

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K13882

研究課題名（和文）電子相関と乱れによる低エネルギー励起構造の実験的決定

研究課題名（英文）Experimental determination of low-energy excited structures by electronic correlation and disorder

研究代表者

大槻 太毅 (Ootsuki, Daiki)

京都大学・人間・環境学研究科・助教

研究者番号：80780957

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では電子相関と乱れが共存する系における1粒子励起スペクトルを光電子分光法により直接観測し、電子相関と乱れに起因する特徴的な電子構造の解明に取り組んだ。特に、ルテニウム酸化物や半導体物質における不純物効果を電子状態の観点から調査した。特徴的な電気伝導性を示すルテニウム酸化物においては角度分解光電子分光によるバンド構造の観測に成功し、表面とバルクの両面から電子状態を決定した。さらに半導体物質においては不純物添加により形成される局在準位を決定し、電気伝導に与える影響について議論した。また、研究の中で半導体物質の表面において極低密度電子状態が実現していることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現実の物質では電子相関と乱れの効果が共存している。しかし、両者が顕著に異なる性質を示すことから取り扱いが困難であり、特に強相関電子系においてはほとんど理解が進んでいない。本研究では、多体電子相関と乱れの効果が共存する系において電子状態の直接観測から1粒子励起スペクトルを決定した。強相関電子系における我々の研究成果は、強相関電子系における不純物伝導の理解を深化させ、理論研究との更なる相乗効果をもたらすと考えられる。さらに不純物添加した半導体のフェルミ準位近傍の電子状態の決定は、熱電材料の性能向上や不純物添加による強磁性などの機能性の付与など更なる展開も期待される。

研究成果の概要（英文）： In this research project, we have directly observed the single-particle excitation spectra in systems where electron correlation and disorder coexist using photoelectron spectroscopy and worked to clarify the characteristic electronic structures induced by electron correlation and disorder. In particular, we have investigated the impurity effect in Ru oxides and semiconducting materials from the perspective of electronic states. In Ru oxides, we have successfully observed the band dispersion and determined the bulk and surface electronic structures. Furthermore, for the semiconducting materials, we have determined the localized level formed by the impurity substitution and discuss the effect to the electrical conductivity. During this research, we also discovered that the extremely low-density state is realized in vicinity of surface on the semiconducting materials.

研究分野：物性物理学

キーワード：強相関電子系 アンダーソン局在 光電子分光 1粒子スペクトル関数 遷移金属

### 1. 研究開始当初の背景

物質の電気伝導性は多体問題を含む物性物理学の最も基本的な問題の一つである。物質の電気伝導性はバンド理論に基づく物質固有のバンド構造と電子相関に強く影響される。特に強い電子相関は電子を局在化させ、モット絶縁体化させる。このモット絶縁体が金属になるとき、その近傍では高温超伝導や巨大磁気抵抗、スピン・電荷・軌道秩序など非常に興味深い量子現象が現れる。一方で、もう一つ重要な役割を担うのが不純物などから生じる不規則性(乱れ)である。伝導電子は乱れにより散乱され、量子力学的な干渉効果により局在する(アンダーソン局在)。これらの絶縁体は電気を流さないという共通の性質を持つが、1粒子励起スペクトルに大きな違いが存在する。バンド絶縁体やモット絶縁体がフェルミ準位近傍においてギャップ構造を示すのに対し、アンダーソン絶縁体は有限の状態密度を示す。しかし、現実の物質は電子相関と乱れが共存することからこれらを単独に取り扱うだけでは理解できない。この問題は物質の電気伝導性という物性物理学における根本的な問いにも関わらず、電子相関と乱れを同時に扱うことの困難さからその全貌が明らかにされてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、電子相関と不純物などの乱れの効果が働く物質系に対し、1粒子励起スペクトルを決定することである。特に電子相関については弱相関から強相関系まで異なる電子相関の働く様々な物質系に対して、実験的に電子状態を決定し、乱れの効果や電気伝導性との関係を俯瞰的に明らかにする。

### 3. 研究の方法

このような目的に対して、実験的に1粒子励起スペクトルを直接観測できる手法は光電子分光法である。光電子分光法の有する高エネルギー分解能を用いてフェルミ準位近傍のバンド構造を測定し、1粒子励起スペクトルを精密決定する。また、内殻構造はバンド構造や電子相関、そして不純物添加による価数状態の変化などを反映する。そこで真空紫外領域だけではなく、X線領域の励起光を用いた光電子分光実験を併用して行い、不純物添加による電子状態への影響を多角的に評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 不純物添加したルテニウム酸化物における1粒子スペクトル関数の決定

不純物添加により金属絶縁体転移を示すルテニウム酸化物について角度分解光電子分光(ARPES)、硬X線光電子分光(HAXPES)を行い、詳細な電子構造解析を行った。 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は低温において構造相転移を伴う金属-金属転移を示す物質である。この低温相は非常に僅かなTi添加により電気抵抗率が著しく上昇する。図1は相転移前後におけるフェルミ面とバンド構造である。相転移を跨いで電子状態が大きく変化していることがわかる。さらに系統的なTiドーピング依存性を調べ、不純物置換に伴う1粒子励起スペクトルの抽出に成功した。さらにこれがバルク由来であることも確認している。これらの結果は非常に僅かな遷移金属置換による劇的な乱れの効果とそれに伴うスペクトル形状の変化を反映している。

低温においてモット絶縁体である $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ はCaサイトをSrで置換することで金属絶縁体転移を示す。このとき、電気抵抗率の温度依存性は不純物ホッピング伝導を示しており、電子相関効果とSr置換による乱れの効果が期待される。そこで $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ についてもARPESとHAXPESを行い、電子状態を明らかにした。その結果、バルク絶縁体上に表面金属状態が実現

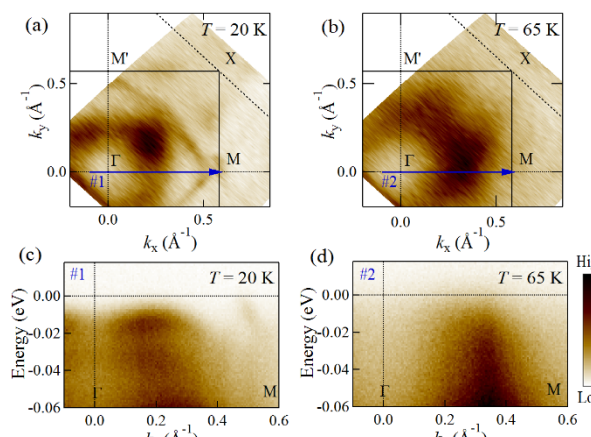


図1. ARPESによる $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ のフェルミ面とバンド分散の温度依存性。

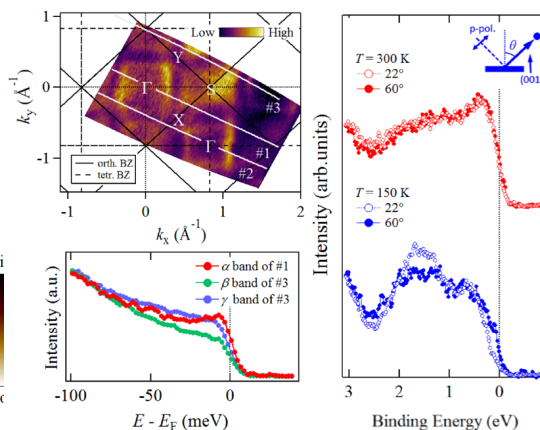


図2. ARPESとHAXPESによる $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ( $x = 0.06$ )の表面金属状態。

していることを明らかにした (図2)。また、その表面金属状態において強い電子-格子相互作用を示すキック構造の観測に成功した。キック構造は母物質の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においては報告例があるが、Sr 置換した  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  系では世界で初めての報告である (D. Ootsuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 114704 (2022))。

### (2) 半導体物質における不純物置換効果と表面電子状態

半導体  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  は透明導電性半導体であり、Sn 置換により伝導性が制御できる。この系に対して遷移金属元素を不純物添加すると電気伝導性が大きく変化するだけではなく、磁気的な特性が変化し、強磁性を発現する。この系において HAXPES 及び共鳴軟 X 線光電子分光研究を進め、Mn 添加による電子状態の変化を明らかにした。図3は Mn 添加に伴うフェルミ準位近傍の電子状態を示す。ホール添加量の増加に伴い、フェルミ準位近傍の強度が強く抑制されている (D. Ootsuki *et al.*, *Phys. Rev. Materials* **7**, 124601 (2023))。この結果は、キャリア数と電気伝導率の変化と非常に良い一致を示しており、特に Mn 2p-3d の共鳴過程を用いることでバンドギャップ中に形成される不純物添加された Mn 3d 軌道の局在準位を決定した。この結果により透明半導体に添加された不純物がどのような準位を形成し、電気伝導性に影響を及ぼすのかが明らかになった。

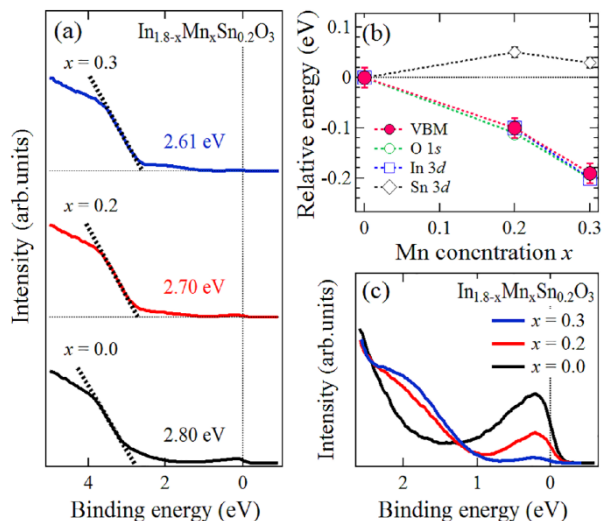


図3. HAXPES による遷移金属を不純物添加した透明導電性薄膜  $\text{In}_{1.8-x}\text{Mn}_x\text{Sn}_{0.2}\text{O}_3$  の価電子帯スペクトル

カルコパイライト型半導体  $\text{CdSnAs}_2$  は古くから知られている II-IV-V<sub>2</sub> 系の化合物半導体である。この物質にキャリア注入するとフェルミ面が形成され、明瞭な Shubnikov-de Haas 振動が観測される。しかし、この物質の電気抵抗率はほとんど温度依存性を示さず ( $\text{RRR} \sim 1$ )、強い乱れの効果が期待される。そこでこの物質において ARPES を行い、フェルミ準位近傍の電子構造を精密決定した。その結果、表面近傍においてキャリア数が著しく低下しており、非常に軽い有効質量を有すること、さらにバンドギャップの増大効果が観測された。また、フェルミ面を構成するバンド分散の準粒子幅は非常に広く、バンド端近傍における強い乱れの効果を示唆している (図4 : D. Ootsuki *et al.*, *Phys. Rev. Materials* **8**, 044604 (2024))。この結果は、非常に極低密度の三次元電子ガス状態が実現していることを示しており、ウィグナー結晶やアンダーソン局在の関係など、低密度電子ガス系における新しい研究の潮流に繋がることを期待される。

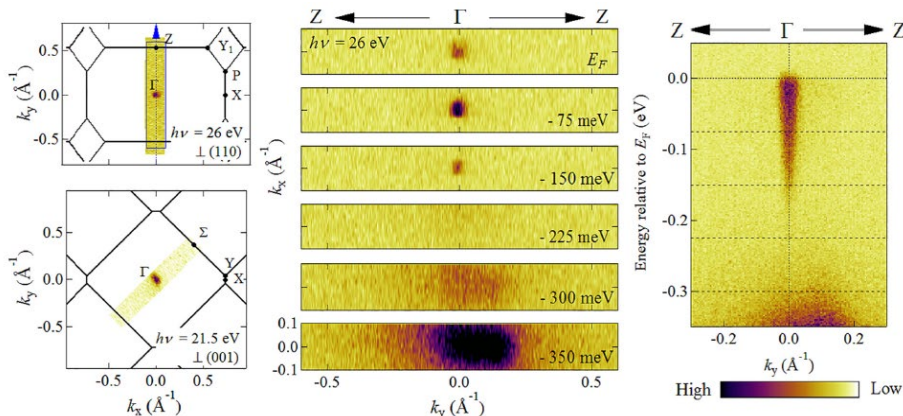


図4. ARPES によるキャリア数の減少したカルコパイライト型半導体の  $\text{CdSnAs}_2$  のフェルミ準位近傍の伝導体バンド構造

### (3) 擬一次元遷移金属カルコゲナイド化合物における熱電特性と配位子置換効果

擬一次元遷移金属カルコゲナイド化合物は励起子絶縁体候補物質である  $\text{Ta}_2\text{NiSe}_5$  などの量子現象の舞台としてだけでなく、熱電特性や輸送特性を議論する非常に豊かな物質系である。特に半金属  $\text{Ta}_2\text{PdSe}_6$  は非常に低い抵抗率と高いゼーベック係数が共存する非常に特徴的な半金属物質である。この物質の詳細なフェルミ面と明瞭なバンド分散を観測し成功し、半金属的な電子状態が実現していることを明らかにした。また、Se サイトや Ta サイトを他の元素で置換する

ことで電気伝導性やゼーベック係数などの熱電特性が非常に顕著に変化することが報告されている。そこでこのような混晶系においても ARPES を行い、この物質の特徴的な輸送現象と 1 粒子励起スペクトルとの比較を行った。

(4) 籠状物質である  $\text{BaIr}_2\text{Ge}_7$  における非調和振動モードの抽出

電気抵抗率は低温において上凸の温度依存性を示す。この電気抵抗率は不純物由来の飽和抵抗成分と電子・フォノン相互作用成分の寄与を考慮することにより理解されてきた。一方で、比熱測定からは籠状構造由来の非調和振動モードの存在が指摘されている。しかし、構造解析からは非調和振動モードがないことが指摘されており、この系における非調和振動モードの有無が議論となっていた。そこで本研究では 1 粒子スペクトル関数を抽出し、電気抵抗率の温度依存性と比較を行った。その結果、不純物由来の飽和抵抗を考えずに弱い非調和振動成分を用いて電気抵抗率の温度依存性を再現することができることを明らかにした(S. Ishida, D. Ootsuki *et al.*, Phys. Rev. B **107**, 045116 (2023))。

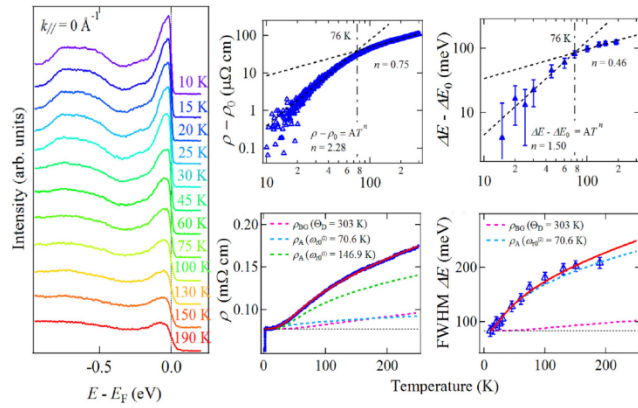


図 4. ARPES による籠状化合物  $\text{BaIr}_2\text{Ge}_7$  のフェルミ準位近傍のスペクトル関数の温度依存性と電気抵抗率との比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Otsuki Daiki, Hishikawa Ayuko, Ishida Tatsuhiro, Shibata Daisuke, Takasuka Yukie, Kitamura Miho, Horiba Koji, Takagi Yasumasa, Yasui Akira, Sow Chanchal, Yonezawa Shingo, Maeno Yoshiteru, Yoshida Teppei	4. 巻 91
2. 論文標題 Metallic Surface State in the Bulk Insulating Phase of Ca <sub>2</sub> -xSrxRuO <sub>4</sub> (x = 0.06) Studied by Photoemission Spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114704/1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.114704	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ishida Tatsuhiro, Otsuki Daiki, Ishida Shigeyuki, Kitamura Miho, Horiba Koji, Takagi Yasumasa, Yasui Akira, Ikenaga Eiji, Kawashima Kenji, Yanagi Yousuke, Iyo Akira, Eisaki Hiroshi, Yoshida Teppei	4. 巻 107
2. 論文標題 Electronic structure and anharmonic phonon mode in Ba <sub>1</sub> 2Ge <sub>7</sub> with two-dimensional Ba-Ge networks studied by photoemission spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 045116/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.107.045116	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 Otsuki Daiki, Okamura Hidekazu, Mitsumoto Shogo, Ikemoto Yuka, Moriwaki Taro, Arita Masashi, Yoshida Teppei, Kudo Kazutaka, Ishii Hiroyuki, Nohara Minoru, Mizokawa Takashi	4. 巻 90
2. 論文標題 Pressure Induced Spectral Redistribution due to Te <sub>2</sub> Dimer Breaking in AuTe <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 114705/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.114705	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

1. 著者名 Otsuki Daiki, Ishida Tatsuhiro, Tsutsumi Naoya, Kobayashi Masaki, Inagaki Kohdai, Yoshida Teppei, Takeda Yukiharuru, Fujimori Shin-ichi, Yasui Akira, Kitagawa Saiki, Nakamura Toshihiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Mn substitution on the electronic structure for Mn-doped indium-tin oxide films studied by soft and hard x-ray photoemission spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 124601/1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.7.124601	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 Ootsuki Daiki, Takatsu Hiroshi, Funada Kohei, Ishida Tatsuhiro, Arita Masashi, Ideta Shinichiro, Tanaka Kiyohisa, Kageyama Hiroshi, Yoshida Teppei	4. 巻 8
2. 論文標題 Tiny Fermi surface with an extremely light mass of ternary chalcopyrite CdSnAs <sub>2</sub> revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 044604/1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.8.044604	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 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 大槻太毅, 石田達弘, 北村未歩, 有田将司, 中埜彰俊, 丸岡うらら, 寺崎一郎, 吉田鉄平
2. 発表標題 角度分解光電子分光による遷移金属カルコゲナイトTa <sub>2</sub> Pd(Se <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> ) <sub>6</sub> の電子状態観測
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 大槻太毅
2. 発表標題 乱れに起因するルテニウムナノシートの金属絶縁体転移
3. 学会等名 放射光学会若手部会 オンライン研究会 - 放射光分光を用いた低次元電子状態研究とその展望 - (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Ootsuki
2. 発表標題 Metallic surface state of Ca <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> RuO <sub>4</sub> studied by photoemission spectroscopy
3. 学会等名 Optics & Photonics International Congress (OPIC2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊東和輝, 大槻太毅, 石田達弘, 三田将隆, 宇陀慎太郎, 小寺健二郎, 木内久雄, 豊田智史, 福田勝利, 堀場弘司, 組頭広志, 吉田鉄平
2. 発表標題 Ruナノシートの光電子分光: 基板依存性
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 三田将隆, 湯澤祐介, 石田達弘, 宇陀慎太郎, 伊東和輝, 大槻太毅, 北村未歩, 中埜彰俊, 丸岡うらら, 寺崎一郎, 吉田鉄平
2. 発表標題 励起子絶縁体候補物質Ta <sub>2</sub> NiSe <sub>5</sub> の共鳴光電子分光
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 大槻太毅, 石田達弘, 三田将隆, 伊藤和輝, 宇陀慎太郎, 北村未歩, 中埜彰俊, 丸岡うらら, 寺崎一郎, 吉田鉄平
2. 発表標題 層状遷移金属カルコゲナイドTa <sub>2</sub> PdSe <sub>6</sub> の角度分解光電子分光
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 K. Kawamura, D. Ootsuki, T. Ishida, T. Yoshida, M. Morita, K. Fukuda, and H. Yoshida
2. 発表標題 Thickness Dependent Metal-Insulator Transition in Ru Nanosheets Probed by Low-Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堤直也, 石田達拡, 大槻太毅, 保井晃, 北川彩貴, 中村敏浩, 吉田鉄平
2. 発表標題 硬X線光電子分光による $\text{In}_{1.95}\text{-xMn}_{0.05}\text{SnxO}_3$ 薄膜へMn置換効果の研究
3. 学会等名 日本物理学会2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 堤直也, 石田達拡, 大槻太毅, 稲垣洸大, 小林正起, 竹田幸治, 藤森伸一, 高木康多, 保井晃, 北川彩貴, 中村敏浩, 吉田鉄平
2. 発表標題 希薄磁性半導体 $\text{In}_{2-x-y}\text{MnxSnyO}_3$ の光電子分光
3. 学会等名 第37回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Naoya Tsutsumi, Tatsuhiro Ishida, Daiki Ootsuki, Kohdai Inagaki, Masaki Kobayashi, Yukiharu Takeda, Shin-ichi Fujimori, Yasumasa Takagi, Akira Yasui, Saiki Kitagawa, Toshihiro Nakamura, Teppei Yoshida
2. 発表標題 Photoemission spectroscopy of diluted magnetic semiconductor $\text{In}_{2-x-y}\text{MnxSnyO}_3$
3. 学会等名 MRM2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堤直也, 石田達拡, 大槻太毅, 稲垣洸大, 小林正起, 竹田幸治, 藤森伸一, 高木康多, 保井晃, 北川彩貴, 中村敏浩, 吉田鉄平
2. 発表標題 光電子分光による希薄磁性半導体 $\text{In}_{2-x-y}\text{MnxSnyO}_3$ の電子状態研究
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 Daiki Ootsuki
2. 発表標題 Molecular-like cluster formation of calaverite AuTe <sub>2</sub> studied by photoemission and infrared spectroscopies
3. 学会等名 Optics & Photonics International Congress (OPIC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Ootsuki
2. 発表標題 Metallic Surface State in the Bulk Insulating Phase of Ca <sub>2</sub> -xSrxRuO <sub>4</sub> Studied by Photoemission Spectroscopy
3. 学会等名 HAXPES2024 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024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

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