

量子電子材料研究チーム

Quantum Electronic Materials Research Team

チームリーダー 辛

埜

SHIN, Shik

SPring-8, FEL, レーザー等の超高輝度軟 X 線を利用して、光電子、軟 X 線発光、光散乱等の実験を行い、半導体、磁性体、生体物質、分子性結晶などの量子材料について、固体の電子物性の解明を行う。当研究チームでも PLD 等で試料作成を行いつつ、外部研究者との連携を深めることによって、新規量子材料の開発を積極的に行っていく予定である。特に、以下の研究を長期的な展望にたって行っていく予定である。

(1) 輸送現象の解明

高分解能軟 X 線発光分光器、高分解能光電子分光器を開発することにより、超伝導、強相関、電気伝導性ナノ物質の輸送現象に携わる電子状態

(2) 表面吸着物質の研究、表面ナノ構造物質の研究

化学結合状態、低次元電子状態の研究

(3) 光による電子状態や輸送現象の制御

1. 硬 X 線内殻光電子分光による Mn 酸化物、銅酸化物の研究 (高田, Chainani, 田口 *2, 堀場 *1, 鎌倉 *1)

高輝度放射光光源の発展に伴い、高分解能での硬 X 線内殻光電子分光測定が近年可能となってきた。当研究チームでは、興味ある強相関物質群に対して硬 X 線を用いた内殻光電子分光を行っている。特に銅酸化物高温超電導体や金属絶縁体転移を示す Mn 酸化物において、従来の軟 X 線光電子分光測定では見られなかった新しい構造が発見された。更に我々は、原子内多重項効果を含む不純物アンダーソン模型にフェルミ順位近傍のコヒーレント状態からのスクリーニング効果を新たに取り入れ、理論解析を行った。その結果、実験とのよい一致を得ることに成功した。

2. 軟 X 線高分解能光電子分光による酸化バナジウムの研究 (鎌倉 *1, 高田, Chainani, 堀場 *1, 田口 *2)

モット・ハバード金属絶縁体転移を示す V_2O_3 やモット・ハバード型の強相関金属として知られている $SrVO_3$, $CaVO_3$ について内殻光電子分光を行った。 V_2O_3 の $V 2p$ 内殻光電子スペクトルでは、金属相においてメインピークの低結合エネルギー側に新たな構造が観測された。 $V 2p$ スペクトルの温度変化やクラスター計算から、金属相において観測されている低結合エネルギー側の構造は、フェルミレベルにあるコヒーレント部分によるスクリーニングによるものであることが明らかになった。一方、 $SrVO_3$ と $CaVO_3$ の $V 2p$ スペクトルにも、メインピークの低結合エネルギー側にブロードな構造が観測されている。光エネルギー依存性から、 $SrVO_3$ と $CaVO_3$ で観測されている低結合エネルギー側の構造についても、well screening によるものであることが示された。これらの研究は、強相関電子系の金属相ではバルクにおいてより有効な well screening による構造が内殻光電子スペクトルに現れることを示している。

3. 軟 X 線発光・吸収分光による希薄磁性半導体の研究 (竹内 *3, 原田 *1, 徳島 *2, 田口 *2, Chainani, 高田)

希薄磁性半導体はその電荷と磁性の 2 つの自由度を利用した新しい応用材料としてだけではなく、強磁性発現機構について物性物理学的にも非常に注目を集めている物質である。当研究チームでは、近年発見された室温で強磁性を示す希薄磁性半導体である $Ga_{1-x}Cr_xN$ について、SPring-8 の高輝度放射光を用いた軟 X 線発光分光および、内殻吸収分光による電子状態の研究を行っている。その結果、母物質である GaN の電子状態は変化させずに、価電子帯の頂上および伝導帯の直下に $N 2p$ 軌道と $Cr 3d$ 軌道が混成することによって生成された新たな状態が形成されていることを観測した。この新たな状態はバンド計算との比較により強磁性発現に強く関係していることが分かった。

4. Ce 系充填スクッテルダイト化合物の混成効果と電子状態 (Chainani, 松波 *2)

充填スクッテルダイト化合物は構成元素の置換により多彩な強相関電子物性を発現する物質群であり、近年多くの注目を集めている。本研究では充填スクッテルダイト化合物 $CeFe_4P_{12}$, および $CeOs_4Sb_{12}$ を取り上げ、Ce 3d 内殻光電子分光, Ce 3d-4f X 線吸収分光, Ce 3d-4f 共鳴光電子分光の手法を用いてその電子状態を調べた。Ce 3d 内殻光電子スペクトルにおいて、 $CeFe_4P_{12}$ では混成強度を反映する f^0 , f^2 終状態に対応する構造が明確に観測されたが、 $CeOs_4Sb_{12}$ には観測されなかった。また Ce 3d-4f 共鳴光電子スペクトルの結果から、これらの物質の半導体的性質が伝導電子と f 電子との混成効果により生じており、そのギャップの大きさは混成強度の違いによって説明できると考えられる。

*1 連携研究員, *2 基礎科学特別研究員, *3 研修生

By using high brilliant soft X-ray light from SPring-8 in combination with, FEL and LASER, the electronic

structure of the quantum materials are studied as follows:

1. Ultrahigh-resolution hard x-ray photoemission study on Mn oxides and Cu oxides

With the development of high-brilliance synchrotron radiation sources, hard X-ray photoemission spectroscopy (PES) with a resolution of 240 meV at a photon energy of 5.95 keV has recently become available. Here, we report bulk sensitive hard X-ray PES of transition metal (TM) 2p core-level for various TM compounds (Sr doped LaMnO₃ and high-Tc cuprates). Unlike conventional soft X-ray PES, TM 2p core-level Hard X-ray PES spectra show additional well-screened features with significantly large intensity in addition to the 2p⁵3dⁿ and 2p⁵3dⁿ⁺¹ features. The structure and position of the main peak and satellite structures are well explained by the impurity Anderson model including intra-atomic multiplet structure and a metallic screening channel derived from doping induced states at Fermi Energy. The present approach reveals features that are hidden in soft- X-ray photoemission spectroscopy as a reliable probe of bulk properties.

2. Ultrahigh-resolution soft x-ray photoemission study on vanadium oxides

Here, we report the result on single-crystals V₂O₃, SrVO₃, and CaVO₃. V₂O₃ shows the Mott-Hubbard metal-insulator transition. SrVO₃ and CaVO₃ are strongly correlated metals for studying the Mott Hubbard system. Metallic V₂O₃ shows additional features at low binding energy to the main peak of V core level. The temperature dependence of V 2p spectrum and the cluster calculation show that the low-binding energy features in the metallic phase come from core hole screening by coherent states at the Fermi level. The V 2p spectra of SrVO₃ and CaVO₃ show the broad features at the low binding energy to the main peak. The photon energy dependence of the spectra indicates that the low binding energy features of SrVO₃ and CaVO₃ also originated by the well-screening features. These studies have demonstrated that well screening features which are effective in the bulk appear the metallic phase of strongly correlated system.

3. Photoemission and soft X-ray emission spectroscopy of Diluted magnetic semiconductor

Diluted magnetic semiconductor (DMS) have received much attention due to their physical properties and applications. Recently, room temperature ferromagnetic DMS of transition metal (Cr or Mn) doped GaN was predicted theoretically, and was grown by molecular beam epitaxy method. In this work, we study the electronic structure of room temperature ferromagnetic DMS Ga_{1-x}Cr_xN by using soft x-ray emission spectroscopy (SXES) and x-ray absorption spectroscopy (XAS). A systematic study of the changes in the occupied and unoccupied ligand (N) partial density of states (DOS) of the host lattice are carried out using N 1s soft x-ray emission and absorption spectroscopy, respectively. Ferromagnetic Ga_{1-x}Cr_xN shows a new feature derived from N 2p states hybridized with Cr 3d states, which are located in the band gap of GaN. Coupled changes in the occupied and unoccupied N 2p character DOS of Ga_{1-x}Cr_xN identify states responsible for ferromagnetism.

4. Hybridization effect and the electronic structure in Ce-filled Skutterudites

The filled skutterudite compounds have attracted much attention since they exhibit a variety of strongly correlated

electron phenomena. In this work, we have performed Ce 3d core level photoemission spectroscopy (PES), Ce 3d-4f absorption spectroscopy, and Ce 3d-4f resonant PES on the filled skutterudites CeFe₄P₁₂ and CeOs₄Sb₁₂. For Ce 3d core level PES spectra of CeFe₄P₁₂, three peak structures due to f⁰, f¹ and f² final states were clearly observed. On the other hand, no clear f⁰ and f² structures were observed for CeOs₄Sb₁₂. From the results of 3d-4f absorption and resonant PES spectra, the difference of their spectral properties can be explained by the degree of c-f hybridization.

Staff

Head

Dr. Shik SHIN

Members

Dr. Yasutaka TAKATA

Dr. Ashish CHAINANI

Dr. Koji HORIBA

Dr. Nozomu KAMAKURA

Dr. Yoshihisa HARADA

Dr. Tadashi TOGASHI

Dr. Masaki OURA

Dr. Munetaka TAGUCHI*

Dr. Masaharu MATSUNAMI*

Dr. Takashi TOKUSHIMA*

*Special Postdoctoral Researcher

Visiting Members

Prof. Ernst E. KURMAEV (Russian Aca. Sic.)

Prof. Kunio SHINOHARA (JASRI)

Dr. Ritsuko EGUCHI (Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo)

Dr. Kyoko ISHIZAKA (Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo)

Dr. Takahiro ITO (Inst. Mol. Sci.)

Dr. Hiroshi KUMIGASHIRA (Fac. Eng., Tokyo Univ.)

Dr. Hitoshi OSAWA (Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo)

Dr. Tomohiko SAITO (Fac. Sci., Tokyo Sci. Univ.)

Dr. Shunsuke TSUDA (Inst. Solid State Phys., Univ. Tokyo)

Dr. Takayoshi YOKOYA (JASRI)

Trainees

Mr. Tomoyuki TAKEUCHI (Fac. Sci., Tokyo Sci. Univ.)

誌 上 発 表 Publications

[雑誌]

(原著論文) *印は査読制度がある論文

Takeuchi T., Tsuda S., Yokoya T., Tukamoto T., Shin S.,

- Hirai A., Shamoto S., and Kajitani T.: “Soft x-ray emission and high-resolution photoemission study of quasi-two-dimensional superconductor Na_xHfNCl ”, *Physica C* **392/396**, 127–129 (2003). *
- Kamakura N., Takata Y., Tokushima T., Harada Y., Chainani A. A., Kobayashi K., and Shin S.: “Layer-dependent band dispersion and correlations using tunable soft X-ray ARPES”, *Europhys. Lett.* **67**, 240–246 (2004). *
- Kamakura N., Taguchi M., Chainani A. A., Takata Y., Horiba K., Yamamoto K., Tamasaku K., Nishino Y., Miwa D., Ikenaga E., Awaij M., Takeuchi A., Ohashi H., Senba Y., Namatame H., Taniguchi M., Ishikawa T., Kobayashi K., and Shin S.: “Hard x-ray core-level photoemission of V_2O_3 ”, *Europhys. Lett.* **68**, 557–563 (2004). *
- Harada Y. and Shin S.: “Polarization dependence in resonant soft X-ray emission spectroscopy of $3d$ transition metal compounds”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 143–150 (2004). *
- Taguchi M. and Altarelli M.: “Resonant magnetic scattering at the MN K-edge in RbMnF_3 : theoretical discussion”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **136**, 205–207 (2004). *
- Yamamoto K., Taguchi M., Kamakura N., Horiba K., Takata Y., Chainani A. A., Shin S., Ikenaga E., Mimura K., Shiga M., Wada H., Namatame H., Taniguchi M., Awaij M., Takeuchi A., Nishino Y., Miwa D., Ishikawa T., and Kobayashi K.: “Hard x-ray photoemission spectroscopy of temperature-induced valence transition in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.20}\text{Ge}_{0.80})_2$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, No. 10, pp. 2616–2619 (2004). *
- Matsubara M., Harada Y., Shin S., Uozumi T., and Kotani A.: “Resonant x-ray emission spectroscopy in scandium halides”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 711–718 (2004). *
- Taguchi M., Kruger P., Parlebas J. C., and Kotani A.: “Theoretical study of X-ray photoemission, X-ray absorption and resonant X-ray emission spectroscopy at $\text{Mn}L_{2,3}$ edge of Mn films on Ag”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1347–1354 (2004). *
- Yamaoka H., Oura M., Taguchi M., Morikawa T., Takahiro K., Terai A., Kawatsura K., Vlaicu A. M., Ito Y., and Mukoyama T.: “ $K\beta$ resonant x-ray emission spectroscopy for Fe, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3182–3191 (2004). *
- Chainani A. A., Yokoya T., Takata Y., Tamasaku K., Taguchi M., Shimojima T., Kamakura N., Horiba K., Tsuda S., Shin S., Miwa D., Nishino Y., Ishikawa T., Yabashi M., Kobayashi K., Namatame H., Taniguchi M., Takada K., Sasaki T., Sakurai H., and Takayama-Muromachi E.: “Bulk electronic structure of $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ”, *Phys. Rev. B* **69**, 180508-1–180508-4 (2004). *
- Taguchi M., Braicovich L., Annese E., Dallera C., Ghiringhelli G., Tagliaferri A., and Brookes N. B.: “ $L_{2,3}$ resonant x-ray scattering in magnetic CoFe_2O_4 in the perpendicular geometry: experimental and theoretical results on circular dichroism”, *Phys. Rev. B* **69**, 212414-1–212414-4 (2004). *
- Dallera C., Grioni M., Palenzona A., Taguchi M., Annese E., Ghiringhelli G., Tagliaferri A., Brookes N. B., Neisius T., and Braicovich L.: “ α - γ transition in metallic Ce studied by resonant x-ray spectroscopies”, *Phys. Rev. B* **70**, 085112-1–085112-8 (2004). *
- Takeuchi T., Harada Y., Tokushima T., Taguchi M., Takata Y., Chainani A. A., Kim J. J., Makino H., Yao T., Yamamoto T., Tsukamoto T., Shin S., and Kobayashi K.: “Doping-dependent changes in nitrogen $2p$ states in the diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ ”, *Phys. Rev. B* **70**, 245323-1–245323-4 (2004). *
- Harada Y., Tokushima T., Takata Y., Takeuchi T., Kitajima Y., Tanaka S., Kayanuma Y., and Shin S.: “Dynamical symmetry breaking under core excitation in graphite: polarization correlation in soft x-ray recombination emission”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 017401-1–017401-4 (2004). *
- Horiba K., Taguchi M., Chainani A. A., Takata Y., Ikenaga E., Miwa D., Nishino Y., Tamasaku K., Awaij M., Takeuchi A., Yabashi M., Namatame H., Taniguchi M., Kumigashira H., Oshima M., Lippmaa M., Kawasaki M., Koinuma H., Kobayashi K., Ishikawa T., and Shin S.: “Nature of the well screened state in hard x-ray Mn $2p$ core-level photoemission measurements of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films”, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 236401-1–236401-4 (2004). *
- Takeuchi T., Taguchi M., Harada Y., Tokushima T., Takata Y., Chainani A. A., Kim J. J., Makino H., Yao T., Tsukamoto T., Shin S., and Kobayashi K.: “Electronic structure characteristics of MBE (molecular beam epitaxy)-grown diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ films”, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt.2* **44**, L153–L155 (2005). *
- Shimojima T., Yokoya T., Kiss T., Chainani A. A., Shin S., Togashi T., Watanabe S., Zhang C., Chen C. T., Takada K., Sasaki T., Sakurai H., and Takayama E. M.: “Laser-excited ultrahigh-resolution photoemission spectroscopy of $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: evidence for pseudogap formation”, *Phys. Rev. B* **71**, 020505-1–020505-4 (2005). *
- Kiss T., Kanetaka F., Yokoya T., Shimojima T., Kanai K., Shin S., Onuki Y., Togashi T., Zhang C., Chen C. T., and Watanabe S.: “Photoemission spectroscopic evidence of gap anisotropy in an f -electron superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057001-1–057001-4 (2005). * (その他)
- Takata Y., Tokushima T., Harada Y., Kamakura N., Kitajima Y., Nagasono M., Tamenori Y., Ohashi H., Hiraya A., Ishiguro E., and Shin S.: “A UHV apparatus for soft x-ray spectroscopy with symmetry selection for solids and surfaces”, *AIP Conf. Proc.* **705**, 1186–1189

(2004).

口頭発表 Oral Presentations

(国際会議等)

- Watanabe M., Ishiwata Y., Eguchi R., Takeuchi T., and Shin S.: “Resonant soft x-ray emission study of γ -Ce: $3d$ - $4f$ resonant spectra of trivalent Ce in the metallic phase”, 9th Int. Conf. on Electronic Spectroscopy & Structure (ICCESS 9), Uppsala, Sweden, June–July (2003).
- Chainani A. A., Takata Y., Kamakura N., Horiba K., Takahashi T., Katayama H. Y., Tamasaku K., Nishino Y., Ishikawa T., Namatame H., Taniguchi M., Kobayashi K., and Shin S.: “Hard x-ray photoemission spectroscopy of p and n -type doped Si(100)”, Int. Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES), (The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)), Grenoble, France, Sept. (2003).
- Horiba K., Kamakura N., Yamamoto K., Kobayashi K., and Shin S.: “A high-resolution angle-resolved photoemission spectrometer combined with a laser molecular-beam epitaxy at SPring-8 BL17SU”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Oura M., Taguchi M., Mukoyama T., Takeuchi T., and Shin S.: “Contribution of multielectron excitation to F 1s photoabsorption process in CaF₂ studied by soft x-ray absorption and emission spectroscopy”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Kamakura N., Taguchi M., Eguchi R., Yamamoto K., Horiba K., Chainani A. A., Takata Y., Ikenaga E., Namatame H., Taniguchi M., Awaji A., Takeuchi A., Tamasaku K., Nishino Y., Miwa D., Ishikawa T., Ueda Y., Kobayashi K., and Shin S.: “Hard x-ray core level photoemission of vanadium oxides”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Horiba K., Taguchi M., Kamakura N., Yamamoto K., Chainani A. A., Takata Y., Ikenaga E., Namatame H., Taniguchi M., Awaji A., Takeuchi A., Miwa D., Nishino Y., Tamasaku K., Ishikawa T., Kumigashira H., Oshima M., Lippmaa M., Kawasaki M., Koinuma H., Kobayashi K., and Shin S.: “Hard x-ray photoemission study of Mn $2p$ core-level on La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Kobayashi K., Nakano T., Kamakura N., Ikemoto Y., Fukushima A., Muro T., Fukuoka H., Yamanaka N., and Shin S.: “Intensive studies of Ba_{8-x}Si₄₆, Ba₈Si_{46-x}Ge_x and Ba₈Si_{46-x}Ag_x clathrate compounds by core level photoemission, resonant photoemission, and soft x-ray emission spectroscopy”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Takeuchi T., Harada Y., Tokushima T., Takata Y., Chainani A. A., Kim J. J., Makino H., Yao T., Yamamoto T., Tsukamoto T., Kobayashi K., and Shin S.: “Soft x-ray spectroscopy of diluted magnetic semiconductor Ga_{1-x}M_xN (M=Cr, Mn)”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Yamamoto K., Kamakura N., Taguchi M., Chainani A. A., Takata Y., Horiba K., Shin S., Ikenaga E., Mimura K., Shiga M., Wada H., Namatame H., Taniguchi M., Awaji A., Takeuchi A., Nishino Y., Miwa D., Tamasaku K., Ishikawa T., and Kobayashi K.: “Temperature-induced valence transition in EuNi₂(Si_{0.20}Ge_{0.80})₂ studied by hard x-ray photoemission spectroscopy”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Taguchi M., Kotani A., Kruger P., and Parlebas J. C.: “Theoretical study of resonant x-ray emission spectroscopy of Mn films on Ag”, 14th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV14), Cairns, Australia, July (2004).
- Horiba K., Taguchi M., Chainani A. A., Takata Y., Ikenaga E., Namatame H., Taniguchi M., Awaji M., Takeuchi A., Miwa D., Nishino Y., Tamasaku K., Ishikawa T., Kumigashira H., Oshima M., Lippmaa M., Kawasaki M., Koinuma H., Kobayashi K., and Shin S.: “Bulk electronic structure of La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films studied by hard x-ray Mn $2p$ core-level photoemission spectroscopy”, Frontiers in Soft X-ray, VUV, and Infrared Research, (Synchrotron Radiation Center, University of Wisconsin-Madison), Madison, USA, Sept. (2004).

(国内会議)

- 山本和矢, 鎌倉望, 田口宗孝, Chainani A. A., 高田恭孝, 堀場弘司, 辛埴, 池永英司, 三村功次郎, 志賀正幸, 和田裕文, 生天目博文, 谷口正樹, 淡路晃弘, 竹内晃久, 玉作賢治, 石川哲也, 小林啓介: “硬 X 線による EuNi₂(Si_{0.20}Ge_{0.80})₂ の内殻光電子分光”, 日本物理学会第 59 回年次大会, 福岡, 3 月 (2004).
- 堀場弘司, 田口宗孝, Chainani A. A., 高田恭孝, 池永英司, 生天目博文, 谷口雅樹, 淡路晃弘, 竹内晃久, 三輪大悟, 西野吉則, 玉作賢治, 石川哲也, 組頭広志, 尾嶋正治, Lippmaa M., 川崎雅司, 鯉沼秀臣, 小林啓介, 辛埴: “硬 X 線内殻光電子分光による La_{1-x}Sr_xMnO₃ 薄膜の電子状態評価”, 第 65 回応用物理学会学術講演会, 仙台, 9 月 (2004).
- 堀場弘司, 竹内智之, 田口宗孝, Chainani A. A., 高田恭孝, 池永英司, 生天目博文, 谷口雅樹, 淡路晃弘, 竹内晃久, 三輪大悟, 西野吉則, 玉作賢治, 石川哲也, 田口康二郎, 十倉好紀, 小林啓介, 辛埴: “La_{1-x}Sr_xTiO₃ の硬 X 線内殻光電子分光”, 日本物理学会 2004 年秋季大会, 青森, 高知, 9 月 (2004).