

# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (P F 協力利用)

課題番号 : 1105044PF

PF 受理番号 : 2011G186

(様式第 2 号)

## ルチル型遷移金属酸化物の角度分解光電子分光測定 ARPES study of rutile-type transition metal oxides

村岡祐治、長尾浩樹、坪田幸士  
Yuji Muraoka, Hiroki Nagao, Koji Tsubota

岡山大学大学院自然科学研究科  
Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

### 1. 概要

VO<sub>2</sub> エピタキシャル成長薄膜を用いた円偏光角度分解光電子分光(ARPES)測定を行った。その結果、金属相 $\Gamma$ -X 方向の V 3d バンド分散の観測に成功した。得られたスペクトルの解析により、フェルミ準位を横切るバンドは少なくとも 3 本存在することがわかった。このバンド数は直線偏光を用いた場合 (2 本) よりも多い。円偏光 ARPES 測定では、より詳細なバンド構造を調べることが可能である。

### (English)

We have successfully observed band dispersion of V 3d bands in a direction of  $\Gamma$ -X for a metallic VO<sub>2</sub> by means of angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) using a synchrotron radiation light source with a circular polarization. Analysis of valence band ARPES spectra reveals that there exist at least three electron pockets along this direction. The number of electron pockets is larger than that observed in previous measurements using a synchrotron light with a linear polarization, showing that ARPES measurements with circular polarization light is more effective for revealing more detailed band structure of metallic VO<sub>2</sub>.

### 2. 背景と研究目的 :

VO<sub>2</sub> は 340K で結晶構造の変化を伴う金属絶縁体転移を示す。これまでの研究から転移の発現機構については電子-格子相互作用が要因というパイエルズ転移説、電子-電子相互作用が重要であるというモット・ハバード転移説、またその両者が重要であるという説が提案されている。議論がまだ収束しない要因の一つは、発現機構に重要な知見を与える、信頼性の高い電子構造の実験的結果が得られていないことにある。電子構造の観測には角度分解光電子分光(ARPES)測定が有効であるが、3 次元物質である VO<sub>2</sub> はへき開面が化学的に安定ではなく、また、転移の際に体積が大きく変化し結晶が割れやすい問題も加わり、これまでこの物質での ARPES 測定は困難と思われていた。ところが最近、パルスレーザー堆積法により TiO<sub>2</sub> 基板上に堆積した VO<sub>2</sub> エピタキシャル成長膜を用いると上記のような単結晶での問題が生じず、光電子分光 (PES) 測定ができることが報告された。VO<sub>2</sub> エピタキシャル成長薄膜が光電子分光測定に有効であることを強く示す結果である。このエピタキシャル成長膜を用いた ARPES 測定に興味を持たれる。そこで我々は VO<sub>2</sub> エピタキシャル成長膜を用いて円偏光 ARPES 測定を行うことにより VO<sub>2</sub> のバンド分散の観測を目指した。本研究では金属相 $\Gamma$ -X 方向に注目した。この方向には、フェルミ準位を横切る複数のバンドの存在が理論計算より予想されている。また、パイエルズ転移説を検証する上でも重要な方向である。この方向を含む金属相 $\Gamma$ XRZ フェルミ面にはネスティングベクトルの存在が予想されているために、その存在の有無の検証がパイエルズ転移説の検証にもつながる。これまでに直線偏光を用いた VO<sub>2</sub> 薄膜の金属相 $\Gamma$ -X 方向 APPEES 測定を行っており、V 3d バンド分散の観測に成功し、金属相 $\Gamma$ -X 方向に 2 本のエレクトロンポケットを観測している。ただ、直線偏光を用いた場合には、観測できる V 3d バンドが限られる制約があった。そこで今回、円偏光を用いた ARPES 測定に注目した。円偏光 ARPES 測定では全ての V 3d

バンド構造の観測が可能となるため、より多くのバンドが観測でき、その結果、より詳細なバンド構造を知ることができる。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

VO<sub>2</sub>薄膜はTiO<sub>2</sub>基板(001)面上にKrFエキシマレーザー（波長248 nm）を用いたパルスレーザー堆積法(PLD法)により作製した。作製したVO<sub>2</sub>薄膜の物性評価は低速電子線回折観測(LEED)と光電子分光測定により行った(図1参照)。

金属相Γ-Z方向のARPES測定は、佐賀Light SourceのBL10軟X線角度分解光電子分光装置により行った。測定時の試料温度は380K(金属相)で、入射光のエネルギーは100eV~160eVまで変化させながら測定した。

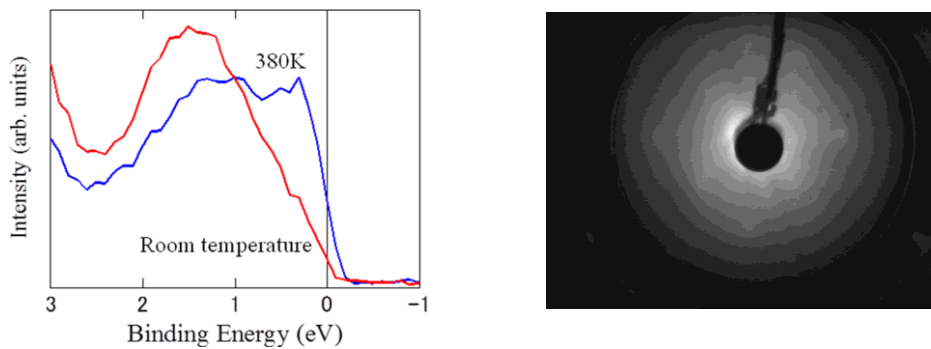


図 1：光電子分光測定(左)と低速電子線回折測定(右)の結果

### 4. 実験結果と考察

図 2 に、各入射光エネルギーにおける波数方向の強度変化(MDC)を示す。この結果からΓ-Z 方向に、複数の電子ポケットが存在することが分かる。

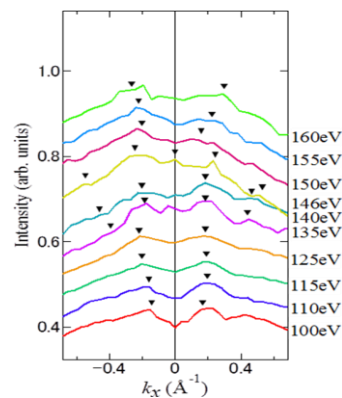


図 2：各入射光エネルギーにおける波数方向の強度変化

図 3 には入射光エネルギー155 eV における光電子スペクトルの、フェルミ準位近傍の強度変化とその2階微分を示した。入射光エネルギー155eV は、フェルミ面におけるΓ点のバンド分散に相当する。 $E_B = 0.2 \sim 0.4$  eV の構造は V 3d バンド、 $E_B = 0.5$  eV 以上の構造は O 2p バンドによるものである。2階微分の図より、Γ-X 方向にΓ点を中心とした下に凸の、フェルミ準位  $E_F$  を横切るバンドが存在していることが分かる。

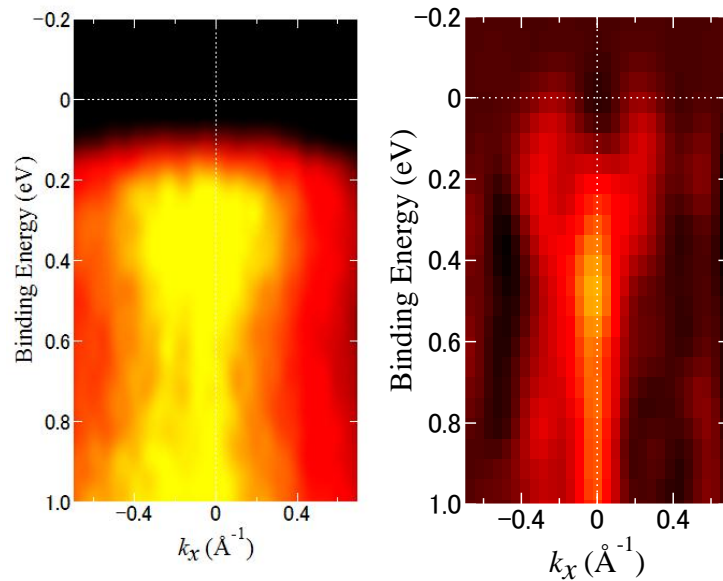


図3： $\Gamma$ -X 方向の E-k マップ (左) とそれを 2 階微分した図(右)

$E_F$  近傍のバンド構造を詳しく調べるために、図3 (右) の各結合エネルギーについて MDC を描き、それぞれのスペクトルについてピークフィッティングを行った。図4は、 $E_B = 0$  eV(フェルミ準位)におけるピークフィッティングの結果を示す。ピークフィッティング解析から、図の青色、紫色、赤色で示した 3 対のピークを考えると実験スペクトルをよく再現する。このことは、 $E_F$  を横切るバンドが少なくとも 3 本あることを意味している。

先に行った  $\text{VO}_2$  における直線偏光 ARPES 測定では、2 本の電子ポケットが観測されている。今回の実験で 3 本の電子ポケットが観測できたのは、円偏光によって直線偏光では見ることのできない V 3d 軌道のバンドが観測できたためと思われる。より多くのバンド構造を調べる上で円偏光 ARPES 測定が有効であることを示す結果となっている。今後解析をすすめてこの 3 本のバンド構造を明らかにする予定である。また、得られた結果をもとに定量的な解析を行い、有効質量やフェルミ波数等の物理パラメータを導出したい。

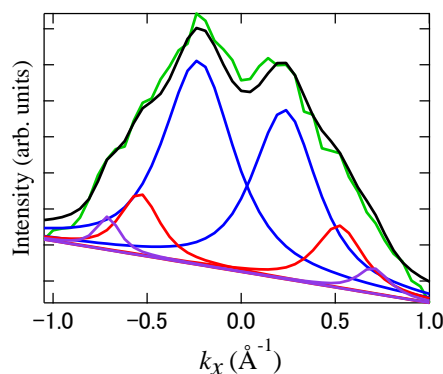


図4：図3 (右) 内、 $E_B = 0$  における MDC のピークフィッティング

## 5. 今後の課題：

実験により観測した $\Gamma$ -X 方向のバンド構造を解析することが当面の課題である。バンド構造を明らかにすること、さらにどのバンドがどの軌道由来であることを明らかにすることがポイントである。課題の解決にはこれまでに方向のある理論計算の結果と実験結果を比較することが有効である。実験よ

り求めたバンドの本数、バンド幅、フェルミ波数や有効質量を用いれば、理論との相違について定量的な議論ができる。比較により得られた知見はこれまでに報告されている理論の妥当性を検証する上でも、あるいは新たな理論モデルを作る上でも有用であり、金属絶縁体転移の起源解明に重要な役割を果たす。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

特になし。

#### 7. 参考文献

- [1] M. Gupta *et al.*, Phys. Rev. B **16**, 3338 (1977).
- [2] K. Saeki, *et al.*, Phys. Rev. B **80** 125406 (2009).

#### 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

VO<sub>2</sub> 薄膜、角度分解光電子分光(ARPES)、金属相 $\Gamma$ -X 方向、エレクトロンポケット