

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03753

研究課題名（和文）5d電子系物質の相関誘起量子相転移とバルク・表面・エッジ電子構造の分光学的研究

研究課題名（英文）Spectroscopic study of electronic structures and quantum phase transition in 5d transition metal compounds

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） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：重い原子に由来する電子の強いスピン軌道相互作用と局在化した電子軌道に由来する電子相関の協奏により特異な状態が発現していると考えられる5d電子系化合物群に対して、高輝度放射光硬X線の特性を活かして固体内部の電子構造の磁気転移によるわずかな変化を高信頼度で明らかにした。高いエネルギー分解能や波数分解測定を必要とすることなく、これら物質群の電気的絶縁性の起源を評価可能にする手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では近年注目されている強スピン軌道結合物質において、結晶構造の次元性のクロスオーバー領域（擬2次元から3次元）において実現している絶縁体の起源が、高いエネルギー分解能や波数分解を行う長時間の観測なしに、電子の局在・遍歴の両極限におけるモデルで大別可能であることを示した。また、定量的知見が得られることも明らかとなり、従来の物性評価手法に新たな選択肢を提示したことに意義を見出せる。

研究成果の概要（英文）： We focused on 5d transition-metal compounds, in which some exotic ground states appear due to the strong spin-orbit coupling and electron correlation effects. The bulk electronic structures and the change induced by magnetic transition have been revealed by the photoelectron spectroscopy that utilizes highly brilliant hard-x-ray delivered from the synchrotron facility SPring-8. We offer an alternative method, in which one does not need ultrahigh energy-resolved and/or momentum-resolved spectroscopic measurements, to evaluate the origin of the insulating ground state.

研究分野：固体物理学

キーワード：電子構造 光電子分光 イリジウム酸化物 電子相関 バルク 反強磁性 モット絶縁体

1. 研究開始当初の背景

5d遷移金属化合物では5d電子由来の強いスピン軌道結合と on-site クーロンエネルギー、交換エネルギー、結晶場分裂エネルギーなどが同程度の大きさを持ち、バルクにおいて多彩な物性がみられる。研究代表者らはこれまでに擬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）酸化物に注目し、軟X線励起の角度分解光電子分光によりバルク3次元分散構造を直接観測することで、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関係を調べてきた。この系ではIrO₂面の次元性増加に伴い絶縁体から金属に転移する事が知られている。Sr₂IrO₄とSr₃Ir₂O₇の波数分解された価電子帯光電子スペクトルについて、ネール温度T_N上下でのフェルミ準位近傍の強度変化を調べたところ、絶縁化の起源がSr₂IrO₄ではモットの、Sr₃Ir₂O₇ではスレーター的と考えられる結果が得られた[1]。しかし、スペクトル形状の変化だけでは定量的知見が得られないこと、バルク感受性を高めた一方でエネルギー分解能が低下してフェルミ準位直上での強度について厳密な議論ができなかったこと、から曖昧性が残ったままだった。また、Sr₃Ir₂O₇について共鳴磁気散乱実験の報告では反強磁性秩序化がギャップ生成の直接的起源であることに否定的であった[2]。一方、研究代表者ら自身はこれまで硬X線光電子分光と動的平均場理論による計算からSr₂IrO₄における反強磁性相関の重要性を指摘しており[3]、これらの物質の基底状態が単なる「モット絶縁体」や「スレーター絶縁体」のどちらかということではなく、両者の寄与を新たな視点で評価できるような実験的・理論的アプローチが必要となっていた。

2. 研究の目的

強スピン軌道結合と電子相関の協奏により特異な状態が発現していると考えられる5d電子系化合物群に対して、バルクに敏感な電子分光手法を駆使して電子構造を明らかにし、電子相関強度の変化により実現すると考えられる相関誘起量子相転移「スレーター絶縁体・モット絶縁体転移」の実験的検証を行うとともに、その詳細を明らかにすることが本研究の目的である。また、得られる上記知見と理論的手法を結合することで物性に寄与すると考えられる準粒子に関する知見を抽出し、強スピン軌道結合系物理の確立に資することを旨とする。

3. 研究の方法

(1) Sr₂IrO₄とSr₃Ir₂O₇のバルク敏感Ir 4f内殻光電子スペクトルの温度依存性

研究分担者が育成したSr₂IrO₄とSr₃Ir₂O₇の純良単結晶について、大型放射光施設SPring-8のビームラインBL19LXUにて硬X線を励起光源とする光電子分光実験を行い、ネール温度(240~280K)上下でのIr 4f内殻光電子スペクトルのわずかな温度変化を高い信号強度で詳細に調べた。

(2) 動的平均場理論を取り入れた密度汎関数理論(DFT+DMFT)に基づいた内殻スペクトル計算

共同研究者の協力により、SPring-8のビームラインBL02B2での放射光X線回折実験の結果から得られた精密結晶構造をベースに電子構造計算コードWien2kで局所密度近似の価電子帯電子構造を求め、局所的自己エネルギーなどを動的平均場理論に基づいて計算した。その後、得られた電子状態を頭に取り入れた不純物アンダーソンモデルを構築し[4]、Ir 4f内殻励起のスペクトル関数を得た。

(3) 実験と理論スペクトルとの比較から明らかにする絶縁化の起源

実験より得られた価電子帯光電子スペクトルと理論計算から得られる一粒子励起スペクトルを比較することで計算パラメータの最適化を行った。また、反強磁性相と常磁性相におけるIr 4f内殻の理論スペクトルが実験結果を再現するための必要条件を検討し、その定量的知見を抽出した。

4. 研究成果

(1) Sr₂IrO₄とSr₃Ir₂O₇のバルク敏感Ir 4f内殻光電子スペクトルの温度依存性

図1に、実験から得られたIr 4f内殻光電子スペクトルを示す。励起光エネルギーhvは約7900eVであり、このとき励起された光電子の非弾性平均自由行程は9nm程度となる。これは格子定数の4~7倍に相当し、得られたスペクトルの構造及びその温度変化は表面電

子状態の影響を無視できる程にバルク電子状態を反映している。Sr₂IrO₄とSr₃Ir₂O₇ともに、スペクトルには大きく2つの構造が確認され、高（低）結合エネルギー側の構造は生成された内殻正孔が $j=5/2$ ($7/2$)の全角運動量をもつ終状態である。スペクトルには、これらの構造の中にピークと肩構造が認められる。スペクトルの形状はネール温度を跨いで変化し、主ピークの強度を基準として、Sr₂IrO₄では高温で肩構造の強度が減少し、Sr₃Ir₂O₇では増加していることがわかる。このように明確に両者が反対の挙動を示すことが明らかとなった実験結果はこれまで報告されていなかった。

(2) 動的平均場理論を取り入れた密度汎関数理論 (DFT+DMFT) に基づいた内殻スペクトル計算

実験で得られた主ピークの起源が内殻正孔の電荷を遮蔽するために配位子（酸素）から電子が移動した終状態である一方、肩構造は他のIrサイトからの電荷移動によるものであることが明らかとなった。これらはそれぞれ局所遮蔽構造、非局所遮蔽構造と呼ばれるものであり、両者が同時に観測されることは銅酸化物系物質など3d遷移金属化合物において広く知られている。今回、5d遷移金属化合物においても非局所遮蔽構造が明確に観測されることを実験的に示し、理論から裏付けが行われた。また、常磁性相と反強磁性相とで肩構造の強度が変化し、その振る舞いがSr₂IrO₄とSr₃Ir₂O₇とで反転していることを理論計算においても再現することに成功した。

(3) 実験と理論スペクトルとの比較から明らかにする絶縁化の起源

一般的な電気抵抗率の温度依存性の実験では、Sr₃Ir₂O₇の場合、ネール温度よりも高い温度領域でも昇温と共に電気抵抗率が減少するという半導体的な振る舞いが見られた [5]。Sr₃Ir₂O₇の磁気転移が理想的なスレーター転移であるならば、ネール温度直上でエネルギーギャップは消失し、金属的な伝導が観測されると期待される。今回の光電子分光実験および理論研究の結果はこの描像を支持し、ネール温度直上でフェルミ準位に位置する金属的なIr 5d（とO 2pの反結合）バンドからの非局所遮蔽の電荷移動終状態が増える事を明瞭に観測・同定することに成功した。その一方で、Sr₂IrO₄ではネール温度以上でも非局所遮蔽構造の強度は増大せず、依然、半導体（モット絶縁体）の特徴を有していることがわかる。ネール温度以上で強度が減少した点については、反強磁性秩序の消失に伴って電荷移動チャンネルが部分的に失われたことを示している。これらの物質系での相関誘起量子相転移に関する定量的知見は投稿論文としてまとめられる。

<引用文献>

- [1] A. Yamasaki *et al.*, “Three-dimensional electronic structures and the metal-insulator transition in Ruddlesden-Popper iridates”, *Phys. Rev. B* **94**, 115103 (2016).
- [2] S. Fujiyama *et al.*, “Weak antiferromagnetism of $J_{\text{eff}} = 1/2$ band in bilayer iridate Sr₃Ir₂O₇”, *Phys. Rev. B* **86**, 177414 (2012).
- [3] A. Yamasaki *et al.*, “Bulk nature of layered perovskite iridates beyond the Mott scenario: An approach from bulk sensitive photoemission study”, *Phys. Rev. B* **89**, 121111(R) (2014).
- [4] A. Hariki *et al.*, “LDA+DMFT approach to core-level spectroscopy: Application to 3d transition metal compounds”, *Phys. Rev. B* **96**, 045111 (2017).
- [5] G. Cao *et al.*, “Anomalous magnetic and transport behavior in the magnetic insulator Sr₃Ir₂O₇”, *Phys. Rev. B* **66**, 214412 (2002).

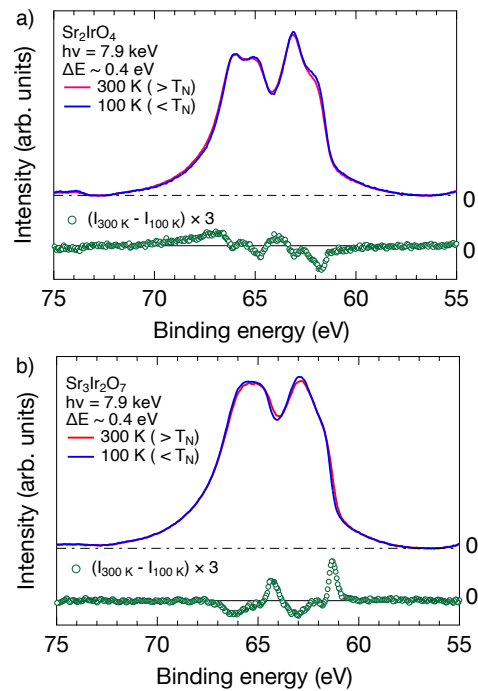


図1. (a) Sr₂IrO₄と(b) Sr₃Ir₂O₇の硬X線励起によるIr 4f内殻光電子スペクトルの温度変化. 光電子スペクトルは面積が同じになるように強度が規格化されている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nakagawa Koya, Fujiwara Hidenori, Hamamoto Satoru, Miyazaki Sho, Nakatani Yasuhiro, Kuga Kentaro, Higashiya Atsushi, Kadono Toshiharu, Tamasaku Kenji, Yabashi Makina, Ishikawa Tetsuya, Muro Takayuki, Imada Shin, Sekiyama Akira, Takase Kouichi, Kobori Hiromi, Yamasaki Atsushi	4. 巻 30
2. 論文標題 Observation of Electronic Structures in Sr-Based Iridates by Bulk-Sensitive Photoemission Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011146 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011146	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中川広野, 矢野慎弥, 林田拓也, 中田惟奈, 小堀裕己, 藤原秀紀, 関山明, 東谷篤志, 門野利治, 今田真, 玉作賢治, 矢橋牧名, 石川哲也, 高瀬浩一, 山崎篤志
2. 発表標題 温度依存HAXPESによるIr酸化物絶縁体におけるスレーター性の観測
3. 学会等名 日本物理学会 秋季大会(岐阜大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nakagawa, H. Fujiwara, S. Hamamoto, S. Miyazaki, H. Kobori, T. Muro, A. Sekiyama, K. Takase, and A. Yamasaki
2. 発表標題 Observation of electronic structures in Sr-based iridates by bulk-sensitive photoemission spectroscopy
3. 学会等名 SCES2019(Okayama) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 広野, 藤原 秀紀, 濱本 諭, 関山 明, 東谷 篤志, 今田 真, 門野 利治, 中田 惟奈, 玉作 賢治, 矢橋 牧名, 石川 哲也, 高瀬 浩一, 山崎 篤志
2. 発表標題 温度依存 HAXPESにより調べたRuddlesden-Popper系Ir酸化物の絶縁化機構
3. 学会等名 放射光学会 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (オンライン)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山崎篤志 研究業績 http://www.phys.konan-u.ac.jp/Denshi/YAMA-ROOM/papers.html
山崎篤志 researchmap https://researchmap.jp/yamac/
甲南大学 教員・研究者紹介 https://researchers.adm.konan-u.ac.jp/html/102_ja.html

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	高瀬 浩一 (Takase Koichi) (10297781)	日本大学・理工学部・教授 (32665)	

	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
研究協力者	中川 広野 (Nakagawa Koya)	甲南大学 (34506)	
研究協力者	播木 敦 (Hariki Atsushi)	大阪公立大学 (24405)	
研究協力者	関山 明 (Sekiyama Akira)	大阪大学 (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	藤原 秀紀 (Fujiwara Hidenori)	大阪大学 (14401)	
研究協力者	今田 真 (Imada Shin)	立命館大学 (34315)	
研究協力者	東谷 篤志 (Higashiya Atsushi)	摂南大学 (34428)	
研究協力者	玉作 賢治 (Tamasaku Kenji)	理化学研究所 (82401)	

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