### 量子電子材料研究チーム Quantum Electronic Materials Research Team チームリーダー 辛

- 辛 埴

SHIN, Shik

(8pt) 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る。特に,以下の研究を長期的な展望にたって行っている。 (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 線励起光電子分光研究(高田, Chainani, 松波, 江口, 田口)

硬 X 線励起による高分解能光電子分光は SPring-8 において世界で最初に開発された手法であり、プローブ 深さの大きい(表面状態を無視できる)という優れた特 性を有することから、諸外国の放射光施設で導入が進ん でいる。本年度も石川 X 線干渉光学研究室との共同研究 として強相関系ナノ薄膜、高温酸化物超伝導物質、f 電 子系物質など多様な物質の電子構造研究を行った。特筆 すべき成果として、光電子放出過程における反跳効果を 光電子スペクトルにおいて初めて観測することに成功 した。高配向グラファイト(HOPG)のC1s内殻光電子 の運動エネルギーが反跳効果によって損失すること、そ の運動エネルギー分布から HOPG の異方的なフォノンの エネルギーを決定できること、物理現象としてはメスバ ウアー効果と本質的に同じものであることを、萱沼洋輔 氏(阪府大)との共同研究によって明らかにした。

(2) 硬 X 線・軟 X 線光電子分光による VO<sub>2</sub> の電子状態の 研究 (江口,田口,松波, Chainani,高田)

V02は約 340 K で金属 絶縁体転移を示す物質として 知られている。その相転移のメカニズムについてはパイ エルス転移的とされる一方で、電子相関の重要性も指摘 されモット転移による描像が提案されるなど、実験や理 論の両面から盛んに研究が進められている。本研究では バルク敏感な硬 X 線、軟 X 線エネルギー領域の放射光源 を用いた光電子分光を行い、相転移前後の価電子帯、内 殻準位の電子状態について考察した。金属から絶縁体に 転移すると、フェルミ準位近傍の状態密度はコヒーレン トバンドからインコヒーレントバンドへ強度が移り、エ ネルギーギャップが観測された。また金属絶縁体転移に 伴う V 2ρ, V 1s 内殻光電子スペクトルの変化はコヒー レントバンドからのスクリーニング効果を入れたクラ スターモデル計算でよく説明できることがわかった。 (3) 軟X線光電子分光によるCe系充填スクッテルダイ ト化合物の電子状態の研究(松波\*1, Chainani,高田, 田口,江口)(\*1 辛放射光物性研究室)

近年、充填スクッテルダイト化合物 RT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (R = 希 土類元素; *T* = Fe, Ru, Os; *X* = P, As, Sb)が示す多彩 な物性が大きな注目を集めている。それらの物性は 4*f* 電子と伝導電子との間に働く混成効果(*c-f*混成)に強 く依存すると考えられており、元素置換による系統的な 電子状態の研究が重要である。本研究ではそれぞれ興味 深い物性を示す Ce 系充填スクッテルダイト化合物 CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>(近藤半導体)、CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>(重い電子系)、及び CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>(近藤半導体と重い電子系)に対して光電子分 光による電子状態の研究を行った。CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>の Ce 3d 内 殻光電子スペクトルは f<sup>0</sup>、 f<sup>1</sup> 及び f<sup>2</sup>終状態による 3 ピーク構造によって構成されるが、CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>とCeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> においては c-f 混成強度の減少を反映して f<sup>0</sup>、f<sup>2</sup>終状 態が強く抑制されることがわかった。これに加えて、Ce 3d-4f 共鳴光電子分光によって観測された価電子帯に おける Ce 4f スペクトルにおいても、主に c-f 混成強度 の変化によって説明できることが明らかになった。

(4) **軟 X 線共鳴光電子分光による電子ドープした** SrTiO<sub>3</sub>の研究(石田,江口,松波,田口,Chainani)

酸化物半導体 SrTiO<sub>3</sub>(STO)は酸化物エレクトロニク スの分野で広く用いられ、界面磁性や高効率熱電特性を 示して注目されている。STO に電子ドープすると電子励 起スペクトルのフェルミ準位近傍にインコヒーレント な状態(ICE)が現われるが、その起源は未解明であった。 これまで ICE は Ti 3d 成分のみから成ると考えられてい たが、0 1s 内殻吸収端での共鳴光電子分光を行った結 果、ICE には 0 2p 成分も存在することが明らかとなっ た。これから、ICS は Haldane-Anderson 状態(半導体 に遷移金属を添加したときにバンドギャップ中に現わ れる状態)に類似した状態であるといえる。これは他の Ti 酸化物や V 酸化物にも見られる ICS の新しい解釈を 与える。

### (1) High resolution hard x-ray photoelectron spectroscopy

High resolution Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HX-PES) is the method developed at SPring-8 using high brilliance synchrotron radiation, and is now becoming very useful tool in many synchrotron radiation facilities in the world. This year, we have studied the electronic structure of high-Tc cuprates, thin films of strongly correlated materials, f-electron etc. As an remarkable result, we succeed to observed recoil effect of photoelectron for the first time. C 1s photoelectrons of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) loose their kinetic energy, and the energy distribution becomes broader due to the recoil effect. The observed results are quantified by Prof. Kayanuma (Osaka Pref. Univ.). The physics of recoil effect of photoelectron is essentially the same as that of Mössbauer effect for  $\gamma$ -ray emission from nuclei, and the photoelectron spectra give us the information on phonon dynamics.

#### (2) Hard x-ray and soft x-ray photoemission study in VO<sub>2</sub>

VO<sub>2</sub>, a d<sup>1</sup> electron system, exhibits a sharp first-order metal-insulator transition (MIT) as a function of temperature, at  $T_{MI} = 340$  K. VO<sub>2</sub> has attracted enormous attention in terms of a Mott-Hubbard correlation-induced versus a structural Peierls-type MIT. We performed bulk sensitive hard x-ray and soft x-ray photoemission spectroscopy to investigate the electronic structure of VO<sub>2</sub>. Across the MIT, spectral weight transfer from V 3*d* character coherent states at Fermi level to the incoherent band leads to gap-formation. Coupled changes in V 2*p* and V 1*s* core levels, with well-screened features only in the metallic phase, are nicely reproduced by a cluster model.

## (3) Soft x-ray photoemission spectroscopy for Ce-filled skutterudites

The filled skutterudite compounds with a general formula  $RT_4X_{12}$  (R = rare earth; T = Fe, Ru and Os; X = P, As and Sb) have attracted much attention since they exhibit a variety of strongly correlated electron phenomena. Among these compounds,  $CeFe_4P_{12}$  is a semiconductor with an energy gap of ~130 meV. On the other hand,  $CeFe_4Sb_{12}$  and CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> show anomalous temperature-dependent transport behavior. These properties may be related with the hybridization between conduction (c) and Ce 4f states. In order to clarify the relation between their physical properties and c-f hybridization, we have investigated the electronic structure of  $CeFe_4P_{12}$  and  $CeOs_4Sb_{12}$  by soft X-ray photoemission spectroscopy (PES). For Ce 3d core level PES spectra of CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>, three peak structures due to  $f^0$ ,  $f^1$  and  $f^2$ final states were clearly observed. On the other hand, no clear  $f^0$  and  $f^2$  structures were observed for CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. In addition, the detailed valence-band structures of Ce-filled skutterudites were investigated by Ce 3d-4f resonant PES. The difference of their spectral properties can be explained by the degree of c-f hybridization.

# (4) Soft X-ray resonant photoemission spectroscopy of electron-doped $SrTiO_3$

SrTiO<sub>3</sub> crystal is one of the promising device materials for "oxide electronics", since it exhibits novel phenomena such as interfacial metalicity and state-of-the-art thermoelectric performance. The electronic excitation spectra of electron-doped SrTiO<sub>3</sub> shows an incoherent excitation (ICE) appearing in the band gap of the host SrTiO<sub>3</sub>. In order to elucidate the origin of the ICE, we performed resonant photoemission spectroscopy at the O 1s and Ti 2p absorption edges on a Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> epitaxial thin film. We find that the ICE has mixed character of O 2p and Ti 3d states, contrasted to the earlier notion that the ICE is mainly composed of Ti 3d states. The ICE could be considered qualitatively equivalent to the multiple charge states of a transition metal in a semiconductor as proposed by Haldane and Anderson.

#### Staff

*Head* Dr. Shik SHIN

Members Dr. Ashish CHAINANI Dr. Ritsuko EGUCHI Dr. Yoshihisa HARADA Dr. Koji HORIBA Dr. Yoshiharu MIYAJIMA Dr. Masaki OURA Dr. Munetaka TAGUCHI Dr. Yasutaka TAKATA Dr. Tomoyuki TAKEUCHI Dr. Tadashi TOGASHI Dr. Takashi TOKUSHIMA Dr.Yukiaki ISHIDA\*1 Special Postdoctoral Researcher Visiting Members Prof. Ernst E KURMAEV (Russian Aca. Sic.)

Prof. Takayoshi YOKOYA (Grad. Sch Sci & Tech, Okayama Univ.) Dr. Kyoko ISHIZAKA (ISSP) Dr. Takahiro ITO (Inst. Molecular Sci.) Dr. Nozomu KAMAKURA(KEK/PF) Dr. Eiichi KOBAYASHI (AIST) Dr. Hiroshi KUMIGASHIRA (Fac Eng. Tokyo Univ.)

- Dr. Yuji MURAOKA (Grad. Sch Sci & Tech, Okayama Univ.)
- Dr. Tomohiko SAITO (Fac Sci. Tokyo Sci Univ.)
- Dr. Tomoniko SAITO (Fac Sci. Tokyo Sci
- Dr. Shunsuke TSUDA (ISSP)
- Dr. Takanori WAKITA (Fac. Sci., Okayama Univ.)
- Dr. Ichizo YAGI (AIST)

Trainees

- Mr. Kouhei FUJIWARA (ISSP)
- Mr. Yusuke HITAKA (Grad. Eng. Univ. Hyogo)
- Mr. Mario OKAWA (ISSP)
- Mr. Hiroyuki OKAZAKI (Grad. Sci., Okayama Univ.)
- Mr. Kuninari SAEKI (Fac. Sci., Okayama Univ.)
- Mr. Shouhei WADA (Grad. Sci., Okayama Univ.)
- Mr. Kenichi YAKIGAYA (ISSP)