

# 硫化サマリウムにおけるアルカリ金属吸着による表面価数転移



若 者

中 村 拓 人\*

Surface valence transition in samarium monosulfide  
by alkali metal adsorption

Key Words : Surface electronic structure, Photoelectron spectroscopy

## はじめに

筆者は、2021年3月に大阪大学大学院理学研究科物理学専攻 博士後期課程を修了した後、2021年4月から同大学生命機能研究科にて助教に着任し、現在に至っている。筆者が学生の頃から変わらず木村 真一教授の下で教育・研究活動に従事している。主な研究対象は、固体表面や超薄膜における低次元電子物性であり、表面科学的手法による試料作製と光電子分光を主とした電子状態評価を組み合わせた研究を展開している。最近では、電子間の相互作用が本質的に物性を支配する強相関電子系と表面物性との接点について興味を持ち研究を進めている。本稿では、最近筆者らが取り組んでいる特徴的な相転移を示す強相関物質における相転移の起源の解明に、表面科学的アプローチから迫った研究について紹介させていただきたい。

## 硫化サマリウムにおける圧力誘起金属絶縁体相転移

硫化サマリウム (SmS) は、圧力誘起相転移を示す強相関物質として知られる物質で、その研究の歴史は半世紀前に遡る<sup>1)</sup>。常温常圧では間接バンドギャップが約 0.1 eV の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 (2 価 (Sm<sup>2+</sup>) から 3 価 (Sm<sup>3+</sup>)) し、金色半金属相へと相転移する<sup>2,3)</sup>。この相転移は、特徴的な色の変

化に由来して BG 相転移 (Black-to-golden phase transition) と呼ばれる。金色金属相は近年盛んに研究されているトポロジカル物性との関連も示唆されており、大変興味深い物質である<sup>4)</sup>。BG 転移は、半世紀前に発見された歴史ある現象であるが、いまだにその起源は解明されていない。この起源を説明する有望なモデルとして、圧力印加により自発的に生成された励起子による BEC-BCS 相転移が提案されているが<sup>5)</sup>、直接的な証拠は得られていないのが現状である。他方で、関連した最近の研究で、レーザー照射や電流印可によって相転移を示唆する結果が報告された<sup>6,7)</sup>。どちらもキャリア数の増加が相転移の起源と密接に関わることを示唆するが、具体的に電子状態がどのように変化したかは未解明である。

## アルカリ金属吸着による電子ドーブ

表面科学の分野を筆頭に、固体表面における電子ドーブ効果を調べる方法として、アルカリ金属吸着が知られている。これは、吸着によりアルカリ金属原子内の自由電子が固体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<sup>8)</sup>。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ブ表面を研究することが可能である。この手法は、例えば、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、通常の ARPES では観測できないフェルミ準位より上に存在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<sup>9)</sup>。

## アルカリ金属吸着 SmS における電子状態

本研究では、レーザー照射や電流印可と同様の効



\* Takuto NAKAMURA

1994年9月生まれ  
大阪大学大学院 理学研究科 物理学専攻  
博士後期課程 修了 (2021年)  
現在、大阪大学大学院 生命機能研究科  
光物性研究室 助教 博士 (理学)  
専門 / 低次元電子物性  
TEL : 06-6879-4604  
E-mail : nakamura.takuto.fbs@osaka-u.ac.jp

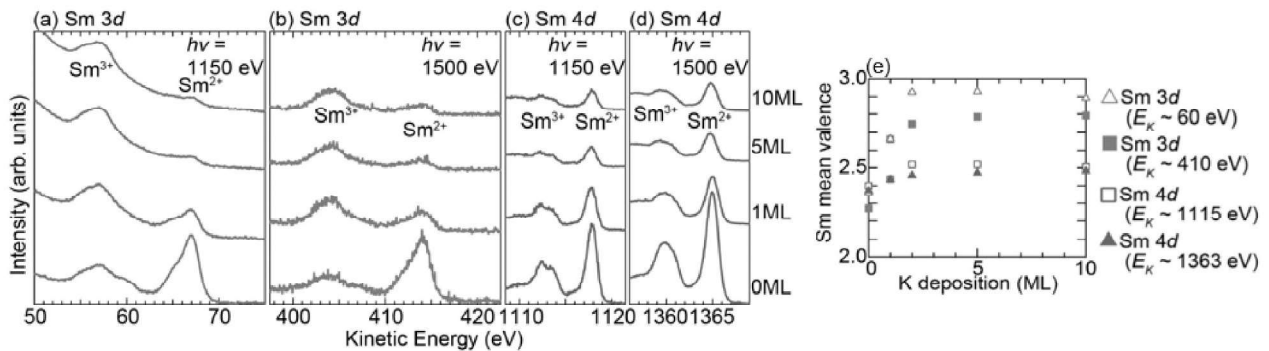


図1 SmSの(a,b) Sm 3dおよび(c,d) 4d内殻スペクトルのK蒸着量依存性(T=室温)。励起光エネルギーはそれぞれ $h\nu =$ (a,c) 1150 eV、(b,d) 1500 eVを用いた。(e) SmSにおけるSm平均価数のK蒸着量依存性。

果が現れることが期待されるアルカリ金属吸着による電子ドープ効果に注目し、SmS表面にアルカリ金属の一種であるカリウム(K)を蒸着することで、電子ドープによるSmSへの影響を解明することを目的とした。そのために、放射光を用いた光電子分光測定によって、電子ドープに伴う電子状態の変化を観測した。

### 実験方法

試料は、名古屋大学理学研究科の佐藤憲昭教授(現:愛知工業大学)のグループより提供された高品質SmS単結晶( $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ )を用いた。光電子分光には汚染のない清浄な表面が必要であるため、試料表面にポールを立て、超高真空下( $< 1 \times 10^{-8}$  Pa)で劈開することで清浄な面を得た。光電子分光測定は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設(Photon Factory)BL-2A及び、自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR)BL5Uにて行った。K蒸着は、SAES Getter社製の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。K原子は極めて活性な元素であり、試料が大気中に触れると即座に酸化してしまうため、実験は試料準備から光電子分光測定までは、大気に曝すことなく一貫して超高真空環境で行った。

### 内殻光電子分光によるSmイオン価数変化の観測

内殻光電子分光は、物質の結合状態を実験的に決定できる強力な手法である。また、放射光の特徴で

あるエネルギー可変性を生かして、入射光のエネルギーを変えることで光電子の非弾性平均自由行程を調整し、試料の深さ方向の化学結合状態に関する情報を得られる。図1はK吸着したSmS表面におけるSm 3dおよび4d内殻スペクトルとその励起エネルギー依存性である。図1(a)のSm 3d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 $Sm^{2+}$ および $Sm^{3+}$ 多重項成分に対応する。K蒸着前(0 ML)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。通常、アルカリ金属吸着は、電子ドープの効果を引き起こす。しかしながら、Smのイオン価の変化は、ホールドープ(電子が抜ける)ことを表しており、通常の変化とは逆になっている。図1(b)-(d)は同様にSm 3d, 4d内殻スペクトルのK蒸着による変化を励起エネルギーを変えて観測した結果であり、光電子の運動エネルギーを変化させている。どの光電子スペクトルにおいても、図1(a)と同様にK蒸着による $Sm^{2+}$ のピーク強度に対する $Sm^{3+}$ 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につれて小さくなっている。一般に、光電子の運動エネルギーが高いほど非弾性平均自由行程が長くバルク敏感になると予想されるため、この結果は、表面近傍のみSm価数が2価から3価に変化していることを示唆する。

Smイオンの価数の変化の詳細を追跡するために、図1(e)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、同種の解析で汎用的に用いられる 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た。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 のイオン価数が 3.0 価へ価数転移したことを示している。

### 角度分解光電子分光によるバンド構造観測

内殻光電子分光から、キャリア注入により Sm のイオン価数が増大することが明らかとなった。では価数の変化に対応して、SmS 表面は金色金属相に相転移したのだろうか？その検証には、金属的な電子状態が存在するかを確認することが有効である。図 2 は角度分解光電子分光により観測した、K 吸着前後における SmS のフェルミ準位近傍のバンド構造である。K 吸着前(図 2(a))では、結合エネルギー 1.5 eV 近傍に  $\text{Sm}^{2+} 4f$  多重項構造に由来した平坦な分散と、5 eV 近傍に S 3p 軌道に由来した分散が確認できる。フェルミ準位(結合エネルギー 0 eV)上には状態がないため、半導体(あるいは絶縁体)的な電子状態を持つことがわかる。K 吸着後のバンド構造(図 2(b))を見ると、 $\text{Sm}^{2+} 4f$  多重項構造及び S 3p バンドにわずかな変化が見られるが、フェルミ準位を横切る分散は現れないことがわかる。黒色絶縁体相では非占有状態に存在する Sm 5d 軌道に由来したバンドが、金色金属相ではフェルミ準位よりも下にシフトし Sm 4f 軌道と(サイト間で)混成すると予想されているが<sup>10)</sup>、そのような電子状態は観測されなかった。以上の結果は、K 吸着によるキャリア注入では、Sm イオン価数の急激な増大が起きるにも関わらず、BG 転移が起きていないことを示している。

### キャリアドープによる表面価数転移

圧力印加による BG 転移とキャリア注入による変化との違いは何だろうか？圧力印加の場合は、Sm イオン価数の増加に伴い、放出された自由電子が、Sm イオンとの強いクーロン相互作用により励起子

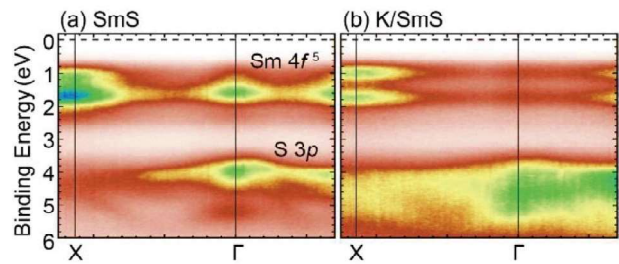


図 2 SmS における (a) K 吸着前及び (b) 吸着後の ARPES 観測結果。励起光エネルギー 60 eV。(T = 室温)。

を形成すると予想される。格子定数の減少により、この励起子の大きさ (Bohr 半径) が臨界格子定数に到達したとき、励起子の Mott 凝縮により BEC-BCS クロスオーバーが生じることで、BG 転移が起こると解釈することができる<sup>11)</sup>。一方で、K 吸着によるキャリア注入においても、同様にイオン価数が 3 価になった。つまり、Sm 原子の電子数が一つ減少、言い換えると自由電子が一つ放出されているはずである。しかし、価数転移だけでは格子定数が減少しないため、BG 転移が生じないと考えられる。以上の結果は、SmS における BG 転移には、格子定数の減少による励起子の Mott 凝縮が本質的な寄与を果たしていることを示唆している<sup>12)</sup>。

### おわりに

本稿では、現在、著者が取り組んでいる研究の一部を紹介させていただきました。本稿を執筆するにあたり、学生の頃から変わらず熱心にご指導頂いております木村真一教授に感謝申し上げます。本研究は、大阪大学大学院理学研究科の仲矢透氏・杉原弘基氏、量子科学技術研究開発機構の大坪嘉之主任研究員、分子科学研究所の田中清尚准教授、大阪大学大学院工学研究科の湯川龍助教、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の北村未歩助教、東北大学多元物質科学研究所の組頭広志教授、名古屋大学理学研究科の井村敬一郎助教、東京大学物性研究所の鈴木博之高度学術専門職員、愛知工業大学の佐藤憲昭教授との共同研究として行われました。この場をお借りして御礼申し上げます。最後に、執筆のご推薦を頂きました大阪大学大学院生命機能研究科の上田昌宏教授には、このような貴重な機会を与えていただき感謝いたします。

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) C.-J. Kang *et al.*, Phys. Rev. Mater. **3**, 081201(R) (2019).
- 5) S. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 023706 (2021).
- 6) R. Kitagawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **82**, 3641 (2003).
- 7) H. Ando *et al.*, JPS Conf. Proc. **30**, 011132 (2020).
- 8) T. Aruga and Y. Murata, Prog. Surf. Sci. **31**, 61 (1989).
- 9) P. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 172601 (2014).
- 10) C.-J. Kang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **114**, 166404 (2015).
- 11) D. Guerci *et al.*, Phys. Rev. Materials **3**, 054605 (2019).
- 12) T. Nakamura *et al.*, arXiv 2205.15522 (2022).

