

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22684017

研究課題名（和文） 多軌道強相関物質における異常な電子物性と電子構造

研究課題名（英文） Electronic properties and structures in multi-orbital strongly correlated system

研究代表者

石坂 香子（ISHIZAKA Kyoko）

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：20376651

研究成果の概要（和文）：

本研究では、放射光や放電管光源に加え、高分解能、偏光制御、時間分解測定が可能となるレーザー光電子分光を駆使して、多軌道系の特異な電子状態（金属絶縁体転移、超伝導、量子臨界性、磁気秩序、スピン軌道相互作用によるスピン分裂など）の詳細な電子構造を明らかにし、その電子凝縮や異常物性のメカニズムを解明した。

研究成果の概要（英文）：

We investigated the electronic structure of multi-orbital systems, which show anomalous electronic properties such as metal-insulator transition, superconductivity, quantum criticality, magnetic order, and spin-splitting induced by spin-orbit interaction. The mechanisms of anomalous and novel physical properties were clarified by means of angular-resolved photoemission spectroscopy using a variety of light sources including synchrotrons and lasers, thus enabling the high-resolution, polarization-dependent, and time-resolved measurements.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	16,900,000	5,070,000	21,970,000
2011 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,400,000	6,120,000	26,520,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：軌道自由度、強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

強相関 d 電子系における軌道自由度の役割は Mn 酸化物をはじめ多くの遷移金属酸化物において広く研究されてきた。これらの強相関電子系における軌道自由度の顕在化は、電子・格子・スピンを強く結合させることから、様々な金属絶縁体、磁気相転移やそれに伴う外場への巨大応答を引き起こす。特に Mn 系

における巨大磁気抵抗、マルチフェロイクスや Co 系における巨大熱電効果などはその関連性が深く、デバイス応用へ向けての研究が進められている。さらに Ru 酸化物における軌道選択モット（金属絶縁体）転移の可能性や、2008 年に発見された鉄ニクタイトにおける 50 K を超える高温超伝導も多軌道系固有の物理現象である可能性が議論され始めていた。

時を同じくして、電気磁気効果やスピントロニクスの研究が盛んとなり、物質中のスピン軌道相互作用についての理解が深化した。いわゆる「ラッシュバ効果」の典型例である金の表面状態において観測されるスピン分裂については、軌道の混成による反対称スピン軌道相互作用の増強が重要であることが理論的に明らかになりつつあった。こうして、さまざまな現象における電子の「軌道」の役割に着目するに至った。

2. 研究の目的

このような電子の「軌道」が生み出す特異な電子状態と電子物性を明らかにするため、角度分解光電子分光 (ARPES) により直接的に電子構造を観測した。これにより特異な電子構造と異常な電子物性の関連やそのメカニズムを明らかにし、高温超伝導や巨大スピン分裂など、新機能材料開拓の指針を与えることを目的とした。特に (1) Fe ニクタイト高温超伝導体における軌道の役割、(2) Ni 酸化物における軌道自由度と金属絶縁体転移、(3) 極性半導体におけるスピン軌道相互作用による巨大スピン分裂、を具体的なテーマとして研究を行った。

3. 研究の方法

本研究では真空紫外レーザー ($h\nu = 6.994$ eV)、ヘリウム放電管 (HeI: 20.8 eV HeII: 41.2 eV) や放射光 (Spring-8, HiSOR, KEK-PF) を励起光に用いた高分解能光電子分光法を駆使して電子構造の直接観測を行った。レーザー光電子分光は世界最高のエネルギー (0.36 meV) および波数 (0.0015 \AA^{-1}) 分解能を有し、新奇超伝導体のギャップや重い d 電子系の近藤ピークなど、sub-meV という低エネルギースケールの電子構造の精査に威力を発揮する。また波動関数の対称性と選択則の解析が可能となることから、偏光制御レーザー ARPES は各バンドの軌道成分をアサインし選別しながら電子構造の観測を行ううえで非常に有力である。さらに、各種相転移で現れる電子凝縮相の光応答から電子相転移のプロセスやメカニズムを議論するため、フェムト秒紫外レーザーを用いた時間分解 ARPES 装置の開発を行った。以上のように、本研究では、従来型の光源に加え、高分解能、偏光制御、時間分解測定が可能となるレーザー ARPES を駆使して、多軌道系の特異な電子状態 (金属絶縁体転移、超伝導、量子臨界性、磁気秩序、スピン軌道相互作用によるスピン分裂など) の詳細な電子構造を明らかにし、その電子凝縮や異常物性のメカニズムを解明した。

4. 研究成果

(1) 鉄ニクタイト超伝導体における軌道の役割

鉄ニクタイト超伝導体の超伝導起源は発見当初母物質の反強磁性秩序に由来すると考えられていた。本研究ではバルク敏感な超高分解能レーザー光電子分光を用いて二種類の最適組成試料 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ と $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ を測定し、電子対形成における軌道自由度の役割を解明した。それまで観測されていた結果とは対照的に、ゾーン中心のホールバンドが作るフェルミ面においては、軌道に依存しない等方的な超伝導ギャップが観測された。この結果は単純なネスティング描像とスピン揺らぎのみによる対形成機構では説明できず、軌道間散乱や軌道揺らぎが超伝導対形成に関与する可能性を示唆している。

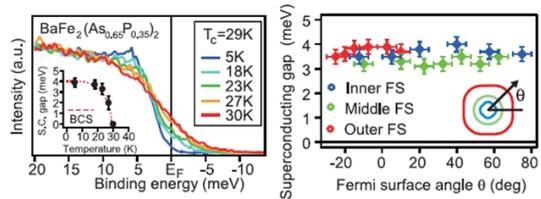


図 1: 観測された $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2$ の超伝導ギャップ (左) とそのフェルミ面角度依存性 (右)。

(2) Ni 酸化物における軌道自由度と金属絶縁体転移

$(\text{Eu,Sr})_2\text{NiO}_4$ は高温超伝導体 $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ と同型の結晶構造を有する層状酸化物であり、ホールドープにともない、モット絶縁体、電荷秩序相を経由して金属への相転移を示す。金属絶縁体転移近傍の金属相における電子構造を角度分解光電子分光により明らかにした。バルク敏感な波長可変軟 X 線光源 (Spring-8, BL17SU) を用いることにより、3次元波数空間におけるフェルミ面を網羅的に測定した。その結果、銅酸化物とよく似た二次元的な円筒型フェルミ面に加え、 Γ 点に

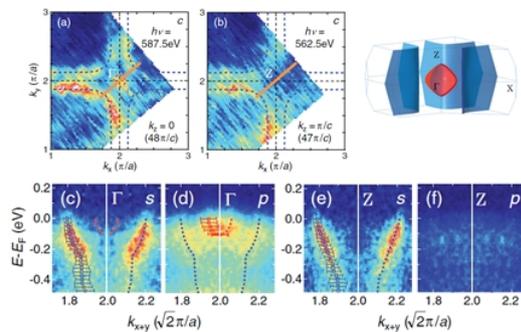


図 2: EuSrNiO_4 におけるフェルミ面 (上段) とそれを構成するバンド分散 (下段)

$3z^2-r^2$ 軌道由来の小さな電子フェルミ面ポケットを観測した。この結果は x^2-y^2 軌道と

$3z^2-r^2$ 軌道がエネルギー的に近い状態であることを示しており、このような多軌道性がこの物質の電子物性を支配していると考えられる。

更に、超高分解能レーザー光電子分光を用いて、2次元円筒型フェルミ面における低エネルギー電子構造を調べた。その結果、ゾーン端付近において「擬ギャップ」構造を観測した。これは高温超伝導銅酸化物と共通した現象であり、電荷秩序揺らぎなどの実空間における相関が異常な金属状態を作り出している可能性が示唆された。

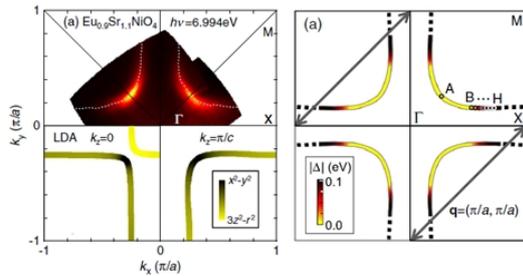


図 3: レーザーARPESにより観測されたEuSrNiO₄のフェルミ面(左上)とバンド計算結果(左下)。電荷揺らぎなどによる対角方向の散乱が擬ギャップ形成の起源として考えられる(右図)。

(3) 極性半導体におけるスピン軌道相互作用による巨大スピン分裂

スピントロニクスや新しい電気磁気効果の研究が進展するに伴い、固体中におけるスピン軌道相互作用への興味が高まっている。ラッシュバ効果はその一例であり、空間反転対称性の破れた系におけるスピン軌道相互作用の帰結としてスピン分裂が生じる現象である。本研究では極性構造により空間非対称

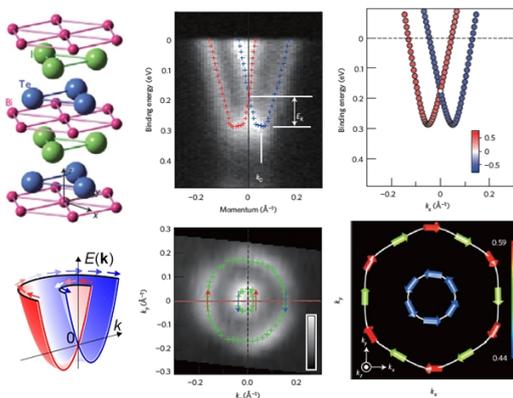


図 4: BiTeI の結晶構造(a), ラッシュバ効果により分裂したバンドの概念図(b), 観測された伝導帯のバンド構造(c), フェルミ面(d), 計算で得られた伝導帯のバンド構造(e), フェルミ面(f)

性が生じた半導体 BiTeI のバンド構造やスピン分極を測定し、第一原理計算と比較した。その結果、これまで報告されたなかで最大級のラッシュバ分裂を示す伝導帯のバンド構造とフェルミ面が観測され、これらは計算により定量的に再現された。これをもとに、フェルミ準位近傍で巨大なスピン分裂を生じる条件として、半導体ギャップが小さいこと、波動関数が A₄ 対称性 (s 軌道と p_z 軌道の混成) を持つことの重要性が明らかになった。その後この物質において、巨大反磁性や磁気光学効果などが続いて確認され、新しい電気磁気現象を開発する舞台として期待が高まっている。

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 11 件)

(1) M. Uchida, Y. Yamasaki, Y. Kaneko, K. Ishizaka, J. Okamoto, H. Nakao, Y. Murakami, and Y. Tokura, “Pseudogap-related charge dynamics in the layered nickelate $R_{2-x}Sr_xNiO_4$ ($x \sim 1$)”, *Phys. Rev. B* Vol. 86, No. 16, pp.165126-1-6 (Oct. 2012)

(2) M. Sakano, J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, T. Sonobe, T. Shimojima, M. Oura, S. Shin, M. S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa, H. Murakawa, Y. Kaneko, Y. Tokura, and K. Ishizaka, “Three-dimensional bulk band dispersion in polar BiTeI with giant Rashba-type spin splitting”, *Phys. Rev. B* Vol. 86, No. 8, pp. 085204-1-5 (Aug. 2012)

(3) T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, W. Malaeb, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C. T. Chen, S. Watanabe, Y. Nakashima, A. Ino, H. Anzai, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, M. Nakajima, S. Uchida, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, A. Chainani, and S. Shin, “Angle-resolved photoemission study on the superconducting iron-pnictides of $BaFe_2(As, P)_2$ with low energy photons”, *Solid State Communications* Vol. 152, No. 8, pp. 695-700 (Apr. 2012)

(4) M. Uchida, K. Ishizaka, P. Hansmann, X. Yang, M. Sakano, J. Miyawaki, R. Arita, Y. Kaneko, Y. Takata, M. Oura, A. Toschi, K. Held, A. Chainani, O. K. Andersen, S. Shin, and Y. Tokura, “Orbital characters of three-dimensional Fermi surfaces in $Eu_{2-x}Sr_xNiO_4$ as probed by soft-x-ray angle-resolved

photoemission spectroscopy", *Phys. Rev. B* Vol. 84, No.24, pp. 241109-1-5 (Dec. 2011)

(5) K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, and Y. Tokura, **"Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI"**, *Nature Mater.* Vol. 10, No. 7, pp. 521-526 (Jul. 2011)

(6) P. A. Bhowe, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, M. Matsunami, T. Ohtsuki, K. Ishizaka, M. Okawa, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, M. Isobe, Y. Ueda, and S. Shin, **"Electronic structure of an antiferromagnetic metal: CaCrO₃"**, *Phys. Rev. B* Vol. 83, No. 16, pp. 165132-1-4 (Apr. 2011)

(7) T. Shimojima, F. Sakaguchi, K. Ishizaka, Y. Ishida, T. Kiss, M. Okawa, T. Togashi, C.-T. Chen, S. Watanabe, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, Y. Matsuda, A. Chainani, and S. Shin, **"Orbital-Independent Superconducting Gaps in Iron-Pnictides"**, *Science* Vol. 332, No. 6029, pp. 564-567 (Apr. 2011)

(8) K. Ishizaka, T. Kiss, T. Yamamoto, Y. Ishida, T. Saitoh, M. Matsunami, R. Eguchi, T. Ohtsuki, A. Kosuge, T. Kanai, M. Nohara, H. Takagi, S. Watanabe, and S. Shin, **"Femtosecond core-level photoemission spectroscopy on 1T-TaS₂ using a 60 eV laser source"**, *Phys. Rev. B*, Vol. 83, No. 8, pp. 081104-1-4 (Feb. 2011)

(9) M. Uchida, K. Ishizaka, P. Hansmann, Y. Kaneko, Y. Ishida, X. Yang, R. Kumai, A. Toschi, Y. Onose, R. Arita, K. Held, O. K. Andersen, S. Shin, and Y. Tokura, **"Pseudogap of Metallic Layered Nickelate R_{2-x}Sr_xNiO₄ (R=Nd, Eu) Crystals Measured Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy"**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 106, No. 2, pp. 027001-1-4 (Jan. 2011)

(10) M. Okawa, M. Matsunami, K. Ishizaka, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, K. Kuga, N. Horie, S. Nakatsuji, and S. Shin, **"Strong valence fluctuation in the quantum critical heavy fermion superconductor β -YbAlB₄: A hard x-ray photoemission study"**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 104, No. 24, pp. 247201-1-4 (Jun. 2010)

(11) P. A. Bhowe, A. Chainani, M. Taguchi, T. Takeuchi, R. Eguchi, M. Matsunami, K. Ishizaka, Y. Takata, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, K. Takenaka, H. Takagi, and S. Shin, **"Evidence for a correlated insulator to antiferromagnetic metal transition in CrN"**, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 104, No. 23, pp. 236404-1-4 (Jun. 2010)

[学会発表] (計 9 件)

(1)“BaFe₂(As,P)₂ における擬ギャップ” 園部竜也、石坂香子 他 20 名、日本物理学会 (2012.9.20) 横浜国立大学

(2)“広い温度領域における Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ の電子状態観測” 下志万貴博、石坂香子 他 18 名、日本物理学会(2012.9.20) 横浜国立大学

(3)“極性半導体 BiTeI のサブ表面領域における 2 次元電子構造” 坂野昌人、石坂香子 他 10 名、日本物理学会(2012.9.20) 横浜国立大学

(4)“極性半導体 BiTeX(X=Cl,Br,I)における伝導帯の電子構造とスピン分裂” 坂野昌人、石坂香子 他 10 名、日本物理学会(2012.3.25) 関西学院大学

(5) “極性半導体におけるスピン軌道相互作用” 石坂香子、応用物理学会シンポジウム「スピントロニクス材料の新展開」(2012.3.15) 早稲田大学 (シンポジウム講演)

(6) “極性半導体における巨大なラシュバ型スピン分裂” 石坂香子、放射光表面科学研究部会「ディラック電子と表面電子状態」(2011.12.16) タワーホール船堀 (招待講演)

(7)“極性半導体 BiTeI におけるラシュバ型スピン分裂の観測” 石坂香子 他 18 名、日本物理学会(2011.9.24) 富山大学

(8)“空間反転対称性の破れた層状半導体 BiTeI の軟 X 線角度分解光電子分光” 坂野昌人、石坂香子 他 13 名、日本物理学会 (2011.9.24) 富山大学

(9)“レーザー光電子分光によるデッインされた BaFe₂As₂ の電子状態の研究” 園部竜也、石坂香子 他 16 名、日本物理学会(2011.9.24) 富山大学

〔図書〕（計 1 件）

石坂香子、M. S. Bahramy、村川寛、有田亮太郎、永長直人、十倉好紀「極性半導体における巨大ラッシュバ型スピン分裂」固体物理 3 月号 トピックス Vol. 47 129-136 (2012)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

2011年6月17日 プレスリリース

「大きなスピン偏極をもった電子材料を開発
（新しいスピントロニクス材料開発に大きな
前進）」

2011年6月20日 日経新聞科学技術欄掲載
「半導体省エネへ新技術」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石坂 香子 (ISHIZAKA Kyoko)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：20376651

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：