

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05186

研究課題名(和文) 波数分解光電子分光による真のバルク強スピン軌道結合電子構造と異常物性の相関解明

研究課題名(英文) Spin-orbit coupled electronic structures studied by bulk-sensitive angle-resolved photoemission spectroscopy

研究代表者

山崎 篤志 (YAMASAKI, ATSUSHI)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：50397775

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イリジウム酸化物 Sr_2IrO_4 、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 SrIrO_3 について、軟X線励起角度分解光電子分光実験を行い、3次元波数空間での電子構造を明らかにした。実験結果から、 Ir-O ネットワークの次元性が増加するに伴い、エネルギーバンドがフェルミ準位を横切って系が金属化することが明らかとなった。また、ネール温度の上下での光電子スペクトルの変化を調べた結果、 Sr_2IrO_4 が温度の変化に関わらずエネルギーギャップ構造を保持する一方、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ では高温相でフェルミ端が観測され、金属化していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we systematically investigate three-dimensional momentum-resolved electronic structures of Ruddlesden-Popper-type iridium oxides $\text{Sr}_n\text{IrO}_{3n+1}$ using soft-x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. Our results provide direct evidence of an insulator-to-metal transition that occurs upon increasing the dimensionality of the IrO_2 -plane structure. This transition occurs when the spin-orbit-coupled $j_{\text{eff}} = 1/2$ band changes its behavior in the dispersion relation and moves across the Fermi energy. In addition, an emerging band along the $G(0,0,0)$ - $R(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ direction is found to play a crucial role in the metallic characteristics of SrIrO_3 . In addition, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ solely showed the transition in conjunction with the magnetic phase transition induced by temperature change.

研究分野：固体物理学, 光物性

キーワード：電子構造 光電子分光 イリジウム 酸化物 スピン軌道

1. 研究開始当初の背景

従来のヘリウム放電管 ($h\nu \approx 20\text{-}40\text{eV}$) や 100eV 程度の低エネルギー放射光源を用いた光電子分光は表面電子状態に敏感であり、強相関物質のような表面とバルクの電子状態が大きく異なる対象については、バルク電子状態に関して正しい知見が得られていなかった。研究代表者は異常な絶縁状態が指摘されていた Sr_2IrO_4 を含む層状ペロブスカイト型酸化物(多結晶)に対してバルク敏感な電子分光研究を推進し、これらの系において見いだされた絶縁状態が、電子相関の影響を受けながらも、これまでに広く受け入れられていた単純なスピン軌道相互作用誘起のモット絶縁体の描像では説明されないバルク電子構造を持つことを明らかにしてきた。この系のエネルギーギャップはネール温度以下で反強磁性相関の発達に伴って成長し、スレーター絶縁体としての特徴を備えていると理論研究から示唆されており、モット型・スレーター型という明確な区別は馴染まない。このような絶縁体の特性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不可欠であった。また、特異物性を議論するためには、本来の物性を司るフェルミ準位近傍の電子(準粒子)構造を波数分解し、直接かつ詳細に観測する必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、軟X線放射光励起光電子分光装置を駆使して、擬2次元から3次元の結晶構造を有するペロブスカイト型イリジウム系強相関(または中相関)酸化物群に対して、バルク3次元分散構造(波数(k_x, k_y, k_z)と結合エネルギー E_B の関係)を直接観測し、未だ十分に理解されていない、次元性の変化に伴って発現する種々の異常物性と強スピン軌道結合電子構造との相関を明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) パルスレーザー成膜(PLD) SrIrO_3 の清浄表面を得るための実験条件の最適化

バルクでの純良単結晶が得られていなかった擬立方晶ペロブスカイト型 SrIrO_3 を PLD 法により単結晶薄膜として作製し、光電子分光実験を行うために必要な清浄表面を得る手法の検討を行った。Nb を $0.05\text{wt}\%$ ドープした $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に PLD 法により成膜された擬立方晶ペロブスカイト SrIrO_3 に対して、表面保護のため2原子層の SrTiO_3 キャップを行った。成膜槽から光電子分光実験槽までは窒素雰囲気中で移送し、光電子分光実験槽の手前の準備槽において行ったオゾン雰囲気中での熱処理の有効性およびキャップ層の有効性を 0.1s 内殻と Ir 4f 内殻光電子スペクトルの形状より評価した。

(2) Ruddlesden-Popper 系列イリジウム酸化物の軟X線励起角度分解光電子分光

バルク単結晶 Sr_2IrO_4 (最隣接 Ir 原子数 $z=4$)、バルク単結晶 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($z=5$)、薄膜単結晶 SrIrO_3 ($z=6$) に対して、3次元波数分解電子構造を得るために、大型放射光施設 SPring-8 の軟X線ビームライン BL23SU において軟X線励起の角度分解光電子分光を行った。

(3) 3次元波数分解光電子スペクトルと種々の理論計算結果との比較による電子状態の知見抽出

軟X線角度分解光電子分光実験から得られた3次元波数分解光電子スペクトルに対して、種々の理論に基づく計算から得られた電子構造との比較を行い、経験的パラメータの妥当性についての定量的評価や多体効果の影響について議論した。

(4) 波数分解光電子スペクトルの温度変化からアプローチする絶縁化の起源

反強磁性絶縁体である Sr_2IrO_4 と $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ について、得られた波数分解電子構造に関する知見を活用し、フェルミ準位ごく近傍に状態を持つ波数においてネール温度の上での電子構造の変化を調べた。

(5) Ir 4f 内殻電子構造解析による価電子帯電子構造パラメータの抽出

軟X線および硬X線励起の内殻光電子分光実験を行い、低エネルギースケールの物性への寄与が支配的な Ir 5d 電子状態について多くの知見が含まれていると期待される Ir 4f 内殻光電子スペクトルを測定した。また、得られた結果について、これまで種々の物質について内殻光電子スペクトルの解析に用いられてきたクラスターモデル計算により、スペクトル構造の再現が可能かどうかの検討を行った。

4. 研究成果

(1) パルスレーザー成膜(PLD) SrIrO_3 の清浄表面を得るための実験条件の最適化

成膜後数日の間は、超高真空内で良好な表面状態であることを示唆する光電子スペクトル形状が得られた。 SrTiO_3 キャップをした試料では、数カ月にわたり、Ir 4f 内殻やフェルミ準位近傍の価電子帯光電子スペクトルの形状は変化しなかった。一方、いかなる条件でもオゾン雰囲気中で熱処理を行った試料では、シャープな低速電子線回折スポットが見られるにも関わらず、熱処理を行わなかった試料よりも明瞭な波数分解光電子スペクトルは得られなかった。

(2) Ruddlesden-Popper 系列イリジウム酸化物の軟X線励起角度分解光電子分光

放射光エネルギーを405eVから995eVまで変化させることで、光電子放出バルク感度、各元素・軌道での光イオン化断面積、波数空間での k_z 値を複合的に変化させながら、光電子放出角度、すなわち波数空間での k_x 、 k_y に依存した光電子スペクトルを測定し、各物質のブリルアンゾーンにおける高対称点を含む等エネルギー面（結合エネルギーが0の時にはフェルミ面）での放出強度分布や高対称点間の分散関係を実験的に得た。

3次元的な結晶構造を有するSrIrO₃では、等エネルギー面における光電子強度分布の明瞭な k_z 依存性が観測された。このことは、真空紫外領域に比べて励起エネルギーの増加に伴うバルク敏感性の向上により、 k_z 方向の波数ブロードニングが抑制され、エネルギー可変軟X線角度分解光電子分光において高い k_z 分解能で電子構造を観測することが可能であることを示している。

Sr₃Ir₂O₇について、 k_z 方向ではブリルアンゾーンの枠組みを超えた周期をもつ電子構造が観測された。この長周期電子構造の起源は、IrO₂ バイレイヤーの層間の結合に由来することが知られていたが、これまでにBi2212において提案されたモデルを適用して定量的に遷移行列要素を計算し、異なる高対称点では結合状態のパリティが異なることを明らかにした。

SrIrO₃、Sr₃Ir₂O₇、Sr₂IrO₄では、各物質に固有のIrO₆八面体の回転によるブリルアンゾーンの縮小に伴って、エネルギーバンドがブリルアンゾーン境界で折り返している。しかし、観測された光電子スペクトルでは、各物質共通して、折り返したエネルギーバンドからの光電子放出は弱く、IrO₆八面体が回転していない場合のエネルギーバンド（以後、これを便宜的にオリジナルバンドと呼ぶ）からの光電子放出が支配的になっている。 z が5から6へと増加するに伴って系は金属化する。SrIrO₃において観測された電子構造から様々な高対称点間でエネルギーバンドがフェルミ準位を横切っていることが明らかになった。

(3) 3次元波数分解光電子スペクトルと種々の理論計算結果との比較による電子状態の知見抽出

SrIrO₃について、密度汎関数理論に基づく電子構造計算を行い、実験結果と比較した。用いた計算コードはWien2kであり、局所密度近似に加えてスピン軌道相互作用を考慮している。また、得られた光電子スペクトルではオリジナルバンドが支配的であったことから、IrO₆八面体の回転があるかないかの両方の場合について計算を行った。IrO₆八面体が回転した結果、エネルギーバンド幅は著しく狭まり、電子は局在化する。一方、フェルミ準位を横切るバンドは、IrO₆八面体の回転を考慮しないバンド、

すなわち t_{2g} 基底における合成角運動量量子数が良い量子数となっている j_{eff} バンドであることが明らかになった。さらに具体的には、これらのバンドは $j_{\text{eff}}=1/2$ バンドであり、フェルミ面の大きさから見積もったこのバンドを占める電子数は1であった。従って、SrIrO₃は合成全角運動量 $J_{\text{eff}}=1/2$ 基底状態にあると結論される。しかしながら、この結論はホール係数の温度依存性の解釈と齟齬があるため、今後、より詳細な検討を要する。

(4) 波数分解光電子スペクトルの温度変化からアプローチする絶縁化の起源

研究代表者らによる先行研究から、Sr₂IrO₄の硬X線励起の価電子帯スペクトルは動的平均場理論から得られる結果により定性的に再現されることが明らかになっている。この計算では、ネール温度以上では系は金属化することから、Sr₂IrO₄の絶縁化の起源はスレーター的であると結論した。一方、3次元波数分解電子構造から明らかとなった、Sr₂IrO₄のフェルミ準位にバンドが最も近づく高対称点であるM点($\pi, 0, 0$)での光電子スペクトルの温度変化を調べたところ、ネール温度(~240K)以上である300Kにおいてもフェルミ端は観測されなかった。電子相関がSr₂IrO₄よりも弱いと考えられるSr₃Ir₂O₇(ネール温度~280K)では300Kにおいて明瞭なフェルミ端が観測された。すなわち、実験的事実のみからはSr₂IrO₄は「よりモットの」、Sr₃Ir₂O₇は「よりスレーター的」と結論される。

今後、先行研究と同程度のバルク感度で電子構造に関する知見が得られる硬X線励起の内殻光電子分光により、Ir 4*f*内殻光電子スペクトルの温度変化を観測・解析することで、これらの物質の絶縁化の起源について詳細に調べていく必要がある。

(5) Ir 4*f*内殻電子構造解析による価電子帯電子構造パラメータの抽出

実験結果について理論研究者と議論を交わす過程で、Ir 4*f*内殻光電子スペクトルの特徴的な形状は、IrO₆八面体を構成する配位子の軌道を占める電子ではない、非局所からの電荷移動によって光電子放出で生成された内殻正孔を遮蔽することに由来することが明らかになってきた。現在、共同研究者が動的平均場理論から得られる価電子帯電子構造を考慮した不純物アンダーソンモデルにより、上記の非局所遮蔽構造を再現することを試みている。また、上記項目(4)に挙げた、Ir 4*f*内殻光電子スペクトルの温度変化について実験を行うとともに理論計算による再現を試み、Ir 5*d*電子と価電子との間の電荷移動エネルギーと実効的なIr 5*d*間クーロンエネルギーなど経験的パラメータを最適化し、これらの物質系の物理について理解を深めていく。

(6) その他の成果

研究の過程で、 CeNi_2Ge_2 , $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ へテロ構造, LaOMnAs について波数分解した電子構造に関する知見を得ることを目的に、軟 X 線角度分解光電子分光, 共鳴非弾性散乱実験等を行った。これらの結果は、投稿論文 3 編にまとめられた。

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 4 件)

- ① Y. Nakatani, H. Aratani, H. Fujiwara, T. Mori, A. Tsuruta, S. Tachibana, T. Yamaguchi, T. Kiss, A. Yamasaki, A. Yasui, H. Yamagami, J. Miyawaki, T. Ebihara, Y. Saitoh, and A. Sekiyama
"Evidence for momentum-dependent heavy-fermionic electronic structures: Soft x-ray ARPES for the superconductor CeNi_2Ge_2 in the normal state"
Phys. Rev. B **97**, 115160 1-7 (2018).
査読あり。
- ② F. Pfaff, H. Fujiwara, G. Berner, A. Yamasaki, H. Niwa, H. Kiuchi, A. Gloskovskii, W. Drube, J. Gabel, O. Kirilmaz, A. Sekiyama, J. Miyawaki, Y. Harada, S. Suga, M. Sing, and R. Claessen
"Raman and fluorescence contributions to resonant inelastic soft x-ray scattering on $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures"
Phys. Rev. B **97**, 035110 1-8 (2018).
査読あり。
- ③ A. Higashiya, K. Nakagawa, A. Yamasaki, K. Nagai, S. Fujioka, Y. Kanai, K. Yamagami, H. Fujiwara, A. Sekiyama, Amina Abozeed, T. Kadono, S. Imada, K. Kuga, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Toyama, and K. Takase
"Hole doping effect on the electronic structure of layered oxypnictide LaOMnAs "
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220**, 58-60 (2017).
査読あり。
- ④ A. Yamasaki, H. Fujiwara, S. Tachibana, D. Iwasaki, Y. Higashino, C. Yoshimi, K. Nakagawa, Y. Nakatani, K. Yamagami, H. Aratani, O. Kirilmaz, M. Sing, R. Claessen, H. Watanabe, T. Shirakawa, S. Yunoki, A. Naitoh, K. Takase, J. Matsuno, H. Takagi, A. Sekiyama, and Y. Saitoh
"Three-dimensional electronic structures and the metal-insulator transition in Ruddlesden-Popper iridates"
Phys. Rev. B **94**, 115103 1-10 (2016).
査読あり。

[学会発表] (計 6 件)

- ① A. Yamasaki, "Interpretation of iridate-ARPES spectra: Band-folding effect and its photon-energy dependence", SCES2017, 2017/7/18, The Clarion Congress Hotel Prague (チェコ共和国プラハ)
- ② A. Yamasaki, "Three-dimensional electronic structures and metal-insulator transition in $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ studied by SX-ARPES", VUVX2016, 2016/7/4, スイス連邦工科大学 (スイス連邦チューリヒ)
- ③ 山崎篤志, "軟 X 線角度分解光電子分光から見た Ruddlesden-Popper 型イリジウム酸化物の金属絶縁体転移", 日本物理学会 (2016 年秋季大会), 2016/9/13, 金沢大学
- ④ 橘祥一, "角度分解光電子分光で観測した Sr_2IrO_4 及び $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ のバルク電子状態の温度変化", 日本物理学会, 2016/3/21, 東北学院大学
- ⑤ 吉見 千秋, "軟 X 線光電子分光により観測した擬ペロブスカイト型 SrIrO_3 の 3 次元電子構造", 日本物理学会, 2016/3/21, 東北学院大学
- ⑥ A. Yamasaki, "Three-Dimensional Electronic Structures of Layered Perovskite Iridates Studied by Ir-5d-sensitive ARPES", International workshop on strongly correlations and angle-resolved photoemission spectroscopy, 2015/6/9, Couvent des Cordeliers (フランス共和国パリ)

[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・教授
研究者番号：50397775
- (2) 連携研究者
関山 明 (SEKIYAMA AKIRA)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授
研究者番号：40294160
- (3) 連携研究者
高瀬 浩一 (TAKASE KOICHI)
日本大学・理工学部・教授
研究者番号：10297781