

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400356

研究課題名(和文) 遷移金属化合物表面における特異なスピン・電荷・軌道状態の分光研究

研究課題名(英文) Spectroscopic study on unusual spin-charge-orbital states at surfaces of transition-metal compounds

研究代表者

溝川 貴司 (MIZOKAWA, Takashi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90251397

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の正極材料として広く利用されているコバルト酸リチウムとその関連物質において、酸素1s X線吸収分光によって酸素2pホールが重要な役割を果たしていることを見出した。一方、三角格子を持つイリジウムテルライドでは、イリジウム5dホールとテルル5pホールが示すストライプ状の電荷・軌道秩序の性質をX線散乱および角度分解光電子分光によって解明し、さらに電荷・軌道秩序が抑制された超伝導相において、スピン軌道相互作用と多バンドフェルミ面の関係を調べた。正方格子を持つ鉄カルコゲナイドおよびビスマスカルコゲナイド超伝導体においては、軌道縮退と電子状態の不均一性の関係を詳細に調べた。

研究成果の概要(英文)：We have found the important role of O 2p hole in the Li-ion battery cathode material Li cobaltite by means of O 1s x-ray absorption spectroscopy. We have revealed the nature of stripe-type charge-orbital order of Ir 5d and Te 5p holes in a triangular lattice Ir telluride. We have also investigated the relationship between the strong spin-orbit interaction and the multi-band Fermi surface in the superconducting phase obtained by suppressing the charge-orbital ordering in the Ir telluride. We have studied the relationship between the Fe 3d/Bi 6p orbital degeneracy and the inhomogeneous electronic states in the square lattice Fe chalcogenide/Bi chalcogenide superconductors by means of angle-resolved photoemission spectroscopy and x-ray absorption spectroscopy.

研究分野：強相関電子系

キーワード：遷移金属化合物 シトニック相 スピン・電荷・軌道 光電子分光 X線吸収分光 表面・界面 超伝導 磁性 エキ

1. 研究開始当初の背景

遷移金属化合物では、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンとの様々な相互作用が、超伝導・磁性・金属絶縁体転移などの多彩な物性をもたらす。1980年代の銅酸化物における高温超伝導の発見、1990年代のマンガン酸化物における巨大磁気抵抗の発見を契機として遷移金属酸化物の物性研究が大きく進展し、これらの物質をベースにして新しい材料を開発する試みが国内外で展開していた。例えば、 d^1 電子配置を持つ Ti^{3+} 酸化物 $LaTiO_3$ と d^0 電子配置を持つ Ti^{4+} 酸化物 $SrTiO_3$ の界面に生じる 2 次元電子系 [A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul & H.Y. Hwang, *Nature* **419**, 378 (2002)] は注目を集めており、3 重縮退の t_{2g} 軌道に入る d 電子の軌道状態の研究が進められていた。さらに、2008 年において $FeAs$ 化合物での高温超伝導の発見 [Y. Kamihara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008)] によって、遷移金属ニクタイトおよびカルコゲナイドでの d 電子のスピン・軌道の自由度が生む新しい超伝導機構について世界的に研究が進んでいる状況であった。一方、当課題の代表者は遷移金属化合物の d 電子のスピン・電荷・軌道秩序について、光電子分光とモデル計算を組み合わせた研究を進めてきた [T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **54**, 5368 (1996); D. I. Khomskii and T. Mizokawa, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 156402 (2005)]。また、 Cu^{3+} および Fe^{4+} といった高い原子価を持つ遷移金属酸化物において、遷移金属 3d 軌道と酸素 2p 軌道が強く混成し、電子間クーロン相互作用と電子格子相互作用が競合する相関の強い複雑な多電子状態となる場合を研究してきた [T. Mizokawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1683 (1991)]。軌道自由度や高い原子価を持つこれらの遷移金属酸化物では、電子間相互作用と電子格子相互作用がもたらす電子のスピン・電荷・軌道秩序や超伝導などの様々な秩序状態が競合し、その微妙なバランス上に形成された状態は、特に、表面・界面などの境界条件に強く影響を受けると予想され、これまでに知られていない新規な物性を示すと期待される。

研究開始当初は、代表者はスピン・電荷・軌道秩序を示す遷移金属化合物に注目して、その表面で実現される新奇な電子状態を光電子分光や X 線吸収分光によって研究していた。光電子分光法を利用して遷移金属化合物を含む強相関電子系を精力的に研究しているグループは、日本、アメリカ、ドイツ、中国、韓国を中心にして多数存在するが、その中で提案者の研究グループは軌道自由度を持つ遷移金属化合物の研究において先駆的な研究を進めていた。また、光電子分光装置にレーザーを組み込み、表面の光応答がバルクの光応答と異なる新奇な表面状態の研究を開拓してきた。例えば、アナターゼ型 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ ($x=0.10$) の表面において光キャリ

アーによって表面のバンドベンディングが解消して、バンド構造が変化することを発見した [Appl. Phys. Lett. **96**, 021907 (2010)]。また、ペロブスカイト型 $CsAuBr_3$ 表面における室温での $Au^{+}+Au^{3+} \rightarrow 2Au^{2+}$ という永続的な光誘起原子価転移が生じることの発見 [Phys. Rev. B **72**, 235105 (2005)]、スピネル型 $CuIr_2S_4$ での光照射効果とバンドギャップ中に出現する表面状態の観測 [Phys. Rev. Lett. **95**, 246401 (2005), Phys. Rev. B **78**, 245117 (2008)]、 Ti^{4+} の酸化物表面における光励起されたキャリアーによるバンドギャップ中の特異な電子状態の出現 [J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044703 (2010)] などの研究を行ってきた。以上のような状況の中で、種々の遷移金属化合物の表面の電子状態をさらに系統的に観測し、表面での新奇な 2 次元量子状態を探索する研究を展開したいと考えた。

2. 研究の目的

本課題の目的は以下の 2 つである。

(1) バルクにおいてスピン・電荷・軌道秩序を示す系に特に注目して、バルクのスピン・電荷・軌道秩序と表面の電子状態との関係について法則があるかどうか検証することが第 1 の目標である。特に、比較的強いスピン・軌道相互作用によって複素軌道状態を持つルテニウム化合物やイリジウム化合物のモット絶縁体の表面において、モットギャップ中の金属的な表面電子状態を見出すことができれば、世界的に研究されているトポロジカル絶縁体の表面状態との対比が非常に興味深い。スピン・電荷・軌道秩序を示す遷移金属化合物について、国内外の多数の研究室と共同研究を行ってきた豊富な実績を活かすことができる点に、本課題の特徴がある。この利点を積極的に活かして精力的に研究を推進すれば、国内外の他の光電子分光グループに先んじてパイオニア的な業績を挙げることができると考えている。研究期間内において、上述のルテニウム化合物やイリジウム化合物などを含む多数のモット絶縁体の表面状態を光電子分光で観測し、表面状態のバンド構造とバルクのスピン・電荷・軌道秩序との関係を解明したい。

(2) 第 2 の目標は、実用面で望まれる機能を示すように表面状態をデザインする手法を開拓することである。第 1 の目標でトポロジカル絶縁体のような美しい法則を発見することができれば、その法則を利用することができる。一方、美しい法則を発見できない場合でも、多数の遷移金属化合物についての結果をデータベース化することによって、バルクのスピン・電荷・軌道状態から表面状態の特徴を予測することが可能となる。研究期間内において、必要な表面状態を持つ遷移金属化合物を予測・デザインする手法の確立の端緒をつかむことを予定している。将来の究極的な目標は、この手法を確立・実用化することによって、表面での原子価転移を利用する電

池材料や記録材料、表面での光キャリアーによる光触媒や太陽電池、表面でのスピン依存伝導によるスピントロニクス材料などの探索に貢献することである。

3. 研究の方法

提案者の研究室において整備してきた光電子分光装置と、国内外の放射光施設で整備されている光電子分光用ビームラインを使用して研究を進める予定である。提案者の研究室において、MgK α および AlK α 線を利用する通常のX線光電子分光測定と希ガスの共鳴線を利用する真空紫外線光電子分光測定を行う。これによって、表面の電子状態について基本的な情報を獲得することが可能であり、新奇な量子状態を示す可能性のある遷移金属化合物や適切な表面処理法を選別することが可能である。また、レーザー光を照射しながら光電子分光測定を行うことによって、表面での光キャリアーの生成、光誘起原子価転移などを観測・評価する。放射光を利用する測定については、国内外の複数の放射光施設で多数のビームタイムを獲得して着実に成果を挙げてきた提案者の経験を活かすことができる。放射光による高エネルギー分解能角度分解光電子分光については広島大学・放射光科学研究センターの放射光施設 HiSOR のビームライン 9A 等を利用する予定である。表面状態の観測に最低な励起光エネルギーを選択し、バンドギャップ中に生じる表面状態の詳細なバンド分散やフェルミ面の形状を観測することが可能となる。一方、内殻準位の吸収端に励起光エネルギーを合わせる共鳴光電子分光法はカナダの Canadian Light Source の SGM ビームライン等を利用する予定である。研究対象となる遷移金属化合物の試料については、スピン・電荷・軌道秩序を示す遷移金属化合物について国内外の多数の研究室と共同研究を行ってきた豊富な実績を活かして、多様なスピン・電荷・軌道秩序を示す種々の遷移金属化合物試料を提供していただく予定である。多種多様な遷移金属化合物の表面状態を系統的に研究することが可能であり、上述の測定手法を用いて研究期間内において新奇な表面状態の探索を行う。具体的には以下のように研究を進める予定である。

4. 研究成果

(1)リチウムイオン電池の正極材料として広く利用されているコバルト酸リチウム Li $_x$ CoO $_2$ の電子状態をX線吸収分光によって解明した。脱リチウムによってコバルトの形式価数が変化する際に、酸素 2p 軌道にホールが生成することを発見し、この酸素ホールがリチウムイオンの移動を助ける働きを持つことを示して注目を集めた。さらに、関連する遷移金属酸化物として、MgTi $_2$ O $_4$ 、LiMn(Cr,Ni)O $_2$ 、Li $_{1+x}$ (Mn,Ni) $_{1-x}$ O $_2$ 、PbCrO $_3$ を対象として、バルクおよび表面での原子価

不安定性を系統的に研究した。これらの成果は、将来、遷移金属酸化物表面の特異な原子価状態を利用する電池電極材料や触媒材料の開発に寄与すると期待される。

(2)三角格子を持つ超伝導体であるイリジウムテルライド Ir $_{1-x}$ Pt $_x$ Te $_2$ について、その電子状態をX線吸収分光および角度分解光電子分光によって研究し、IrTe $_2$ では低温での電荷軌道秩序に伴うフェルミ面の変化を観測した。また、超伝導を示す Ir $_{1-x}$ Pt $_x$ Te $_2$ では、フェルミ面において Ir 5d および Te 5p の強いスピン軌道相互作用が重要な役割を果たしていることを示した。IrTe $_2$ の低温相では、共鳴X線散乱によってストライプ状の電荷軌道秩序に Te 5p 軌道のホールが寄与していることを発見した。さらに、位置分解光電子分光によって、高温相と低温相がストライプ状のドメイン構造を形成する様子を観測した。

一方、同様の三角格子を持つ金テルライド Au $_{1-x}$ Pt $_x$ Te $_2$ の電子状態をX線吸収分光および光電子分光によって研究し、Te 5p 軌道のホールが重要な役割を果たすことを示した。

(3)鉄系超伝導体 FeSe $_{1-x}$ Te $_x$ については、角度分解光電子分光によって Fe3d 軌道の軌道縮退の効果と電子状態の不均一性の関係を調べた。軌道秩序を持つ反強磁性相と超伝導相が競合する K $_x$ Fe $_{2-y}$ Se $_2$ について、X線吸収分光と光電子分光によって相分離と各相の電子構造の関係を解明した。また、位置分解光電子分光によって、FeTe の反強磁性相での電子状態の不均一性を発見した。一方、Ca $_{10}$ (Ir $_4$ As $_8$)(Fe $_{2-x}$ Ir $_x$ As $_2$) $_5$ においては、角度分解光電子分光によって Ir 5d 電子と Fe 3d 電子の相互作用を解明した。

(4)梯子構造を持つ鉄カルコゲナイド BaFe $_2$ Se $_3$ 、BaFe $_2$ S $_3$ 、CsFe $_2$ Se $_3$ の電子状態をX線吸収分光と光電子分光によって研究し、CsFe $_2$ Se $_3$ がダイマーモット絶縁体である可能性を指摘した。また、モット絶縁体と考えられている BaFe $_2$ Se $_3$ では、一部の電子が遍歴的になっていることを見出した。

(5)BiS $_2$ 正方格子面を持つピスマスカルコゲナイド超伝導体 CeO $_{1-x}$ F $_x$ BiS $_2$ について、X線吸収分光によって Ce の価数揺動と BiS $_2$ 面の超伝導の関係を解明した。また、光電子スペクトルの偏光依存性からフェルミ面での Bi 6p 軌道状態を実験的に決定した成果は、超伝導機構解明の貴重な手掛かりとして注目されている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 34 件)

M. Horio, T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, T. Yoshida, H. Suzuki, L. C. C. Ambolode II, K. Okazaki, K. Ono, H. Kumigashira, H. Anzai, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, D. Ootsuki, K. Sawada, M. Takahashi, T. Mizokawa, Y. Koike, and A. Fujimori, Suppression of the antiferromagnetic pseudogap in the

electron-doped high-temperature superconductor by protect annealing, Nature Commun., 査読有、**7** 巻、2016、10567
DOI: 10.1038/ncomms10567

W. Olszewski, M. Ávila Pérez, C. Marini, E. Paris, X. Wang, T. Iwao, M. Okubo, A. Yamada, T. Mizokawa, N. L. Saini, and L. Simonelli, Temperature Dependent Local Structure of Na_xCoO_2 Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries, J. Phys. Chem. C, 査読有、**120** 巻、2016、4227-4232

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10885

T. Mizokawa, M. Bendele, A. Barinov, A. Iadecola, B. Joseph, T. Noji, Y. Koike, and N. L. Saini, Mesoscopic Stripes in Antiferromagnetic Fe Chalcogenide Probed by Scanning Photoelectron Spectromicroscopy, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有、**85** 巻、2016、033702
DOI: 10.7566/JPSJ.85.033702

R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D. Mori, Y. Inaguma, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Lezaic, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara, and M. Azuma, Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb-Cr Charge Transfer in PbCrO_3 as the Origin of Volume Collapse, J. Am. Chem. Soc., 査読有、**137** 巻、2015、12719-12728

DOI: 10.1021/jacs.5b08216

Y. Yokoyama, D. Ootsuki, T. Sugimoto, H. Wadati, J. Okabayashi, Xu Yang, Fei Du, Gang Chen, and T. Mizokawa, Electronic structure of $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]_{1-x}\text{O}_2$ studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy, Appl. Phys. Lett., 査読有、**107** 巻、2015、033903

DOI: 10.1063/1.4927239

T. Sugimoto, D. Ootsuki, C. Morice, E. Artacho, S. S. Saxena, E. F. Schwier, M. Zheng, Y. Kojima, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Takahashi, N. L. Saini, T. Asano, R. Higashinaka, T. D. Matsuda, Y. Aoki, and T. Mizokawa, Fermi surfaces and orbital polarization in superconducting $\text{CeO}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B, 査読有、**92** 巻、2015、041113(R)

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.041113

N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, A.-M. Charvet, A. Fujimori, T. Kakeshita, H. Eisaki, S. Uchida, and T. Mizokawa, Stability of the Zhang-Rice Singlet with Doping in Lanthanum Strontium Copper Oxide Across the Superconducting Dome and Above, Phys. Rev. Lett., 査読有、**115**

巻、2015、027002

DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.027002

T. Tsuyama, T. Matsuda, S. Chakraverty, J. Okamoto, E. Ikenaga, A. Tanaka, T. Mizokawa, H. Y. Hwang, Y. Tokura, and H. Wadati, X-ray spectroscopic study of BaFeO_3 thin films: An Fe^{4+} ferromagnetic insulator, Phys. Rev. B, 査読有、**91** 巻、2015、115101

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.115101

A. Ricci, N. Poccia, B. Joseph, D. Innocenti, G. Campi, A. Zozulya, F. Westermeier, A. Schavkan, F. Coneri, A. Bianconi, H. Takeya, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Mizokawa, M. Sprung, and N. L. Saini, Direct observation of nanoscale interface phase in the superconducting chalcogenide $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ with intrinsic phase separation, Phys. Rev. B, 査読有、**91** 巻、2015、020503(R)

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.020503

D. Ootsuki, N. L. Saini, F. Du, Y. Hirata, K. Ohgushi, Y. Ueda, and T. Mizokawa, Coexistence of localized and itinerant electrons in BaFe_2X_3 (X=S and Se) revealed by photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B, 査読有、**91** 巻、2015、014505

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.014505

N. L. Saini, D. Ootsuki, E. Paris, B. Joseph, A. Barinov, M. Tanaka, Y. Takano, and T. Mizokawa, Electronic structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiSe}_2$ (x=0.18) revealed by photoelectron spectromicroscopy, Phys. Rev. B, 査読有、**90** 巻、2014、214517

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.214517

L. Simonelli, T. Mizokawa, M. Moretti Sala, H. Takeya, Y. Mizuguchi, Y. Takano, G. Garbarino, G. Monaco, and N. L. Saini, Temperature dependence of iron local magnetic moment in phase-separated superconducting chalcogenide, Phys. Rev. B, 査読有、**90** 巻、2014、214516

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.214516

A. Iadecola, B. Joseph, M. Bendele, G. Aquilanti, H. Takeya, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Local structure response of phase separation and iron-vacancy order in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductor, Phys. Rev. B, 査読有、**90** 巻、2014、174509

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.174509

N. L. Saini, T. Mizokawa, E. Magnano, S. Nappini, F. Bondino, H. Takeya, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and K. B. Garg, X-ray absorption and photoemission spectroscopy of electronic phase separation in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, Phys. Rev. B, 査読有、**90** 巻、2014、184510

DOI: 10.1103/PhysRevB.90.184510

K. Seki, Y. Wakisaka, T. Kaneko, T.

- Toriyama, T. Konishi, T. Sudayama, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, T. Mizokawa, and Y. Ohta, Excitonic Bose-Einstein condensation in Ta_2NiSe_5 above room temperature, *Phys. Rev. B*, 査読有、**90**巻、2014、155116
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.155116
- D. Ootsuki, K. Takubo, K. Kudo, H. Ishii, M. Nohara, N. L. Saini, R. Sutarto, F. He, T. Z. Regier, M. Zonno, M. Schneider, G. Levy, G. A. Sawatzky, A. Damascelli, and T. Mizokawa, Effect of Pt substitution on the electronic structure of AuTe_2 , *Phys. Rev. B*, 査読有、**90**巻、2014、144515
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.144515
- E. Paris, B. Joseph, A. Iadecola, C. Marini, K. Kudo, D. Mitsuoka, M. Nohara, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Determination of temperature-dependent atomic displacements in the $\text{Ca}_{10}\text{Ir}_4\text{As}_8(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ superconductor with a metallic spacer layer, *Phys. Rev. B*, 査読有、**90**巻、2014、094508
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.094508
- K. Takubo, R. Comin, D. Ootsuki, T. Mizokawa, H. Wadati, Y. Takahashi, G. Shibata, A. Fujimori, R. Sutarto, F. He, S. Pyon, K. Kudo, M. Nohara, G. Levy, I. S. Elfimov, G. A. Sawatzky, and A. Damascelli, Bond order and the role of ligand states in stripe-modulated IrTe_2 , *Phys. Rev. B*, 査読有、**90**巻、2014、081104(R)
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.081104
- M. Bendele, A. Barinov, B. Joseph, D. Innocenti, A. Iadecola, A. Bianconi, H. Takeya, Y. Mizuguchi, Y. Takano, T. Noji, T. Hatakeda, Y. Koike, M. Horio, A. Fujimori, D. Ootsuki, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Spectromicroscopy of electronic phase separation in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductor, *Sci. Rep.*, 査読有、**4**巻、2014、5592
DOI: 10.1038/srep05592
- K. Sawada, D. Ootsuki, K. Kudo, D. Mitsuoka, M. Nohara, T. Noda, K. Horiba, M. Kobayashi, K. Ono, H. Kumigashira, N. L. Saini, and T. Mizokawa, Coexistence of Bloch electrons and glassy electrons in $\text{Ca}_{10}(\text{Ir}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Ir}_x\text{As}_2)_5$ revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 査読有、**89**巻、2014、220508(R)
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.220508
- 21 T. Sugimoto, B. Joseph, E. Paris, A. Iadecola, T. Mizokawa, S. Demura, Y. Mizuguchi, Y. Takano, and N. L. Saini, Role of the Ce valence in the coexistence of superconductivity and ferromagnetism of $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}_2$ revealed by Ce L_3 -edge x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 査読有、**89**巻、2014、201117(R)
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.201117
- 22 D. Ootsuki, T. Toriyama, M. Kobayashi, S. Pyon, K. Kudo, M. Nohara, T. Sugimoto, T. Yoshida, M. Horio, A. Fujimori, M. Arita, H. Anzai, H. Namatame, M. Taniguchi, N. L. Saini, T. Konishi, Y. Ohta, and T. Mizokawa, Important Roles of Te 5p and Ir 5d Spin-Orbit Interactions on the Multi-band Electronic Structure of Triangular Lattice Superconductor $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、**83**巻、2014、033704
DOI: 10.7566/JPSJ.83.033704
- 23 D. Ootsuki, T. Toriyama, S. Pyon, K. Kudo, M. Nohara, K. Horiba, M. Kobayashi, K. Ono, H. Kumigashira, T. Noda, T. Sugimoto, A. Fujimori, N. L. Saini, T. Konishi, Y. Ohta, and T. Mizokawa, Te 5p orbitals bring three-dimensional electronic structure to two-dimensional $\text{Ir}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Te}_2$, *Phys. Rev. B*, 査読有、**89**巻、2014、104506
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.104506
- 24 M. Oiwake, D. Ootsuki, T. Noji, T. Hatakeda, Y. Koike, M. Horio, A. Fujimori, N. L. Saini, and T. Mizokawa, Electronic structure and phase separation of superconducting and nonsuperconducting $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ revealed by x-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, 査読有、**88**巻、2013、224517
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.224517
- 25 B. Joseph, M. Bendele, L. Simonelli, L. Maugeri, S. Pyon, K. Kudo, M. Nohara, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Local structural displacements across the structural phase transition in IrTe_2 : Order-disorder of dimers and role of Ir-Te correlations, *Phys. Rev. B*, 査読有、**88**巻、2013、224109
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.224109
- 26 B. Joseph, A. Iadecola, L. Maugeri, M. Bendele, M. Okubo, H. Li, H. Zhou, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Distinct local structure of nanoparticles and nanowires of V_2O_5 probed by x-ray absorption spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有、**103**巻、2013、251910
DOI: 10.1063/1.4856855
- 27 L. Maugeria, A. Iadecola, L. Simonelli, G. Chend, H. Wadati, T. Mizokawa, and N. L. Saini, Study of local disorder in $\text{LiMn}(\text{Cr},\text{Ni})\text{O}_2$ compounds by extended X-ray absorption fine structure measurements, *Journal of Power Sources*, 査読有、**242**巻、2013、202
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.038
- 28 T. Sugimoto, D. Ootsuki, and T. Mizokawa, Impact of Local Lattice Disorder on Spin and Orbital Orders in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、

82 巻, 2013, 104714
DOI: 10.7566/JPSJ.82.104714
29D. Ootsuki, S. Pyon, K. Kudo, M. Nohara, M. Horio, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Arita, H. Anzai, H. Namatame, M. Taniguchi, N. L. Saini, and T. Mizokawa, Electronic Structure Reconstruction by Orbital Symmetry Breaking in IrTe₂, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **82 巻**, 2013, 093704
DOI: 10.7566/JPSJ.82.093704
30L. Simonelli, N. L. Saini, M. M. Sala, M. Okubo, I. Honma, T. Mizokawa, and G. Monaco, Study of LiCoO₂ nanoparticles by hard x-ray emission and absorption spectroscopies, Appl. Phys. Lett., 査読有, **103 巻**, 2013, 083111
DOI: 10.1063/1.4817674
31T. Mizokawa, Y. Wakisaka, T. Sudayama, C. Iwai, K. Miyoshi, J. Takeuchi, H. Wadati, D. G. Hawthorn, T. Z. Regier, and G. A. Sawatzky, Role of Oxygen Holes in Li_xCoO₂ Revealed by Soft X-Ray Spectroscopy, Phys. Rev. Lett., 査読有, **111 巻**, 2013, 056404
DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.056404
32H. Fujiwara, Y. Ishige, T. Mizokawa, T. Sasaki, M. Isobe, and Y. Ueda, Valence instability and photochemical reaction at surface of strongly correlated MgTi₂O₄, Appl. Phys. Lett. Mater., 査読有, **1 巻**, 2013, 022110
DOI: 10.1063/1.4818355
33 T. Fukuzawa, D. Ootsuki, and T. Mizokawa, Spin-Charge-Orbital Ordering in Hollandite-Type Manganites Studied by Model Hartree-Fock Calculation, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **82 巻**, 2013, 074708
DOI: 10.7566/JPSJ.82.074708
34T. Sudayama, D. Ootsuki, Y. Wakisaka, T. Mizokawa, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Noji, and Y. Koike, Anomalous Momentum Dependence of the Multiband Electronic Structure of FeSe_{1-x}Te_x Superconductors Induced by Atomic Disorder, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **82 巻**, 2013, 053705
DOI: 10.7566/JPSJ.82.053705

〔学会発表〕(計 10 件)

溝川貴司, 「励起子絶縁体とその関連物質の電子構造」(依頼講演) CROSSroads 第 16 回「電子物性研究とその将来」, いばらき量子ビーム研究センター, 2015 年 10 月 14 日

溝川貴司, 「放射分光で見える強相関遷移金属化合物の電荷移動不安定性」
日本物理学会シンポジウム「強相関系での電荷揺らぎの物理の新展開: π電子系と d 電子系」, 関西大学, 2015 年 9 月 16 日

T. Mizokawa, Electronic Structure of Transition-Metal Compounds with various

Spin-Charge-Orbital Instabilities (plenary), XXV ICCBIC, Smolenice, Slovakia, June 2, 2015

溝川貴司, 「はじめに」
日本物理学会シンポジウム「励起子絶縁体とその周辺の新展開: 新物質、BEC - BCS クロスオーバー、圧力誘起超伝導」
早稲田大学, 2015 年 3 月 22 日

T. Mizokawa, Electronic inhomogeneity in layered Fe-based superconductors probed by photoemission spectroscopy (invited), SMEC2015, Miami, USA, March 11, 2015

T. Mizokawa, Orbital instability in layered transition-metal chalcogenides (invited), SMEC2015, Miami, USA, March 9, 2015

T. Mizokawa, Spin-charge-orbital instabilities in transition-metal chalcogenides with small or negative charge-transfer energy (invited), 6th Indo-Japan seminar: Physics and Design of Multi-Functional Correlated Materials, Tokyo, Japan, March 25, 2014

T. Mizokawa, Principle of photoemission spectroscopy and its application to transition-metal compounds (invited), ACMN&NEEM2013, Ahmedabad, India, November 23, 2013

溝川貴司, 「はじめに」
日本物理学会シンポジウム「負の熱膨張の新展開 相変態に伴う巨大応答と新物質」
徳島大学, 2013 年 9 月 25 日

T. Mizokawa, Spin-charge-orbital instabilities in 5d transition-metal chalcogenides with small or negative charge-transfer energy (invited), Korean Physical Society Meeting, Daejeon, Korea, April 23, 2013

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

当課題に関連して、遷移金属カルコゲナイドを含むエキシトニック相についての研究会を企画し、その内容について以下のホームページで紹介した。http://

www.f.waseda.jp/mizokawa/excitonic

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝川 貴司 (Mizokawa, Takashi)
早稲田大学・先進理工学部・教授
研究者番号: 90251397