

硫化サマリウムにおけるカリウム吸着による表面価数転移 Surface valence transition in SmS by potassium adsorption

中村拓人^{1,*}, 仲矢透¹, 湯川龍¹, 北村未歩², 組頭広志³, 井村敬一郎⁴,
鈴木博之⁵, 佐藤憲昭^{4,6}, 木村真一^{1,7}

¹大阪大学, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-3

²物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

⁴名古屋大学 〒464-8602 愛知県名古屋市千種区不老町

⁵東京大学物性研究所 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

⁶愛知工業大学 〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247

⁷分子科学研究所 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

Takuto NAKAMURA¹, Toru NAKAYA¹, Ryu YUKAWA¹, Miho KITAMURA²,
Hiroshi KUMIGASHIRA³, Keiichiro IMURA⁴, Hiroyuki S. SUZUKI⁵,
Noriaki K. SATO^{4,5} and Shin-ichi KIMURA^{1,6}

¹Osaka University, 1-3 Yamadaoka, Suita, 565-0871 Japan

²Institute of Materials Structure Science, Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

⁴Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8601, Japan

⁵Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

⁶Aichi Institute of Technology, Yachigusa-1247 Yakusacho, Toyota, 470-0392

⁷Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, 444-8585, Japan

1 はじめに

硫化サマリウム(SmS)は典型的な強相関物質として知られている。常温常圧では黒色半導体であるが、圧力印加により格子定数の減少と Sm イオン価数の増加を経て金色の半金属へと相転移する(BG 転移)[1-3]。この相転移は半世紀前に発見された現象であるが、いまだその起源は解明されていない。一方、近年では SmS において光励起や電流印可による BG 転移との関連を示唆する結果が報告されている[4,5]。これらはどちらもキャリア注入による BG 転移の可能性を示唆しているが、Sm 価数の変化や相転移に密接にフェルミ準位近傍のバンドの直接観測はいまだ行われておらず、その詳細は明らかでない。

固体表面における電子ドーピング効果を調べる汎用的な方法としてアルカリ金属吸着が幅広く用いられている。これは、アルカリ金属原子内の自由電子が試料表面へと電荷遷移することで、表面近傍に電子が供給されることを利用している[6]。この手法は、固体表面の波数分解した電子状態を観測可能な、角度分解光電子分光(ARPES)と組み合わせることで、通常的光電子分光では観測できないフェルミ準位より上に位置する非占有電子状態を可視化する手法としてよく用いられている[7,8]。また、アルカリ金属の蒸着量を制御することで、注入するキャリアの量を精

密にコントロール可能であり、よく規定された電子ドーピング表面を研究することが可能である。そこで本研究ではアルカリ金属吸着による電子ドーピングに注目し、SmS に対してアルカリ金属を蒸着することで、電子ドーピングによる SmS への影響の解明を目的とした。そのために、KEK-PF BL-2A において、アルカリ金属の一種であるカリウム(K)吸着した SmS 表面における、放射光内殻光電子分光測定を行い、K 吸着による Sm 価数の変化を観測した。

2 実験

試料の SmS 単結晶(1×1×1mm³)の清浄面は、試料表面にポールを立て、超高真空中で室温条件にて劈開することで得た。K 蒸着は、よく脱ガスされた SAES Getter 社製アルカリ金属ディスペンサーを用いて超高真空チャンバー内(1×10⁻⁸Pa 程度)内で行った。K 原子の蒸着量は、SmS 表面の原子密度に対応する被覆量を 1 原子層(ML)とした。内殻光電子分光測定はすべて室温にて行った。

3 結果および考察

図 1 は K 吸着した SmS における Sm 3d および 4d 内殻スペクトルとその励起光エネルギー依存性である。図 1(a)スペクトルにおいて。運動エネルギー 68 eV と 56 eV 近傍の光電子強度は、それぞれ Sm²⁺お

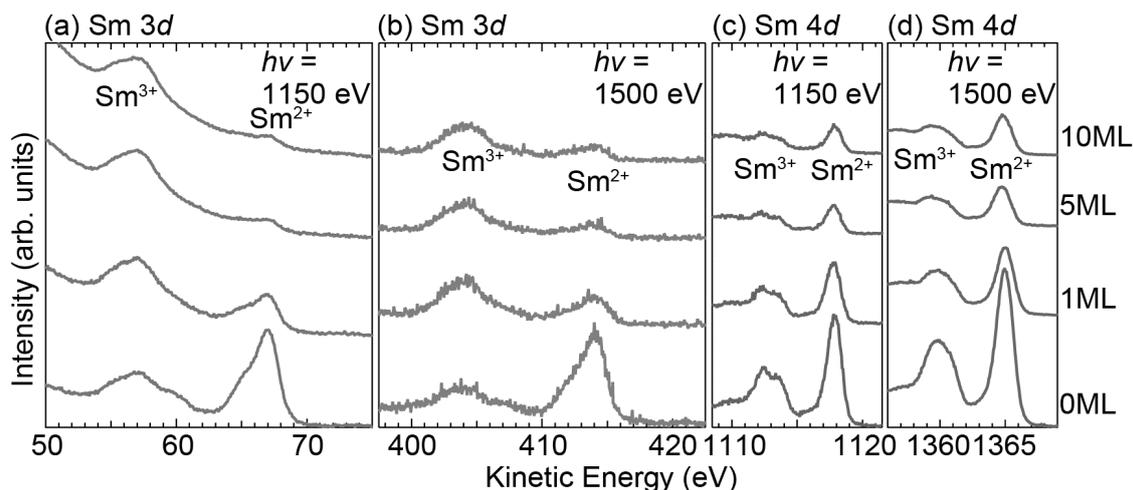


Fig. 1 SmS の(a,b) Sm 3d および (c, d) 4d 内殻スペクトルの K 蒸着量依存性 (T = 室温)。励起光エネルギーはそれぞれ $h\nu =$ (a, c) 1150 eV、(b, d) 1500 eV を用いた。

よび Sm^{3+} 多重項成分に対応する。K 蒸着前(0ML)では、 Sm^{2+} 成分の強度が Sm^{3+} よりも大きく、Sm の平均価数は主に 2 価であることが分かる。K 吸着に伴って両者の相対強度比が逆転し、 Sm^{3+} が支配的になっていることがわかった。この結果は、アルカリ金属吸着によって Sm 原子の価数が増加することを示している。図 1(b)-(d) は同様に Sm 内殻スペクトルの K 蒸着による変化を観測した結果であるが、励起光エネルギーと検出する内殻準位を変えることで、光電子の運動エネルギーを変化させている。どの観測結果においても図 1(a) と同様に K 蒸着による Sm^{3+} 強度の増加がみられるが、その変化量は光電子の運動エネルギーが減少するほど小さくなっている。一般に光電子の運動エネルギーが高いほどバルク敏感になると予想されるため、この結果は、表面近傍の Sm 価数が大きく増加していることを示唆する。

Sm の価数の変化の詳細を追跡するために、図 2 に Sm 内殻スペクトルから見積もった Sm 平均価数の K 蒸着量依存性を示す。光電子バックグラウンドを Shirley 型バックグラウンド関数で除去したあと、各多重項成分の面積強度の相対値から計算した。K 吸着前は、Sm 平均価数はどのスペクトルにおいてもおよそ 2.3~2.4 価程度であるが、K 吸着後は平均価数が増加し、特に低運動エネルギーでは顕著であり、最大価数は SmS の金色金属相に相当する 3.0 近くになった。この結果は、K 吸着により表面近傍において、Sm の平均価数が 3.0 価へ価数転移したことを示している。

4 まとめ

本研究では、K 吸着した SmS の電子状態を放射光内殻光電子分光により研究した。K 吸着に伴い、SmS 表面の平均価数が大幅に増加することが見出した[9]。

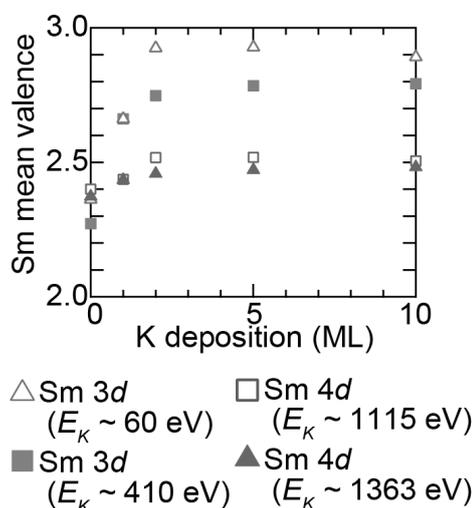


Fig. 2 SmS における Sm 平均価数の K 蒸着量依存性

参考文献

- [1] A. Jayaraman *et al.*, Phys. Rev. Lett. 25, 1430 (1970).
 - [2] K. Matsubayashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 064601 (2007).
 - [3] K. Imura *et al.*, JPS Conf. Proc. 30, 011131 (2020).
 - [4] R. Kitagawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. 82, 3641 (2003).
 - [5] H. Ando *et al.*, JPS Conf. Proc. 30, 011132 (2020).
 - [6] T. Aruga and Y. Murata, Prog. Surf. Sci. 31, 61 (1989).
 - [7] P. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 105, 172601 (2014).
 - [8] R. Yukawa *et al.*, Phys. Rev. B 97, 165428 (2018).
 - [9] T. Nakamura *et al.*, arXiv 2205.15522 (2022)
- * nakamura.takuto.fbs@osaka-u.ac.jp
 † kimura.shin-ichi.fbs@osaka-u.ac.jp