

論文題目 Synchrotron Radiation Photoemission Study of Metal-Insulator Transitions in Transition Metal Compounds
(放射光光電子分光による遷移金属化合物の金属—絶縁体転移に関する研究)

氏名 堀場 弘司

1. はじめに

光電子分光は、固体の物性に最も深く関わっているフェルミ準位近傍の電子状態を直接観察できる手法である。更に検出する光電子の放出角度や入射光のエネルギーを変化させて得られる角度分解光電子分光では、固体のバンド構造を直接観測することが可能であり、より詳細な電子状態を調べることができる。金属—絶縁体転移はフェルミ準位近傍の電子状態の劇的な変化が物性に直接関わっており、光電子分光による研究が非常に適した系である。そこで本研究では、CDW 転移に伴う金属—絶縁体転移を示す $1T\text{-TaS}_x\text{Se}_{2-x}$ と、2重交換相互作用による金属—絶縁体転移を示す強相関酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を対象とし、その物性の起源を解明するため、放射光を用いた高分解能光電子分光を用いて、転移点近傍における電子状態の系統的な変化の直接観察を行った。

2. 実験方法：高分解能放射光ビームライン KEK-PF BL-1C の建設

角度分解光電子分光は、一般的には擬 2 次元・1 次元系の単結晶試料について、エネルギー—一定の励起光源を用い、光電子検出角度を変化させて行われる。この手法により試料表面と平行方向のバンド分散を直接観察することが可能である。しかしこの手法は 3 次元性の強い物質には適用することが困難であり、試料表面と垂直方向のバンド分散を測定することが必要となる。試料表面と垂直方向のバンド分散を測定するためには、励起光のエネルギーを変化させながら試料表面と垂直方向に放出される光電子を検出する手法(Normal Emission 法)が用いられるが、この測定にはエネルギー可変の放射光源が必要不可欠となる。そこで、3 次元物質の電子状態や低次元物質における 3 次元的相关の寄与を解明するため、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設において、放射光ビームライン BL-1C 及び角度分解光電子分光装置の設計・建設を行った。分光器には定偏角不等間隔平面回折格子分光器を用い、3 枚の回折格子により光子エネルギー 20eV から 250eV までをカバーする。高い光子フラックスを達成するため、トロイダル鏡を用いることにより光学素子の数を必要最低限に抑える工夫を行った。ビームラインの特性評価においては、全てのエネルギー範囲において高い光子フラックスとエネルギー分解能 10,000 以上を達成した。エンドステーションには VG ARUPS10 及び Scienta SES-100 角度分解光電子分光装置を設置し、光子エネルギー 40eV において、金のフェルミ端で全エネルギー分解能 6.3meV を達成した。

3. 結果と考察

(1) 角度分解光電子分光による $1T\text{-TaS}_x\text{Se}_{2-x}$ の電子状態

遷移金属ダイカルコゲナイド $1T\text{-TaS}_x\text{Se}_{2-x}$ は高い 2 次元性を有し、CDW 転移に伴う物性に興味を持たれている。本来 2 次元系の CDW 転移はフェルミ面のネスティングが不完全であるために CDW 状態においても系は金属性を有することが知られているが、 $1T\text{-TaS}_x\text{Se}_{2-x}$ は $x=1.2$ と $x=1.5$ の間で金属—絶縁体転移を示す。その絶縁性の起源は、Mott 局在によるというモデルと、層間の 3 次元的相关相互作用によるというモデルが提案されているが、未だ解明されていない。

そこで本研究では、まず $1T\text{-TaS}_2$ との比較によりその金属—絶縁体転移の起源を探るため、金属的挙動を示す Se エンドの $1T\text{-TaSe}_2$ について、角度分解光電子分光により詳細な電子状態の解析を行った。実験的に得られた結晶表面に平行方向のバンド構造においては、Ta 5d に由来するバンドが CDW の超周期構造により 0.2eV 付近と 0.8eV 付近の 2 本のサブバンドに分裂している様子が確認出来た。また、フェルミ準位

を明瞭に横切るバンドは確認出来なかったが、フェルミ準位に有限の大きさの電子状態密度が存在している様子が観測された。これは N. V. Smith らによってなされた、CDW の超周期構造によりバンドが折りたたまれることを考慮した理論計算の結果と定性的に良い一致を示している。このことは 1T-TaSe₂ のバンド構造が、CDW の超周期構造により折りたたまれた Ta 5d バンドの描像で基本的に理解できることを示している。

1T-TaSe₂ の結晶表面に垂直な方向のバンド分散においては、平行方向のバンド構造と同様の、0.2eV 付近と 0.8eV 付近の 2 本の平坦なバンドの他に、 $k_{\perp} = \pm 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ 付近でフェルミ準位を横切り、 Γ 点で最もフェルミ準位から離れるようなもう 1 本のバンドが観測された。このことから、1T-TaSe₂ は CDW 状態においても、無視できない大きさの 3 次元的な層間相互作用を有していることがわかる。一方 1T-TaS₂ においてはこのような垂直方向のバンド分散は確認されないことから、層間の相互作用は非常に小さいといえる。このことは 1T-TaS₂ の絶縁性が層間のダイマリゼーションによって起こるという描像に対して否定的である。一方層間相互作用の増大は *p-d* 混成の増大によって引き起こされると考えられ、それによって面内のクラスター間のトランスファーも増大すると考えられるので、この結果は Mott 局在の描像に矛盾しない。

本研究では、更に金属-絶縁体転移近傍の電子状態の変化からその物性の起源を探るため、転移点近傍の両組成である $x=1.2$ と $x=1.5$ について角度分解光電子分光を行った。絶縁体相の $x=1.5$ の試料においてはフェルミ準位に約 60meV 程度のギャップが存在し、フェルミ準位近傍の下部ハバードバンドに由来すると考えられるピーク強度が大きく増大する様子が観測された。一方で、金属相の $x=1.2$ の試料においては、フェルミ準位にギャップは観測されなかったが、フェルミ準位近傍には下部ハバードバンドの名残りと思われるピークが観測された。これらの電子状態はモット転移の描像に良く一致し、この系の金属-絶縁体転移がモット局在によるということを示唆するものである。

(2) *in situ* レーザー-MBE—光電子分光装置の開発

強相関酸化物の電子状態の解明を目的として、これまでに光電子分光を用いた研究が盛んに行われている。しかしながら、劈開面のない 3 次元物質においては、ヤスリがけや破断といった表面状態が定義出来ない試料表面清浄法が用いられており、それに起因すると考えられる様々な解釈の食い違いが生じている。このような問題を解決するためには、試料表面を原子レベルで制御し、かつ作製した試料を *in situ* で光電子分光測定することが必要不可欠である。そこで、従来の光電子分光測定の問題を克服し、強相関系化合物の電子状態を解明するために、光電子分光装置とコンビナトリアルレーザー-MBE 装置を超高真空中で連結した複合装置の開発を行った。レーザー-MBE により表面を原子レベルで制御した試料を作製し、試料評価槽において表面状態を評価した後、光電子測定槽に搬送する。光電子分光装置の性能としては、到達真空度 3×10^{-11} Torr、試料温度 20K~400K、エネルギー分解能 6meV、角度分解能 0.2° を達成した。

(3) *in situ* 放射光光電子分光による La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜の電子状態

ペロブスカイト型 Mn 酸化物 La_{1-x}Sr_xMnO₃ は、超巨大磁気抵抗効果やハーフメタリック等、非常に特異な物性を示す。この物質の物性の起源を解明するため、光電子分光を用いた電子状態の研究が盛んに行われている。しかしながら、光電子分光で観測されるフェルミ準位近傍における状態密度の抑制は、試料表面の disorder 等の本質的でない要因に起因するという指摘もなされている。この問題を解決するために、La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 単結晶試料をヤスリがけして得られた表面のスペクトルと、*in situ* で作製した La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ 薄膜表面のスペクトルとの比較を行った。Bulk 試料では *in situ* 薄膜試料に比べフェルミ準位近傍の e_g 準位の強度が大幅に減少している様子が観測された。更に薄膜試料においては、2p-3d 共鳴領域において明確なフェルミ端が観測された。薄膜には基板からの歪み等の影響も存在するために単純な比較は出来ないが、従来の光電子分光におけるフェルミ準位近傍の状態密度の抑制は表面の disorder によるところが大きいと考えられる。

このように試料の表面状態におけるスペクトルへの寄与を精密に特定した上で、La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜の金属-絶縁体転移に伴う電子状態の変化を調べるため、Sr 組成を $x=0$ から $x=0.55$ まで系統的に変化させた

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜を作製し、その *in situ* 光電子分光を行った。Sr 置換に伴い、最もフェルミ準位に近い e_g 準位の状態密度が減少する様子が観測された。このことは、Sr 置換によって Mn3d の e_g 準位にホールがドーピングされていることを示している。また、ホールドーピングに伴い価電子帯がスペクトル形状を一定に保ったまま、全体が低結合エネルギー側にシフトしていく様子が観測された。この結果は、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜のホールドーピングに電子構造の変化は、基本的に Rigid Band 描像で記述できることを示しており、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の金属-絶縁体における Phase Separation の可能性に対して否定的な結果であると言える。