

Ag(100)上に作製した VO 薄膜の共鳴光電子分光 Resonant photoelectron spectroscopy study of the electronic structure of the VO film on Ag(100)

杉崎裕一¹, 本山寛大¹, 枝元一之^{1,*}, 小澤健一²

¹立教大学理学部, 〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1

²東京工業大学大学院理学院, 〒152-8550 東京都大田区大岡山 2-12-1

Yuichi Sugizaki¹, Hiroki Motoyama¹, Kazuyuki Edamoto^{1,*} and Kenichi Ozawa²

¹Rikkyo University, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo, 171-8501, Japan

²Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8550, Japan

1 はじめに

バナジウムの酸化物(V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO 等)は、代表的な強相関係でかつ金属絶縁体転移(MIT)を起こす物性的に興味深い物質群である。これらの MIT は、転移点を境に構造、磁性、光学的性質等が全て変化するため学術的に極めて興味深く、そのメカニズムの解明を目指して膨大な量の研究が行われてきた。その中において、VO のみはこれまで実験的研究が殆ど行われていない。これは、VO は天然には存在せず、また大気圧下での合成が難しいため、特に分光学的実験が可能なサイズの単結晶がこれまで得られていないことによる。VO は、単純な構造を持つ強相関係として、特に理論の面から電子状態について興味を持たれているが、その基底状態は金属か半導体かで意見が別れ、MIT についてはその有無すら分かっていない。最近、我々は Ag(100)上に(1×1)周期性を持つ V 酸化物薄膜を合成できることを見出し[1]、これに対し PF の共同利用実験(2012S-006, 2015G005)として PES および NEXAFS によるキャラクタリゼーションを行った結果、これが VO(100)薄膜であると同定した[1]。この薄膜を用いることにより、これまで不明であった VO の電子状態に関する情報を得ることができると考えられる。今回、我々は VO/Ag(100)薄膜の電子状態について、共鳴光電子分光による研究を行った。

2 実験

Ag(100)は、超高真空系内で Ar^+ イオン衝撃と加熱(500°C)を繰り返して清浄化した。VO(100)薄膜は、室温で Ag(100)上に 3.7×10^{-9} Torr の酸素雰囲気下で V を蒸着し、その後 450°C で 30 分加熱することで作製した。AES スペクトルにおける Ag MNN ピークの減衰より見積もった膜厚は 1 nm であった。V の蒸着は、電子ビーム蒸着源(Omicron EFM3)を用いて行った。光電子分光(PES)測定は、PF、BL-3B において角度分解光電子分光装置(ARPES2)を用いて、VSW HA54 電子エネルギー分析器(受容角 $\pm 1^\circ$)により行った。フェルミエッジの測定より見積もった全分解能は、 $h\nu = 38, 60$ eV においてそれぞれ 0.20、

0.28 eV であった。実験中の測定槽の基底圧は、 3.0×10^{-10} Torr であった。

3 結果および考察

Ag(100)上に作製した VO(100)薄膜の価電子帯について、 $h\nu = 40 - 64$ eV で測定した normal-emission PES スペクトルを図 1 に示す。図 1 の挿入図には、Ag(100)清浄面のスペクトル(赤線)と VO 薄膜作製後のスペクトル(黒線)の比較を示した。薄膜の作製により形成される 0 - 2.5 eV のバンドは、主として V 3d よりなる伝導帯に帰属される。

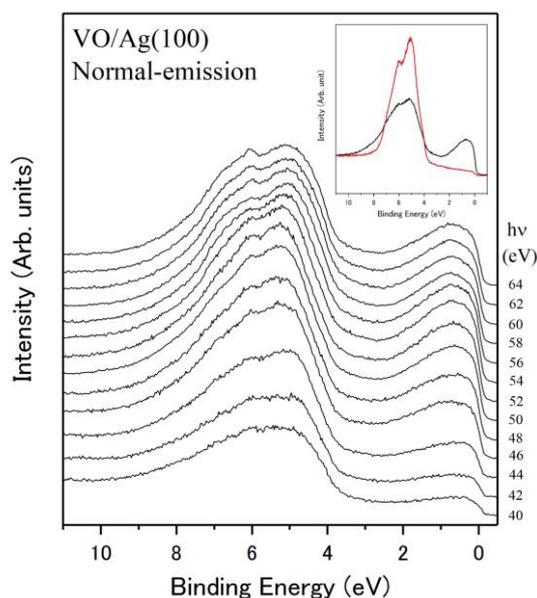


図 1. VO/Ag(100)の normal-emission スペクトル。挿入図は、 $h\nu = 54$ eV で測定した Ag(100) (赤) と VO/Ag(100) のスペクトル

図 1 のスペクトルの、0 - 2.5 eV、及び 4 - 10 eV のバンド強度を $h\nu$ に関してプロットした図を、図 2 に示す。前者(白丸)は $h\nu = 54$ eV で極大を示し、

これは、V 3dの直接励起の過程と、3p → 3d励起とそのオージェ遷移による脱励起の過程が干渉して生じた共鳴に帰属できる。挿入図は、VO 薄膜の V 3p スペクトルである。そのピークはおよそ 38 eV に観測され、共鳴ピークはそれより 14 eV 高エネルギー側に出現する。このような共鳴位置の 3p の PES ピーク位置からのずれは、Ti、V を含む化合物の 3p → 3d 共鳴の特徴である[2]。図 2 より、4 – 10 eV のバンド強度（黒丸）も同じ位置に極大を持つことが分かる。これは、O 2p バンドの原子間共鳴に帰属され、この共鳴の観測より 4 – 10 eV に VO の価電子帯が形成されていることが分かる。

$h\nu = 54$ eV（共鳴条件）のスペクトルと、 $h\nu = 40$ eV（非共鳴条件）のスペクトルの差を図 3 に示す。Ag の価電子帯はこの領域で共鳴を示さないため、図 3 は共鳴により増大した VO のスペクトル成分に相当し、これは定性的に VO の電子状態に相当する。伝導帯と価電子帯はそれぞれ 0 – 2.5 eV と 4 – 10 eV に観測され、これは定性的に GWA 法[3]で計算されたバンド構造[4]に一致する。VO の電子状態の中で、焦点となるフェルミ準位近傍の構造について調べるため、この領域を拡大したスペクトルを挿入図に示す（赤線）。挿入図の黒線は、電気的に接続したサンプルホルダー（Ta）のスペクトルである。フェルミ分布関数とガウス関数を畳込んだ関数でフィットすると、両者のフェルミカットオフは完全に一致した。これは、VO 薄膜が室温において金属的電子状態を持つことを示すものである。これは、VO の MIT は、存在するとすれば室温以下にあることを示している。

4 まとめ

Ag(100)上に作製した VO(100)薄膜の電子状態について、共鳴光電子分光による研究を行った。VO の伝導帯と価電子帯は、ともに $h\nu = 54$ eV で強度が最大になり、これは 3p → 3d 光励起によって誘起される過程が直接励起の過程と干渉して生じる共鳴によるものである。VO 薄膜の伝導帯と価電子帯はそれぞれ 0 – 2.5 eV と 4 – 10 eV に観測され、これは定性的に GWA 法で計算されたバンド構造[4]に一致する。VO のフェルミカットオフは Ta のものと一致し、これにより VO 薄膜は室温において金属的電子状態を持つことが明らかとなった。

謝辞

本研究を行うに当たり、お世話になった PF のスタッフの皆様、特に間瀬一彦先生に深く感謝いたします。本研究は、科研費[基盤研究 (C)、課題番号：16K05409]の補助を受けて行った。また本研究は、文部科学省私立大学戦略的基盤形成支援事業「設計に基づく分子自在制御の化学」（平成 25 年 – 29 年）の助成のもとに行った。

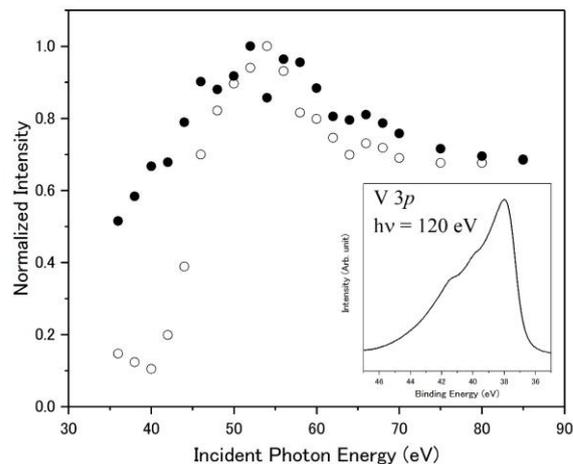


図 2. VO/Ag(100)の PES の、0 – 2.5 eV、及び 4 – 10 eV のバンドの強度（それぞれ白丸と黒丸）の入射光エネルギー依存性。挿入図は、V 3p スペクトル。

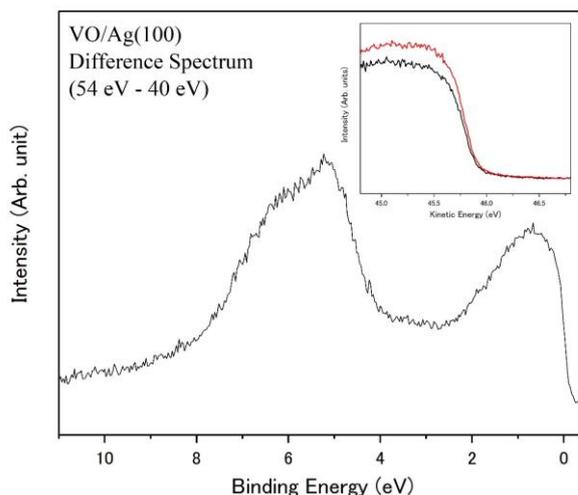


図 3. VO/Ag(100)の PES の、 $h\nu = 54$ eV（共鳴条件）と、 $h\nu = 40$ eV（非共鳴条件）のスペクトルの差。挿入図は、VO/Ag(100)（赤線）と Ta（黒線）のスペクトルの、フェルミ準位近傍の拡大図。

参考文献

- [1] T. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 075501 (2016).
- [2] L. C. Davis, *J. Appl. Phys.* **59**, R25 (1986).
- [3] 自己エネルギーを、グリーン関数 G と dynamical screened interaction W の組合わせで近似する方法。
- [4] A. Yamasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 245108 (2002).

*edamoto@rikkyo.ac.jp