

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654121

研究課題名(和文) 偏光制御硬X線光電子分光による強相関フェルミ面形成に関与する軌道観測手法の開発

研究課題名(英文) Development of probing orbital symmetry related to the formation of Fermi surfaces by polarization-dependent hard x-ray photoemission

研究代表者

関山 明 (Sekiyama, Akira)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40294160

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：固体の性質の鍵となる電子がどのようなエネルギーや運動量にあるかを直接知ることができる光電子分光を硬X線領域で、かつ用いるX線の偏光を変えて行う研究技術開発を行った。その結果、表面ではなく固体内部において性質の鍵となる電子がどのような軌道から構成されているかを実験的に知ることが可能になった。偏光制御には2枚のダイヤモンド単結晶を本研究で導入した。また、より短時間で多くの情報が得られるように新たな集光技術も導入し、光のスポットサイズ25 μm を達成し光電子強度は約6倍にまで上昇した。さらには、これらの手法を電子間のクーロン反発が無視できない強相関物質に適用して電子構造の解明に成功した。

研究成果の概要(英文)：We have developed the polarization-dependent hard x-ray photoemission system, by which the orbital character of conduction electrons in solids in addition to their energies and momenta can experimentally be probed. For the x-ray polarization switching, two-plate single-crystalline diamonds have been employed as a phase shifter. Furthermore, hard x-ray focusing technique (down to 25 micrometer) has also been introduced to improve the throughput, by which the intensity has become six times stronger than the previous condition. By using this system we have succeeded in revealing the electronic structure of strongly correlated materials where the Coulomb repulsion between the electrons is not negligible.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：光電子分光 放射光 硬X線 偏光 フェルミオロジー 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

高輝度軟・硬 X 線を用いた高エネルギー励起 ($h\nu$: 500 eV-10 keV) 光電子分光は、この 10 数年の劇的なエネルギー分解能向上と従来型低エネルギー光電子分光の欠点である表面敏感性の克服によって 21 世紀に入り急速に発展し、強相関電子系のバルク電子物性解明にも大きく寄与してきた。一方、この進化の中で硬 X 線励起光電子分光では「高いバルク敏感性」以外にも価電子帯スペクトル強度の励起光偏光依存性における原子軌道励起に依存した大きな変化といった顕著な現象がみられることが判明した。これは「2p, d, f 軌道励起と比較した時の s, p ($n>3$) 軌道電子励起の相対的なイオン化断面積の高さと光電子強度の直線偏光方向に対する強い角度依存性」に由来する。この現象によって、直線偏光方向を切り替えて硬 X 線励起価電子帯光電子分光を行うと、従来遍歴的な軌道に対して実験的な特定が困難であった化合物中の価電子帯における原子軌道のエネルギー分布を選択的に取り出せる軌道分解測定が原理的に可能である。

2. 研究の目的

本研究では、エネルギー分解能を従来よりも数倍向上させた偏光制御硬 X 線光電子分光 ($h\nu$: 6-10 keV) による価電子帯スペクトル測定を実現し、上記現象を利用して強相関物質(金属)のフェルミ面を構成する原子軌道の定量的特定を目標とした。これにより、強相関フェルミ面の基本的かつ重要な特性の 1 つである軌道分布を解明する全く新たでかつ従来の量子振動測定・角度分解光電子分光といったフェルミオロジー手法と相補的な実験手法を開発及び実際のフェルミ面に対して軌道分布の解明が目的となった。重い電子系物質では強相関 f 軌道がどの程度フェルミ面に関与しているかは電子構造を解明する上で極めて重要な問題であり、遷移金属酸化物においても d 軌道と酸素 2p 軌道の混成度合あるいは 2p 軌道成分のキャリアーへの寄与がしばしば議論される。しかし理論計算結果との比較を必要としないより直接的かつ実用的な実験手法は、一部の 3d, 4f 軌道を選択的に増大させた共鳴光電子分光(これでも軌道分布の定量的な議論は極めて困難)等極めて限定されていた。本研究はこの現状を打破し、遍歴局在を問わずフェルミ面形成に関与する全ての軌道に関する情報が明らかにできる手法開発を目指した。本研究で開発する手法は強相関電子系以外の物質にも原理的には全く問題なく適用可能であり、当時は文字通り萌芽段階にあるが将来的には強相関物理のみならず固体物理ひいては物質科学全般で幅広く活用されることまで狙った。

3. 研究の方法

(1) 本研究開始までに硬 X 線直線偏光を水平

方向から垂直方向に変換する技術は既に導入していたが、そこでは偏光移相子であるダイヤモンド単結晶 1 枚を用いる方法だが、この方法では水平・垂直方向に偏光を変換する際の偏光度が -0.8~-0.9 (垂直方向直線偏光成分が 90~95%) であり、透過率は 35% に留まっていた。そこで本研究で薄いダイヤモンド移相子 2 枚を導入することで偏光度上昇をはかった。

(2) 上記と並行して硬 X 線集光にも着手し、研究協力者の玉作賢治理研専任研究員の協力のもと非球面 X 線集光ミラーを導入した。(3) 開発した偏光制御硬 X 線光電子分光装置を用いて強相関電子系、特に希土類化合物の硬 X 線光電子分光を SPring-8 BL19LXU を中心に進めてきた。

4. 研究成果

(1) 薄いダイヤモンド移相子 2 枚を導入することで偏光度 -0.96 (垂直方向直線偏光成分が 98%) 及び透過率 50% を達成することに成功した。

(2) 硬 X 線集光についてはスポットサイズ 25 μm を達成し、光電子強度を約 6 倍に改善することに成功した。上記(1)を組み合わせた偏光制御硬 X 線光電子分光の性能は世界最先端を走り、日本発の世界最高性能の硬 X 線光電子分光装置開発に成功した。

(3) 開発に成功した偏光制御硬 X 線光電子分光装置を用いて強相関電子系物質の光電子分光を行い、下記のような成果を得た。

モット転移の典型例と考えられながらもその金属絶縁体転移起源が不明であった V_2O_3 の高分解能硬 X 線光電子分光を行い、転移起源がいわゆる軌道依存モット転移とよばれるシナリオで再現でき、このシナリオが実現することを実証した。

ThCr_2Si_2 型結晶構造をもつ YbCu_2Si_2 , YbCu_2Ge_2 , YbRh_2Si_2 の偏光制御硬 X 線光電子分光を行い、電子構造を明らかにした。特に YbCu_2Ge_2 は従来想定されていた Yb^{2+} 系ではなく Yb^{2+} 状態と Yb^{3+} 状態が揺れ動いている価数揺動状態にあることが分かった。逆に Yb^{3+} 系と考えられていた YbRh_2Si_2 もやはり価数揺動状態にあり、量子臨界現象の起源としては価数ゆらぎモデルが妥当であることを示唆する結果を得た。

本格的な研究はこれからとなるが、一部の内殻光電子スペクトルに線二色性のあることを発見した。また、この線二色性を解析することで強相関軌道の基底/励起状態対称性(電荷分布)と結晶場分裂の大きさを精度よく解明することが可能であることが判明した。これにより偏光制御内殻光電子分光が従来の中性子散乱等結晶場励起を見積もる方法と相補的かつ基底状態決定という点ではより強力な実験手法になりうることまで分かり、今後この手法を様々な強相関物質に対して適用していく予定である。

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13件)

A. Sekiyama, A. Higashiya and S. Imada, "Polarization-dependent hard X-ray photoemission spectroscopy of solids", J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 190, 201-204 (2013). 査読有

T. Shirai, S. Imada, A. Higashiya, A. Sekiyama, S. Suga, T. Muro, Y. Tanaka, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Miyasaka and Y. Tokura, "Ce electronic states in $\text{Nd}_{0.45-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.55}\text{MnO}_3$ probed by x-ray absorption spectroscopy and photoemission", J. Phys.: Condens. Matter 25, 415601-1-6 (2013). 査読有

M. Sperlich, C. König, G. Güntherodt, A. Sekiyama, G. Funabashi, M. Tsunekawa, S. Imada, A. Shigemoto, K. Okada, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, V. Renken, T. Allmers, M. Donath and S. Suga, "Intrinsic correlated electronic structure of CrO_2 revealed by hard x-ray photoemission spectroscopy", Phys. Rev. B 87, 235138-1-5 (2013). 査読有

J. Yamaguchi, A. Sekiyama, M. Y. Kimura, H. Sugiyama, Y. Tomida, G. Funabashi, S. Komori, T. Balashov, W. Wulfhekkel, T. Ito, S. Kimura, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, S. Yeo, S.-I. Lee, F. Iga, T. Takabatake and S. Suga, "Different evolution of the intrinsic gap in strongly correlated SmB_6 in contrast to YbB_{12} ", New J. Phys. 15, 043042-1-12 (2013). 査読有

H. Fujiwara, A. Sekiyama, H. Sugiyama, G. Funabashi, T. Muro, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Miyasaka, H. Nakamura, T. Kimura, Y. Tokura and S. Suga, "Soft- and Hard-X-ray Photoemission Spectroscopy of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ", J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. 81, SB069-1-5 (2012). 査読有

S. Kitayama, H. Fujiwara, A. Gloskovsky, M. Gogoi, F. Schäfers, C. Felser, G. Funabashi, J. Yamaguchi, M. Kimura, G. Kuwahara, S. Imada, A. Higashiya, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa, Y. Onuki, T. Ebihara, S. Suga and A. Sekiyama, "Photon Energy Dependent Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy of YbCu_2Si_2 ", J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. 81, SB055-1-4 (2012). 査読有

S. Suga, S. Itoda, A. Sekiyama, H. Fujiwara, S. Komori, S. Imada, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Higashiya, T. Ishikawa, M. Shang and T. Fujikawa, "Recoil effects for valence and core photoelectrons in V_3Si ", Phys. Rev. B 86, 035146-1-6 (2012). 査読有

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, "Electronic structure of YbCu_2Ge_2 studied by soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy", Phys. Rev. B 84, 195121-1-6 (2011). 査読有

H. Fujiwara, A. Sekiyama, S.-K. Mo, J. W. Allen, J. Yamaguchi, G. Funabashi, S. Imada, P. Metcalf, A. Higashiya, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa and S. Suga, "Evidence for the constancy of U in the Mott transition of V_2O_3 ", Phys. Rev. B 84, 075117-1-5 (2011). 査読有

[学会発表](計20件)

森健雄、北山賢、藤原秀紀(6番目)、木須孝幸(7番目)、東谷篤志(9番目)、関山明(最終17番目)他11名、「直線偏光依存硬X線光電子分光による正方晶 YbRh_2Si_2 の基底状態の研究」日本物理学会第69回年次大会、2014年3月27日~30日、東海大学

森健雄、北山賢、藤原秀紀(5番目)、木須孝幸(6番目)、東谷篤志(8番目)、関山明(最終16番目)他10名、「直線偏光依存硬X線光電子分光による正方晶 YbCu_2Si_2 の基底状態の決定」日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(JSR14)、2014年1月11日~13日、広島 **学生発表賞受賞**

(招待講演)A. Sekiyama, "Present status of polarization-dependent hard x-ray photoemission spectroscopy of strongly correlated electron systems by using a highly focused beam in SPring-8", NSRRC Annual Users' Meeting and 20th Anniversary of Operation, 2013年9月4日~5日, 新竹(台湾)

A. Sekiyama, S. Kitayama, H. Fujiwara, A. Higashiya, T. Kiss, S. Suga, K. Tamasaku, M. Yabashi, T. Ishikawa and T. Ebihara, "Valence-fluctuating nature in YbRh_2Si_2 probed by photoemission", SCES2013, 2013年8月5日~9日, 東京大学

A. Sekiyama, A. Higashiya, S. Kitayama, H. Fujiwara, S. Imada, S. Suga, K. Tamasaku, M. Yabashi and T. Ishikawa, "Present status of polarization-dependent HAXPES at BL19LXU in SPring-8 and HAXPES study of Yb-based strongly correlated electron systems", 5th International conference on hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES2013), 2013年6月17日~20日, Uppsala (Sweden)

関山明(1番目)、北山賢、藤原秀紀(3番目)、東谷篤志(7番目)、他11名、「 YbCu_2Ge_2 の硬X線光電子分光でみる Yb 4f 電子遍歴性の起源」日本物理学会第68回年次大会、2013年3月26日~29日、広島大学

山口貴司、池田真司、畠山千佳、淵本寛人、森健雄、藤原秀紀、木須孝幸、保井昇、齋藤祐児、海老原孝雄、関山明、「準二次元のフェルミ面を持つ CeAgSb_2 の軟X線 ARPES」

日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(JSR14)、2013年1月12日～14日、名古屋大学 **学生発表賞受賞**

(招待講演)A. Sekiyama, "Soft X-ray ARPES and Hard X-ray Photoemission Study of 4f-Based Heavy Fermion Systems with the 122-Structure", The fourth International Workshop on the Dual Nature of f-Electrons, 2012年7月4日～6日、姫路

(シンポジウム招待講演)関山明、「硬X線励起光電子スペクトル線二色性から分かる電子状態」日本物理学会第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学(兵庫)

松本大樹、北山賢、淵本寛人、藤原秀紀(4番目)、木須孝幸(5番目)、東谷篤志(7番目)、関山明(最終14番目)他7名、「122系のYb化合物における硬X線励起Yb 3d内殻光電子スペクトルの直線偏光二色性」日本物理学会第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学(兵庫)

北山賢、藤原秀紀(2番目)、東谷篤志(7番目)、関山明(最終14番目)他10名、「YbCu₂Ge₂の硬X線及び軟X線光電子分光によるYb 4f電子状態の研究」日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(JSR12)、2012年1月8日、鳥栖(佐賀)

藤原秀紀(1番目)、関山明(2番目)、東谷篤志(8番目)他10名、「硬X線光電子分光によるV₂O₃の金属絶縁体転移の研究」日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(JSR12)、2012年1月8日、鳥栖(佐賀)

関山明(1番目)、東谷篤志(4番目)他11名、「マルチフェロイクスCuFe_{1-x}Ni_xO₂の偏光依存硬X線光電子分光」日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(JSR12)、2012年1月7日、鳥栖(佐賀)

(招待講演)A. Sekiyama, A. Higashiya, S. Imada, S. Suga, M. Y. Kimura, Y. Tomida, H. Fujiwara, K. Tamasaku, M. Yabashi and T. Ishikawa, "Probing orbital symmetry in the valence bands of solids by polarization-dependent hard x-ray photoemission", 4th International conference on hard x-ray photoemission spectroscopy (HAXPES2011), 2011年9月16日, Hamburg (Germany)

〔図書〕(計 1件)

S. Suga and A. Sekiyama, "Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures" 378 pages in total (Springer Series in Optical Sciences Vol.176, Springer, Berlin Heidelberg 2013).

〔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

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

解説記事：藤原秀紀、関山明、「V₂O₃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 vol.47, 279 (2012). 査読無

受賞：本研究課題の研究協力者である大学院生2名(山口貴司、森健雄)が日本放射光学会において学生発表賞をそれぞれ受賞した。

6. 研究組織

(1)研究代表者

関山 明 (Sekiyama, Akira)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号：40294160

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

東谷 篤志 (Higashiya, Atsushi)
摂南大学・理工学部・専任講師
研究者番号：70415272

木須 孝幸 (Kiss, Takayuki)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
研究者番号：20391930

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

(4)研究協力者

玉作 賢治 (Tamasaku, Kenji)
理研・放射光科学総合研究センター・専任
研究員

森 健雄 (Mori, Takeo)
大阪大学・基礎工学研究科・大学院生

山口 貴司 (Yamaguchi, Takashi)
大阪大学・基礎工学研究科・大学院生