

# 論文の内容の要旨

## レーザー角度分解光電子分光によるルテニウム酸化物の表面電子状態の研究

明比 俊太郎

### 1. 背景と目的

ルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は銅酸化物高温超伝導体と同じ構造をもつペロブスカイト型層状構造[図 1(a)]をもち、 $\sim 1.5\text{K}$  で超伝導転移を示す[1]。その電子構造は3つのRuの  $t_{2g}$  軌道から成る。2つの面外  $4d_{yz}, 4d_{zx}$  軌道は擬1次元的な  $\alpha, \beta$  のフェルミ面を形成し、面内の  $4d_{xy}$  軌道は擬2次元的な  $\gamma$  のフェルミ面を形成している[図 1(b)]。その発見以来、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は d 波対称性をもつ高温銅酸化物超伝導体とは異なった非従来型の p 波秩序変数をもつスピン三重項超伝導体であると予想されてきた[3,4]。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Sr をイオン半径の異なる Ca を置換すると、豊富な電子物性を発現し、図 2 のような  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の電子相図をもつことが知られている[5]。Ca の置換数を増大して行くと、 $x=2$  の非従来型超伝導から出発し、 $x=0.5$  近傍では強磁性金属相を示し、更に  $x$  が 0.5 より小さい領域では反強磁性金属相を示し、 $x$  が 0.2 以下で反強磁性絶縁相に入る。この豊富な電子相をとる原因は Ca 置換量の増大により、 $\text{RuO}_6$  八面体の回転や傾斜が起こること、Ru の 4d 軌道のホッピングパラメータが減少し、 $U/t$  ( $U$  はオンサイトクーロン相互作用かつ  $t$  はホッピングパラメータ)が大きくなるためである。この結晶構造の変化が電子状態の違いを生み出す。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のバルクは  $\text{RuO}_6$  八面体の回転による構造の歪みはない。一方でその表面は  $\text{RuO}_6$  八面体が面内に  $\sim 8^\circ$  回転していることが LEED の先行研究で観測されており[6]、表面ではバルクよりも強相関が増大する電子状態が予測される。

本研究ではまず、非従来型超伝導相にある  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面に着目する。先行研究では、角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) においてバルクと表面のバンド構造が混合して観測されてしまう問題があり、表面を汚染しバルクのみ抽出するという研究報告がある[7]。しかし、表面のバンド構造の直接抽出に成功した報告はない。そこで  $7\text{eV}$  レーザー ARPES で表面電子状態の詳細を明らかにする。

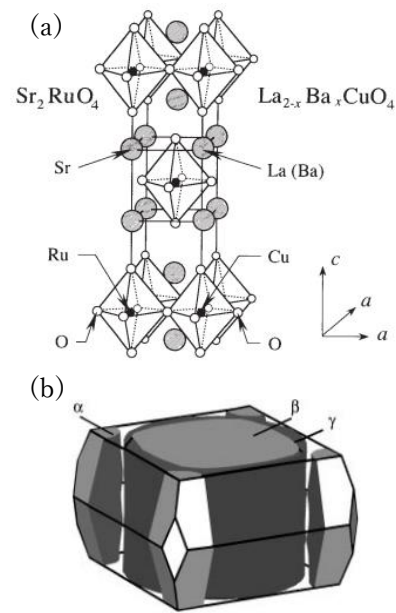


図 1:(a)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶構造[1]  
(b) Ru の 3 つの 4d 軌道が混成したバンド構造[2]。

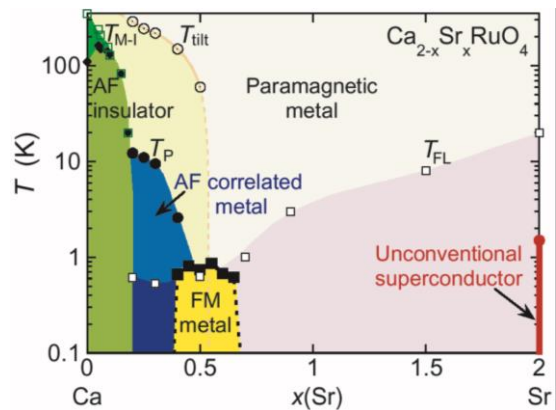


図 2:  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の電子相図[3]

次に、非従来型の超伝導相にある  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は超伝導機構がスピン揺らぎを媒介としたものであると信じられているが[8]、未だ結論づけられてはいない。超伝導機構を解明する上で、フェルミ準位近傍の電子と強くカップルするボゾンと同定することが重要となる。電子とカップルするボゾンモードはバンド上に特異的キックとして現れる。従来 ARPES では $\sim 30\text{meV}$  以上の高結合エネルギーで主にキックが観測されており、ARPES の結果と対応するボゾンはフォノンとしてのみ考えられている[9]。一方、中性子散乱実験で $\sim 10\text{meV}$  以下のエネルギーをもつスピン揺らぎ等の低エネルギーのモードが観察されている[10,11]。低エネルギーのモードとのカップルを見るにはエネルギー分解能の高い ARPES 測定が必要である。本研究では、超高エネルギー分解能  $7\text{eV}$  レーザー ARPES により  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  表面バンドの電子と強くカップルするボゾンモードを同定する。

最後に、図 1 の電子相図に示されるように  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の豊富な電子相に着目する。LEED の先行研究から  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の結晶構造の変化が、表面とバルクとで異なることが報告されている[12]。この結果は表面とバルクとで Ca 置換で生じる電子状態の違いがあることを示唆している。実際に STM 測定の先行研究によると、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  表面の  $x=0.1$  では構造相転移を伴わない純粋なモット転移が生じることが報告されており[13]、その表面はバルクとは電子状態を異にする。そこで本研究ではレーザー ARPES により  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の Ca 置換量を系統的に変化させ表面電子状態の詳細を観測し、バルクとは異なる表面特有の電子状態を明らかにする。

## 2. 実験結果と考察

### 2-1 $7\text{eV}$ レーザー ARPES で抽出するルテニウム酸化物の表面電子状態[14]

我々が  $7\text{eV}$  レーザー ARPES で観測した  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のフェルミ準位における ARPES 強度は図 3(c) に示す通り、多くのバンドが重なり合う複雑な状況が見られる。図(c)において強度の強い点のみを残してプロットすると図

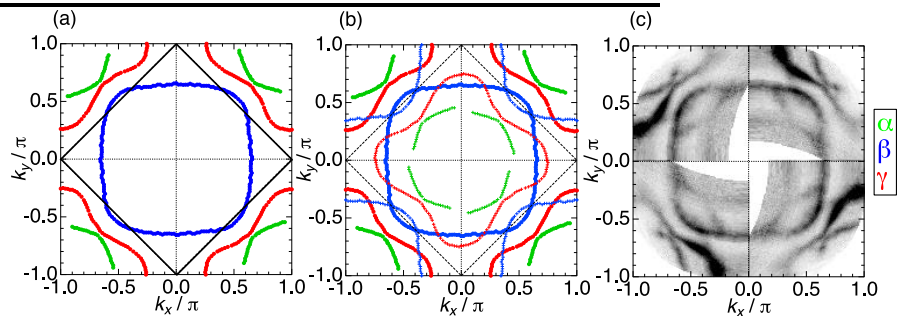


図 3:  $7\text{eV}$  レーザー ARPES による  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  表面のフェルミ面。

(a) のような  $\alpha, \beta$  及び  $\gamma$  の 3 つのメインバンド構造のみで成り立つフェルミ面が描かれる。表面では  $\text{RuO}_6$  八面体が面内に $\sim 8$ 度回転しており、単位胞がバルクの 2 倍である。3 つのバンドが図 3(a) の対角方向の黒線部分のゾーン境界で折り返し図 3(b) のフェルミ面が形成され、図 3(c) の複雑なフェルミ面の様相とよい一致を示す。この表面選択性は終状態効果のためであることを放射光 ARPES で検証した。そのため、表面電子状態のみを抽出可能であり、かつ高分解能に測定できる  $7\text{eV}$  レーザーを用いて表面の詳細な ARPES 測定を行った。結果、抽出した擬 1 次元及び 2 次元のバンド構造の群速度を見積もることにより、有効質量がバルクの場合より増大することもわかった。また、バンドの底が見える ARPES 分散を得ることで、同運動量カットに対応するバルクの分散よりもバンド幅が縮小していることがわかった。バルクと比べ表面では、特に  $\gamma$  バンドが最も有効質量が増大し、バンド幅が縮んでいる結果が得られた。表面において有効質量の増大とバンド幅の縮小が生じる結果を踏まえると、 $\text{RuO}_6$  八面体の回転がホッピング  $t$  を抑制することが示唆される。

## 2-2 ルテニウム酸化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の電子-ボゾンカップリング

電子とボゾンが強くカップルする場合、ボゾンモードのもつエネルギーと同等の結合エネルギーにおいてバンド構造上の群速度が急激に変化し折れ曲がる。この折れ曲がり構造をキंक構造という。本節では、7eV レーザーARPES による詳細なバンド構造の高分解能な観測を行った。まず先行研究で報告されている、バルクのもつ約 30 meV 以上の高い結合エネルギーのキंक構造と比較するために、メインバンドと折り返しバンドの交差がない解析をする上でシンプルな波数領域にある  $\alpha$  バンドにおいて詳細な ARPES 測定を行った。すると、ARPES の先行

研究で観られるキंक構造の全てのエネルギースケールに対応するキंकを観測することができた[ $\sim 30\text{meV}$ ,  $\sim 50\text{meV}$  及び  $\sim 70\text{meV}$  に対応]。これらのキंकの起源は従来通り主にフォノンのモードに対応する[15]。

さらに正確に電子ボゾンモードカップリングを調べた。図 4(b)のフェルミ面の各運動量カットで測定した ARPES 像(図 4(a))のスペクトルピークフィッティングを行った。すると図 4(c1,c2)が得られ、 $\alpha$  バンドの  $\sim 8\text{meV}$  と  $\sim 15\text{meV}$  にキंकの存在を見出した。 $\beta$  及び  $\gamma$  バンドにおいて両者共に  $\sim 15\text{meV}$  と  $\sim 8\text{meV}$  にキंक構造があることも明らかになった。キंकのエネルギーを挟んで上下のバンドの群速度の比を取り結合定数を見積もる。すると、 $\sim 8\text{meV}$  においては  $\gamma$  バンドが  $\alpha$ 、 $\beta$  よりも大きく、 $\sim 15\text{meV}$  では  $\beta$  及び  $\gamma$  が最大であった。フォノンがバンドや波数に依存せず電子と結合しうるため、 $\sim 15\text{meV}$  の結合定数は、最大を取りながら同程度の値をもつ。次に  $\sim 8\text{meV}$  のキंकの起源を考える。キंकのエネルギースケールから  $\sim 8\text{meV}$  程度の反強磁性揺らぎが候補として挙げられる[10,11]。しかし観測したキंकはバンド内で波数依存性がなく、どのバンドにも観測されており、擬 2 次元的な  $\gamma$  バンドが擬 1 次元的な  $\alpha$ 、 $\beta$  よりも大きいことがわかった。そのため、キंकの起源は一次元的なバンドで発生しやすいネスティング由来の反強磁性揺らぎよりもむしろ強磁性揺らぎである可能性が高い。

## 2-3 ルテニウム酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{RuO}_4$ の表面電子状態観測

7eV レーザーARPES によって  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の表面電子状態を測定する。この系では図 5(a)のように  $\text{RuO}_6$  八面体の回転・傾斜が存在する。図 5(b)に示したフェルミ面上の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  各バンドのフェルミ波数点におけるエネルギー分布曲線 EDC を Ca 置換量  $y$  ごとに並べると図 5(c)~(g)のようになる。図 5(c)及び(d)より、表面に回転が有りバルクに回転・傾斜のない領域 ( $1.1 \leq y \leq 1.5$ )ではフェルミ準位上に準粒子ピークが存在するが、表面とバルク共に回転が生じ、バルクにのみ傾斜が生じる領域 ( $y \geq 1.6$ )では  $y$  の増大(つまりバルクの傾斜が増大)と共に

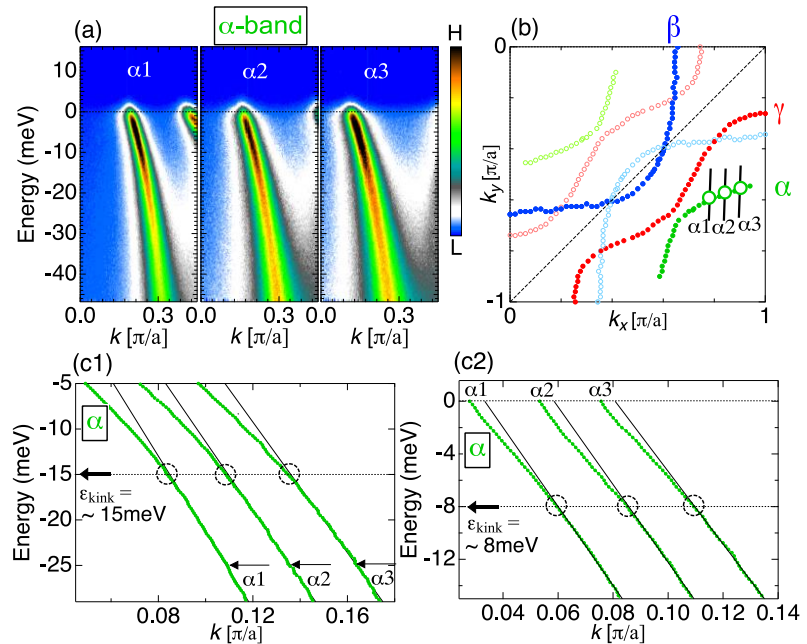


図 4:(a) (b)内に矢印で記した 3 つの黒線カットの  $\alpha$  バンドの ARPES 分散。(b) 測定したフェルミ面。(c1,c2) (a)の ARPES 分散から決定されるバンド分散。(c1)は  $15\text{meV}$  近傍、(c2)は  $8\text{meV}$  近傍のエネルギーで拡大した。

フェルミ準位上のスペクトル強度が急激に減少し始め、反強磁性相境界  $y=1.8$  に至るまでにフェルミ準位上の状態密度がほぼゼロとなる。すなわちこの領域ではバルクの傾斜の増大と共に表面が絶縁化している傾向がある。この結果は、過去の ARPES 研究で報告されている置換量  $y=1.8$  の場合にバルクバンドの準粒子ピークが存在している結果とは対照的である[17]。つまり、図 1 の相図に示すようにバルクでは金属状態にある  $y=1.8$  において、表面第一層では完全にインコヒーレントな状態にある。この結果はバルクの傾斜が表面構造に歪みを生み、表面の電子の局在化を促したためであると考えられる。

### 3.まとめ

1. 7eV レーザーARPES で  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面電子状態の詳細を観測した。7eV で表面電子状態のみを抽出することができることを発見した。そして表面ではバルクと比べバンド幅の縮小が起き、更には  $E_F$  近傍で有効質量の増大が生じることを見出した。
2.  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において従来の放射光 ARPES では観測しえなかった電子と  $\sim 15\text{meV}$  と  $\sim 8\text{meV}$  のボゾンモードとのカップルを見出した。 $\sim 8\text{meV}$  のキングの起源は強磁性揺らぎであることが示唆された。
3.  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の Ca 置換量  $y$  の増大と共にバルクの傾斜が増大する領域 ( $y \geq 1.6$ ) では表面のバックリング効果により、表面の電子状態の電子が局在化することを見出した。反強磁性絶縁相境界  $y=1.8$  ではインコヒーレント状態が表面に生まれることがわかった。

### 4.参考文献

- [1] Y. Maeno *et al.*, Nature (London) **372**, 532 (1994).
- [2] A.P. Mackenzie *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3786 (1996).
- [3] K. Ishida *et al.*, Nature (London) **396**, 658 (1998).
- [4] Y. Maeno *et al.*, Phys. Today 54, 42 (2001).
- [5] S. Nakatsuji *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 137202 (2003).
- [6] R. Matzdorf *et al.*, Science **289**, 746 (2000)
- [7] A. Damascelli *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5194 (2000).
- [8] T. Imai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3006 (1998).
- [9] H. Iwasawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 226406 (2010).
- [10] M. Braden *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 064522 (2002).
- [11] K. Iida *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 060402 (2011).
- [12] R.G. Moore *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 066102 (2008).
- [13] R.G. Moore *et al.*, Science. **380**, 615 (2007).
- [14] T. Kondo and S. Akebi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **117**, 247001 (2016).
- [15] M. Braden *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 014505 (2007).
- [16] M. Braden *et al.*, Phys. Rev. B **58-2**, 847 (1998).
- [17] A. Shimoyamada *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 086401 (2009).

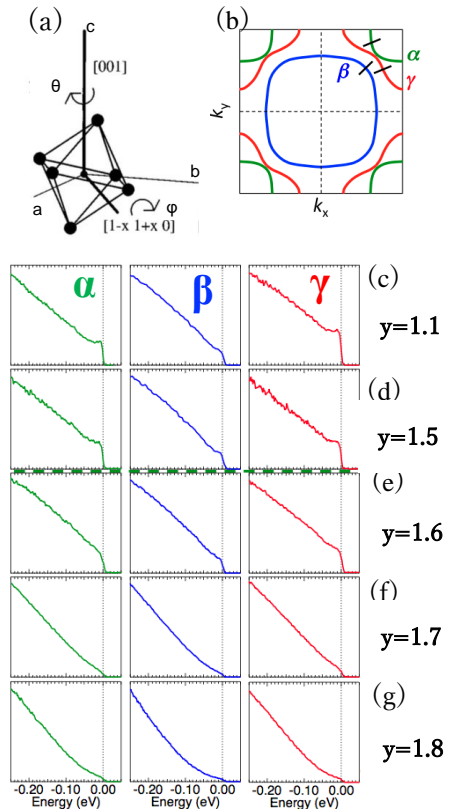


図 5: (a)回転角  $\theta$  と傾斜角  $\phi$  を伴う  $\text{RuO}_6$  八面体の回転[16]。(b)  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  のフェルミ面。(c~g)  $\alpha$ 、 $\beta$  及び  $\gamma$  バンド上の  $k_F$  点で測定した EDC。緑点線はバルクの傾斜の無・有。