

令和 5 年 6 月 10 日現在

機関番号：37115

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03842

研究課題名(和文)酸素量制御されたルテニウム酸化物の角度分解光電子顕微分光

研究課題名(英文) Angle-resolved photoemission microspectroscopy of oxygen-controlled ruthenium oxides

研究代表者

井野 明洋 (Ino, Akihiro)

久留米工業大学・工学部・教授

研究者番号：60363040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：層状ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 の金属絶縁体転移を担う電子構造を解明するため、角度分解光電子“顕微”分光、高品質単結晶の育成、酸素量制御による金属化の3つを軸に研究開発を進めました。モット絶縁体に Ca_2RuO_4 に微量の過剰酸素を導入すると、電子状態のエネルギー分布がeVスケールで劇的に変化して、2枚の正方形型のフェルミ面が出現することを、直接観測により明らかにしました。これは、過剰酸素の導入によって、バンド選択的なモット転移が起きることを示しています。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 は、電流・圧力・温度・元素置換などの外的刺激に敏感に反応するモット絶縁体ですが、絶縁相から金属相に至る電子状態の変化の経路が、外的刺激の種類によって異なり、多様な形態を示すことが判明しました。過剰酸素を導入した Ca_2RuO_4 のフェルミ面の直接観測から得られた知見は、強相関物質で見られる激しい物性現象のしくみの解明と制御方法の構築につながる有力な手がかりを提供します。

研究成果の概要(英文)：In order to elucidate the electronic structure responsible for the metal-insulator transition in layered ruthenium oxide Ca_2RuO_4 , we have conducted research and development based on three main schemes: angle-resolved photoelectron "micro" spectroscopy, growth of high-quality single crystals, and metallization by controlling oxygen amount. Our direct observation has revealed that the introduction of a small amount of excess oxygen into the Mott insulator, Ca_2RuO_4 , brings about a dramatic change in the energy distribution of the electronic state on the eV scale, and results in the emergence of two square-shaped sheets of Fermi surface. This indicates that the band-selective Mott transition occurs with introducing excess oxygen.

研究分野：物性物理学

キーワード：モット絶縁体 遷移金属酸化物 フェルミ面 光電子分光

1. 研究開始当初の背景

物質科学の発展は、物性の起源を解明し、物性の発現を制御したいという2つの動機に支えられてきました。そのような観点から、層状ルテニウム酸化物のモット絶縁体 Ca_2RuO_4 が注目を集めています。この物質は、温度・圧力・元素置換によって絶縁体から金属に転移するだけでなく、わずか 40 V/cm 程度の電場で金属化し、さらに電流によって金属状態が保持されるとともに、巨大反磁性が発現します [1,2]。また、高压下の超伝導 [3] や巨大な負の熱膨張 [4] も報告されています。電場や電流による物性制御の可能性は、デバイスへの応用につながるものとして期待されています。しかし、 Ca_2RuO_4 の電子状態については、直接的な実験データが不足していました。劇的な物性現象のしくみを解明してその制御方法を探るには、外的刺激に敏感なモット絶縁体の起源となる金属相のフェルミ面の形状やバンド分散の様子を、実験的に明らかにする必要があります。

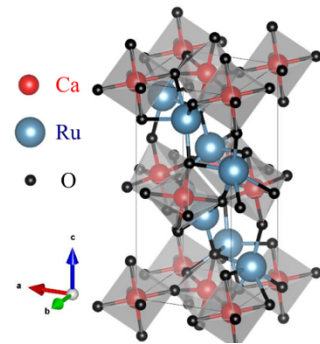


図1 Ca_2RuO_4 の結晶構造。

ここで問題になっていたのが、「表面の状態」と「試料の結晶性」、および、「酸素量の不定性」です。通常の方法では、広範囲で乱れない結晶表面が必要なため、これまで Ca_2RuO_4 のバンド分散の観測は困難でした。また、遷移金属酸化物は、試料の作製条件や後処理によって、酸素量が容易に変化して、物性が激変します。実際に、 VO_2 のモット絶縁相は、電場誘起の酸素欠損によって抑制されることが知られています [5]。

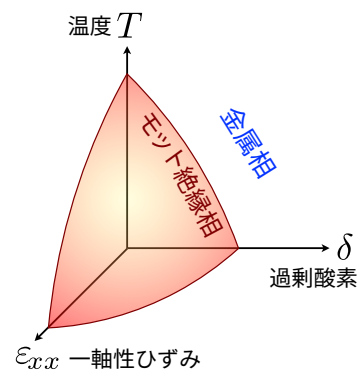


図2 $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ の絶縁相と金属相。過剰酸素によってモット絶縁体を金属に転移させて、フェルミ面とバンド分散を直接観測する。

2. 研究の目的

そこで、本研究課題は、「角度分解光電子 "顕微" 分光」、「高品質な単結晶の育成技術」、「酸素量制御による金属化 (図2)」の3つを軸とする取り組みを通して、これまでの問題点を克服し、絶縁相と金属相における電子の状態を波数空間で直接観測することを目的としました。

3. 研究の方法

まず、酸素量が制御された $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ の高品質単結晶を育成しました。浮遊帯域溶融法において、石英管内に充填する混合ガスの酸素分圧を3気圧に上げることで、十分に過剰酸素を含む $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ 単結晶が得られました。過剰酸素の効果で、金属絶縁体転移が 364 K から 358 K に低下することを示しました。

次に、軟X線ARPESの走査顕微制御ソフトウェアを開発しました。励起光として、大型放射光施設 SPring-8 の BL25SU から得られる $350 - 500 \text{ eV}$ の軟X線を使用し、ビームのスポットサイズを約 $10 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$ まで絞りました。電子分析器として、偏向レンズが装備された DA30 (シエンタ・オミクロン社) を使用し、エネルギー分解能を約 60 meV に設定しました。酸素量が制御された $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ 単結晶を超高真空中で劈開したのちに、本課題で整備した走査顕微機能を用いて二次元マッピングを行い、試料表面の質の空間分布を評価しました。そして、最も平坦かつ一様な微小領域に励起光を当てて、ARPES スペクトルを収集しました。

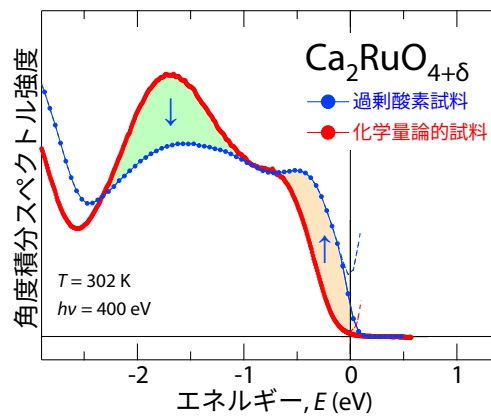


図3 $\text{Ca}_2\text{RuO}_{4+\delta}$ の角度積分光電子スペクトル強度。過剰酸素を導入すると、フェルミ準位近傍に電子状態が出現する [6]。

4. 研究成果

(1) 過剰酸素導入によるスペクトル密度の移動と低エネルギー電子状態の出現

図3は、過剰酸素導入による電子状態のエネルギー分布の変化を示します。化学量論的試料では、 -1.7 eV 付近に d_{xz}/d_{yz} バンド、 -0.8 eV 付近に d_{xy} バンドがあることが知られているのですが、酸素導入によって、前者のピークが減少するとともに、後者のピークが移動し、フェルミ準位近傍に出現した状態によってギャップが埋まる様子が直接的に観測されました。微量の過剰酸素が、電子状態に eV スケールの劇的な変化をもたらすことが明らかになりました。

(2) 過剰酸素導入による2つの正方形型のフェルミ面の出現

図4は、角度分解光電子顕微分光によって得られた電子状態の波数空間マッピングです。 -7 eV や -5 eV など、価電子帯の分散は過剰酸素の有無によってほとんど変化しません。一方、 0 eV でのマッピングから、化学量的試料ではエネルギー・ギャップが開いているのに対して、過剰酸素試料では M 点周りと Γ 点周りのそれぞれに正方形型のフェルミ面が出現することが判明しました。これらのフェルミ面の面積は、過剰酸素がもたらすホール注入量に比べて圧倒的に大きいため、微小な過剰酸素によってエネルギー・ギャップが消失したことを示しています。

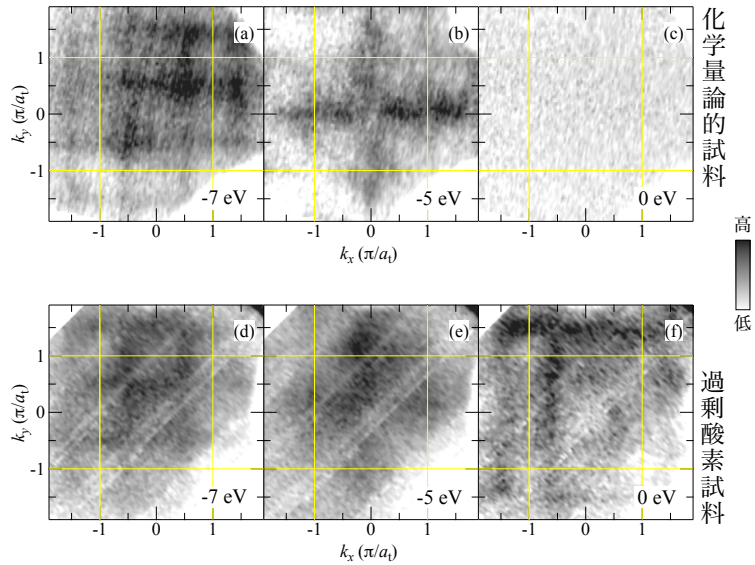


図4 CaRuO_{4+x} の電子状態の波数空間マッピング。上段が化学量論的試料、下段が過剰酸素試料。エネルギーは、左列が -7 eV 、中列が -5 eV 、右列が 0 eV 。化学量的試料ではエネルギー・ギャップがあいているが、過剰酸素試料では M 点周りと Γ 点周りに正方形型のフェルミ面が観測された [6]。

(3) フェルミ面の模型構築

CaRuO_{4+x} のフェルミ面とバンド分散の観測結果にあわせて、強束縛近似バンド模型を構築しました。最近接の平行および直交軌道間の移動積分を t_{\parallel} と t_{\perp} 、第二近接移動積分を t_2 、化学ポテンシャルを μ として、それぞれの電子構造パラメータを、 $t_{\perp}/t_{\parallel}=0.08$ 、 $t_2/t_{\parallel}=0.08$ 、 $\mu/t_{\parallel}=0.29$ と決定しました。この模型により再現されたフェルミ面を図5に示します。

(4) バンド選択的なモット転移

一般に、 Sr_2RuO_4 に代表されるルテニウム酸化物の金属相のフェルミ面は、 d_{xz}/d_{yz} バンドによる α 面と β 面、および、 d_{xy} バンドによる γ 面によって構成されます。本研究課題で対象とした過剰酸素を含む CaRuO_{4+x} の場合、フェルミ面は α 面と β 面だけで構成され、 γ 面は観測されませんでした。これは、 d_{xz}/d_{yz} バンドだけで選択的にモット転移が起きていることを示しています [6]。

(5) 金属化の手法に依存する電子状態の変遷

また、金属化の手法によって、出現するフェルミ面が異なることが示されました。例えば、一軸性ひずみで金属化すると、 α 、 β 、 γ 面のすべてが出現すると報告されています [7]。また、 Ca の 10% を Sr に置き換えて金属化させた場合は、 α 面のみが出現すると報告されています [8]。

従って、モット絶縁体 CaRuO_4 から金属に至る経路は1つではなく、金属化の手法に依存して多様な形態があることがわかりました。そして、モット絶縁体 CaRuO_4 の特性を活用するには、酸素量の制御が不可欠で、かつ、有力な手段となるでしょう。

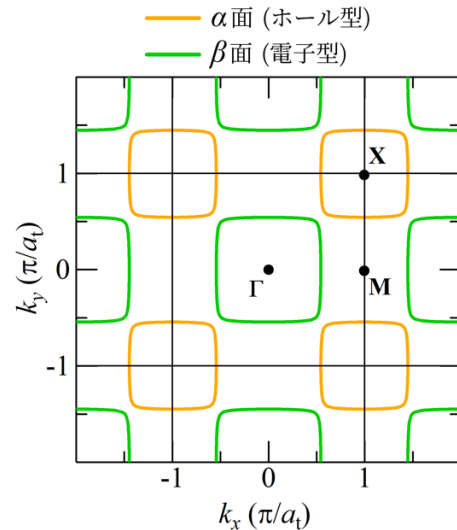


図5 過剰酸素を含む CaRuO_{4+x} 試料で観測されたフェルミ面の強束縛近似模型。 d_{xz}/d_{yz} バンドによる α 面と β 面が観測されたが、 d_{xy} バンドによる γ 面は観測されなかった。

引用文献

- [1] F. Nakamura *et al.*, *Sci. Rep.* **3**, 2536 (2013).
- [2] C. Sow *et al.*, *Science* **358**, 1084 (2017).
- [3] K. Takenaka *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 14102 (2017).
- [4] P. L. Alireza *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 052202 (2010).
- [5] J. Jeong *et al.*, *Science* **339**, 6126 (2013).
- [6] T. Miyashita *et al.*, *Solid State Commun.* **326**, 114180 (2021).
- [7] S. Riccò *et al.*, *Nat. Commun.* **9**, 4535 (2018).
- [8] M. Kim *et al.*, *npj Quantum Mater.* **7**, 59 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takeo Miyashita, Hideaki Iwasawa, Tomoki Yoshikawa, Shusuke Ozawa, Hironoshin Oda, Takayuki Muro, Hiroki Ogura, Tatsuhiko Sakami, Fumihiko Nakamura, Akihiro Ino	4. 巻 326
2. 論文標題 Emergence of low-energy electronic states in oxygen-controlled Mott insulator Ca ₂ RuO ₄ +	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Communications	6. 最初と最後の頁 114180/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ssc.2020.114180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Ino, T. Kubo, S. Ishizaka, H. Takita, W. Mansuer, K. Shimada, S. Ueda, H. Kito, I. Hase, S. Ishida, K. Oka, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Yoshida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, K. Kawashima, Y. Yanagi	4. 巻 105
2. 論文標題 Direct observation of the electronic structure of the layered phosphide superconductor ZrP ₂ -xSex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195111/1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.195111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Ishizaka, A. Ino, T. Kono, Y. Miyai, S. Kumar, K. Shimada, H. Kito, I. Hase, S. Ishida, K. Oka, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Yoshida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, K. Kawashima, Y. Yanagi, A. Kimura	4. 巻 105
2. 論文標題 Evidence for Dirac nodal-line fermions in a phosphorous square-net superconductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L121103/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.L121103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Ideta, S. Johnston, T. Yoshida, K. Tanaka, M. Mori, H. Anzai, A. Ino, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Ishida, K. Takashima, K. M. Kojima, T. P. Devereaux, S. Uchida, A. Fujimori	4. 巻 127
2. 論文標題 Hybridization of Bogoliubov Quasiparticles between Adjacent CuO ₂ Layers in the Triple-Layer Cuprate Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ + Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 217004/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.127.217004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 小倉弘幹, 酒見龍裕, 井野明洋, 中村文彦
2. 発表標題 パルス電場を用いたMott絶縁体Ca ₂ RuO ₄ の電気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒見龍裕, 小倉弘幹, 井野明洋, 野島勉, 中村文彦
2. 発表標題 電気二重層トランジスタをもちいた長時間電場印加によるCa ₂ RuO ₄ の金属化
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeo Miyashita, Hideaki Iwasawa, Tomoki Yoshikawa, Shusuke Ozawa, Hironoshin Oda, Takayuki Muro, Hiroki Ogura, Tatsuhiko Sakami, Fumihiko Nakamura, Akihiro Ino
2. 発表標題 Soft X-Ray Angle-Resolved Photoemission Study of Oxygen-Controlled Ca ₂ RuO ₄ +
3. 学会等名 Oxide Superspin 2021 (OSS2021), Kyoto, Japan (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石坂仁志, 井野明洋, 河野嵩, 宮井雄大, Shiv Kumar, 島田賢也, 鬼頭聖, 長谷泉, 石田茂之, 岡邦彦, 藤久裕司, 後藤義人, 吉田良行, 伊豫彰, 荻野拓, 永崎洋, 川島健司, 柳陽介, 木村昭夫
2. 発表標題 放射光ARPESによるP正方格子を有する超伝導体における線ノード型ディラック粒子の観測
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 (2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西岡幸美, 石坂仁志, 井野明洋, 河野嵩, 鬼頭聖, 長谷泉, 石田茂之, 岡邦彦, 藤久裕司, 後藤義人, 吉田良行, 伊豫彰, 荻野拓, 永崎洋, 川島健司, 柳陽介, 木村昭夫
2. 発表標題 放射光角度分解光電子分光によるP正方格子を有する超伝導体ZrP ₂ -xSexにおける線ノードディラック粒子の観測
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 (2022年)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮下剛夫, 岩澤英明, 吉川智己, 小澤秀介, 尾田拓之進, 室隆桂之, 小倉弘幹, 酒見龍裕, 中村文彦, 井野明洋
2. 発表標題 酸素量制御したルテニウム酸化物Ca ₂ RuO ₄ + の軟X線角度分解光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石坂仁志, 田北仁志, 宮下剛夫, Wumiti Mansuer, Eike F. Schwier, 島田賢也, 岩澤英明, 上田茂典, 石田茂之, 川島健司, 吉田良行, 伊豫彰, 永崎洋, 鬼頭聖, 井野明洋
2. 発表標題 A15型超伝導体Nb ₃ SnおよびNb ₃ Alの高分解能光電子分光と電子フォノン相互作用
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 酒見龍裕, 大内拓, 小倉弘幹, 橋口浩明, 井野明洋, 野島勉, 中村文彦
2. 発表標題 電気二重層トランジスタをもちいたCa ₂ RuO ₄ の金属化と印加電圧特性
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小倉弘幹, 橋口浩明, 酒見龍裕, 井野明洋, 中村文彦
2. 発表標題 Mott絶縁体Ca ₂ RuO ₄ の低温状態での微小電流による高抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西岡幸美, 石坂仁志, 黒田健太, 井野明洋, Shiv Kumar, 島田賢也, 鬼頭聖, 長谷泉, 石田茂之, 岡邦彦, 藤久裕司, 後藤義人, 吉田良行, 伊豫彰, 荻野拓, 永崎洋, 川島健司, 柳陽介, 木村昭夫
2. 発表標題 複合アニオン超伝導体 HfP ₂ -xSex における線ノード型ディラック電子の直接観測
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 A. Ino, S. Ishizaka, T. Kubo, T. Kono, Y. Miyai, H. Takita, W. Mansuer, S. Kumar, K. Shimada, S. Ueda, H. Kito, I. Hase, S. Ishida, K. Oka, H. Fujihisa, Y. Gotoh, Y. Yoshida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, K. Kawashima, Y. Yanagi, A. Kimura
2. 発表標題 Anion mixing effects on the electronic structure of a phosphorus-based Dirac nodal-line superconductor ZrP ₂ -xSex
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yukimi Nishioka, Satoshi Ishizaka, Kenta Kuroda, Akihiro Ino, Shiv Kumar, Kenya Shimada, Hijiri Kito, Izumi Hase, Shigeyuki Ishida, Kunihiko Oka, Hiroshi Fujihisa, Yoshito Gotoh, Yoshiyuki Yoshida, Akira Iyo, Hiraku Ogino, Hiroshi Eisaki, Kenji Kawashima, Yousuke Yanagi, Akio Kimura
2. 発表標題 Direct observation of Dirac nodal-line fermions in a mixed-anion superconductor HfP ₂ -xSex
3. 学会等名 American Physical Society March Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	岩澤 英明 (Iwassawa Hideaki) (90514068)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究 所 放射光科学研究センター・上席研究員 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------