

2008年5月15日

独立行政法人 理化学研究所

モット先生（1977年ノーベル物理学賞受賞）の謎を解明

- 酸化ニッケルはなぜ金属ではないのか？ -

銀白色の金属として知られるニッケルは、耐食性が高くステンレス鋼や硬貨などの原料として広く利用されています。一方、ニッケルが酸化した酸化ニッケルは電気を通しにくい絶縁体です。

しかし1930年頃、金属や絶縁体を記述する固体物理の基本理論である「バンド理論」上では、酸化ニッケルは逆に金属となっていました。

理論と現実の食い違いが生じ、当時の物理学者達は困惑し続けていました。物理学の巨匠のネヴィル・フランシス・モット(Nevill Francis Mott : 1977年ノーベル物理学賞受賞)もその1人でしたが、この問題の提起から70年以上経た現代でもその機構を正しく記述する理論が未だに確立できていません。

理研放射光科学総合研究センターの研究グループは、高輝度光科学研究センターと共同で、この「酸化ニッケルがなぜ金属でないのか？」という長年の謎を解明するため、大型放射光施設 SPring-8 のさまざまなエネルギーの X 線を駆使し、酸化ニッケルの電子の特徴を調べました。

その結果、世界を揺るがせた銅酸化物高温超伝導体の超伝導の担い手として知られる、ザン・ライス束縛状態（酸素とニッケルが複雑に絡み合った状態）の電子が電気伝導の担い手であることがわかり、酸化ニッケルなどの遷移金属酸化物の電気伝導機構の研究が大きく前進することになりました。これは、ザン・ライス束縛状態が銅酸化物高温超伝導体だけではなく、他の絶縁体にも存在する可能性も示唆しています。

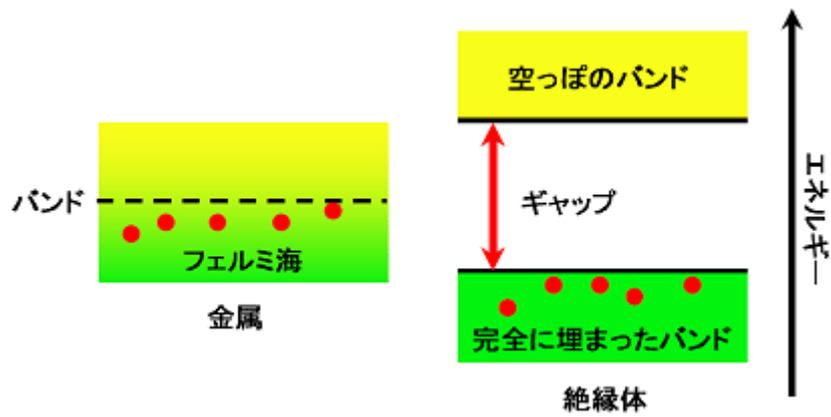
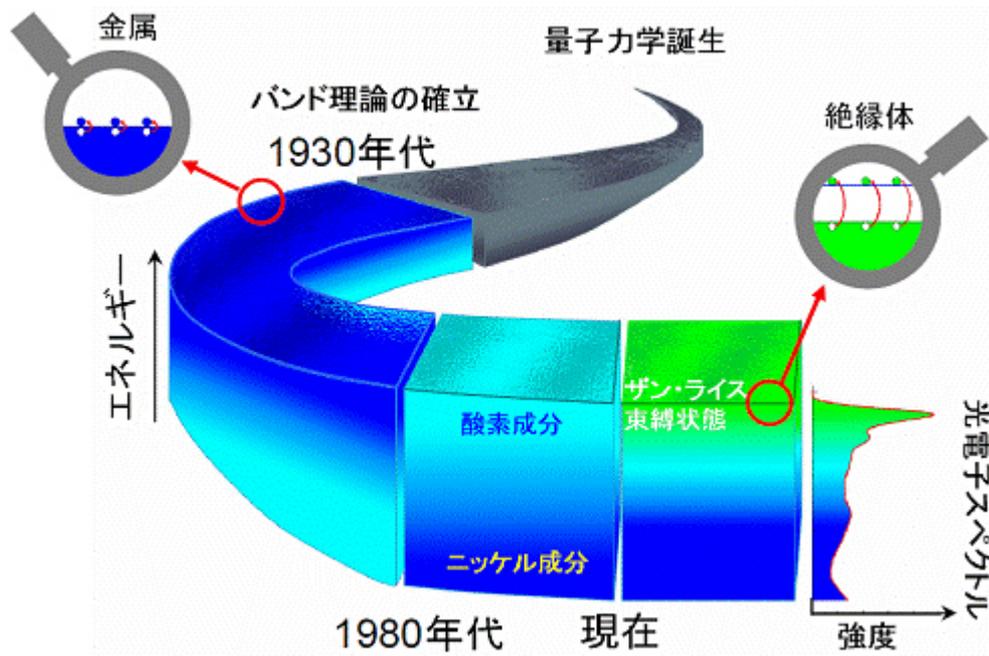


図 酸化ニッケルの電子状態の歴史（上）とバンド理論による金属・絶縁体の模式図（下）

2008年5月15日
独立行政法人 理化学研究所

モット先生（1977年ノーベル物理学賞受賞）の謎を解明

- 酸化ニッケルはなぜ金属ではないのか？ -

◇ポイント◇

- ・長年の謎を、世界最先端の硬 X 線光電子分光装置で解明
- ・酸化ニッケルが電気を流しにくい原因は、ニッケルと酸素の複雑な絡み合い
- ・さまざまなエネルギーの X 線で、電気伝導に関与する電子の特徴を検出

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、大型放射光施設SPring-8に設置した世界最高性能のX線光電子分光^{*1}装置を使って、「酸化ニッケル（NiO）がなぜ金属ではないのか？（なぜ電気を流しにくいのか？）」という長年の謎に迫り、電気伝導の機構がニッケルと酸素が複雑に絡み合った現象であることを解明しました。本研究は、放射光科学総合研究センター（石川哲也センター長）量子秩序研究グループ 励起秩序研究チームの辛埴チームリーダー（国立大学法人東京大学物性研究所教授兼任）と田口宗孝研究員、石川X線干渉光学研究室の石川哲也主任研究員、財団法人高輝度光科学研究センターの大橋治彦副主席研究員と仙波泰徳研究員らの共同研究による成果です。

酸化ニッケルは、古くから非常によく研究されてきた物質の1つで、固体物理の教科書には必ず出てきます。現代では、磁気素子や高密度磁気記録媒体などエレクトロニクス材料の基板としても使われています。金属や絶縁体を記述する基礎理論であるバンド理論^{*2}によれば、酸化ニッケルは金属となります。しかし、実際の酸化ニッケルを調べると、逆に電気を通しにくい絶縁体であることが1930年代頃から明らかになりました。このごくありふれた物質が「なぜバンド理論と合わず電気を流しにくいのか？」という問題について、当時の多くの物理学者たちは困惑していたそうです。そして、ネヴィル・フランシス・モット（Nevill Francis Mott：1977年ノーベル物理学賞受賞）をはじめとする、そうそうたる物理学の巨匠たちがこの問題に取り組んできましたが、問題の提起から70年以上も経た現代でも、その機構を正しく記述する理論がいまだに確立できていません。これまで、このわずかな電気伝導の担い手は酸素の電子であるとされてきました。

本研究は、これまでの解釈とは異なり、伝導の担い手はザン・ライス束縛状態^{*3}というニッケルと酸素が複雑に絡み合った状態にある電子であることを示しました。ザン・ライス束縛状態は、銅酸化物高温超伝導体^{*4}において超伝導の担い手として知られています。研究では、このザン・ライス束縛状態が銅酸化物高温超伝導体特有なものではなく、電荷移動型絶縁体^{*5}一般にも存在する可能性があることを指摘しました。

これは、これまで長い間、難問題とされてきた酸化ニッケルをはじめとする遷移金属酸化物^{*6}の伝導機構研究に新たな視点と理解を可能にしたと言えます。

この研究成果は、米国の科学雑誌『*Physical Review Letters*』（5月23日号）に掲載されるに先立ち、オンライン版（5月19日付け：日本時間5月20日）に掲載されます。

1. 背景

固体の性質の多くは、固体結晶中を動き回っている多数の電子の振る舞いによっ

て決まります。これらの電子の集団には、低いエネルギーを持ったものから高いエネルギーを持ったものまでさまざまな電子が存在します。これらを、エネルギーの低い順に下からつめていくと電子がぎっしりと詰まり、すし詰めになった状態ができます。物理学者たちは、この電子集団を海に見立てて「フェルミ海」^{*7}と呼びます。このフェルミ海では、低いエネルギーを持った電子が海の底の方に存在し、より高いエネルギーを持った電子ほど海面近くに存在します。そして個々の物質の主な性質は、海面近くにいるごく少数の電子によって支配されています。このため、物質の性質を調べたい場合、海面近くにいる電子がどのような特徴を持っているかを調べるのが非常に重要です。このように固体結晶中の多数の電子の様子を記述する固体物理の基礎理論をバンド理論といいます。このバンド理論は、量子力学の誕生から間もない1930年ごろまでに確立し、多くの点で成功を収めました。しかしながら、酸化ニッケルのような物質は、このバンド理論によれば金属ですが、実際は電気を流しにくい絶縁体です。

70年も前に提起されてきた「酸化ニッケルはなぜ金属ではないのか」という問題を研究する際にも、やはり酸化ニッケルの海面近くに存在する電子の性質が鍵を握っていました。N. F. モットをはじめとする物理学の巨匠たちがこの問題に挑戦してきた結果、酸化ニッケルの海面近くの電子は、ニッケルに束縛されたニッケルの電子からできている（図1の青い部分）と考えられるようになりました。しかし、その後1980年前半になり、その解釈が一変しました。海面近くの電子は、実は酸素の電子で（図1の水色の部分）、ニッケルの電子は海面よりずっと深いところにいるということが明らかになり、これが現在までの通説となっています。

しかし、この解釈でも実験結果と理論解析が一致しないこと（図2のAとCのピークの不一致）やX線エネルギーに対する依存性の実験結果と理論解析が一致しないこと（図3の赤破線と橙色実線の不一致）など、つじつまが合わない事象の存在が次第に明らかになり、現代でもその実験結果について正しく記述する理論が確立されていませんでした。

2. 研究手法と成果

研究グループは、硬X線内殻光電子分光法^{*8}と軟X線価電子帯光電子分光法^{*9}という2つの実験手法を用いて酸化ニッケルのフェルミ海の水面上近くにいる電子の特徴・性質を調べました。

硬X線内殻光電子分光測定は、大型放射光施設SPring-8の理研ビームライン29XUで行ないました。従来の内殻光電子分光では、用いたX線のエネルギーが小さかったため固体の表面の電子しか調べることができませんでした。今回の研究では、硬X線というエネルギーの大きいX線を用いることによって、表面ではなく固体内部の電子の性質を調べることが可能になりました。その結果、固体内部に存在するザン・ライス束縛状態というニッケルと酸素が複雑に絡み合った状態にある電子に由来する成分が格段に増加したため、従来よりもピーク強度が大きくなることを観測しました（図2のBと示したピーク）。

次に海面付近の電子の様子を直接観測するために、同じく理研ビームライン17SUの軟X線価電子帯光電子分光装置を用いて測定しました。さまざまなエネルギーのX線を用いて電子のエネルギーピークを調べた結果、本研究の理論解析と実験

結果のスペクトルがほぼ一致しました。(図3の黒実線と橙色実線)。このスペクトルの一致は、図2のBと示したピークと同じ起源をもつザン・ライス束縛状態にいる電子がX線のエネルギーに非常に敏感であることを示しています。

そして、上記の2つの異なる実験結果を矛盾なく説明する理論解析を行いました。

その結果、酸化ニッケルの電気伝導機構は、これまで考えられてきたものとは異なり、電気伝導の担い手がザン・ライス束縛状態にある電子であること(図1の緑色の部分)を発見しました。さらに、これまで電気伝導の担い手と考えられてきた酸素の電子は、海面よりもう少し深いところに存在し、ニッケルの電子はさらに深いところにいることがわかりました。ザン・ライス束縛状態は、銅酸化物高温超伝導体において超伝導の担い手として重要な役割を果たしていることがよく知られています。本研究では、そのザン・ライス束縛状態が銅酸化物高温超伝導体に特有なものではなく、電荷移動型絶縁体一般において存在する可能性のあることを示した点でも非常に重要です。

3. 今後の期待

この研究の成果は、これまで長い間、難問題とされてきた物質科学(固体物理)研究に新たな一步を踏み出すもので、遷移金属酸化物の電気伝導機構研究に関して新たな視点と理解を可能にします。また、不揮発性抵抗変化メモリー素子や電気抵抗スイッチングなどの次世代エレクトロニクス材料として酸化ニッケルを応用しようとする研究も盛んに行なわれています。新しい機能を持ったデバイスを作製するためには、その材料の基礎的な電子状態を正確に理解することが、極めて重要な要因となります。したがって、酸化ニッケルの電気を流しにくい原因が、ニッケルと酸素の複雑な絡み合いであるという新しい電子状態の解釈は、酸化ニッケルなどの遷移金属酸化物を次世代エレクトロニクス材料として応用する際の重要な指針になると期待できます。

(問い合わせ先)

(研究内容に関すること)

独立行政法人理化学研究所

放射光科学総合研究センター 励起秩序研究チーム

チームリーダー 辛 埴(しん しぎ)

Tel: 0791-58-2933 (内線 3370)

研究員 田口 宗孝(たぐち むねたか)

Tel: 0791-58-2933 (内線 7827)

播磨研究所 研究推進部 企画課

Tel: 0791-58-0900 / Fax: 0791-58-0800

(ビームラインに関すること)

(ビームライン 17SU)

放射光科学総合研究センター 石川 X 線干渉光学研究室
専任研究員 大浦 正樹 (おおうら まさき)
Tel : 0791-58-0803 (内線 3812)

(ビームライン 29XU)
放射光科学総合研究センター 石川 X 線干渉光学研究室
専任研究員 西野 吉則 (にしの よしのり)
Tel : 0791-58-2806(内線 3406)

(SPring-8 に関すること)
財団法人高輝度光科学研究センター 広報室
Tel : 0791-58-2785 / Fax : 0791-58-2786

(報道担当)
独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当
Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715
Mail : koho@riken.jp

<補足説明>

※1 X 線光電子分光

物質に X 線を照射し、試料表面から放出する電子の個数とエネルギーの関係を調べることにより、物質内の電子状態を調べる実験手法。この手法により、物質内の電子のエネルギー分布を直接観測することが可能。

※2 バンド理論

物質を構成する原子の外側の価電子は固体中をほとんど自由に動き回る。バンド理論は、周期的な原子配列をもつ物質中の電子の状態を量子力学に基づいて記述する固体物理のもっとも基本的な理論の 1 つである。

※3 ザン・ライス束縛状態

銅と酸素が複雑に絡み合った電子状態で、銅酸化物高温超伝導体の機構を説明するために 1988 年にスイス連邦工科大学の F.C.ザン(Fu-Chun Zhang:現 香港大学)と T.M.ライス (Thomas Maurice Rice:トーマス・モーリス・ライス)が理論的に導き出した。現在では銅酸化物高温超伝導体を理解するうえでの基本的理論となっている。

※4 銅酸化物高温超伝導体

1986 年に IBM チューリッヒ研究所の J. G. ベドノルツと K. A. ミューラーの両博士が、超伝導転移温度が 30K を超える銅の酸化物を発見。これを契機として、物性科学史上まれに見る集中的な物質合成探索と物性研究が展開され、現在では 20 種類以上の異なる結晶構造を持つ銅酸化物高温超伝導体が見いだされている。

※5 電荷移動型絶縁体

2つの元素または多数の元素からなる遷移金属酸化物は、大きくモット・ハバード型と電荷移動型の2つに分類することができる。前者では、遷移金属元素上の電子が電気伝導に寄与し、後者では酸素上の電子が電気伝導に寄与する。今回の成果は、電荷移動型では酸素上の電子に加えて、ザン・ライス束縛状態の電子が電気伝導に寄与する可能性を示唆している。

※6 遷移金属酸化物

Ti、V、...、Cu や Y、Zr、...、Ag など、物性を担う最外殻の d 軌道が完全に満たされていない遷移金属(周期表の 3 族から 11 族に属する金属)を含む酸化物。d 電子の複雑な相互作用により、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果などの多彩な性質を示す。

※7 フェルミ海

バンド理論によれば、結晶の周期性によって生じたエネルギーの束(バンド)を電子がエネルギーの低い順に埋めていく。バンドが電子によって途中までしか埋められない場合が金属である(図4の左側)。この電子がぎっしり隙間なく詰った電子集団を海面に見立ててフェルミ海と呼ぶ。絶縁体では、海面近くに2つに分裂したバンドが存在し、上のバンドと下のバンドの間にエネルギーの隙間(ギャップ)が生じる。下のバンドは電子によって完全に埋められ、上のバンドには電子が存在しない。(図4の右側) 上下のバンドの間のギャップを越えるエネルギーを持った電子だけが上の空のバンドに上がることができ、電気伝導を担う電子になることができる。絶縁体ではこうした電子の数が非常に少ないため、電気を流しにくい性質となる。金属では、このエネルギーのギャップが存在しないため、海面付近の電子が海面からすぐ上の状態に上がることができ、電気を流しやすい性質になる。

※8 硬 X 線内殻光電子分光法

硬 X 線とは、3keV~100keV のエネルギーの高い X 線を意味する。硬 X 線内殻光電子分光法とは、硬 X 線を使ってフェルミ海の底に存在する電子を1つ取り出した時に、海面近くの電子がどのように開いた穴を埋めようとするかで海面の電子の性質を調べる手法。

※9 軟 X 線価電子帯光電子分光法

軟 X 線とはおおよそ 100eV~3000eV(3keV) のエネルギーの低い X 線を意味する。軟 X 線価電子帯光電子分光法とは、フェルミ海の海面近傍に存在する電子を直接取り出すことによって、海面近傍の電子の性質を調べる手法。

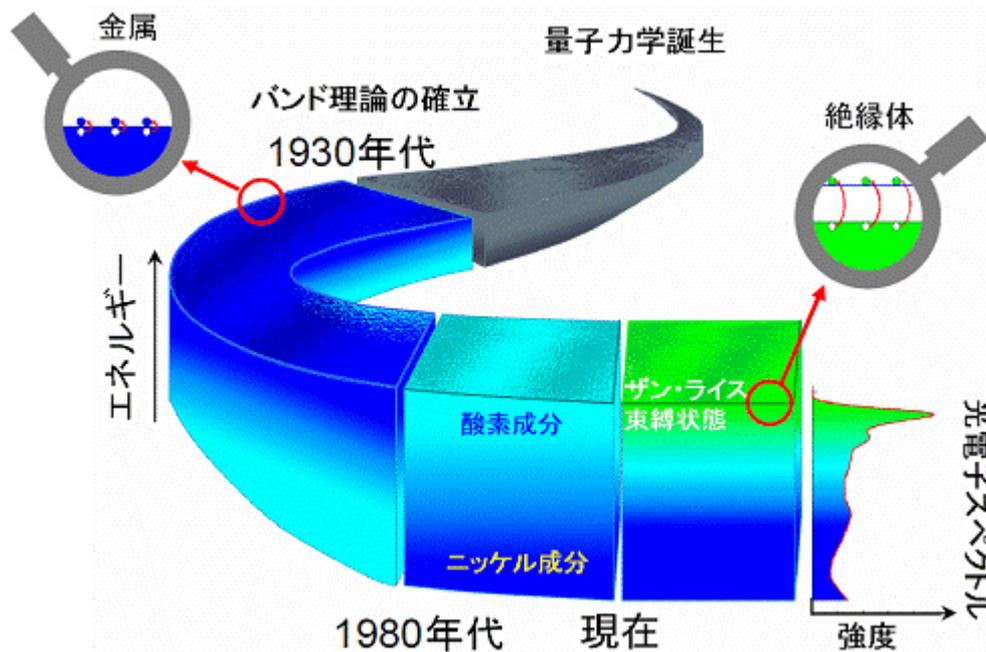


図1 酸化ニッケルの電子状態の歴史

1930年代に確立されたバンド理論によると、実際とは異なり、酸化ニッケルは金属になってしまう。その後多くの物理学者たちがこの問題に挑戦してきた結果、海面近くの電子はニッケルに束縛された電子で、それによって絶縁体になるとされた。1980年代にその解釈は一変し、海面近くの電子は酸素の電子であると解釈されるようになり、現在までの通説となっていた。

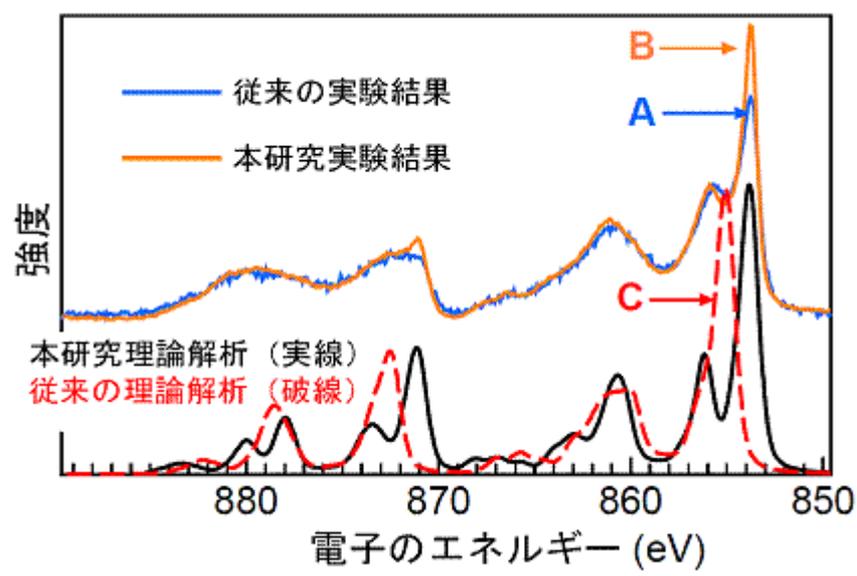


図2 酸化ニッケルの硬 X 線内殻光電子分光

従来の理論解析（赤の破線）ではピーク C は 1 つのピークであったのに対して、本研究の理論解析（黒の実線）ではピーク C が 2 つに分裂し実験結果を再現できるよ

うになった。また、従来までの実験結果（青線）と比べてピーク A の強度がピーク B まで増大し、強度の点においても実験結果と理論解析がほぼ一致した。

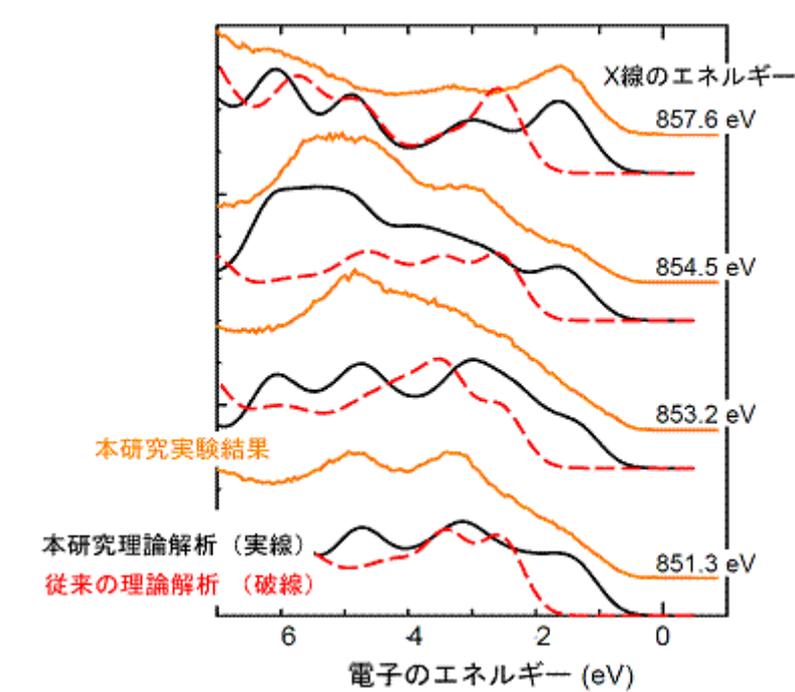


図3 酸化ニッケルの軟 X 線価電子帯光電子分光

硬 X 線に比べてエネルギーの低い軟 X 線を利用して、海面近傍の電子を直接観測した。実験ではさまざまな軟 X 線のエネルギーを用いて光電子スペクトルのエネルギー依存性を調べた。従来の理論解析の結果に比べ、今回のザン・ライス束縛状態の成分を含めた理論解析の結果は、低エネルギー領域 (0 eV ~ 約 4 eV までの電子のエネルギー範囲) の実験スペクトルの形状が X 線のエネルギーによって変化していく様子をよく再現できるようになった。

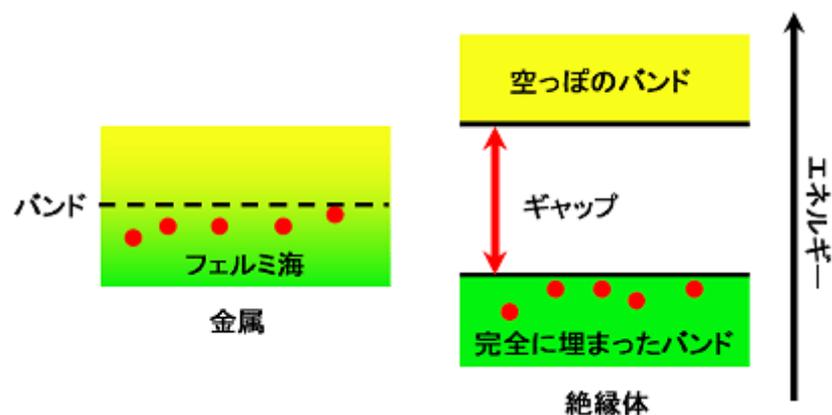


図4 バンド理論による金属・絶縁体の模式図

金属（左）と絶縁体（右）の電子状態。赤点が電子を示す。