

機関番号：34506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740244

研究課題名(和文) 高分解能バルク敏感光電子分光による d 電子系化合物の電子相関と準粒子状態の研究

研究課題名(英文) Electron correlation and quasiparticle states in d-electron systems studied by high-resolution bulk-sensitive photoelectron spectroscopy

研究代表者

山崎 篤志 (Yamasaki, Atsushi)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：50397775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000 円、(間接経費) 870,000 円

研究成果の概要(和文)：深い光電子検出深さを活かした光電子分光法により、主量子数の別なく広く d 電子系化合物のバルク電子構造を調べた。5 d 電子系化合物における強いスピン軌道相互作用が実際に系の物性に重要な寄与をしている一方で、広くモット絶縁体だと言われている 3 d・5d 電子系化合物においても、反強磁性相互作用が系の絶縁化に重要な役割を果たしていることが明らかになった。一方、FeSeのように金属化すると、フェルミ液体として電子構造が記述可能であることがわかる。

研究成果の概要(英文)：Bulk electronic structures in strongly correlated nd (n=3,4,and 5) electron systems have been investigated by high-energy photoelectron spectroscopy with large probing depth. The strong spin-orbit interaction gives a dominant contribution to the physical properties in the 5d electron systems. Even in the well-known "Mott" insulators in 3d and 5d electron systems, for instance Sr2IrO4, it has been revealed that the anti-ferromagnetic correlation effect plays an important role in the insulating states. Meanwhile, the electronic states in metallic d-electron systems, for instance an iron superconductor FeSe, can be simply described as the Fermi liquid.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性I

キーワード：光電子分光 バルク敏感 鉄系超伝導体 d電子系 モット絶縁体 スピン軌道相互作用 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

近年、鉄を含む化合物における超伝導の発見に代表されるように多くの興味深い物性が d 電子系の化合物において見いだされている。銅酸化物系超伝導体の母体が電子相関の強い Mott 絶縁体であるのに対して、この鉄系超伝導体では母体が金属的であることから、超伝導に寄与する Fe の $3d$ 電子は強い遍歴的性質を持つと予想された。研究代表者はこれまでにこの鉄系超伝導体の中でももっとも基本的な構造を持つ FeSe に対してバルク敏感な電子分光研究を推進し、その Fe $3d$ 電子の電子相関が鉄系超伝導体群の中でも比較的強く、これにより電子質量が増強していることを明らかにしてきた。FeSe ではこの電子相関に起因して Fe $3d$ 電子は準粒子となり、フェルミ準位近傍に顕著な準粒子構造を形成していた。このような準粒子構造はバルク電子状態に起因しており、正確な知見を得るためにはバルクに敏感な電子状態研究が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が本学において立ち上げた極低エネルギー光励起高分解能バルク敏感光電子分光装置と SPring-8 などに整備されている高エネルギー放射光バルク敏感光電子分光装置を駆使して、超伝導や金属絶縁体転移など異常物性が発現する d 電子系強相関物質群におけるバルク準粒子の波数空間での構造やエネルギー分散を明らかにし、研究代表者がこれまでに進めてきたバルク敏感な光電子分光研究に関する知見を活用して、準粒子構造や電子相関と異常物性との関係及び異常物性の起源について包括的な理解を目指す。また、研究代表者自身が計算を行う配置間相互作用を取り入れた不純物アンダーソンモデルに基づく理論スペクトルやバンド計算の自己エネルギー補正などにより得られたスペクトルを実験結果と比較することによって、既存のモデルの適用範囲について検討を行うとともに d 電子系における異常物性に関する準粒子構造のモデルの提案を行う。

対象物質群として、鉄を含む超伝導体の中でもこれまでの研究に関連しており、さらに強い電子相関が報告されている Fe(Se,Te)系およびキャリアをドーピングすることで高い超伝導転移温度が期待されている TlFe_2Se_2 系を主たる候補として挙げる。その他に金属絶縁体転移が見いだされている $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_{16}$ や $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ など、その他の $3d$ 電子化合物や $4d$, $5d$ 電子系化合物を対象とすることで金属から絶縁体に至るまでの物質系に依存しない普遍的な d 電子系準粒子状態の振る舞いについて理解を目指す。

3. 研究の方法

(1) 鉄系超伝導体 FeSe と非超伝導体 FeSe の軟 X 線光吸収分光および極低エネルギー励起

光電子分光と理論計算による解析

超伝導を示す正方晶 FeSe と非超伝導体である六方晶 FeSe に対して、Fe $2p$ - $3d$ 光吸収分光と $h\nu$ が 10eV 程度の極低エネルギー励起光電子分光実験を行った。光吸収分光実験の結果に対しては、原子モデルおよびクラスターモデルに基づいて Fe $2p$ - $3d$ 吸収スペクトルを計算し、実験との比較を行った。

(2) TlFe_2Se_2 の高エネルギーバルク敏感光電子分光と理論スペクトルとの比較

FeSe とおなじ Fe と Se を含む超伝導体であるにも関わらず、母体が絶縁体である TlFe_2Se_2 について軟 X 線、硬 X 線光電子分光実験を実施し、内殻スペクトルに対してクラスターモデル計算による解析を行った。

(3) ペロブスカイト型イリジウム酸化物および、その Rh 希釈系の高エネルギーバルク敏感光電子分光と理論スペクトルとの比較

ペロブスカイト型イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 , Ba_2IrO_4 に対して、高エネルギー光電子分光を行い、Ir $5d$ 状態の寄与を多く含むバルク電子構造を観測した。また、金属絶縁体転移を示す Sr_2IrO_4 の Rh 希釈系 $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_4$ に対して同様の実験を行った。

(4) TlFe_2Se_2 およびペロブスカイト型イリジウム酸化物の温度可変・極低エネルギー励起光電子分光

鉄系超伝導体母物質である TlFe_2Se_2 と、キャリアドーピングにより超伝導発現が期待されているペロブスカイト型イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 , Ba_2IrO_4 に対して、温度可変・極低エネルギー励起角度分解光電子分光実験を行った。

4. 研究成果

(1) 鉄系超伝導体 FeSe と非超伝導体 FeSe の軟 X 線光吸収分光および極低エネルギー励起光電子分光と理論計算による解析

最もシンプルな構造を持つ鉄系超伝導体 FeSe について、極低エネルギー光電子分光実験および軟 X 線光吸収分光実験を行うと共に、その結果を理論計算と比較することで新たな知見を得た。具体的には、正方晶および六方晶 FeSe において得られた極低エネルギー励起光電子スペクトルに対して、バンド計算の自己エネルギー補正を行った 1 粒子励起スペクトルとの比較を行った。その結果、正方晶 FeSe では、これまで我々が軟 X 線領域での光電子分光実験と理論計算から見積もった繰り込み因子をそのまま適用できることが明らかとなった。これは正方晶 FeSe の層状構造に起因しており、比較的表面的電子構造に敏感な $h\nu = 40\text{eV}$ 程度の励起光による光電子分光でもバルクを特徴付ける電子構造を検出可能であることを意味している。また、原子モデルおよびクラスターモデルにより Fe $2p$ - $3d$ 吸収スペクトルを理論的に求め、実

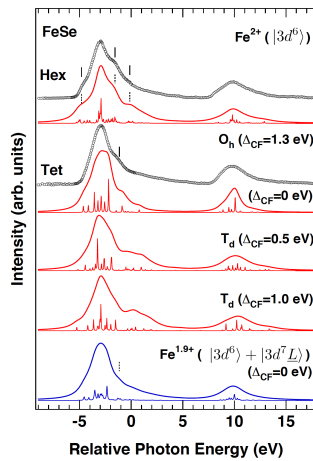


図1．正方晶である超伝導体 FeSe (Tet と表示) および六方晶である非超伝導体 FeSe (Hex と表示) の Fe 2p-3d 光吸収スペクトル (白抜き黒丸) と理論計算スペクトルとの比較．

実験結果と比較することで、六方晶 FeSe では結晶場を考慮した原子モデル計算により実験スペクトルの形状を再現できるのに対して、正方晶 FeSe では配位子からの電荷移動を考慮しなければスペクトル形状を再現できないことを明らかにした(図1). これは、六方晶 FeSe では Fe 3d 電子の局在性が高く、正方晶 FeSe では Se 原子の 4p 軌道と Fe 原子の 3d 軌道の混成がより重要になっていることを示している．

(2) TlFe₂Se₂ の高エネルギーバルク敏感光電子分光と理論スペクトルとの比較

軟 X 線および硬 X 線光電子分光スペクトルからは、フェルミ準位近傍に局在的な Fe 3d バンドが存在することを示す結果が得られた．この構造は、理論的に予測されているバンドよりも高結合エネルギー側に位置しており、この差異は理論計算では TlFe₂Se₂ の基底状態が金属になるという実際との差異と対応する．

(3) ペロブスカイト型イリジウム酸化物および、その Rh 希釈系の高エネルギーバルク敏感光電子分光と理論スペクトルとの比較

5d 遷移金属酸化物における遷移金属 5d 電子では、3d および 4d 電子に比べて on-site クーロンエネルギーが小さく、電子相関が弱いと考えられている．しかし、重元素特有の強いスピン軌道相互作用に起因した特異な現象・物性が期待される．本研究で注目した Sr₂IrO₄ は絶縁体であり、この絶縁性は Ir 5d 電子軌道がスピン軌道相互作用により分裂して、幅の狭いバンドがクーロン相互作用によりさらに上部および下部ハバードバンドに分裂したことに起因すると考えられてきた．この Sr₂IrO₄、Ba₂IrO₄ および Sr₂Ir_{1-x}Rh_xO₄ に対して、ドイツシンクロトロン DESY- Petra III などの放射光施設においてバルク敏感光電子分光実験を行った．また、極低エネルギー励起光電子分光実験により Sr₂IrO₄ のフェ

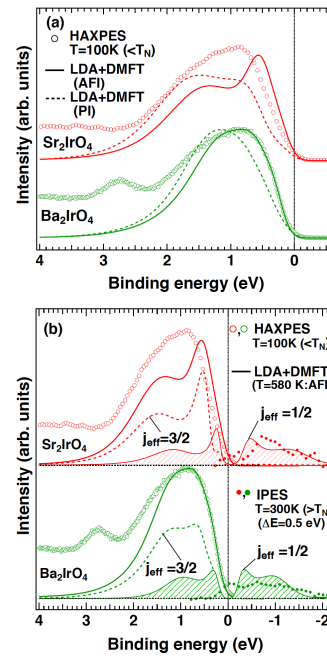


図2．Sr₂IrO₄ および Ba₂IrO₄ の硬 X 線光電子分光スペクトルと動的平均場理論に基づくバンド計算 (LDA+DMFT) から求められた理論スペクトルとの比較．(a) 理論スペクトルでは、反強磁性絶縁体と常磁性絶縁体を仮定した 2 つのスペクトルを示した．(b) 逆光電子分光から得られた非占有側の電子構造も併せて示している．

ルミ準位近傍での準粒子構造の温度変化を詳細に調べた．また、これらの実験結果について、Sr₂IrO₄ と Ba₂IrO₄ の反強磁性相に対して動的平均場近似を行ったバンド計算から得られた電子構造との比較などから、これらの物質が絶縁体化している起源として、従来から指摘されている電子相関によるモット転移という単純な機構ではなく、反強磁性相関が関連するスレーター絶縁体的な性格も含まれていることを明らかにした(図2) ．

(4) TlFe₂Se₂ およびペロブスカイト型イリジウム酸化物の温度可変・極低エネルギー励起光電子分光

鉄系超伝導体母物質である TlFe₂Se₂ と、キャリアドーピングにより超伝導発現が期待されているペロブスカイト型イリジウム酸化物 Sr₂IrO₄ および Ba₂IrO₄ において、これらの化合物の物性を決定づけているのは Fe 3d と Ir 5d 電子状態であり、主量子数が違いながらも、ともに絶縁化しているこれらの化合物の電子構造について共通点・相違点を見いだすことが本研究の大きな目的である．両者は一般にモット絶縁体と言われているが、TlFe₂Se₂ に対しての実験で、50-300K の温度領域でフェルミ準位近傍の光電子放出強度が大きく変化し、低温でギャップが発達している様子が明らかになった．このような振る舞いは、この系の絶縁化にスレーター的なメカニズムも関与していることを示唆している．一方、硬 X 線励起の価電子帯光電子分光から、反強磁性相互作用が系の絶縁化に支配的であると結論づけたイリジウム酸化物では、温

度変化によるギャップ構造の変化は観測されなかった。また, Ir 4f 内殻光電子スペクトルの解析から, バルクでは他の Ir 化合物とは明らかに異なる特徴的な電荷移動型スペクトル構造を持つことを明らかにした。この構造は電子相関の重要性を示しており, 光電子分光実験からスレーター, モット両方の相互作用が系の絶縁性に寄与していることを明らかにすることが可能であることを示した。

研究期間全体を通して, 5 d 電子系化合物における強いスピン軌道相互作用が実際に系の物性に重要な寄与をしている一方で, 広くモット絶縁体だと言われている 3 d・5d 電子系化合物においても, 反強磁性相互作用が極めて重要な役割を果たしていることが明らかになった。一方, FeSe のようにいったん金属化してしまうと, フェルミ液体として電子構造を記述可能であることがわかる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

A. Yamasaki (1 番目), S. Tachibana, H. Fujiwara, A. Higashiya, A. Irizawa, O. Kirilmaz, M. Sing, H. Yoshida, H. Okabe, M. Isobe, R. Claessen, T. Ishikawa, S. Imada, A. Sekiyama, and S. Suga ほか計 27 名

“Bulk nature of layered perovskite iridates beyond the Mott scenario: An approach from bulk sensitive photoemission study”

Phys. Rev. B **89**, 121111-1-5 (2014) (Rapid Communications)

査読あり

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.121111

A. Yamasaki, O. Kirilmaz, A. Irizawa, A. Higashiya, T. Muro, H. Fujiwara, F. Pfaff, P. Schriderer, J. Gabel, M. Sing, M. Yabashi, K. Tamasaku, A. Hloslovskyy, H. Okabe, H. Yoshida, M. Isobe, J. Akimitsu, W. Drube, T. Ishikawa, S. Imada, A. Sekiyama, R. Claessen, and S. Suga

“Spin-Orbit-Coupling-Induced j_{eff} States in Perovskite Iridates Studied by Photoemission Spectroscopy”

J. Phys. Soc. Jpn. (Supplement) 印刷中
査読あり

A. Higashiya, A. Yamasaki, S. Imada, A. Sekiyama, T. Muro, Y. Kato, M. Isobe, Y. Ueda, and S. Suga

“Study of Electronic Structures in Hollandite-type Vanadium Oxide by Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy”

J. Phys. Soc. Jpn. (Supplement) 印刷中
査読あり

G. Berner, M. Sing, H. Fujiwara, A. Yasui, Y. Saitoh, A. Yamasaki, Y. Nishitani, A. Sekiyama, N. Pavlenko, T. Kopp, C. Richter, J. Mannhart, S. Suga, and R. Claessen

“Direct k -Space Mapping of the Electronic Structure in an Oxide-Oxide Interface”

Phys. Rev. Lett. **110**, 247601-1-5(2013)
査読あり

DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.247601

A. Yamasaki (1 番目) ほか計 21 名

“Electronic structures of the FeSe superconductor studied by high-energy photoelectron spectroscopy”

Journal of Physics: Conference Series **391**, 012141 1-4(2012)

査読あり

DOI:10.1088/1742-6596/391/1/012141

Y. Nishitani, A. Yamasaki (12 番目) ほか計 12 名

“Bulk-Sensitive Photoemission Spectroscopy of TlFe_2Se_2 ”

Journal of Physics: Conference Series **391**, 012115 1-4(2012)

査読あり

DOI:10.1088/1742-6596/391/1/012115

[学会発表](計 11 件)

山崎篤志, “ペロブスカイト型イリジウム酸化物のバルク電子状態”, 日本物理学会, 2013 年 09 月 25 日~28 日, 徳島大学
A. Yamasaki, “Spin-Orbit-Coupling-Induced j_{eff} States in Perovskite Iridates Studied by Photoemission Spectroscopy”, 強相関電子系国際会議 (SCES2013), 2013 年 08 月 05 日~09 日, 東京大学

A. Yamasaki, “Spin-orbit-coupling-induced j_{eff} states in perovskite iridates studied by photoemission spectroscopy”, ドイツ物理学会, 2013 年 03 月 10 日~15 日, ドイツ Regensburg

A. Yamasaki, “Spin-orbit-coupling-induced j_{eff} states in perovskite iridates studied by photoemission spectroscopy”, International Workshop on “Correlated Electrons at Surfaces and Interfaces”, 2012 年 10 月 1 日~4 日, ドイツ Würzburg

A. Yamasaki, “Bulk-Sensitive Photoemission Study on Sr_2IrO_4 ”, 電子分光および電子構造の国際会議 (ICES2012), 2012 年 09 月 16 日~21 日, フランス Saint Malo

Y. Nishitani, “Bulk-Sensitive Photoemission Spectroscopy of TlFe_2Se_2 ”, 電子分光および電子構造の国際会議 (ICES2012) 2012 年 09 月 16 日~21 日, フランス Saint Malo

西谷嘉人, “ TlFe_2Se_2 のバルク敏感光電子分光 2”, 日本物理学会, 2012 年 3 月 24 日~28 日, 関西学院大学

西谷嘉人, “ TlFe_2Se_2 のバルク敏感光電子分光”, 日本物理学会, 2011 年 9 月 21 日~24 日, 富山大学

A. Yamasaki, “Bulk sensitive photoemission study of FeSe and related compounds”, HAXPES 2011, 2011 年 9 月 14 日~16 日, ドイツ ハンブルク

A. Yamasaki, “Electronic Structures of the FeSe Superconductor Studied by High-Energy Photoelectron Spectroscopy”, 強相関電子系国際会議 (SCES2011), 2011 年 8 月 29 日~9 月 3 日, イギリス ケンブリッジ大学

Y. Nishitani, “Bulk-Sensitive Photoemission Spectroscopy of TlFe_2Se_2 ”, 強相関電子系国際会議 (SCES2011), 2011 年 8 月 29 日~9 月 3 日, イギリス ケンブリッジ大学

〔その他〕

ホームページ

甲南大学電子物性研究室 山崎 研究業績

<http://www.phys.konan-u.ac.jp/~yamasaki/papers.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 篤志 (YAMASAKI ATSUSHI)

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号: 50397775