

## 平成 19 年度研究チーム活動中間報告（第 1 回目）

「バルク敏感光電子分光による 1 次元構造を持つホーランダイト型バナジウム酸化物に見られる金属絶縁体転移の起源解明」

No.105 研究幹事 山崎 篤志（理工学部）

### 〔序論〕

我々の日常生活は、日々産み出される新製品の恩恵を受けて豊かになっている。これら新製品の高性能・高機能化を支えているもののひとつに、新材料の開発が挙げられる。材料開発の中には、高機能を持つ物質を探索する方法と、従来からある物質に対して何らかの方法で高機能を付与するという 2 つのアプローチ方法がある。いずれの場合においても、対象となる物質の構造や特性を良く理解することが必須である。本研究では、最近になって合成に成功した新物質であるホーランダイト型バナジウム酸化物に注目し、この物質の特性を電子分光という実験手法を用いて調べた。

ホーランダイト型バナジウム酸化物  $K_2V_8O_{16}$  は、最近純良単結晶の合成に成功し、 $T=170K$  において正方晶から斜方晶への構造相転移を伴う金属絶縁体 (MI) 転移が観測されている物質である。一方、カチオンである  $K$  を  $Rb$  に置き換えた場合、転移温度は  $230K$  に上昇する。しかし、これらの物質に見られる MI 転移のメカニズムは未だ明らかになっていない。

以上のようなホーランダイト型バナジウム酸化物に対して、詳細な電子構造の変化を明らかにすることは、MI 転移のメカニズムを解明する上で重要であるばかりでなく、バナジウム系酸化物全般の系統的な物性の理解に重要であると考えられ、学術的に意義深い。また、MI 転移温度や電子構造を適当なカチオン種を選ぶことによりコントロールできれば、微小電流により制御可能な温度センサーなど工業的な応用に興味を持たれる。

### 〔目的〕

本研究では、大型放射光施設 SPring-8 および甲南大学において現在整備中である超高エネルギー分解能極低エネルギー光電子分光装置 (UR-ELEPES) を利用して、ホーランダイト型バナジウム酸化物  $K_2V_8O_{16}$  及び  $Rb_2V_8O_{16}$  の固体内部 (バルク) の電子状態を詳細に明らかにし、金属絶縁体転移の起源を解明することである。

### 〔実験方法と実験結果〕

平成 19 年度には、大型放射光施設 SPring-8 においてホーランダイト型バナジウム酸化物  $K_2V_8O_{16}$  と  $Rb_2V_8O_{16}$  の硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 実験を行った。HAXPES では、光エネルギー  $h\nu$  が約  $8keV$  の硬 X 線放射光を用いる。硬 X 線を試料に照射することで光電効果が起こり、固体中で光電子が生成されて真空中に放出される。この光電子の運動エネルギーを測定することで、固体内部の電子状態を知ることが出来る。真空紫外線から軟 X 線領域の低エネルギー光でも光電子分光実験は可能であるが、これらの実験では生成された光電子の固体中での平均自由行程が短く、表面の電子状態に敏感な測定になってしまい、試料が持つ本来の特性を知ることは難しい。今回行った HAXPES 測定では、光電子の脱出深さは  $10nm$  程度であり、十分固体内部の電子状態を反映した実験であるといえる。

実験では、 $K_2V_8O_{16}$  の価電子帯光電子スペクトルにおいて明瞭な MI 転移による電子状態の変化を観測した。金属相では、フェルミ準位上に電子相関の強い金属特有の準粒子ピーク構造がみられ、絶縁体相ではこのピークが消失してエネルギーギャップが

形成されていた。また、V 2 p 内殻光電子スペクトルにおいても MI 転移によるスペクトル形状の変化を観測した。これを解析することで様々な電子相関に関するパラメータを求めることが出来ると期待される。

[今後の研究方針]

本年度には、すでに実施している硬 X 線光電子分光実験と併せて電子状態と金属絶縁体転移に対する包括的な理解を得ることを目的として、直線偏光軟 X 線を利用してホーランド型バナジウム酸化物  $A_2V_8O_{16}$  ( $A=K, Rb$ ) の V2p-3d 吸収の偏光依存性を測定する。これにより、d 軌道内における電子占有状態に関する知見が得られ、金属絶縁体転移やカチオン種置換に伴うより詳細な価電子帯構造の変化を議論することが出来る。また、併せて O1s 吸収スペクトルを測定することで、硬 X 線光電子分光の結果を活用して占有、非占有側両方のバルク電子状態の議論が可能となる。

以上