

## 新博士紹介

1. 氏名 堀場弘司 (理研/SPring-8)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (工学)
4. 取得年月日 2003年3月
5. 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)
6. 使用施設 (ビームライン) KEK-PF BL-1C, 2C, 20A

## 7. 要旨

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  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  という2つの系を対象とし、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。

(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。Fig. 1 に角度分解光電子分光の結果を示す。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0.2 eV 付近と0.8 eV 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る。また、フェルミ準位を明瞭に横切るバンドは確認出来ないが、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も見て取れる。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  $1T\text{-TaSe}_2$  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。

$1T\text{-TaSe}_2$  の結晶表面に垂直な方向のバンド分散 (Fig. 1(c)) においては、平行方向のバンド構造と同様の、0.2 eV 付近と0.8 eV 付近の2本の平坦なバンドの他に、 $k_{\perp} =$

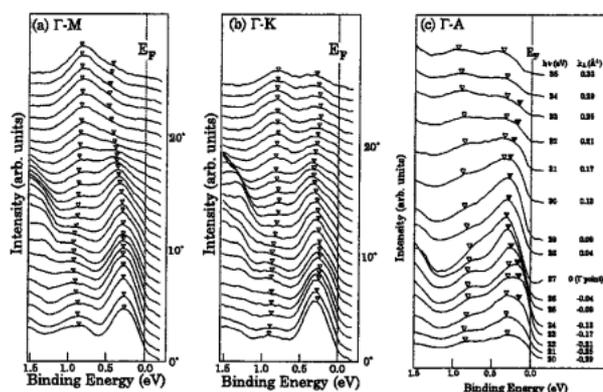


Figure 1. Angle-resolved photoemission spectra of  $1T\text{-TaSe}_2$  along (a)  $\Gamma\text{-M}$  and (b)  $\Gamma\text{-K}$   $k_{\parallel}$  directions, and (c)  $\Gamma\text{-A}$   $k_{\perp}$  direction.

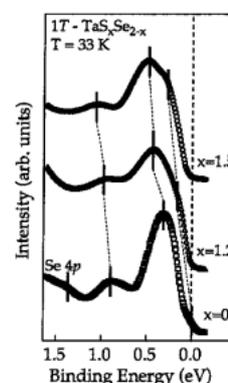


Figure 2. Angle-integrated photoemission spectra in the CCDW phase at 30 K of  $x=0, 1.2,$  and  $1.5$  in  $1T\text{-TaS}_x\text{Se}_{2-x}$  system, which is obtained by adding up all angle-resolved spectra from  $0^{\circ}$  to  $24^{\circ}$  along both of  $\Gamma\text{-M}$  and  $\Gamma\text{-K}$  directions.

$\pm 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  付近でフェルミ準位を横切り、 $\Gamma$  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、 $1T\text{-TaSe}_2$  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  $1T\text{-TaS}_2$  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  $1T\text{-TaS}_2$  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  $p\text{-}d$  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。Fig. 2 に角度分解光電子スペクトルを足し合わせて得られた角度積分光電子スペクトルを示す。絶縁体相の  $x$

=1.5の試料においてはフェルミ準位に約60 meV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している。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強く示唆するものである。

(2) *in situ* 放射光光電子分光による  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  薄膜の電子状態

ペロブスカイト型 Mn 酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  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。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  のような劈開面のない3次元物質においては、これまで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た。また、劈開面がないために、従来の表面処理法では面方位のそろった単結晶表面を得ることが不可能であったため、角度分解光電子分光によるバンド構造の報告例が存在しなかった。このような問題を解決するために、我々は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。Fig. 3 に装置の模式図を示す。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  $3 \times 10^{-11}$  Torr, 試料温度 12 K~400 K, エネルギー分解能 6 meV, 角度分解能  $0.2^\circ$  を達成した。

Fig. 4 に、本装置を用いて得られた、表面を原子レベルで清浄化した  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜の Mn  $2p$ - $3d$  共鳴領域における高分解能光電子スペクトルを示す。従来の表面処理をしたバルク試料のスペクトルとは異なり、明確なフェルミ端が観測されており、従来の光電子スペクトル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いうことを示唆している。

更に本装置を用いることにより、表面を原子レベルで制御した強相関酸化物試料の *in situ* 角度分解光電子分光測定が可能になった。Fig. 5 (a) に励起光のエネルギーを変化させて得られた  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜の *in situ* 角度分解光電子スペクトルを示す。2~5 eV 付近に明瞭な分散が見られ、角度分解に成功していることを示している。Fig. 5 (b) はスペクトルから決定されたバンド構造で、黒い部分がエネルギーバンドに対応している。すなわち、従来の手法では困難であった3次元物質  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  において、

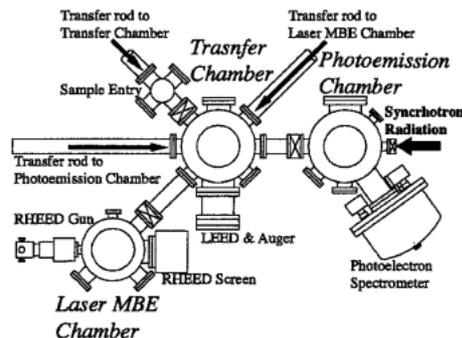


Figure 3. Schematic drawing of the developed “*in situ* ARPES-laser MBE” system.

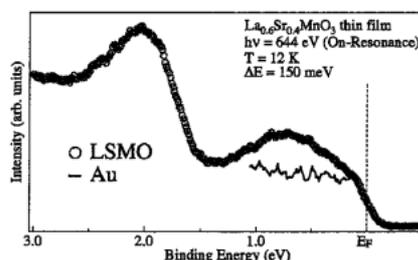


Figure 4. High-resolution Mn  $2p$ - $3d$  resonant photoemission spectra near Fermi level at 12 K.

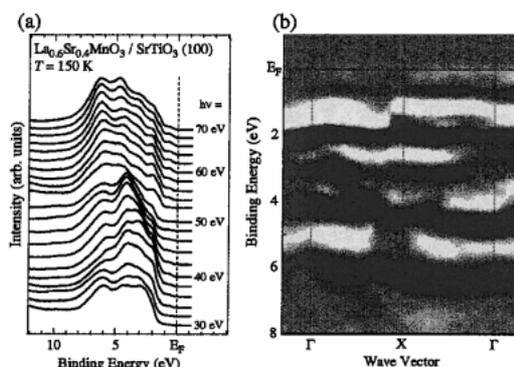


Figure 5. (a) *In situ* angle-resolved photoemission spectra of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films. (b) Experimental band structure of the  $\Gamma$ -X direction of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films determined by the present angle-resolved photoemission spectra.

初めて実験的にバンド構造を決定することに成功したといえる。本手法を用いることにより、他の3次元物質の強相関酸化物においても角度分解光電子分光が可能となり、更なる物性の理解が期待されると考えられる。

参考文献

- 1) N. V. Smith *et al.*: *J. Phys. C* **18**, 3175 (1985).
- 2) K. Horiba *et al.*: *Phys. Rev. B* **66**, 073106 (2002).
- 3) K. Horiba *et al.*: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 1085 (2002).
- 4) K. Horiba *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).

(受付番号01075)