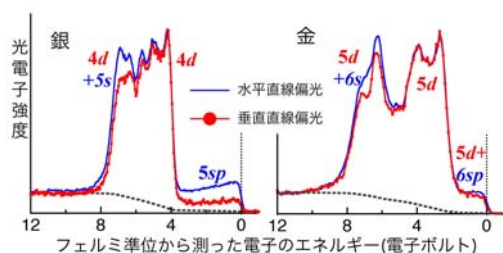
以上の実験環境を整備して、硬 X 線光電子分光スペクトルの偏光依存性を測定する。光電子の方向と電場ベクトルが垂直の配置(垂直配置)では全ての光電子強度が減少(s 電子がより劇的に減少)する。この為現在の測定(水平直線偏光利用、以後水平配置と呼ぶ)よりも3-5 倍程度の時間はかかるが、垂直配置の測定も十分可能で実現性に問題なかった。一方でチャンネルカット分光器を当時の Si(444) や Si(551)だけでなく Si(440)等も用いて、光の分解能を落とす代わりに強度を稼いで実験を行った。

(3) 極低エネルギー光電子分光については、現在それぞれ単色化(高エネルギーカット)フィルターを備えた Ar, Kr, Xe マルチ希ガス放電管光源を実験室の高分解能光電子分光に取り付けテストを行うと共に、測定試料温度をさらに下げるべく2台の超高真空対応循環式 He 冷凍機も取り付ける等を行い測定試料温度 5 K の測定環境を整備し、実験を進めてきた。

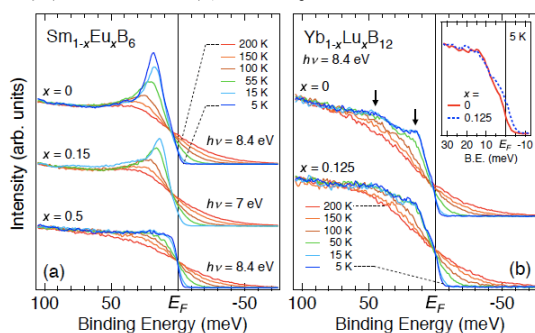
## 4. 研究成果

(1) 軟 X 線 ARPES では  $CeCu_2Ge_2$ ,  $CeRhIn_5$ ,  $CeIrIn_5$  といった強相関系に対して測定を行い、フェルミ面を明らかにすることに成功した。ここで前者2つの物質については Ce 4f 電子が局在的と仮定したバンド計算で予言されるフェルミ面と基本的によく対応していることが分かった。一方  $CeIrIn_5$  については、バンド分散はどちらかというよりは 4f 電子が局在していると仮定した計算とよく

対応するものの、完全に 4f 局在といえるフェルミ面でもなく、さりとて 4f 遍歴モデルで予言されるものでもないことが判明した。(2) 偏光依存硬 X 線光電子分光による価電子帯中原子軌道分布をある程度抽出することに世界で初めて成功した。さらに多結晶金及び銀の偏光依存硬 X 線価電子帯光電子分光を行ったところ、銀では 4d 軌道がほぼ閉殻になっているが、金は 5d 軌道と 6sp 軌道が良く混じり伝導電子には半分程度 5d 成分が混じっていることが分かった。この両者の違いは相対論的効果もさることながら電子相関の違いにも由来することも局所的な電子相関を取り込んだ理論計算から判明した。この成果は日刊工業新聞にも報道発表され、反響を呼んだ。



(3) 低温で微小ギャップが開くと考えられている強相関絶縁体  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$  及び  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  について極低エネルギー光電子分光及び硬 X 線光電子分光を行った。前者では強相関 4f 電子と混成するフェルミ準位近傍の価電子帯に数~10 meV スケールのギャップが形成していく過程の観測に成功した。後者ではフェルミ準位近傍の 4f スペクトル関数とその温度依存性が明確になった。従来この両者は類似のギャップ形成機構を持つ前提でよく議論されてきたがスペクトルの x 及び温度依存性は明瞭に異なり、ギャップ形成機構が両者で異なることが判明した。



(4)  $\text{CeCu}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  等の強相関化合物に対しては軟 X 線共鳴及び偏光依存硬 X 線光電子分光を行い、前者では 4f 電子分布を、後者ではより遍歴的な価電子帯中の s, p, d 軌道成分分布を反映したスペクトル測定に成功した。この結果を組み合わせることで 4f 軌道と強く混成するフェルミ準位近傍の価電子

帯成分をかなり正確に特定する事ができることが分かった。

(5)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に対しては極低エネルギー及び硬 X 線光電子分光を行い、従来「金属相」と思われていた Verwey 転移温度より高温相において電子状態が温度に対して徐々に変化し、転移温度直上ではむしろ半導体的で室温以上の高温でようやく金属的といえる電子状態であることが分かった。これを解明するのに 2 つの著しく励起エネルギーの異なる光電子スペクトルの温度変化測定が決定的な役割を果たした。

## 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 16 件)

- ① A. Yasui, S.-I. Fujimori, I. Kawasaki, T. Okane, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, A. Sekiyama, R. Settai, T. D. Matsuda, Y. Haga and Y. Onuki, "Soft x-ray angle-resolved photoemission study of  $\text{YbCu}_2\text{Ge}_2$ ", *J. Phys.: Conf. Ser.* 印刷中. 査読有
- ② Y. Nakatsu, A. Sekiyama, S. Imada, Y. Okamoto, S. Niitaka, H. Takagi, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa and S. Suga, "Hard x-ray photoelectron spectroscopy of the metal-insulator transition in  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$ ", *Phys. Rev. B* **83**, 115120-1-5 (2011). 査読有
- ③ S. Suga, A. Sekiyama (2 番目), G. Funabashi, 他 16 名, "High resolution, low hv photoelectron spectroscopy with the use of a microwave excited rare gas lamp and ionic crystal filters", *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 105111-1-8 (2010). 査読有
- ④ A. Yamasaki, Y. Matsui, S. Imada, K. Takase, H. Azuma, T. Muro, Y. Kato, A. Higashiya, A. Sekiyama (9 番目), 他 12 名, "Electron correlation in the FeSe superconductor studied by bulk-sensitive photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* **82**, 184511-1-7 (2010). 査読有
- ⑤ I. A. Nekrasov, E. E. Kokorina, E. Z. Kuchinskii, M. V. Sadovskii, S. Kasai, A. Sekiyama and S. Suga, "ARPES Spectral Functions and Fermi Surface for  $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$  Compared with LDA plus DMFT +  $\Sigma(k)$  Calculations", *Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP)* **110**, 989-994 (2010). 査読有
- ⑥ S. Suga and A. Sekiyama, "Soft X-ray ARPES and Fermiology of strongly correlated electron systems and PES by hard X-ray and extremely low energy photons", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomen.* **181**, 48-55 (2010). 査読有
- ⑦ M. Kimura, H. Fujiwara, A. Sekiyama, J. Yamaguchi, K. Kishimoto, H. Sugiyama, G. Funabashi, S. Imada, S. Iguchi, Y. Tokura, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, T. Ito, S. Kimura and S. Suga, "Polaronic behavior of

photoelectron spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revealed by both hard X-ray and extremely low energy photons", *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 064710-1-5 (2010). 査読有

⑧ A. Sekiyama, J. Yamaguchi, A. Higashiya, M. Obara, H. Sugiyama, M. Y. Kimura, S. Suga, S. Imada, I. A. Nekrasov, M. Yabashi, K. Tamasaku and T. Ishikawa, "The prominent 5d-orbital contribution to the conduction electrons in gold", *New J. Phys.* **12**, 043045-1-11 (2010). 査読有

⑨ S. Suga, A. Sekiyama, M. Obara, J. Yamaguchi, M. Kimura, H. Fujiwara, A. Irizawa, K. Yoshimura, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya and T. Ishikawa, "Hard x-ray photoelectron spectroscopy of metal-insulator transition in  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 044713-1-6 (2010). 査読有

⑩ S. Suga, A. Sekiyama, H. Fujiwara, Y. Nakatsu, J. Yamaguchi, M. Kimura, K. Murakami, S. Niitaka, H. Takagi, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya, T. Ishikawa and I. Nekrasov, "Photoelectron spectroscopy of  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  with photons from 8.4 to 8100 eV: Bulk sensitivity, hybridization, and recoil effects", *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 044711-1-6 (2010). 査読有

⑪ M. Obara, A. Sekiyama, S. Imada, J. Yamaguchi, T. Miyamachi, T. Balashov, W. Wulfheckel, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya, T. Ishikawa, K. Fujiwara, H. Takagi and S. Suga, "V-V dimerization effects on bulk-sensitive hard x-ray photoemission spectra for Magnéli phase vanadium oxides", *Phys. Rev. B* **81**, 113107-1-4 (2010). 査読有

⑫ J. Yamaguchi, A. Sekiyama, S. Imada, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, T. Ito, S. Kimura, F. Iga, T. Takabatake, S. Yeo, S.-I. Lee, H.-D. Kim and S. Suga, "Strongly correlated electronic states of  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  and  $\text{Sm}_{1-y}\text{Eu}_y\text{B}_6$  studied by highly bulk-sensitive photoelectron spectroscopy", *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 012230-1-4 (2010). 査読有

⑬ S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, T. Miyamachi, H. Fujiwara, A. Yamasaki, K. Yoshimura, K. Okada, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya and T. Ishikawa, "~8 keV photoemission of the metal-insulator transition system  $\text{VO}_2$ ", *New J. Phys.* **11**, 103015-1-12 (2009). 査読有

⑭ A. Yamasaki, S. Imada, A. Sekiyama (3番目), H. Fujiwara, M. Yano, 他 12 名, "Novel behaviors in rare-earth-filled skutterudites studied by bulk-sensitive photoemission spectroscopy", *Int. J. Mat. Res.* **100**, 1249-1251 (2009). 査読有

⑮ S. Suga, A. Sekiyama, S. Imada, J. Yamaguchi, A. Shigemoto, A. Irizawa, K. Yoshimura, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya and T. Ishikawa, "Unraveling Genuine First Order Bulk Valence Transition and Kondo Resonance Behaviors in  $\text{YbInCu}_4$  by High Energy Photoemission Spectroscopy", *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 074704-1-5 (2009). 査読有

⑯ S. Suga, A. Sekiyama, H. Fujiwara, Y. Nakatsu, T. Miyamachi, S. Imada, P. Baltzer, S. Niitaka, H. Takagi, K. Yoshimura, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya and T. Ishikawa, "Do all nuclei recoil on photoemission in compounds?", *New J. Phys.* **11**, 073025-1-9 (2009). 査読有

[学会発表] (計 20 件)

① A. Sekiyama, "Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of strongly correlated electron systems", The 15th Academic Exchange Seminar between Shanghai Jiao Tong University and Osaka University, 2010 年 10 月 22 日, 上海

② A. Sekiyama, "Probing orbital contribution to the conduction electrons in gold and silver by linear polarization-dependent hard x-ray photoemission spectroscopy", 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 24 日, 大阪府立大学

③ A. Sekiyama, "Polarization-dependent hard x-ray photoemission spectroscopy: Probing orbital contributions of conduction electrons in solids", 37-th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010), 2010 年 7 月 14 日, Vancouver, Canada.

④ A. Sekiyama, "Bulk-sensitive photoemission spectroscopy of correlated electron systems", International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, 2010 年 6 月 3 日, 大阪大学

⑤ 関山 明、広エネルギー領域光電子分光によるバルク電子状態の研究、日本物理学会 第 65 回年次大会、2010 年 3 月 21 日、岡山大学

⑥ 関山 明、多結晶金及び銀の偏光依存硬X線価電子帯光電子分光:d軌道成分の伝導電子への寄与、第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2010 年 1 月 7 日、イーグル姫路

⑦ A. Sekiyama, "Three-dimensional soft x-ray ARPES and polarization-dependent hard x-ray photoemission study of strongly correlated electron systems", 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICISS-11), 2009 年 10 月 8 日, 奈良県新公会堂

⑧ J. Yamaguchi, "Hard X-ray and Extremely Low Energy Photoemission Studies of Kondo Semiconductor alloys  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{B}_6$ ", 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICISS-11), 2009 年 10 月 8 日, 奈良県新公会堂

⑨ 関山 明、Polarization-dependent hard x-ray photoemission study of polycrystalline  $\text{LiRh}_2\text{O}_4$ 、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 26 日、熊本大学

⑩ 関山 明、マルチフェロイックス  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  のバルク敏感高エネルギー光電子分光、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009 年 9 月 25 日、熊本大学

⑪ J. Yamaguchi, "Strongly correlated electronic states of  $\text{Yb}_{1-x}\text{Lu}_x\text{B}_{12}$  and  $\text{Sm}_{1-y}\text{Eu}_y\text{B}_6$  studied by highly bulk-sensitive photoelectron spectroscopy", The International Conference on Magnetism - ICM 2009, 2009年7月27日, Karlsruhe, Germany

[その他]

ホームページ等

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

新聞報道発表

2010年4月26日日刊工業新聞20面「伝導電子、金と銀では別 阪大など 直接観測の新手法で解明」

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

関山 明 (SEKIYAMA AKIRA)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：40294160