

博士論文（要約）

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

# 目次

第1章 序論 .....	3
第2章 ルテニウム酸化物の物性 .....	5
2.1 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の結晶構造及び電子構造 .....	5
2.2 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ で実現するスピン三重項超伝導状態 .....	7
2.2.1 スピン三重項超伝導状態 .....	7
2.2.2 スピン三重項超伝導の発見 .....	8
2.2.3 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導機構 .....	9
2.3 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の結晶構造と電子相図 .....	10
2.4 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 表面の結晶構造と強相関電子系 .....	11
第3章 光電子分光 .....	14
3.1 光電子分光の原理 .....	14
3.2 光電子励起過程 .....	14
3.3 角度分解光電子分光 (ARPES) .....	23
3.4 光電子輸送過程 .....	24
3.5 光電子脱出過程 .....	25
3.6 高エネルギー分解能光電子分光装置の原理 .....	26
3.6.1 励起光源について .....	27
3.6.2 アナライザーについて .....	28
第4章 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面電子状態の観測 .....	30
4.1 背景と目的 .....	30
4.1.1 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面バンド構造 .....	30
4.1.2 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 表面の電子構造の抽出 .....	31
4.1.3 (インターネット公表できないため削除。) .....	32
4.1.4 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面電子状態の研究背景の総括と研究目的 .....	34
4.2 実験条件 .....	34
4.3 実験結果 .....	35
4.3.1 放射光を用いた ARPES 測定で観測する電子構造の光子エネルギー依存性 .....	35
4.3.2 7eV レーザーARPES により観測される $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面電子構造 .....	38
4.4 まとめ .....	42
第5章 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 表面バンドの低エネルギー電子-モードカップリング .....	43
5.1 背景と目的 .....	43

5.1.1	電子-ボゾンカップリングによるキルク構造の形成[28,31]	43
5.1.2	超伝導物質で見られる電子-ボゾンカップリング	45
5.1.3	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 中のボゾンモード	48
5.1.3(1)	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> のフォノンモード	48
5.1.3(2)	中性子散乱で見られる Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> の反強磁性磁気揺らぎ	49
5.1.3(3)	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 表面における強磁性の増強	50
5.1.4	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> で既に観測された電子-モードカップリング	51
5.1.4(1)	放射光 ARPES で観る Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> の電子-ボゾンカップリング	51
5.1.4(2)	STM で観た Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> の電子-ボゾンカップリング	52
5.1.5	Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 表面の電子-ボゾンカップリングの研究背景と研究目的	55
5.2	実験条件	55
5.3	結果	55
5.4	議論及びまとめ	61
5.4.1	~15meV のキルクの起源	61
5.4.2	~8meV のキルクの起源-強磁性揺らぎの可能性-	61
5.4.3	まとめ	62
<b>第 6 章 Ca<sub>γ</sub>Sr<sub>2-γ</sub>RuO<sub>4</sub>の表面電子状態の観測</b>		<b>63</b>
6.1	背景と目的	63
6.1.1	ARPES で測定された電子状態	63
6.1.2	Ca <sub>1.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> RuO <sub>4</sub> 表面の電子物性	65
6.1.3	表面とバルクの結晶構造の違い	65
6.1.4	研究背景の総括と研究目的	67
6.2	実験条件	68
6.3	実験結果	68
6.4	まとめ	71
<b>第 7 章 総括</b>		<b>72</b>
参考文献		74
謝辞		76

# 第 1 章 序論

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型のペロブスカイト型層状構造をもち、 $\sim 1.5\text{K}$  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[2]。その発見以来、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は  $d$  波対称性をもつ銅酸化物高温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期されてきた[3,4]。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Sr サイトにイオン半径の異なる Ca を置換していくと、豊富な電子物性を発現する[5]。Ca の置換量を  $y$  とした  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の電子相は、 $y=0$  の非従来型超伝導  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  から出発して、Ca の置換数を増大して行くと  $y=1.5$  近傍では強磁性金属相を示し、さらに  $y$  が 1.5 より大きい領域では反強磁性金属相を示した後最終的に  $y$  が 1.8 以上において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、ペロブスカイト構造における  $\text{RuO}_6$  八面体の回転や傾斜が起ること、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。このように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、非従来型の超伝導相にある  $y=0$  の  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面に着目する。過去に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る[7,8]。しかし、表面のバンド構造のみを直接抽出し観測に成功した報告はない。そこで 7eV レーザー ARPES により表面電子状態の詳細を明らかにすることにした。はじめに放射光 ARPES により励起光を連続変化させ、終状態効果から 7eV で表面電子状態のみを選択的に抽出することができることを見出した。また、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。この傾向は特に  $\gamma$  バンドで顕著であった。表面は  $\text{RuO}_6$  八面体が面内に  $\sim 8^\circ$  回転しており、特に面内の軌道でホッピングパラメータ  $t$  が減少したためであると考えられる。(第 1 章中の本文としてここに本来記される 4 行の記述は雑誌掲載予定の事項に関連するために、インターネッ

ト公表できない。)

次に、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  表面バンドの電子-ボゾンカップリングに着目する。非従来型超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ではスピン揺らぎが電子対形成の媒介となり超伝導が発現すると提唱されてきたが[9]、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を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通常、バンド構造上に特異的キंकとして現れる。従来の ARPES の実験から、約 30 meV 以上の高い結合エネルギーでキंक構造が観測されており、超伝導を媒介するのはフォノンモードである可能性が指摘されている[10]。一方、中性子散乱実験により、~10meV 以下の低エネルギーのスピン揺らぎのモードが観察されている[11,12]。低エネルギーモードとのカップリングを観測するためにはエネルギー分解能に優れた ARPES 測定が必要である。本研究では、超高エネルギー分解能 7eV レーザー ARPES により  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  表面バンドにおいて電子と強くカップルするボゾンモードを同定する。~15meV 及び~8meV という低エネルギーのキंकを発見した。中性子の先行研究と照合して~15meV は光学フォノンを起源とすると考えられる[13]。さらにキंकを生むボゾンと電子の結合の強さ  $\lambda$  をバンドごとに見積もると、 $\lambda$  には軌道(バンド)異方性及び波数依存性があることがわかった。特に~8meV のキंकの  $\lambda$  が 2 次元由来の  $\gamma$  バンドで最大であった。歪みのある表面の  $\gamma$  バンドでは強磁性的な不安定が増大する理論がある[14]ことから~8meV のキंकの起源は強磁性揺らぎであると考えられる。

最後に、 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  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[15]。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 STM 測定の先行研究では、 $y=1.9$  の  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  表面はバルクとは異なり、構造相転移と伴わない純粋な電子-電子相互作用によるモット転移が起こることが報告されている[16]。そこで本研究ではレーザー ARPES により  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の Ca 置換量  $y$  を系統的に変化させ表面電子状態の詳細を観測し、表面特有のバルクとは異なる電子状態を明らかにする。Ca 置換量  $y$  の増大と共にバルクの傾斜が増大する領域( $y \geq 1.6$ )では表面がバックリングすることで、電子状態が影響を受け、面内軌道に由来する  $\gamma$  バンドの電子のホッピングが特に抑制され局在性が増すことを見出した。同領域では表面の準粒子スペ

クトル強度が急激に減少し、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もわかった。

## 第2章 ルテニウム酸化物の物性

### 2.1 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の結晶構造及び電子構造

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の結晶構造は図 2.1 のような従来型の銅酸化物高温超伝導体と同じ層状ペロブスカイト型構造[1]である。O の八面体に囲まれた Ru 原子は ab 平面において正方格子をとり、この ab 平面では  $\text{RuO}_2$  面を形成する。この  $\text{RuO}_2$  面は SrO 面と c 方向に交互に連なり層を形成している。次に、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の電子構造について語る。Ru の持つ 4d 電子軌道がバンドを形成するのであるが、順に追って説明する。まず Ru の 5 つの 4d 電子軌道は 5 重に縮退しているのだが、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  として結晶を取ることによって、O 原子からのクーロンポテンシャルを受け 2 つの  $e_g$  軌道と 3 つの  $t_{2g}$  軌道に分裂し縮退が解ける。(これを結晶場分裂という。) 2 つの  $e_g$  軌道は  $4d_{x^2-y^2}$ ,  $4d_{3z^2-r^2}$  から成り、3 つの  $t_{2g}$  軌道は  $4d_{xy}$ ,  $4d_{yz}$ ,  $4d_{zx}$  から成る。このうちバンド形成に関わるのは 3 つの  $t_{2g}$  軌道であり、Ru1 個あたり 4 個の電子が  $4d_{xy}$ ,  $4d_{yz}$ ,  $4d_{zx}$  の 3 軌道を占有する。Ru のそれぞれの軌道の電子が O の 2p 軌道の軌道と混成することで、擬二次元的な  $4d_{xy}$  バンドと 2 つの擬一次元的な  $4d_{yz}$ ,  $4d_{zx}$  バンドが形成され、図 2.2 のようになることが LDA をはじめとしたバンド計算によって知られている[17]。フェルミエネルギーにおける 4d 軌道の電子構造は図 2.3 のように表される。最終的に固体物質中における電子構造として、 $4d_{xy}$  バンド由来の擬二次元的な  $\gamma$  バンド、 $4d_{yz}$ ,  $4d_{zx}$  バンドの混成によって生まれた 2 つの擬一次元的なバンドである  $\alpha$  及び  $\beta$  バンドが形成される。実際観測された報告として dHvA (ドハースファンアルフェン効果) による例[2]や ARPES[7]による例があり、図 2.4 のようなフェルミ面が形成されることが知られている。バルクのバンド構造としてゾーンコーナー周りのホール面  $\alpha$ 、ゾーンセンター周りの 2 枚の電子面  $\beta$ 、 $\gamma$  から構成されている。

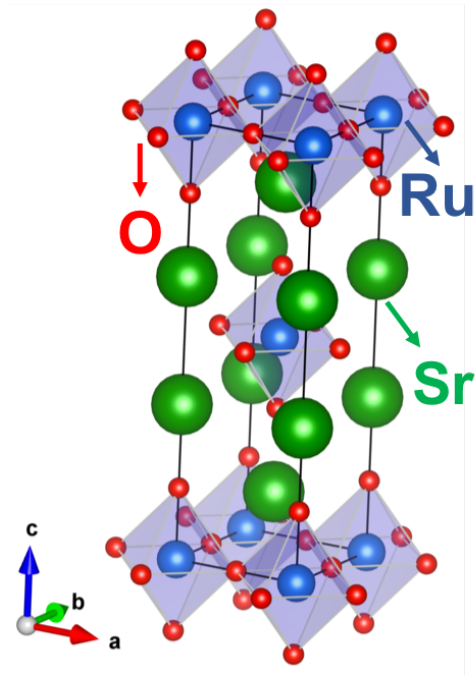


図 2.1  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のペロブスカイト型結晶構造[1]

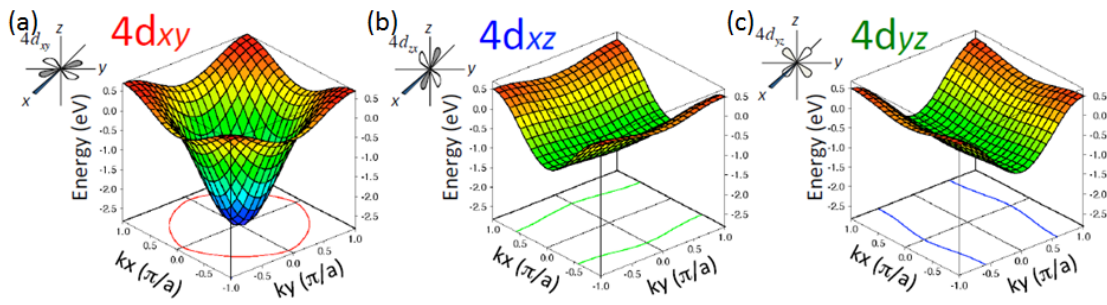


図 2.2  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $4d$  軌道バンド構造[17]

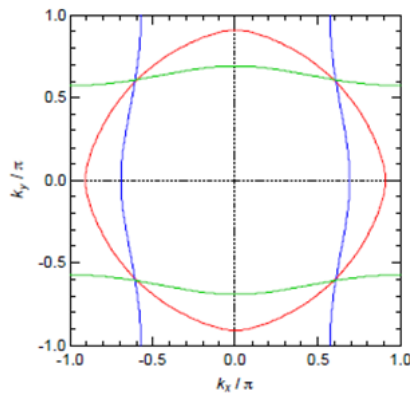


図 2.3 フェルミエネルギーにおける  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $4d$  軌道バンド構造[17]

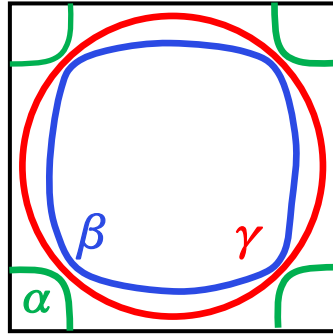


図 2.4  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のフェルミ面の模式図[2,7,18]

## 2.2 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ で実現するスピン三重項超伝導状態

### 2.2.1 スピン三重項超伝導状態

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は  $p$  波のスピン三重項超伝導体ではないかと提唱されてきた[19,20]。スピン三重項超伝導状態では、クーパー対の合成スピン  $S$  が  $S=1$  をとり、そのスピン波動関数は完全対称関数となる[21]。クーパー対を形成する全波動関数は軌道波動関数とスピン波動関数が完全反対称関数である要請があるため、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  では軌道波動関数は  $L=1$  の  $p$  波であることが有力視されている。ここでスピン三重項超伝導の描像を以下の図 2.5 で紹介する。

スピンのベクトル空間において、スピン成分の  $c$  軸方向( $z$  軸方向)を 0 になるように基底をとると、クーパー対の電子のもつスピン方向が互いに平行方向に揃いつつ、軌道角運動量  $L=1$  により  $ab$  面内で回転する様子が描かれる。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

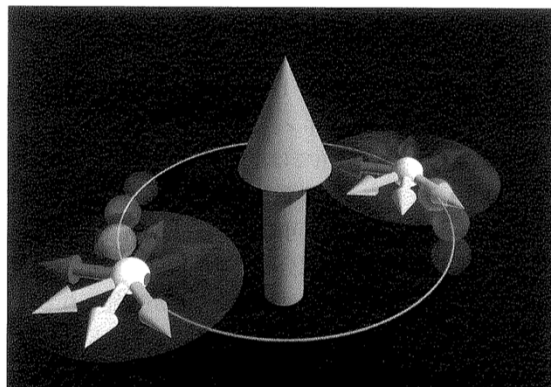


図 2.5 スピン三重項超伝導のクーパーペアの描像。電子ペアの平行スピンを小矢印、軌道角運動量を大矢印で示す[22]。



は、このような  $p$  波のスピント重項超伝導が提唱されてきたが、次節に示すように NMR 実験によってその検証が成された。

## 2.2.2 スピント重項超伝導の発見

核磁気共鳴(NMR)法を用いたナイトシフト測定などにより、超伝導状態の磁気帯磁率を測定することにより、スピント重項超伝導状態の兆候を発見した先行研究があり、以下に紹介する[19]。

以下の図 2.6(a)のように  $s$  波の BCS 超伝導と  $d$  波の銅酸化物超伝導を含むスピント重項超伝導体においては、合計スピント  $S=0$  であるために、絶対零度では磁気帯磁率は 0 になる。ただ、温度が絶対零度から上昇し、有限の値をもつようになる。すると熱励起により徐々に磁気帯磁率をもつようになる。 $T_c$  上で超伝導状態から離れ常伝導帯磁率と匹敵する振る舞いを示す。

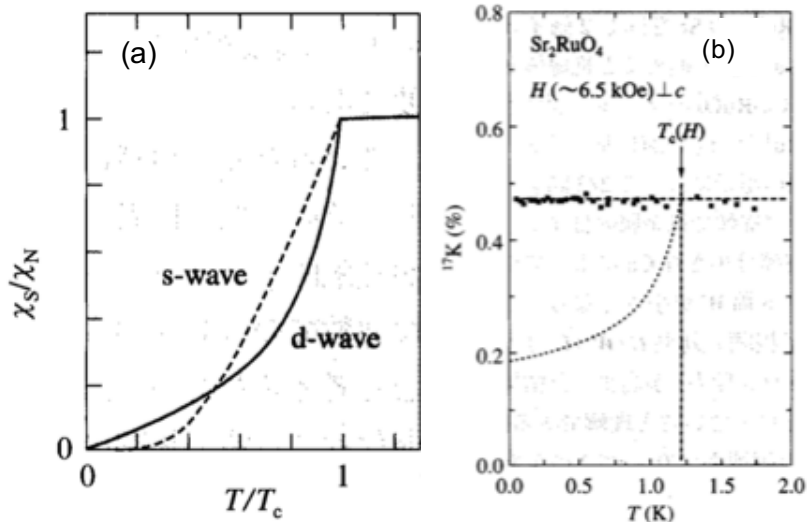


図 2.6(a)  $s$  波及び  $d$  波のスピント重項超伝導体の超伝導状態と常伝導状態の磁気帯磁率の比[19]。(b)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $^{17}\text{O}$ -NMR のナイトシフト。実線で磁気帯磁率の指標であるナイトシフト  $K$  の温度依存性が示されており、破線はスピント重項超伝導の振る舞いを記した。

NMR のナイトシフトは図 2.6(b) のようになる。次に  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に対して、前節で紹介したモデルと同様に  $c$  軸方向のスピント成分を 0 とする基底をとった場合の  $ab$  面内に磁場を印加する。すると  $ab$  面内のスピントが平行方向に揃う要請から常伝導状態のスピントと同様のスピント偏曲を示し、磁気帯磁率の指標であるナ

イトシフト  $K$  は絶対零度から  $T_c$  上の温度領域に渡って、常伝導状態と同様の値を示すようになる。よって  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  は面内に平行スピン対が形成されるクーパーペアをもつ  $p$  波型スピン三重項超伝導体であると示唆されている。

### 2.2.3 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導機構

以下に紹介する  $^{17}\text{O}$  の NMR 及び、 $^{101}\text{Ru}$  の NMR を用いた先行研究では、ルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  で初めて強磁性揺らぎを観測され、さらに  $\gamma$  バンドにおいて主要な超伝導ギャップが開くと述べられている [9]。  $^{17}\text{O}/T_1(1)T$  は強磁性揺らぎのみを検知することができる一方で、  $^{101}\text{Ru}/T_1(1)T$  は反強磁性揺らぎと強磁性揺らぎを共に検知する方法である。この両者の温度依存性の振る舞いが同等ならば強磁性揺らぎ、違いが生じれば反強磁性揺らぎの存在を同定できる。

図 2.7(a) の結果から黒色プロットで表記した  $^{17}\text{O}/T_1(1)T$ 、白色プロットで表記した  $^{101}\text{Ru}/T_1(1)T$  が  $T_c$  に近づくにつれ同様に増大する振る舞いを示している。よって、  $T_c$  に近づくにつれ増大する強磁性揺らぎを同定したと述べられている。

また図 2.7(b) の  $^{17}\text{O}$  の NMR 実験から、  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ , 及び  $d_{xy}$  軌道の磁気帯磁率への寄

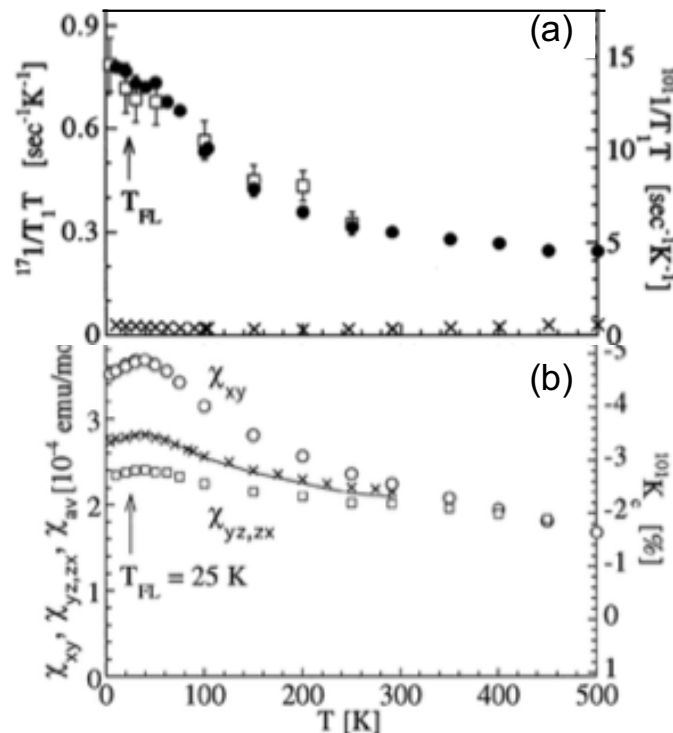


図 2.7(a)核磁気共鳴の緩和率  $^{17}\text{O}/T_1(1)T$  及び  $^{101}\text{Ru}/T_1(1)T$  の温度依存性 [9]。  $^{17}\text{O}/T_1(1)T$  を黒丸、  $^{101}\text{Ru}/T_1(1)T$  を白四角で記す。(b)  $4d_{xy}$ ,  $4d_{yz}$ ,  $4d_{zx}$  軌道の磁気帯磁率の温度依存性。各々の軌道が  $\chi_{xy}$ ,  $\chi_{yz}$ ,  $\chi_{zx}$  に対応する。

与が図に示すように見積もられている。結果によると、 $d_{xy}$  軌道が最も強く磁気帯磁率が大きな温度依存性を示していることから、超伝導状態では  $d_{xy}$  軌道由来の  $\gamma$  バンドに主な超伝導ギャップが開くことが指摘されている。また、他の比熱の温度依存性測定の先行研究からは、強磁性揺らぎを媒介とする、 $\gamma$  バンドが主な超伝導の活性源となり、超伝導が  $\alpha$  及び  $\beta$  バンドに伝搬する超伝導機構が提唱されている [23]。

## 2.3 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の結晶構造と電子相図

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において、 $\text{Sr}^{2+}$  を同価数のイオン半径の小さい  $\text{Ca}^{2+}$  イオンで置換した、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は完全なモット絶縁体になる。そこで、このモット絶縁体とスピン三重項超伝導になりうる異常金属相を接続する。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Sr を Ca に置換していくと、図 2.8(a) のように、結晶格子が縮小し  $\text{RuO}_6$  八面体に回転や傾斜が生じ始める。

X 線回折や中性子回折、電子線回折の先行研究によって、回転(rotation)角  $\theta$  及び傾斜(tilt)角  $\phi$  の値が Ca 置換量を増大させるにつれ、増大し回転と傾斜が出現することが明らかになっている [24]。また  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、350K 前後の金属絶縁体転移温度において、八面体が c 軸方向に伸び縮みし、低温のモット絶縁相において c 軸方向に縮んだ八面体構造をとる。これは、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  で電気伝導を担っていた  $t_{2g}$  軌道の縮退がヤンテラー効果により解けたためである。結晶構造が Sr 置換量によって変わる様は図 2.8(b) のような  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の構造相転移の相図によって報告されている [24]。

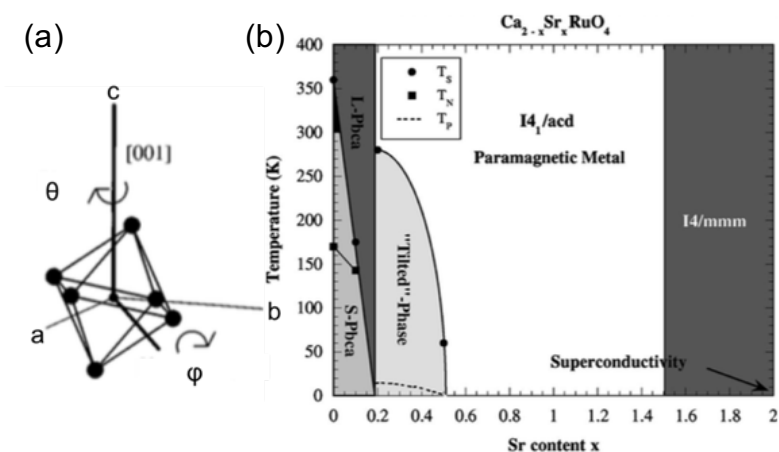


図 2.8(a)  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の  $\text{RuO}_6$  八面体の回転と傾斜。(b)  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の構造相転移の相図。 [24]

これまで述べたように、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンの置換量を変化させた  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  は結晶構造を歪ませるため、ホッピングパラメータ  $t$  を変化させ、バンド幅制御モット絶縁体になりうる。結晶格子の 1 つのサイトの電子が隣のサイトの電子から受

ける斥力相互作用を  $U$ 、隣のサイトに移ろうとする確率をホッピングパラメータ  $t$  とする。その場合、電子が1つのサイトに局在しつづけようとする、強相関係の強さを  $U/t$  もしくは  $U/W$  ( $W$  はバンド幅で  $t \propto W$ ) で表せる。すると、置換量によって  $\text{RuO}_6$  八面体の回転、傾斜が変化することから、置換量に応じて  $t$  が変化し強相関の強さが変化することは容易に想像できる。

次にこのような強相関の効果によって変化することが期待される、置換量  $x$  が変化する場合の輸送測定で観られるバルク物性と総合して得られる電子相図を紹介する [5,25]。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の  $x$  に応じた非抵抗測定や磁気帯磁率の測定から、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の電子相図は図 2.9 で示されることが報告されている [5]。 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  に Sr を置換していくと、 $0 < x < 0.2$  でモット絶縁相であった後、 $x=0.2$  を境に反強磁性金属相に入る。その後、反強磁性と強磁性の臨界点に到達し  $x=0.5$  近傍では強磁性金属を示しうる。そして  $x=2$  のスピン三重項超伝導体の生じる相に到達する。

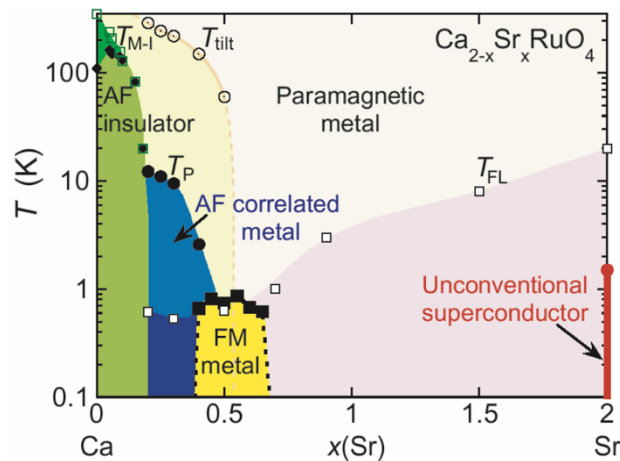


図 2.9.  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の電子相図 [5]

## 2.4 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 表面の結晶構造と強相関電子系

前節では  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Sr を Ca と置換すると、 $\text{RuO}_6$  八面体の回転や傾斜が起これることによって、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) が大きくなることを紹介した。このように結晶構造の変化が電子状態の違いを生み出す。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面の  $\text{RuO}_6$  八面体がバルクにはない面内回転をもつことが LEED の先行研究で報告

されており、以下で紹介する。

Matzdorf らの報告[6]によると表面の単位胞はバルクの単位胞の $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍の大きさになっているということであった。低エネルギー電子線回折(LEED)及び走査型トンネル効果顕微鏡(STM)の実験結果はそれぞれ図 2.10(a),(b)。図 2.10(b)において黄線部分が表面の単位胞で青線部分がバルクの単位胞である。表面の単位胞はバルクの単位胞に比べて $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ に拡大していることがわかる。また、図 2.10(a)においても白矢印の回折点が増えており、逆格子空間においてブリルアンゾーンが $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍縮小していることがわかる。これらによって得られた知見を加味して系のエネルギーを安定させるようなシミュレーション計算を行ったところ表面の結晶構造は図 2.10(c),(d)のようになっている。(c)を c 軸方向から見た図が(d)であるが、これはバルクの場合とは違い RuO<sub>6</sub> 八面体が $\sim 8^\circ$ 程傾いている構造をしていると結論づけられている。ペロブスカイト構造をとる Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>には、RuO<sub>6</sub>八面体の、c 軸に垂直な ab 平面で回転運動を引き起こす、 $\Sigma_3$ フォノンモード(群論表記)が存在する。Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の表面では、この $\Sigma_3$ モードがソフト化し凍結することにより、RuO<sub>6</sub>八面体が ab 面内の回転を引き起こしていることが他の研究も含め言及されている[6,26]。前節では、Ca 置換による RuO<sub>6</sub>八面体の回転が誘発する強相関の増大があった。それと同様にして Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の表面ではバルクよりも強相関が増大することが予期される。このように強相関が増大することが期待される Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の表面に沿って STM 測定を行い超伝導ギャップを観測した研究も報告されており、以下に結果を示す[27]。図 2.11 は状態密度の超伝導転移温度以下で測定したデータであり、 $k_B T_c$ と一貫した大きさの 350  $\mu$ eV のギャップが開くことが見積もられている。この研究では、計算結果と合わせて Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の超伝導が  $\alpha$ 、 $\beta$  の 1 次元的なバンドにおいて支配的となることが考察されている。

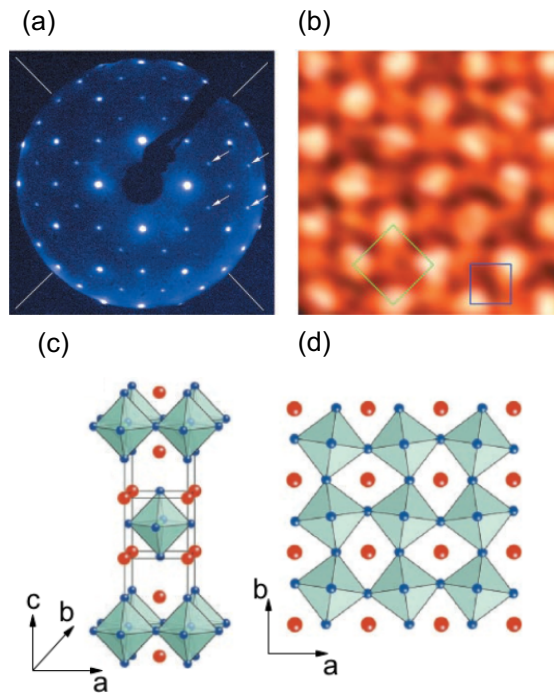


図 2.10(a) LEED による回折像[6]。矢印の先端が表面の最構成に応じた LEED による回折スポットパターン。(b)STM による表面構造観測[6]。(c)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面結晶構造 [6](赤は Sr,青は O,Ru は  $\text{RuO}_6$  八面体に内包されている。) (d) (c) を c 軸方向から見た  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面結晶構造[6]。バルクの状態に比較して ab 面内で  $9^\circ$  程回転していると予測される。

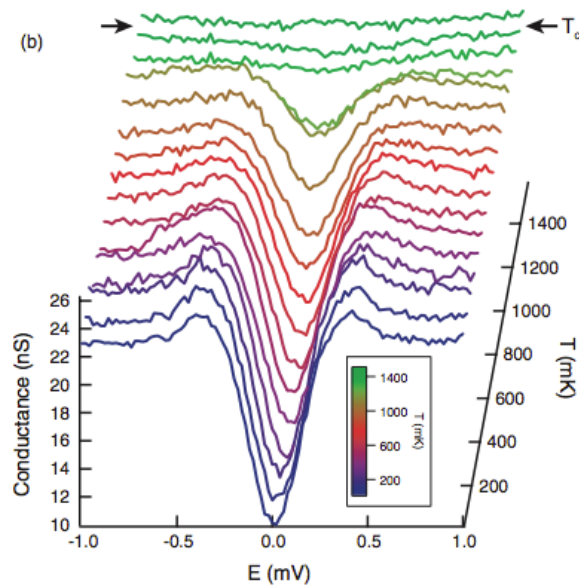


図 2.11.STM で測定した  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  表面の状態密度のギャップ構造[27]。

## 第3章 光電子分光

光電子分光とは19世紀にアインシュタインによって発見された外部光電効果を利用した分光法である。光電子分光法は主に固体物質中の電子状態を得るのに用いられ、結合エネルギーの電子状態密度を観測できるものであった。近年運動量情報も得られる角度分解光電子分光法など、発展した測定手法が開発されつつある実験手法でもある。この章では実験手法である光電子分光について、光電子分光の原理及びレーザーを用いた実験装置を紹介する。[28][29][30][31]

### 3.1 光電子分光の原理

光電子分光 (Photoemission spectroscopy: PES) は物質に光を照射したときに電子が外部へ放出される光電効果を基本原理としている。

$$E_{kin} = E_{fin} - E_{vac} \quad (3.1)$$

物質中において $E_{kin}$ のエネルギーを持った電子に、真空準位 $E_{vac}$ より高いエネルギーを持った励起光 $h\nu$ を照射する。占有状態の始状態 $E_{ini}$ の電子はエネルギー $h\nu$ の光子を吸収して非占有状態の終状態 $E_{fin}$ に励起され、運動エネルギー $E_{kin}$ を持って物質の外へ飛び出して行く。 $E_{ini}$ ,  $E_{fin}$ ,  $E_{vac}$ はフェルミ準位を0とした各準位であり、この過程をエネルギー保存則で表すと次式のようなになる。

$$h\nu = E_{fin} - E_{ini} = E_{kin} + W + E_B \quad (3.2)$$

$W(= E_{vac} - 0)$ は仕事関数、 $E_B(= 0 - E_{ini})$ は結合エネルギーである。仕事関数の値は既知であるため、電子の運動エネルギーを測定することで物質中の結合エネルギーを知ることができる。また、その強度は状態密度と対応するため、光電子分光を用いて固体中のフェルミ準位 $E_F$ 以下の占有状態を調べることができる。

### 3.2 光電子励起過程

光電子の励起過程を説明するために、三段階モデルを考える。図 3.1 のように、三つの段階が独立に生じると仮定する。まず、1段階目として固体中の電子が光子を吸収し始状態から終状態へと励起される過程がある。次に、2段階目として励起された電子が表面へと輸送される過程がある。最後に、3段階目として励起された電子が表面を抜け出して、真空中に脱出する過程がある。

本来、光電子の励起過程を記述する上で、励起、輸送、脱出という過程は、一段階モデルである単一の非弾性散乱過程として扱われるべきである。しかし、一段階モデルよりも単純な三段階モデルは結果的によい近似を与えるので、経験的に三段階モデルを用いることを是としている。

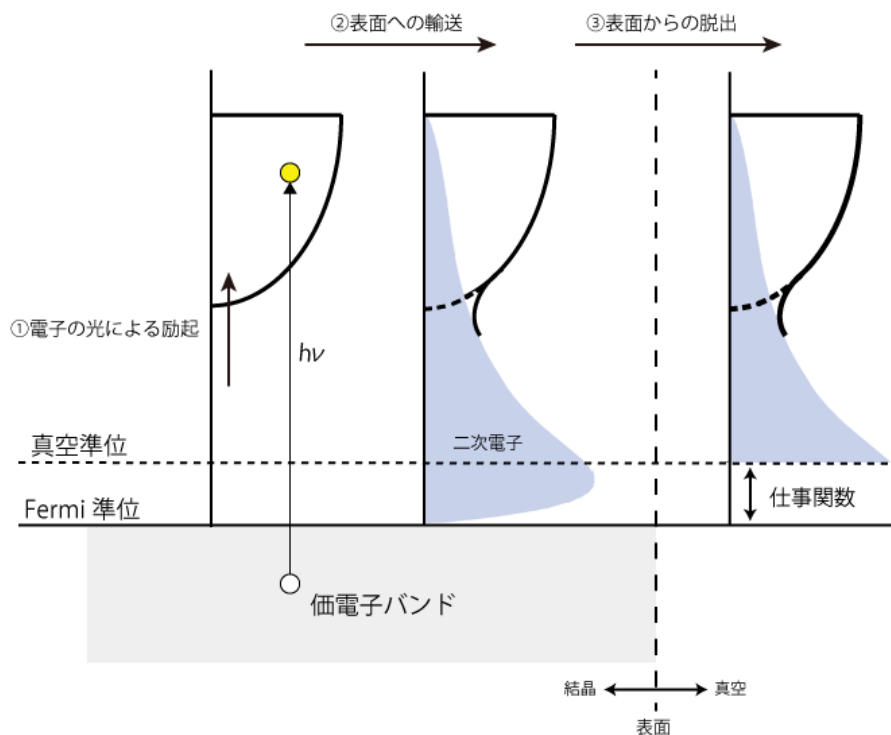


図 3.1 光電子放出過程に関する三段階モデル

### ・ 遷移確率

光電子励起過程をさらに詳しく述べる。Franck-Condon 原理より、「物質中の原子は光電効果が生じている時間スケールでは静止している」と考えることができる。これは電子準位間の遷移が  $10^{-16}\text{sec}$  程度で、原子の振動周期が  $10^{-12}\sim 10^{-14}\text{sec}$  に対して非常に短いためである。

よって、光電子励起過程では原子の運動を考える必要はなく、 $N$  電子系に着目すればよい。入射光  $h\nu$  による励起過程の前後を、始状態  $ini$ 、終状態  $fin$  とし、波動関数  $\Psi_{ini}^N$  から  $\Psi_{fin}^N$  への励起を考え、エネルギー固有値をそれぞれ  $E_{ini}^N$ 、 $E_{fin}^N$  とする。さらに、光子と電子の相互作用を表す摂動ハミルトニアン  $H_{int}$  とし、電子の遷移確率  $\omega_{fin,ini}$  を表す。

フェルミの黄金則より



$$\omega_{fin,ini} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2 \delta(E_{fin}^N - E_{ini}^N - h\nu) \quad (3.3)$$

ここで、 $H_{int}$ を具体的に見てみる。電磁場中にある質量 $m$ 、電荷 $e/c$ を持つ荷電粒子は、電場 $\mathbf{E}$ 、磁場 $\mathbf{B}$ の元でローレンツ力を受けるので、運動方程式は

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \frac{e}{c}(\mathbf{E} - \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) \quad (3.4)$$

で与えられる。ここで、スカラーポテンシャル $\varphi$ とベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ を導入すると便利である。

$$\mathbf{E} = -\text{grad}\varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A} \quad (3.5)$$

これより、ラグランジアンは

$$L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{c} \varphi \quad (3.6)$$

で与えられる。

次に、式(3.6)のラグランジアンからハミルトニアンを導く。定義より、一般化された運動量は

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (3.7)$$

となる。これからハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H_e(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} - L \\ &= \dot{\mathbf{r}} \cdot \left( m\dot{\mathbf{r}} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) - \left( \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{c} \varphi \right) \\ &= \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{e}{c} \varphi \\ &= \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e}{c} \varphi \end{aligned} \quad (3.8)$$

となることがわかる。

原子の作る周期ポテンシャル $V_A(\mathbf{r})$ を考慮し、交換関係 $[\mathbf{A}, \mathbf{p}] = i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}$ を用いると式(3.8)は

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V_A(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V_A(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

と変形できる。実際、実験で使用している入射光のベクトルポテンシャルは十分

小さいのでの $\mathbf{A}^2$ 項は無視する。さらに、原子スケールより十分長い波長の光において、電磁場は位置に依存しないものとみなせるため、 $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ となる。その結果ハミルトニアン(3.9)は

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_A(\mathbf{r}) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (3.10)$$

と表される。

固体中の周期的な系におけるハミルトニアン $H_0 = \mathbf{p}^2/2m + V_A(\mathbf{r})$ に対して

$$H_{int} = -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (3.11)$$

は摂動項として働く。

また、無摂動系における位置 $\mathbf{r}$ に関するハイゼンベルク方程式は

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0] = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad (3.12)$$

である。これを用い以下の計算をする。

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{fin}^N | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi_{ini}^N \rangle &\propto \langle \Psi_{fin}^N | \mathbf{e} \cdot [\mathbf{r} \cdot H_0] | \Psi_{ini}^N \rangle = \langle \Psi_{fin}^N | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{ini}^N \rangle (E_{ini} - E_{fin}) \\ &\propto \langle \Psi_{fin}^N | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{ini}^N \rangle \end{aligned}$$

よって、遷移確率(3.3)は

$$\omega_{fin,ini} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{fin}^N | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2 \delta(E_{fin}^N - E_{ini}^N - \hbar\nu) \quad (3.13)$$

と表せる。

## ・突然近似

物質中では電子間にクーロン反発が働いており、電子は互いに避けあいながら運動している。簡単のため、それぞれの電子が他の電子から受ける相互作用を平均した場の中で運動していると考え(一電子近似)。

始状態と終状態の波動関数を $N-1$ 電子系と光電子に分離する。

$$\Psi_{ini}^N = C \phi_{ini}^{\mathbf{k}} \Psi_{ini}^{N-1} \quad (3.14)$$

$$\Psi_{fin}^N = C \phi_{fin}^{E_{kin}} \Psi_{fin}^{N-1} \quad (3.15)$$

ここで、始状態 $ini$ の $\phi_{ini}^{\mathbf{k}}$ は励起前における波数 $\mathbf{k}$ を持った光電子の波動関数。

$\Psi_{ini}^{N-1}$ は残された電子の波動関数。同様に終状態 $fin$ の $\phi_{fin}^{E_{kin}}$ は運動エネルギー $E_{kin}$

を持った光電子の波動関数。(Cは全波動関数を反対称化する演算子)

このような近似は突然近似と呼ばれ、励起された電子は即座に消え、系に対する有効ポテンシャルは不連続に変化するものと仮定している。これらを用いて、遷移確率(3.3)を記述する。

$$\langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle = \langle \phi_{fin}^{E_{kin}} | H_{int} | \phi_{ini}^k \rangle \langle \Psi_{fin}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle = M_{fin,ini}^k \langle \Psi_{fin}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle \quad (3.16)$$

$$(M_{fin,ini}^k \equiv \langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle)$$

### ・ Koopmans の定理

光電子が励起するとき、励起前後で  $N - 1$  電子系には一切影響を及ぼさないものとする、 $N - 1$  電子系の重なり積分は

$$\langle \Psi_{fin}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle = 1 \quad (3.17)$$

となり、遷移行列は一電子行列のみとなる。

また、始状態と終状態のエネルギーを  $N - 1$  電子系と光電子に分離する。

$$E_{ini}^N = E_{ini}^{N-1} - E_B \quad (3.18)$$

$$E_{fin}^N = E_{fin}^{N-1} + E_{kin} \quad (3.19)$$

励起前後で  $N - 1$  電子系には一切影響を及ぼさないわけだから、始状態と終状態におけるエネルギーの関係も  $E_{fin}^{N-1} = E_{ini}^{N-1}$  となる。エネルギー保存則を用いて変形すると

$$E_B^k = -E_{kin} + h\nu = -\varepsilon_k \quad (3.20)$$

となる。よって、結合エネルギーは単に Bloch 電子のエネルギーで与えられることがわかる。これを Koopmans の定理という。

### ・ 光電子スペクトル強度

前項では、励起前後での  $N - 1$  電子系の状態は変わらないという仮定の下で Koopmans の定理を導出した。しかし、実際の系では電子相関が存在し、これを考慮しなければならない。光電子が励起した後、 $N - 1$  電子系には正孔が生じる。電子相関が働くと、この正孔を遮蔽するために電子の再配列が生じ、系全体のエネルギーを減少させる方向に動く。ここでは、その再配列を  $s$  励起状態と呼ぶこ

とし、その波動関数 $\Psi_{fin,s}^{N-1}$ を、そのエネルギー固有値を $E_s^{N-1}$ と表す。すると、遷移行列要素(3.16)は

$$\langle \Psi_{fin}^N | H_{int} | \Psi_{ini}^N \rangle = M_{fin,ini}^{\mathbf{k}} \sum_s c_s \quad (c_s = \langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | \Psi_{ini}^{N-1} \rangle) \quad (3.21)$$

ここで、 $|c_s|^2$ は一電子が $N$ 電子系の始状態から消え、それによって生じた $N-1$ 電子系が再配列することにより $s$ 励起状態 $\Psi_{fin,s}^{N-1}$ へ遷移する確率を表す。

よって、波数 $\mathbf{k}$ 、エネルギー $E_{kin}$ の光電子スペクトル強度は $\omega_{fin,ini}$ を用いて

$$I(\mathbf{k}, E_{kin}) = \sum_{fin,ini} \omega_{fin,ini} \propto \sum_{fin,ini} |M_{fin,ini}^{\mathbf{k}}|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_{kin} + E_s^{N-1} - E_{ini}^N - hv) \quad (3.22)$$

で与えられる。また、電子の多体効果を考慮して、 $s$ 励起状態に関わらず $|c_s|^2 \neq 0$ となる。光電子放出に関する1粒子状態 Green 関数を次のように定義する。

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \sum_s \frac{|\langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2}{\omega - E_s^{N-1} + E_{ini}^N + i0^+} \quad (3.23)$$

$c_{\mathbf{k}}$ は波数 $\mathbf{k}$ 、エネルギー $\omega$ の電子の消滅演算子である。これより、1粒子スペクトル関数 $A(\mathbf{k}, \omega) = (1/\pi) \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega)$ は

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \sum_s |\langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_{ini}^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_s^{N-1} + E_{ini}^N) \quad (3.24)$$

と表せる。また、この1粒子スペクトル関数をについて積分したもの

$$N(\omega) \equiv \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} A(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.25)$$

を(1粒子)状態密度という。今、 $\omega = E_{kin} - hv$ であり、 $c_s = \langle \Psi_{fin,s}^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_{ini}^N \rangle$ と書けるので、式(3.22)の光電子強度は $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて

$$I(\mathbf{k}, \omega) = I(\mathbf{k}, v, \mathbf{A}) A(\mathbf{k}, \omega) f(\omega) \quad (3.26)$$

となり、状態密度を得ることができる。このように強度を Green 関数で表すと、角度分解光電子分光により式(3.24)のスペクトル関数を、角度積分光電子分光により式(3.25)の状態密度を得る。

## ・スペクトル関数と準粒子描像

電子-フォノン相互作用や電子-電子相互作用によって生じる1電子エネルギーの変化分として自己エネルギー $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ という複素数の物理量を導入する。この自己エネルギーを用いて1粒子 Green 関数 $G(\mathbf{k}, \omega)$ を表したものを Dyson 方程式と呼び、シングルバンドの場合

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (3.27)$$

で表される。これにより、1粒子スペクトル関数 (3.24) は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega) \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2} \end{aligned} \quad (3.28)$$

と書くことができる。これは Lorentz 分布型の関数であり、スペクトルのピーク位置は

$$\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.29)$$

で与えられる。つまり  $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  だけピーク位置がシフトする。これは準粒子ピークと呼ばれる。また、 $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  は相互作用により励起された電子が有限の寿命を持つことによる、ピークの幅を与えている。すなわち、電子相関の効果がピークのエネルギーシフトと寿命幅に繰込まれている。一般的には自己エネルギーの計算を行うことで、光電子スペクトルを解析することができる。

$\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  は Dyson 方程式 (3.27) より Green 関数  $G(\mathbf{k}, \omega)$  を用いて  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - G^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$  と書け、因果律を満たし、自己エネルギーの実部と虚部に対してもまたクラマースクローニツヒの関係式

$$\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} \quad (3.30)$$

$$\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} \quad (3.31)$$

が成り立つ。

また、相互作用の効果を自己エネルギーに入れると、 $A(\mathbf{k}, \omega)$  に準粒子ピークの項の他に、Fermi 準位から離れた位置でブロードなピークとなる項が現れる。これをサテライトといい、実験より得られるサテライトの存在は電子相関の効果が重要であることを示す。 $A(\mathbf{k}, \omega)$  の準粒子ピークの項はコヒーレント部分 (coherent part)、サテライトを表す項はインコヒーレント部分 (incoherent part) と呼ばれる。

相互作用がある場合、準粒子バンドは相互作用がない場合 (図 3.2(a)) と比べ、Fermi 準位を中心にバンド分散の幅が  $z_{\mathbf{k}} (< 1)$  倍に狭くなる (図 3.2(b))。これは、相互作用の効果が電子に繰込まれ、有効質量  $m^*$  が  $z_{\mathbf{k}}$  倍になっていることを示す (つまり、Fermi 速度  $v_F$  が遅くなり、バンドの傾きが小さくなる)。この  $z_{\mathbf{k}}$  は繰

込み因子 (renormalization factor) と呼ばれ、

$$z_{\mathbf{k}} = \left[ 1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\varepsilon_{\mathbf{k}}^*} \right]^{-1} \quad (3.32)$$

と定義される。ここで、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}^*$ は式 (3.27) の極であり、 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ と直線 $\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}$ の交点として求まる。この $z_{\mathbf{k}}$ を用いて、 $G(\mathbf{k}, \omega)$ と $A(\mathbf{k}, \omega)$ は次のようにコヒーレント部分とインコヒーレント部分に分けられる：

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{z_{\mathbf{k}}}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^* - i\Gamma_{\mathbf{k}}} + G_{\text{incoherent}} \quad (3.33)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{z_{\mathbf{k}} \Gamma_{\mathbf{k}}}{\pi (\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}^*)^2 + \Gamma_{\mathbf{k}}^2} + A_{\text{incoherent}} \quad (3.34)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^* = z_{\mathbf{k}}[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)], \quad \Gamma_{\mathbf{k}} = z_{\mathbf{k}}|\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)|$$

図 3.2(b)のスペクトル関数において、コヒーレント成分の存在は準粒子が有限な寿命を持ち、準粒子描像が成り立っていることを示している。またこのとき準粒子の波数ベクトルである $\mathbf{k}$ が良い量子数になる。モット絶縁体において電子が局在する状態はインコヒーレント部分が優勢のインコヒーレント状態で表される。一方で異常金属において電子が遍歴状態にある場合はコヒーレント部分が優勢のコヒーレント状態が出現する。特にモット金属絶縁体転移を  $E_F$  近傍で観測する際に見極める指標となる。

図 3.2(c)は実際の準粒子分散の観測例を示す。一定の結合エネルギーにおける波数方向の強度分布を Momentum Distribution Curve : MDC、一定波数における結合エネルギー方向の強度分布を Energy Distribution Curve : EDC とよぶ。

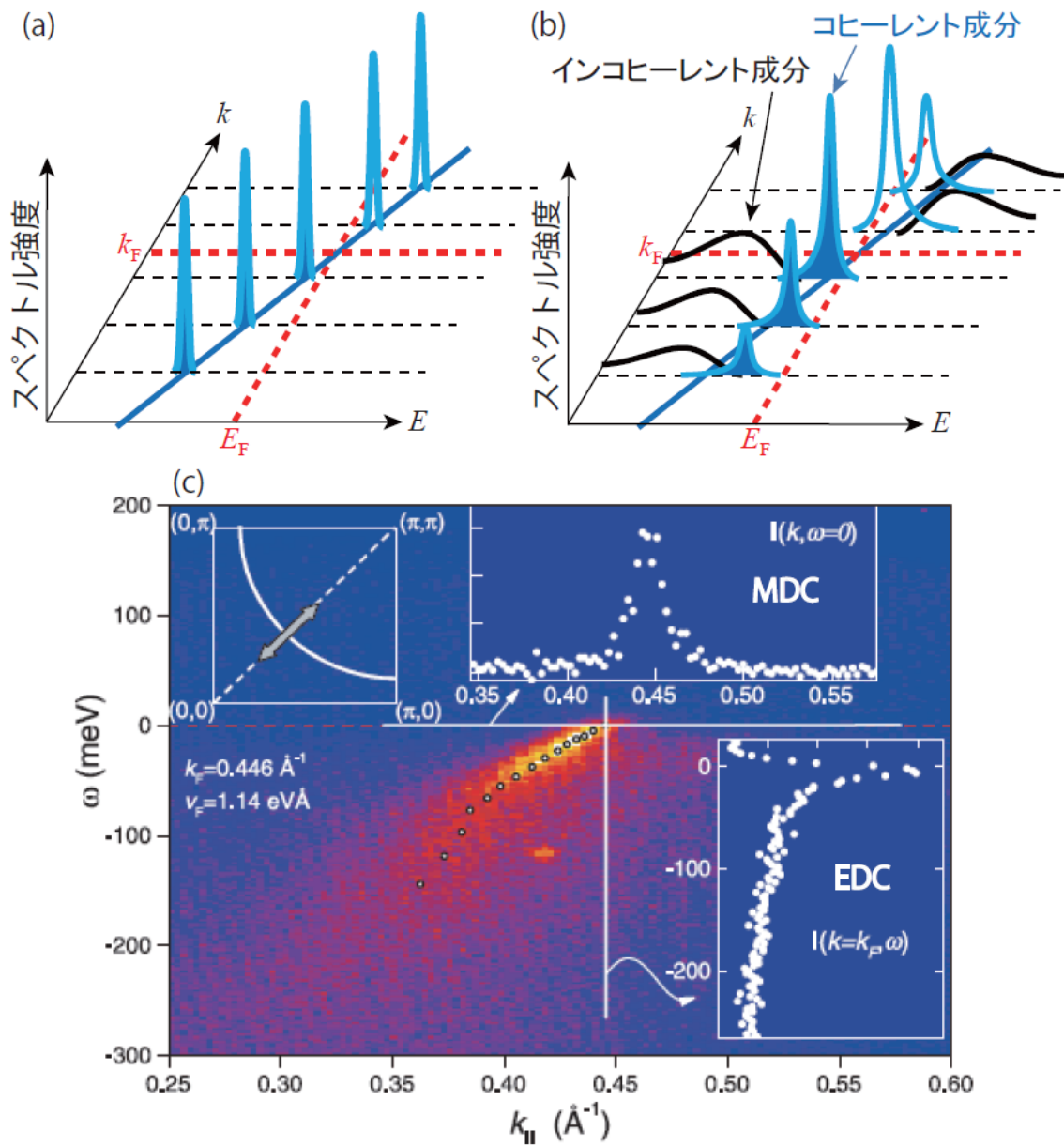


図 3.2 相互作用のない場合(a)とある場合(b)のスペクトル関数と実際の ARPES 測定結果 (c)[32]

### 3.3 角度分解光電子分光 (ARPES)

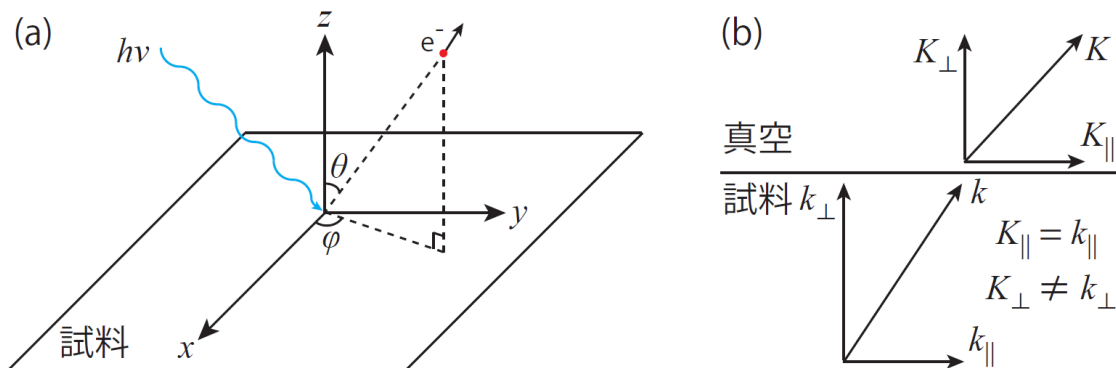


図3.3 (a):光電子放出。(b)運動量の保存。

角度分解光電子分光では電子の運動エネルギー  $E_{kin}$ 、運動量の方向  $\theta$  と  $\varphi$  を半球電子アナライザーを用いて観測する (図3.3(a))。

電子が結晶から真空中に脱出する際に運動量の結晶表面平行成分が保存されるのに対し、垂直成分は仕事関数のため一部が失われる (図3.3 (b))。励起光の運動量はブリルアンゾーンに比べ無視できるほど小さいため

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad (3.35)$$

の関係が成立する。 $\mathbf{K}$ 、 $\mathbf{k}$ は結晶中の電子の始状態及び終状態の波数ベクトル、 $\mathbf{G} = (2n_x\pi/a, 2n_y\pi/b, 2n_z\pi/c)$ は任意の逆格子ベクトルを表す。真空中の電子の運動量を  $\mathbf{p}$  と書くと

$$\mathbf{p}_{||}/\hbar = \mathbf{K}_{||} + \mathbf{G}_{||} \quad (3.36)$$

である。光電子の波数ベクトル  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar = (k_x, k_y)$  は

$$k_x = \left( \frac{2m_e E_{kin}}{\hbar^2} \right)^{1/2} \cos\varphi \sin\theta, k_y = \left( \frac{2m_e E_{kin}}{\hbar^2} \right)^{1/2} \sin\varphi \quad (3.37)$$

と書け、測定可能な波数領域が  $E_{kin}$  つまり励起光エネルギーに依存することが分かる。一次元及び二次元物質では結晶表面に垂直な成分の波数分散を無視できるため、光電子の運動量  $\hbar\mathbf{K}$  の表面に平行な成分  $\hbar\mathbf{k}_{||} = \hbar\mathbf{K}_{||}$  からバンド分散を決定できる。

角度積分光電子分光では式(3.25)で示した通り、スペクトル関数を波数空間で積分した状態密度が観測される。



### 3.4 光電子輸送過程

励起された電子の固体中における平均自由行程は、以下の図 3.4 のユニバーサルカーブ[17]として知られている。

光励起された電子の結晶中を移動する際の散乱は、高エネルギー電子 ( $\geq 10$  eV) では電子電子散乱が支配的である。また、低エネルギー電子 ( $\ll 10$  eV) の場合は、物質依存性の影響が無視できなくなり、さらに電子フォノン散乱の影響も自明ではないが、プラズモンやバンド間遷移を励起しないことから脱出深さは長くなる。

従来、高分解能の光電子分光に用いられる励起光は数十 eV 程度であることが多く、その場合光電子が数オングストローム程度の深さから電子が放出されることになる。すなわち、光電子分光は通常かなり表面敏感な測定法であり、表面固有の電子状態が現れるような

系の測定ではバルクの電子状態の測定が困難となる。また、表面敏感であるということから測定に当たっては清浄な測定表面が要求されることは言うまでもなく、超高真空中で試料のへき開、破断やアニール等による表面処理を必要に応じて行わなければならない。また、ユニバーサルカーブからわかるように、低エネルギーまたは高エネルギーの励起光を用いればバルク敏感な光電子分光が可能となる。

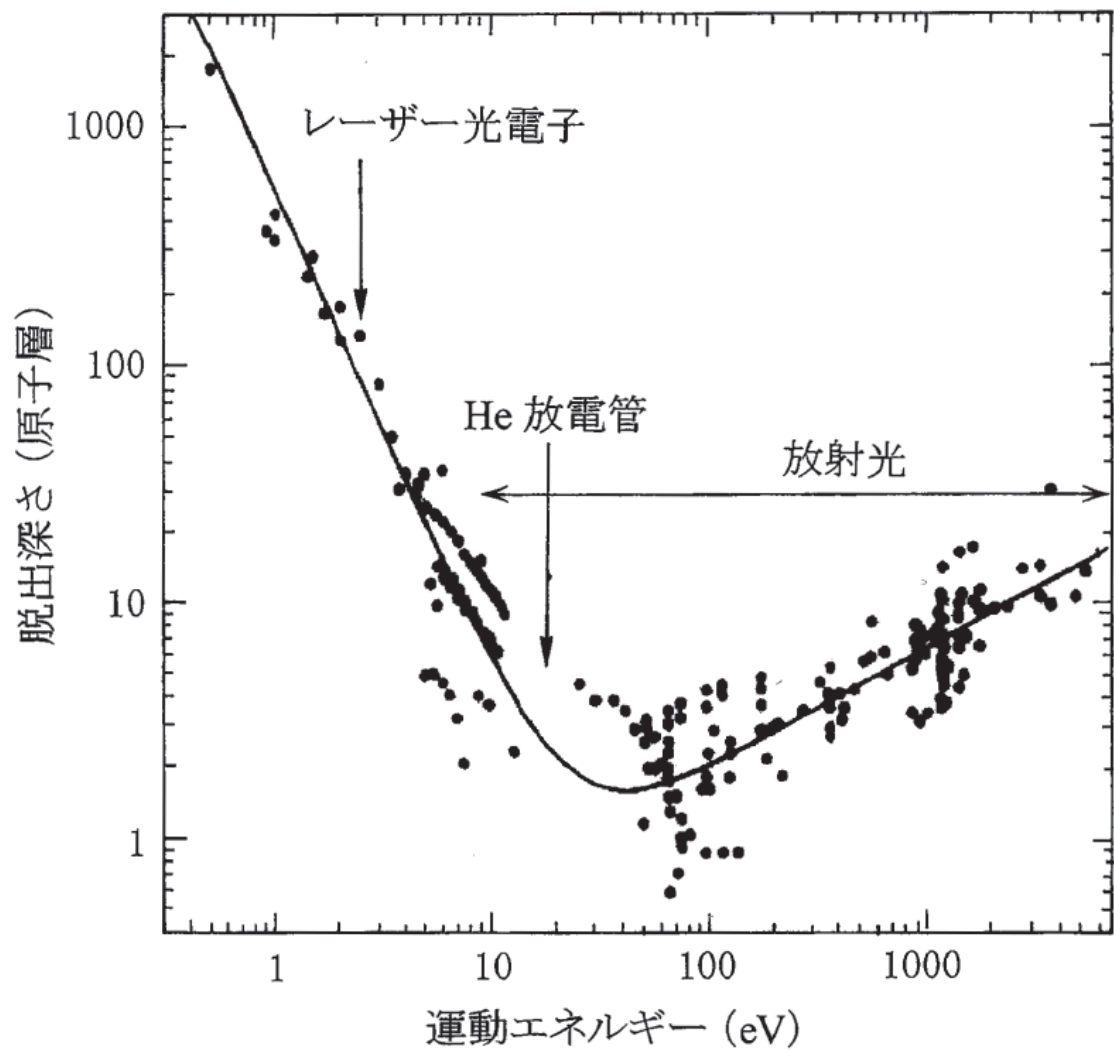


図 3.4 光電子の脱出深さに関するユニバーサルカーブ[32]

### 3.5 光電子脱出過程

光で励起された電子が固体表面にたどり着き、真空中に電子が放出されるためには、表面障壁ポテンシャルを超える必要がある。このポテンシャルを仕事関数という。仕事関数を超え電子は真空中に脱出し、光電子分光を行うことができる。

### 3.6 高エネルギー分解能光電子分光装置の原理

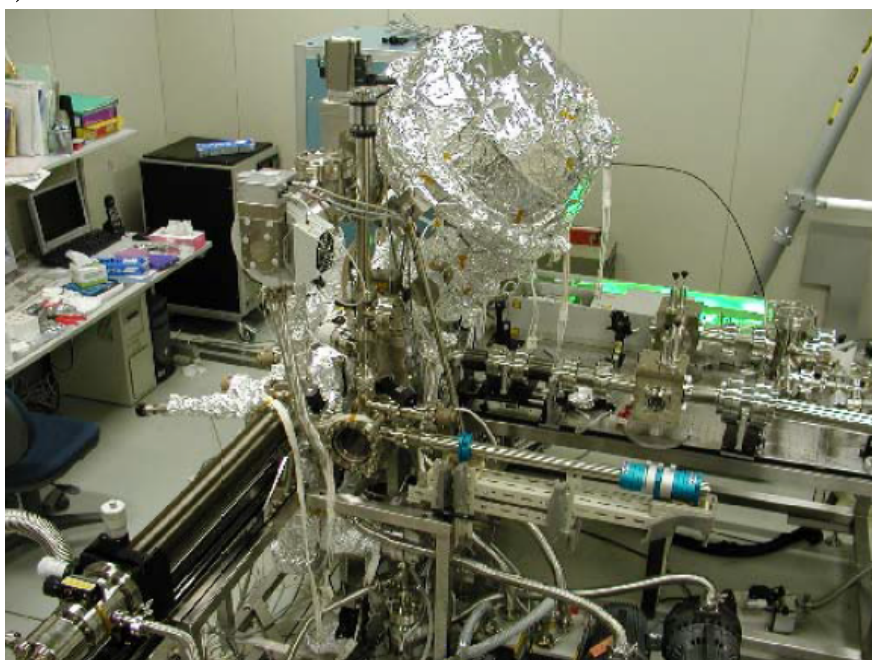
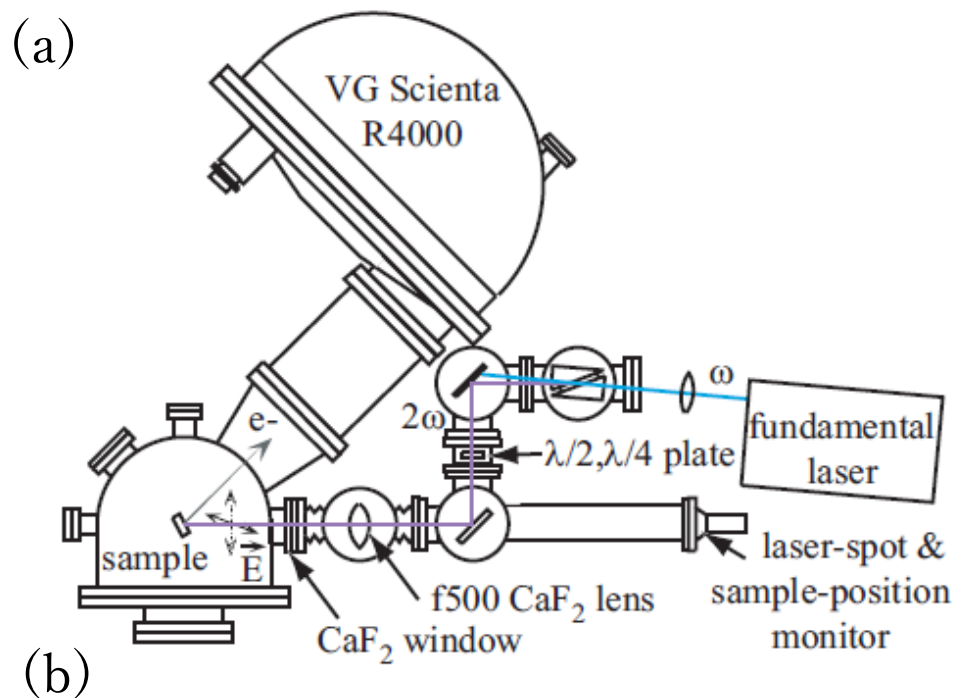


図 3.5 レーザー励起 ARPES 装置。(a)は概要を示し、(b)は外観を示す。[33]

上図 3.5 が測定で用いるレーザー励起 ARPES 装置であり、高エネルギー分解能を達成している。

高分解能光電子分光装置においてエネルギー分解能に大きく関わる要因は 2 つ

ある。

励起光源とアナライザー(電子分析器)である。アナライザーの分解能 $\Delta E_a$ を、励起光源の自然幅 $\Delta E_{hv}$ をとすると、装置全体のエネルギー分解能 $\Delta E$ は

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_a)^2 + (\Delta E_{hv})^2} \quad (3.38)$$

と表せる[33]。本研究で用いた光電子分光装置ではレーザーを励起光源とすることによって、従来の He 放電管を励起光源とした装置では達成不可能な高い分解能 $\Delta E = 360 \mu\text{eV}$ を達成した。この励起光源の違いで、装置の性能が大きく違っている。以下では本装置で用いている励起光源とアナライザーの特徴を述べ、分解能が向上する要因を述べる。

### 3.6.1 励起光源について

#### ・疑似連続レーザーによるスペースチャージ抑制

通常、パルスレーザーは高調波を効率よく得るために、パルス幅が狭く、ピークにおける強度が強い。そのため、光源にこうしたパルスレーザーを用いた場合、短時間に大量の光電子が放出されることになる。この結果、試料中から励起された光電子同士の Coulomb 相互作用による空間電荷効果(スペースチャージ)が大きくなり、エネルギー分解能を非常に悪化させると考えられている。したがって、この問題を解決するためには繰り返し周波数が高い疑似連続(quasi-continuous wave: quasi-CW)レーザーを用いることになる。しかしながら市販の疑似連続レーザーはエネルギーが小さく、非線形光学結晶を用いて試料の仕事関数を超える高調波を発生させる必要がある。本装置では、非線形光学結晶  $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) を用いて、7 eV レーザー光を発生させ、このレーザーを光源に用いた光電子分光装置を用いた。

#### ・エネルギー半値幅減少による分解能向上

表 3.1 は光源として用いているレーザーと従来の一般的な光源である He 放電管との比較である。He 放電管では自然幅が 1 meV 程度なので、装置全体の分解能の定義式(3.38)から、原理的にエネルギー分解能を 1 meV 以下にすることは不可能である。しかし、レーザーの場合は自然幅が 1 桁小さく、更なる高分解能化が期待できる。実際に本研究で用いたレーザー光電子分光装置では自然幅が  $260 \mu\text{eV}$  程度のレーザーを用い、装置全体の分解能は  $360 \mu\text{eV}$  を達成している。また、スポットサイズが He 放電管と比べ桁違いに狭いことで、従

来よりも小さな試料の測定も可能である。

表 3.1：励起光の特徴

	レーザー	He I $\alpha$
エネルギー	6.994eV	21.218eV
Photon Flux	$< 2.2 \times 10^{15}$ photons/sec	$\sim 10^{13}$ photons/sec
スポットサイズ	$> 0.2 \mu\text{m}$	6~8mm
エネルギー半値幅	$\sim 0.26 \text{meV}$	$\sim 1.1 \text{meV}$
繰り返し周波数	80MHz	
偏光	縦・横・円	

・低エネルギーレーザーによるバルク敏感な測定

この装置に用いているレーザーの特徴としては、光電子分光を行うための励起光としては非常に低エネルギーであることがあげられる。このため、レーザーを用いることで以下の2つの利点がある。1つは光電子放出がフェルミエネルギー付近の電子に限られるため、光照射による試料の劣化を抑えられることである。もう1つはバルク敏感であるという利点も挙げられる。光電子脱出長に関するユニバーサルカーブ (図 3.4) から、He 放電管や放射光と比較して、バルク電子状態の測定に対しては優位であることがわかる。ただ、問題点もあり、レーザーは励起光のエネルギーが低いために、 $E_F$ からの測定可能なエネルギー範囲が狭い。実際、本研究で用いた光電子分光装置で測定可能なエネルギー範囲は $E_B \sim 2 \text{ eV}$ 程度である。つまり、価電子帯全域にわたるような広範囲を測定することはできない。よって広範囲のエネルギー領域測定では He 放電管や放射光を併用しなければならない。

### 3.6.2 アナライザーについて

電子分光器にはシエンタ社の R4000 型静電半球型アナライザーを使用している。式(3.38)より、アナライザーの分解能は装置全体の分解能に大きく寄与して

いる。アナライザー自身の分解能は

$$\Delta E_a = \frac{E_p \omega}{2R} \quad (3.39)$$

で表される。ここで $E_p$ はパスエネルギー、 $\omega$ は入射スリット幅、 $R$ はアナライザーの半径である。

本研究で用いたアナライザーの半径は $R = 200\text{mm}$ である。レーザーを用いた場合、最小のスリット幅 $\omega = 100\mu\text{m}$ 、最小パスエネルギー $1\text{eV}$ の状態で測定すると、 $\Delta E_a \sim 250\mu\text{eV}$ の分解能を得ることができる。したがって、装置全体のエネルギー分解能は式(3.39)より $\Delta E_a \sim 360\mu\text{eV}$ となる。

## 第 4 章 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面電子状態の観測

$\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  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。この増大する強相関を調べるために、表面のバンド構造を通して表面電子状態の詳細を調べる必要がある。しかし従来の ARPES 研究では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や表面の折り返しバンドが分裂しているように観測される問題があり、表面のバンド構造の直接抽出は難しい [7,8,18]。本研究では、7eV レーザー ARPES で  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面電子状態の詳細を明らかにした。7eV で表面を選択励起できることを見出した。また、7eV レーザーで抽出した表面電子状態はホッピング  $t$  がバルクより減少したことを発見し、特に  $\gamma$  バンドで著しい減少を示した。 $\text{RuO}_6$  八面体の面内回転のためであると考えられる。(第 4 章冒頭の本文としてここに本来記される 2 行の記述は雑誌掲載予定の事項に関連するために、インターネット公表できない。)

### 4.1 背景と目的

#### 4.1.1 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面バンド構造

第 2 章で紹介した通り、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  表面の結晶構造は  $\text{RuO}_6$  八面体が面内に  $\sim 8^\circ$  回転している一方で、バルクは回転していない。そのために、表面のフェルミ面はバルクとは形状が異なる。バルクバンドに回転を加えた理論計算の結果から、 $\gamma$  バンドのフェルミ面形状が異なることが知られている [8,14,34]。表面では M 点においてファンホーブ特異点(バンド構造において、状態密度が発散する点であり、vHS と表記する。)の位置がフェルミ準位に対して、バルクとは異なる位置にあるために起こる [8,14,34]。以下、表面とバルクのバンド構造についての ARPES の先行研究 [8] を用いて説明する。実験条件は  $\sim 28\text{eV}$  の放射光を用いて  $\sim 10\text{K}$  で劈開及び測定を行ったものである。4.1(b)において、赤実線がバルクの  $\gamma$  バンドである一方で、赤破線が表面の  $\gamma$  バンドである。M 点においてバルクの  $\gamma$  バンドの vHS が黒矢印方向にシフトすると表面の  $\gamma$  バンドの vHS に位置付けられる。つまり M 点において、vHS がフェルミ準位より上にある  $\gamma$  (バルク) と、下にある  $\gamma$  (表面) の違いがある。これらを図 4.1(a) のフェルミ面上に図示すると、M 点において開いたバルクの  $\gamma$  バンドと、開いた表面の  $\gamma$  バンドに分かれる。回転の効果は、擬 2 次元的な  $\gamma$  バンドが効きやすい一方で、擬 1 次元的な  $\alpha$ 、 $\beta$  バンドには大きく影響を及ぼさないために、フェルミ面形状はバルクと表面でほぼ変化しない。以上を考慮すると、擬 1 次元的な  $\alpha$ 、 $\beta$  バンドはバ

バルク、表面共にフェルミ面形状は変化しない。 $\beta$ バンドが $\Gamma$ 点周りに電子面 (electron-like なフェルミ面) を形成し、 $\alpha$ バンドが $X$ 点周りにホール面 (hole-like なフェルミ面) を形成する。対照的に、バルクでは $\Gamma$ 点周りの電子面を形成する一方で、表面では $X$ 点周りのホール面を形成する。

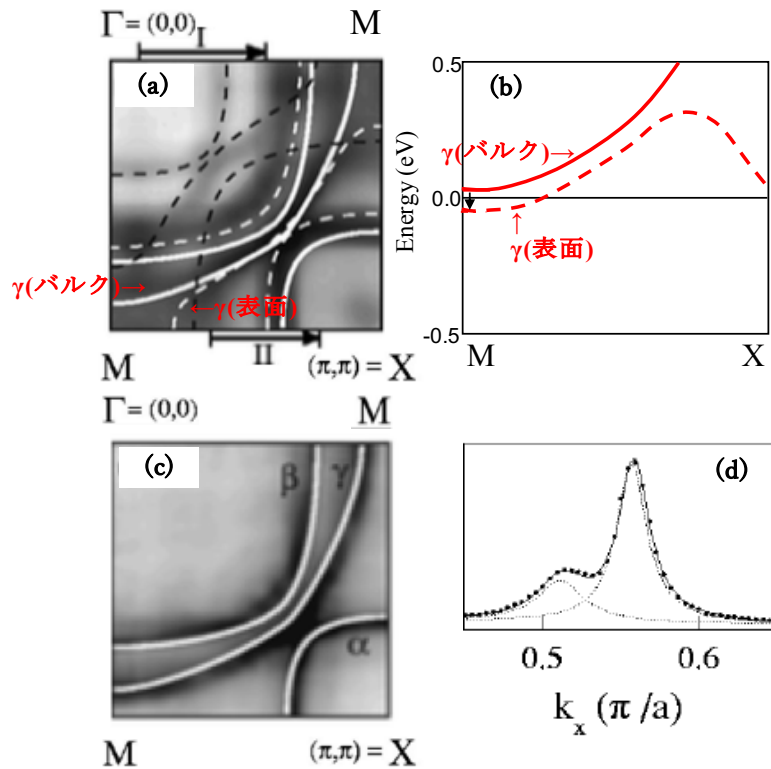


図 4.1(a): $\sim 10\text{K}$  で試料劈開して測定したフェルミ面。白実線はバルクバンドである。RuO<sub>6</sub> 八面体の回転( $\sim 6^\circ$ )で生じる表面を再現したメインバンドと折り返しバンドの理論計算結果を示しており、白破線が表面のメインバンドで、黒破線が折り返しバンド。(b):LDA 計算で再現した $\gamma$ バンドの模式図。赤実線はバルクバンド、赤破線は表面バンドを表す。(c): $\sim 180\text{K}$  で劈開し $\sim 10\text{K}$  で測定したフェルミ面。(d):フェルミ面(a)中の領域IIの運動量カットで測定した運動量分布曲線(MDC)。黒プロット点が実際の MDC で、左側のピークが表面由来で右側のピークがバルク由来である。点線部分は表面、バルクをそれぞれシグナル分離した場合を予測した MDC。[8]

#### 4.1.2 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面の電子構造の抽出

これまで、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> に関して、多くの ARPES 研究が行われてきたが、表面とバルクは基本同時に抽出される[7,8,18]。前節で紹介した研究[8]において MX 方向の運動量分布曲線を抽出した結果を図 4.2(c)に示す。MDC において2つのピーク構造が観測されているが、波数 $k$ の小さいピークが表面、 $k$ の大きいピークが



クがバルクを表している。理想的には挿入図上の点線部分のように 2 つのローレンツ曲線として綺麗に分別できるはずだが、実際には表面のシグナルがバルクのシグナルに埋もれてしまう。そのために表面のバンド構造を正確に決定するには困難が伴う。また、近年、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面とバルクを同時に観測する ARPES 研究において、表面第二層のバンド構造が表面第一層とバルクとも異なることが報告されている(図 4.2(c))[18]。図 4.2(c)は $\sim 21.1\text{eV}$  で近年 ARPES 測定されたフェルミ面マッピングである。青実線と赤実線はそれぞれバルクと表面のメインバンドである。結晶構造の回転によって縮小したブリルアンゾーンを黒破線に示してあるが、赤実線の表面メインバンドは縮小したゾーン境界に対して折り返され、赤点線部分のような折り返しバンドを形成している。ただ、この赤点線部分の表面折り返しバンドに隣り合わせに青点線部分のバンドが分裂しているように見える。

このような青点線のバンドの形成は、バルクのメインバンドが縮小したゾーン境界に対して折り返されて生じたものである。そのため、表面由来の折り返しバンドが分裂しているように見える状況は、空間反転対称性が破れているバルクのような状態が表面第二層で保存されているためであると予期されている。表面折り返しバンド構造が 2 つに分裂して見える状況で、最表面の電子構造のみのシグナルを検知することは困難である。

一方で、実験条件に工夫を施すことで、バルクの電子構造を直接抽出することはできる[7,8]。図 4.2(d)は前節の先行研究中の ARPES 測定によるフェルミ面である。 $\sim 28\text{eV}$  の放射光を用いて $\sim 180\text{K}$  で劈開を行い $\sim 10\text{K}$  で測定を行っているが、表面の M 点における開いた $\gamma$ バンドを始めとして表面のシグナルが消失している。これは $\sim 180\text{K}$  という真空度の悪い環境で劈開することで、表面を汚すことで可能になったと言及されている[7,8]。

### 4.1.3

(第 4 章 4.1.3 節は雑誌掲載予定の事項に関連するために、節の題名及び本文として本来記されている記述をインターネット公表できない。)

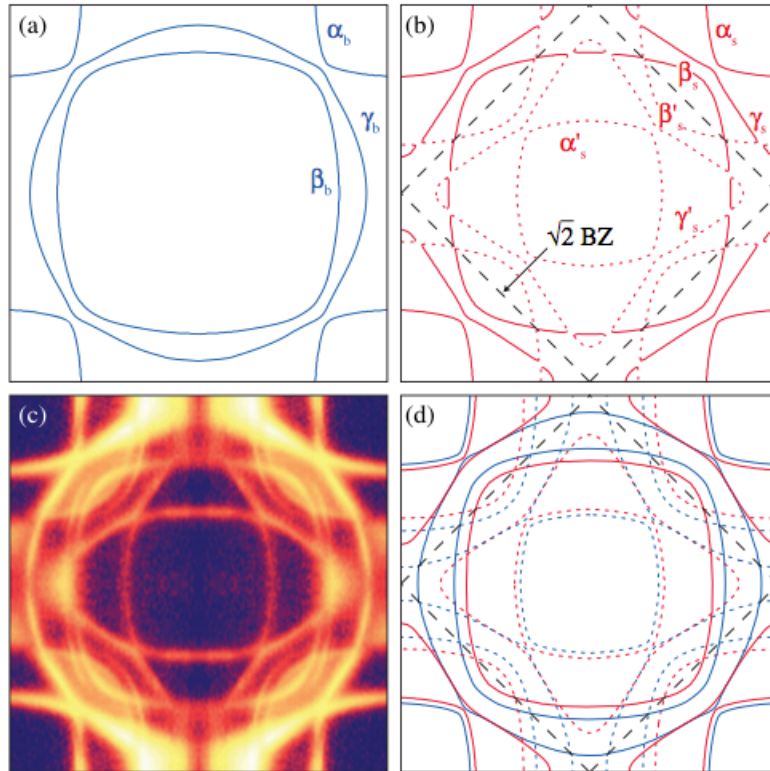


図 4.2 スピン軌道相互作用を加えた LDA 計算:(a)歪みのないバルク。(b)バルクに  $\text{RuO}_6$  八面体の  $\sim 5.5^\circ$  回転を加えた結果。(回転により縮小したブリルアンゾーンを破線で示し、表面のメインバンドを実線、点線で折り返しバンドを示す。) (c)低温劈開した ARPES のフェルミ面。(d)(c)の現象を反映したフェルミ面。[18]

#### 4.1.4 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の表面電子状態の研究背景の総括と研究目的

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のバルクは RuO<sub>6</sub> 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 RuO<sub>6</sub> 八面体が面内に ~8° 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。この増大する強相関を調べるために、表面のバンド構造を通して表面電子状態の詳細を調べる必要がある。

しかし従来の ARPES 研究では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や表面の折り返しバンドが分裂しているように観測される問題があるために、表面のバンド構造の直接抽出に成功した報告はない [7,8,18]。そこで本研究では、7eV レーザー ARPES で Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の表面電子状態の詳細を明らかにすることを目的とする。

#### 4.2 実験条件

Floating Zone 法により作成された Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 単結晶試料は、京都大学前野研究室より提供して頂いた。主な ARPES 測定は、シエンタ社の R4000 型半球アナライザーおよび 6.994eV の真空紫外レーザーを搭載する東大物性研辛研究室の ARPES 装置を用いて実施した。本研究最高のエネルギー分解能の見積もりを例として以下で説明する。エネルギー分解能は、Au の光電子スペクトルが持つフェルミ準位近傍のエッジ形状から決定できる (図 4.4)。より具体的には、測定温度 (T=5K) のフェルミ関数をガウス関数で畳み込み、得られる曲線を Au スペクトルに fitting する。データを再現する曲線に使用したガウス関数の半値幅がエネルギー分解能 ( $dE$ ) となり、 $dE=1.3\text{meV}$  と見積もられる。試料の清浄表面は、真空中で試料を最低温 (5K) で劈開することで準備した。測定温度は原則最低温

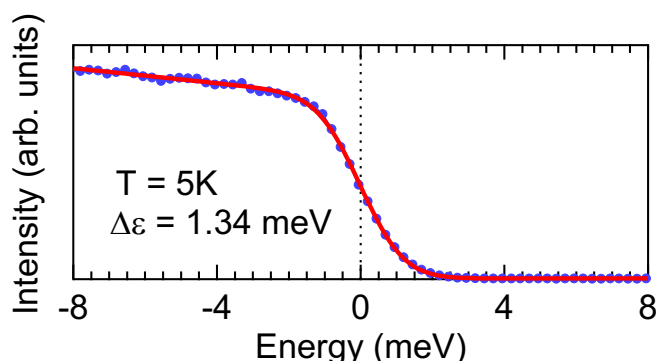


図 4.4 Au の光電子スペクトル。測定光電子スペクトル(青のドット)に対する赤の関数フィッティングでエネルギー分解能を決定している。

5K で、また、測定チャンバーの真空度を  $3 \times 10^{-11}$  torr 以下に維持しつつ ARPES 実験を行った。実験の一部は広島大学放射光施設 HiSOR の BL9A で行った。その際に使用した光子エネルギーは 7eV~31eV である。本章の実験における測定分解能はレーザーARPES :  $dE \sim 1.3$  meV、放射光 ARPES :  $dE \sim 15$  meV 以下で行った。

## 4.3 実験結果

### 4.3.1 放射光を用いた ARPES 測定で観測する電子構造の光子エネルギー依存性

表面を意図的に汚して表面電子状態を消失させた上で、バルク由来の電子構造のみに着目した報告例はたくさんある。一方、表面由来の電子構造のみを抽出する手法は自明ではない。ここでは、光電子の励起光エネルギーを変化させる事で、それが可能となることを紹介する。

一般的な ARPES データとして、28eV の光子エネルギーで測定したフェルミ面マッピングを図 4.4(a) に示す。この測定では、表面由来とバルク由来の電子構造が共に観察される。4.1 で紹介したように、 $(\pi, 0)$  点で  $\gamma$  バンドが持つ van Hove 特異点が、非占有側に位置するか、それとも占有側に位置するか、によって表面由来とバルク由来の電子構造が選別される。フェルミ面に着目した場合の両者の違いは、 $(0, 0)$  を中心とする electron-like なフェルミ面か、あるいは、 $(\pi, 0)$  点を中心とする hole-like なフェルミ面か、の違いとして区別される。以下に示すように、我々は、光子エネルギーを減少させて行くことで、 $h\nu = 13$  eV を境にそれ以下の光子エネルギーではバルク由来の電子構造が消失し、表面由来の電子構造のみを抽出できることを見出した。

図 4.4(b1) と (b2) に、図 4.4(a) の水色破線で囲む  $(\pi, 0)$  点近傍の運動量空間を切り出した、それぞれ  $h\nu = 28$  eV 及び  $h\nu = 10$  eV で得たフェルミ面マッピングをプロットする。それぞれ、緑破線で囲む領域で比較すると、 $h\nu = 28$  eV (図 4.4(a)) で観察される光電子強度が、 $h\nu = 10$  eV (図 4.4(b)) では観察されない。これは、非占有側に van Hove 特異点を持ち、 $(0, 0)$  を中心とする electron-like なフェルミ面を形成するバルク由来の  $\gamma$  バンドが、 $h\nu = 10$  eV で消失したことを意味する。一方、占有側に van Hove 特異点を持ち、 $(\pi, \pi)$  を中心とする hole-like なフェルミ面を形成する表面由来のバンドは、 $h\nu = 10$  eV でも観察されることから、表面電子状態のみを抽出できたことになる。

さらに細かいエネルギーステップで光子エネルギーを変えていったときにこの強度がどのように消失するのかを詳しく見る。そこで図 4.4(a)のフェルミ面上で $(0,0) \rightarrow (\pi,0)$ 方向のカットにおいて ARPES 測定を行ったところ、28,26,22,及び 18eV の高いエネルギーを持つ光を照射したときに得られる ARPES 像は図 4.4(c1)のように、また、11,10,9,及び 8eV で得られる ARPES 像は図 4.4(c2)のようになった。図 4.4(c1)においては $(\pi,0)$ を挟んで対になるフェルミ準位近傍をよぎった 2 本の  $\gamma$ バンド分散とみられる強い強度が観測されているが、図 5.2(c2)にはその強度は存在していない。この結果から 28,26,22,及び 18eV ではバルクと表面のバンド、11,10,9,8eV では表面のバンドのみを観測しているといえる。この結果から 18eV と 11eV の間の値の光子エネルギーでバルクのバンドの強度がフェルミ面から消えてしまう傾向が予測できる。

バルクのバンドの強度が消失し、観測結果に表面のバンドのみが出現するさまを連続的に観測するために、18eV と 11eV の間の光子エネルギーをより細かいエネルギーステップで振ってこの強度がどのように消失するのかをより詳しく見る。 $(0,0) \rightarrow (\pi,0)$ 方向のカット(図 4.4(b)と(c)に印す紅色矢印)で、光子エネルギーを 28eV から 7eV へと変化させつつ ARPES 測定を行い、フェルミ準位での運動量分布曲線(MDC)を図 4.4(d)で比較する。14eV から 13eV に転じる際の MDC 強度において、13eV を境に、バルクバンド由来のピーク(水色矢印)が完全に消失している。よって、13eV 以下の光子エネルギーではバルクバンド由来の光電子強度が消失したと断定でき、これらのエネルギー領域においては表面のバンドの電子のみを励起して観測できると結論づけられる。電子が真空中に飛び出す光電子強度は、電場で揺さぶられた始状態電子(占有状態)が、終状態(非占有状態)へと励起される遷移確率として記述されることから、13eV と 7eV の間の励起エネルギーでは励起可能な終状態バンドが存在しない可能性が考えられる。13eV~7eV と励起エネルギーの低い光電子分光では、光電子の固体内脱出深さ(あるいは平均自由行程)が $\sim 100 \text{ \AA}$ と長くなり、一般的にバルク敏感な実験を可能とするが、本研究では、固体内の光電子励起がそもそも発生しないために、バルク由来のバンドが観察されないことを強調しておく。以上の実験により、13eV 以下の励起エネルギーを用いた ARPES 実験から、表面由来の電子構造のみをバルクバンドから分離して観測できることを示した。この結果から、我々辛研究室の ARPES 測定で用いる 7eV レーザーが表面の電子構造のみを取り出すのに最適であり、さらにレーザーARPES ならではの超高エ

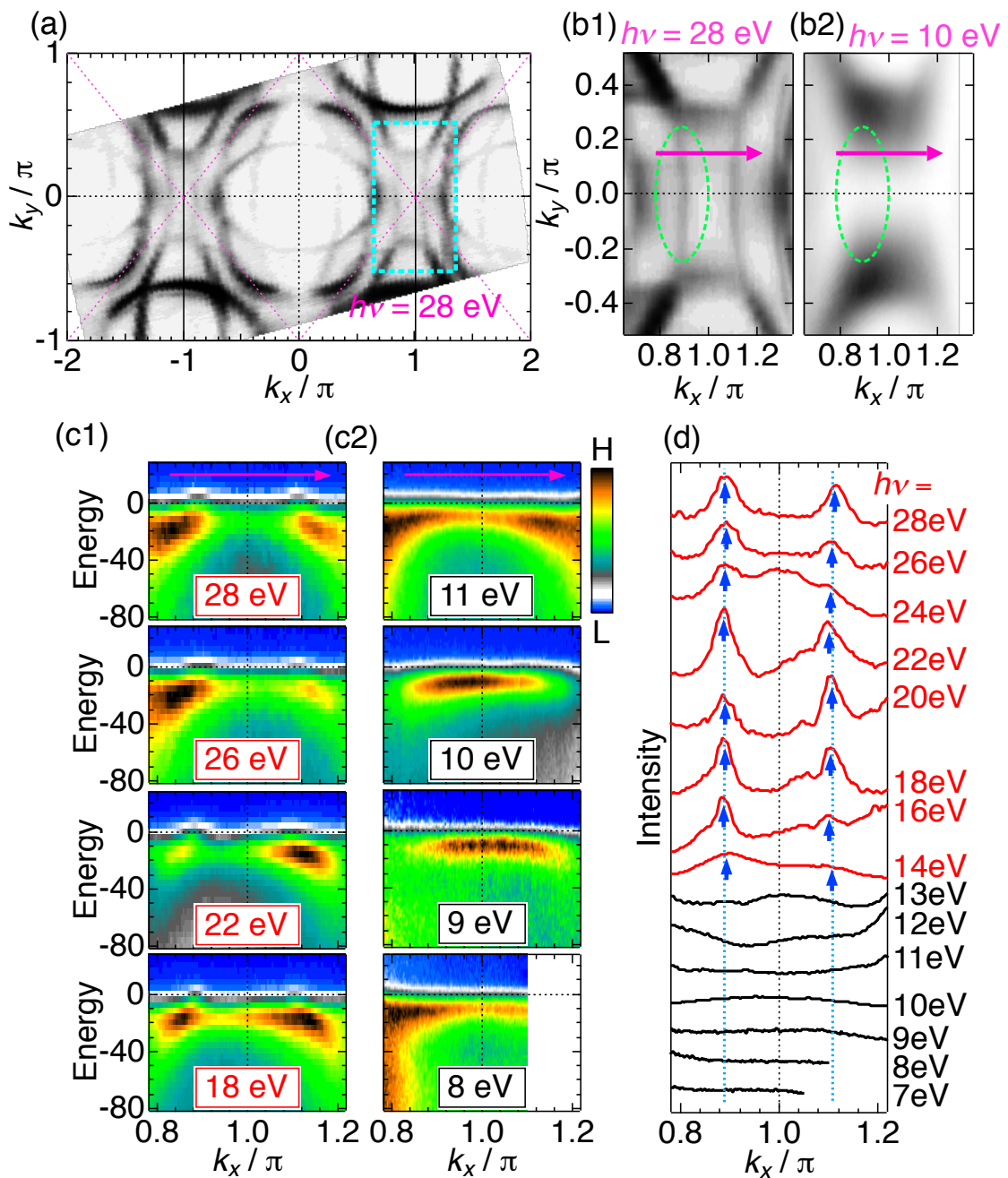


図 4.4 フェルミ面マッピングの光子エネルギー $h\nu$ 依存性。(a)  $h\nu = 28\text{eV}$ で行ったフェルミ面マッピング。(b) (a)の水色部分を拡大したフェルミ面マッピングであり、(b1)が28eV (b2)が10eVで測定した結果。(c)(b1)で示した赤矢印に対応した波数における ARPES 像。(c1)  $h\nu = 28, 26, 22, 18\text{eV}$ でそれぞれ測定した結果(バルクと表面の電子構造)。(c2)  $h\nu = 11, 10, 9, 8\text{eV}$ でそれぞれ測定した結果(表面のみの電子構造)(d) 波数 $(0.8, 0) \rightarrow (1.2, 0)$ における 28eV~7eV まで $h\nu$ を変化させた時の $E_F$ の MDC スペクトル。

エネルギー分解能を活かして、 $E_F$ 近傍の詳細な表面電子状態を研究することが可能となる。

#### 4.3.2 7eV レーザーARPES により観測される $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の表面電子構造

上の実験結果を経て、7eV レーザーを用いることによる表面の電子構造のみ取り出せることがわかったので、高分解能装置を利用して表面電子構造の特徴を探る。まず、バルクのブリルアンゾーンと同サイズのフェルミ面の強度マッピングを行ったところ図 4.5(a)のようになった。このフェルミ面はバルクのフェルミ面中のメインバンド  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  だけでは表すことができない複雑な模様を呈している。図 4.5(b)に、マッピング上で特に強度の強いメインバンドのみを決定した。第2章で説明したように、表面構造の再構成により $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍拡大した単位胞をもつことになるため、実際のブリルアンゾーンは縮み、水色部分のように、ゾーンを境にメインのバンドが折り返されるはずである。図 4.5(a)から強度の強いフェルミ波数を全てプロットすると(図 4.5(c))、上記の議論に沿う表面バンド由来のフェルミ面が得られることが分かる。

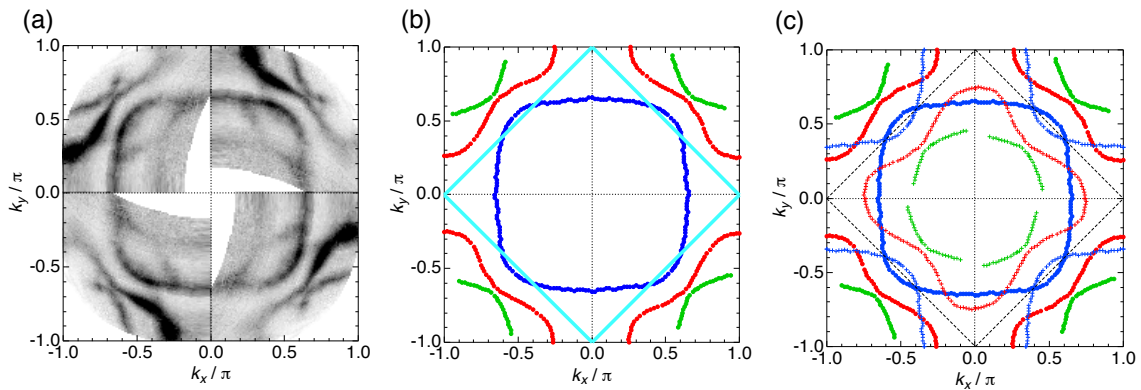


図 4.5(a) レーザーARPES により観測したフェルミ面マッピング。(b)(a)のフェルミ面マッピングにおいて取り出したメインバンド  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。(c)(b)に折り返しのバンドを含めた表面電子構造のフェルミ面。

次に表面において  $\alpha$ 、 $\beta$ 、及び  $\gamma$  についてどのような特徴があるかを調べるために図 4.6(a)のフェルミ面上の各カットで ARPES 測定をおこなった。その際の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、及び  $\gamma$  のバンド分散はそれぞれ図 4.6(b)のような ARPES 像で表される。ARPES 測定で得られる MDC のピーク位置をローレンツ関数でフィッティングし波数空間での位置を追うことでバンド分散を得る。青、赤、黄緑の丸印の  $\beta$ 、 $\gamma$ 、及び  $\alpha$  バンドを MDC のフィッティングによって図 4.6(b)上に図示した。ま

た図 4.6(b)には DFT 計算によるバンドを各バンドごとに色付きの実線で示した。MDC のフィッティングによるバンドと DFT 計算のバンドの群速度の比を取ることにより有効質量の増大を検証した。前者と後者の有効質量比( $m^*/m$ )を、群速度の比として大まかに見積もると、 $m^*/m$  は  $\beta$ :~4,  $\gamma$ :~11,  $\alpha$ :~5 であった。また、Iwasawa らの先行研究[38]では、バルクの  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  における上と同じ DFT 計算結果[7]との比較から算出される  $m^*/m$  が  $\beta$ :~3.5,  $\gamma$ :~5.5,  $\alpha$ :~3 と報告されている[38]。表面とバルクの各対応するバンドの有効質量比  $m^*/m$  を比較すると、表面の方がバルクよりも大きく、バンド形状が大きく繰り込まれていることから、表面電子の電子相関はバルクより強いと言える。

次に、 $\beta$ 、 $\gamma$  に着目し、図 4.6(c)で印すように波数カットを変えつつ ARPES 測定を行った。その結果を図 4.6(d)と(e)に示す。図 4.6(c)のフェルミ面の波数空間内で水色のカットが  $\beta$  バンド、赤色のカットが  $\gamma$  バンドである。各バンドとも対応する波数での DFT 計算の結果と比較して有効質量比  $m^*/m$  を求めてみると、やはり表面の方がバルクよりも大きくなっており、強相関が増大する効果は全ての波数で大きいことを確認した。

強相関の増大は、バンドの全体的な幅が DFT 計算よりも著しく縮むことから確認できる。図 4.7(a)の各カットで ARPES 測定を行ったところ、図 4.7(b),(c),(d),及び(e)のような ARPES 像を得た。エネルギー方向と運動量方向にそれぞれ切り取って示すエネルギー分布曲線(EDC)及び運動量分布曲線(MDC)のピーク位置を組み合わせて求めた  $\alpha$ ,  $\beta$ , 及び  $\gamma$  のバンド分散を ARPES 像中にプロットした。それぞれにおいて、DFT 計算で得られたバルクバンドを同じ図中に点線で示した。いずれのバンドに関してもバンド幅が狭くなっている。

次に、高い結合エネルギーの表面バンド構造を決定し、表面とバルクのバンド幅の比較を行う。上記図 4.7(e)と同運動量カット方向で、高い結合エネルギーまで ARPES 像を図 4.8(a)に示す。この ARPES 像の EDC のピーク位置から決定した 3 つの表面のバンド分散を緑- $\alpha$ 、青- $\beta$ 、赤- $\gamma$  でプロットした。次に表面の  $\gamma$  (または  $\beta$ ) バンドと同運動量カットで測定した放射光 ARPES で得られたバルクの  $\gamma$  (または  $\beta$ ) バンド[38]を同時に並べると、図 4.8(b) (または図 4.8(c)) のようになる。図 4.8(b)において、バルクバンドを~2.7 倍に縮小したバンド(水色)は表面の  $\gamma$  バンドとよい一致を示す。また、図 4.8(c)において、バルクバンドを~1.3 倍に縮小したバンド(水色)は表面の  $\beta$  バンドとおよそ一致している。表面はバルクよりもバンド幅が縮小しており、その縮小の仕方には軌道依存性があることがわかった。 $d_{xy}$  軌道由来の  $\gamma$  のバンド幅の縮小が著しいのは、表面



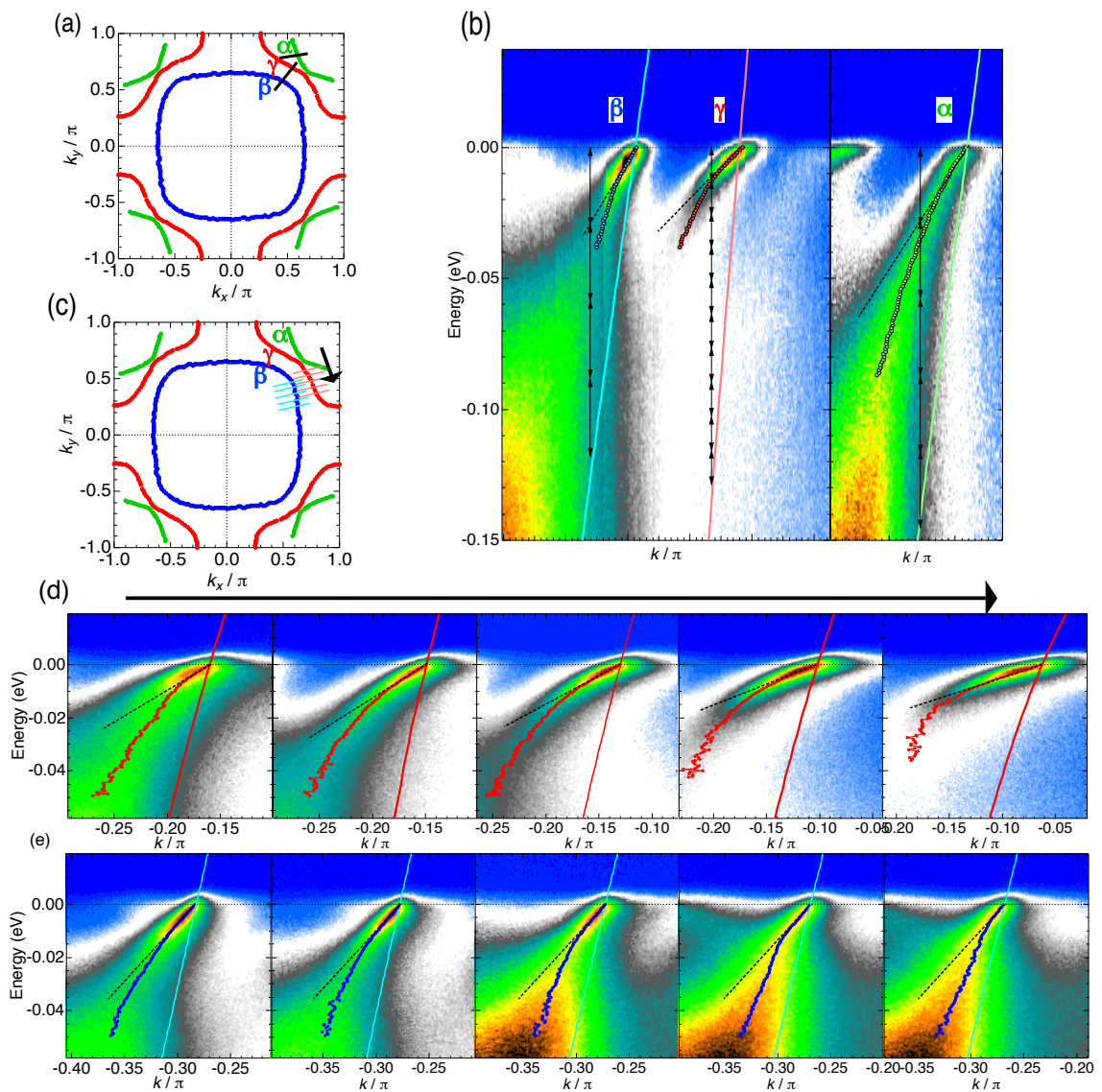


図 4.6 表面バンド構造の強相関効果。(a) $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  のフェルミ面中で測定カット (b)(a) の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  各カットの ARPES 像。青、赤、黄緑の丸印は  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\alpha$  バンドの MDC fitting 結果。対応した色の実線が DFT 計算結果。(c) $\beta$ 、 $\gamma$  の波数位置を変えていった ARPES 測定カット。(d)(c) 黒矢印方向に測定した  $\beta$  の波数依存性 ARPES。(e)(c) 黒矢印方向に測定した  $\gamma$  の波数依存性 ARPES。

の RuO<sub>6</sub> 八面体の回転が最もホッピング  $t$  の減少に作用しやすい軌道が面内に広がる  $d_{xy}$  軌道であるためであると考えられる。これは  $\gamma$  バンドが有効質量の増大が他のバンドよりも大きい傾向をも説明している。

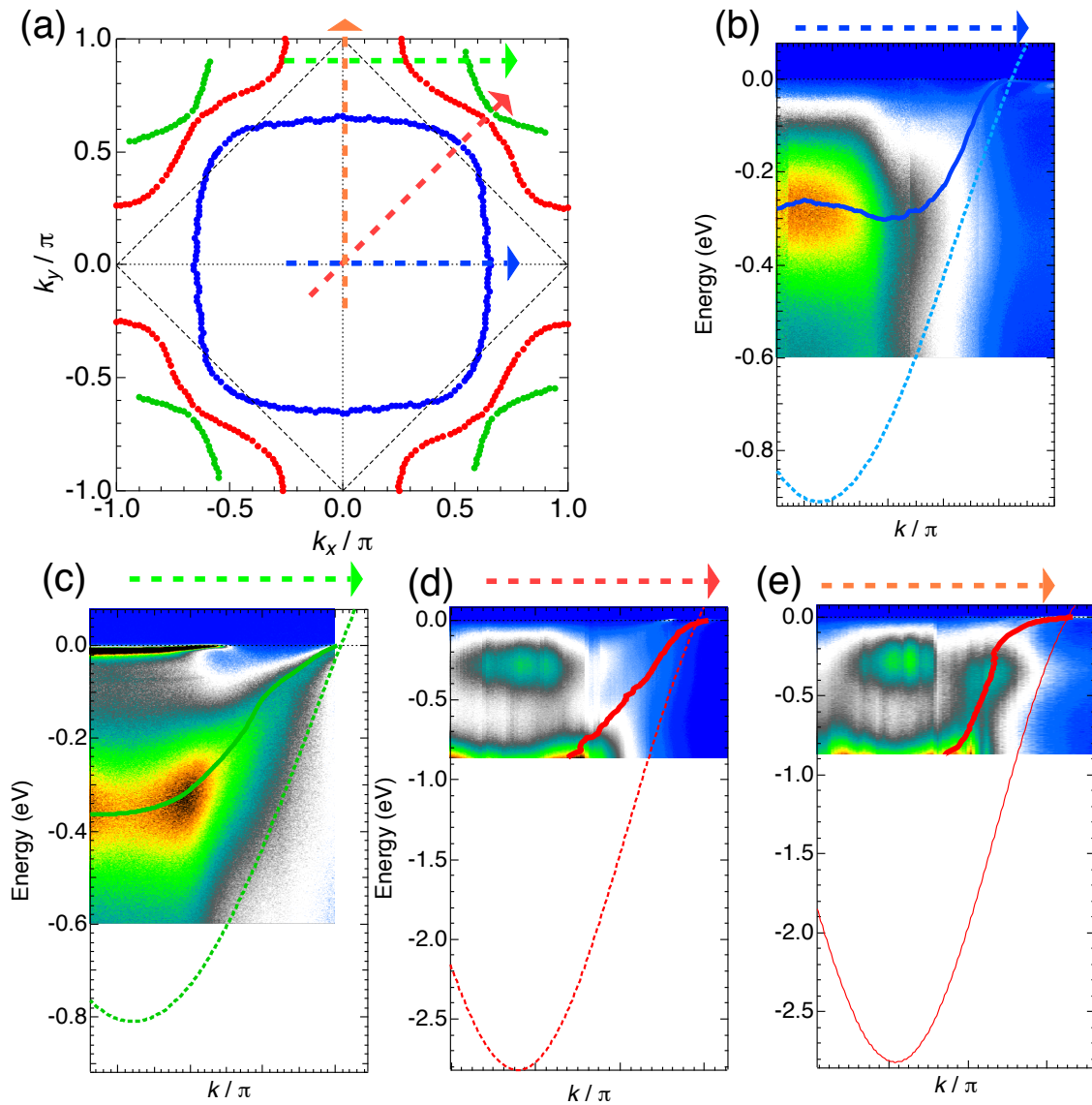


図 4.7 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の各バンド分散を実験、計算の両面から比較した結果。

(a)  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  バンドのフェルミ面をそれぞれ緑、青、赤、で示す。(b)(c)(d)(e) (a) の各矢印で示した波数に対応する ARPES 像を示す。実線は EDC, MDC フィットングして得られたバンド分散であり、点線は DFT 計算で得られたバンド分散である。

(第 4 章 4.3.2 節の本文として、これ以後本来記されている記述は雑誌掲載予定の事項に関連するために、インターネット公表できない。)

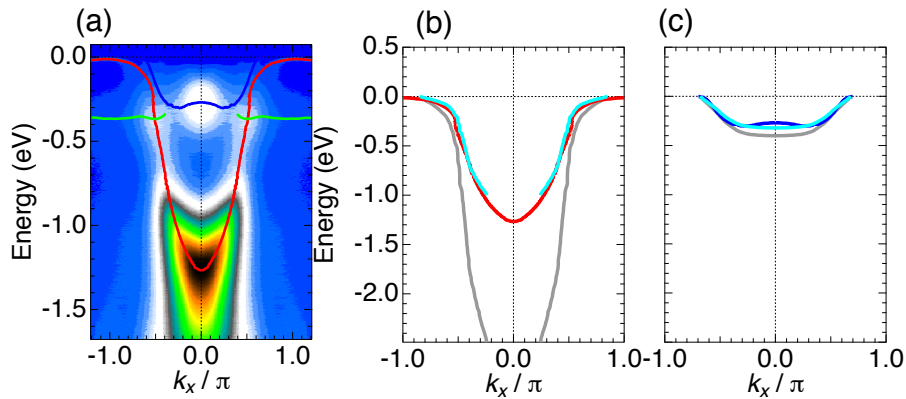


図 4.8 (a): $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の図 4.7(e) と同運動量方向で測定した ARPES 像。緑、青、赤はそれぞれ EDC のピーク位置から決定した  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の各バンド分散。(b)[38] で得られるバルクの  $\gamma$  バンド(灰色)とそれを 2.7 倍縮めたバンド(水色)。(c)[38] で得られるバルクの  $\alpha$  バンドとそれを 1.3 倍縮めたバンド。

#### 4.4 まとめ

本研究では、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  において放射光 ARPES と 7eV レーザー ARPES を行い表面電子状態の詳細を観測した。まず、放射光 ARPES によって励起光を連続変化させることで、7eV で表面電子状態のみを選択的に抽出することができることを見出した。次に、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。表面はバルクに比べて、 $\text{RuO}_6$  八面体が面内に  $\sim 8^\circ$  回転しており、ホッピングパラメータ  $t$  が減少しているためである。質量増大及びバンド幅の縮小には軌道異方性があり、特に  $\gamma$  バンドで顕著に観られた。その原因は  $\gamma$  バンドが  $d_{xy}$  軌道由来であり、面内の回転の寄与が大きいためであると予測される。

(第 4 章 4.4 節の本文として、これ以後本来記されている記述は雑誌掲載予定の事項に関連するために、インターネット公表できない。)

# 第 5 章 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面バンドの低エネルギー電子-モードカップリング

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は強磁性揺らぎを媒介とする超伝導であると提唱されてきたが結論付けられていない[9]。理論計算から特に表面の  $\gamma$  バンドで強磁性が増大する報告がある[14]。そのため表面において磁気揺らぎをはじめとしたボゾンと  $E_F$  近傍の電子とのカップリングをバンドのキック構造として ARPES で調べる必要がある。中性子散乱の研究では、低エネルギーの反強磁性揺らぎの存在が示されている。また既存の ARPES の分解能では  $\sim 30\text{meV}$  以上の高い結合エネルギーにおいてキックが観測されていることから、フォノンとのカップリングのみが報告されており、フォノンを媒介とした非従来型超伝導機構が示唆されている[10]。本研究では、超高エネルギー分解能  $7\text{eV}$  レーザーARPES を用いて Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面の電子と低エネルギーモードとのカップリングを観測し、 $\sim 8\text{meV}$  及び  $\sim 15\text{meV}$  でキックが発見された。 $\sim 15\text{meV}$  の起源は光学フォノンの最低エネルギーである[13]。 $\sim 8\text{meV}$  のキックのバンドの繰り込み効果の強さを見積もると、特に  $\gamma$  バンドで強いことがわかった。そのため  $\sim 8\text{meV}$  の起源は強磁性揺らぎであることが示唆された。

## 5.1 背景と目的

### 5.1.1 電子-ボゾンカップリングによるキック構造の形成[28,31]

準粒子の光電子スペクトル  $A(\mathbf{k}, \omega)$  は第 3 章で示した通り、

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2}$$

と表せる。相互作用のない裸の 1 電子に、電子-フォノン相互作用や電子-電子相互作用などの多体相互作用が作用すると、1 電子のエネルギーの変化量が生まれるが、このエネルギー変化量を自己エネルギー  $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$  ( $\Sigma$  は複素ポテンシャル) として定義している。  $\text{Re}\Sigma$  は相互作用がない場合からのスペクトルピークのエネルギーシフトを表している。  $\text{Im}\Sigma$  は相互作用により励起された電子が有限の寿命に比例し、  $2\text{Im}\Sigma$  はスペクトルピークの幅に相当する。ここで図 5.1 のように 1 電子近似によるバンド (1 電子バンド) と相互作用を受けた結果形成される準粒子バンドを示す。 1 電子バンドでは生じない、準粒子バンドの折れ曲がりキック構造と呼ぶ[1]。  $\Sigma$  の実部  $\text{Re}\Sigma$  と  $\text{Im}\Sigma$  はクラマースクローニツヒの関係により変換関係にある。繰り込み効果に関わる要因を結合定数  $\lambda$  として、  $\lambda =$

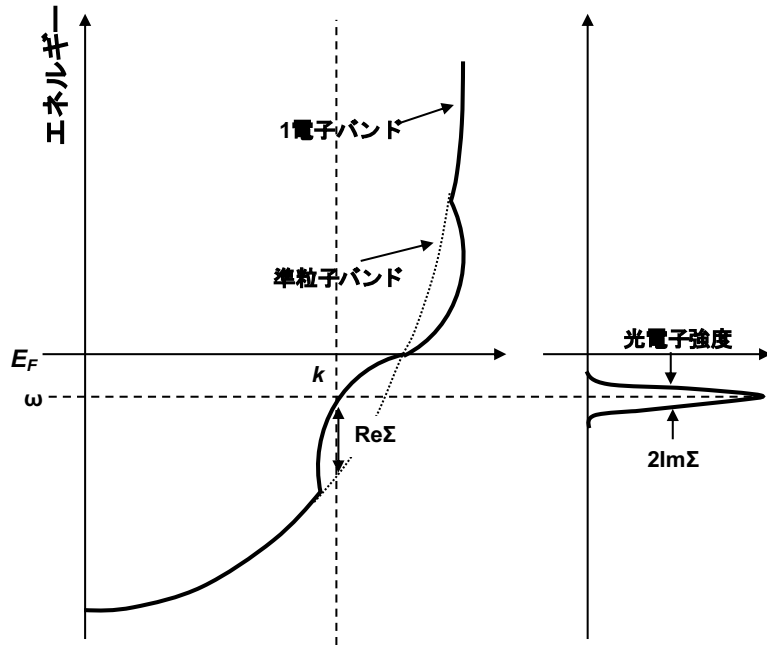


図 5.1 準粒子バンド構造上に形成されるキック構造[31]

$-|\partial \text{Re}\Sigma(k, \omega)/\partial \omega|_{\omega=0}$ と定義する[28]。いま、準粒子バンド  $E_k = \varepsilon_k + \text{Re}\Sigma$ を仮定する。同値変形を行うと

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial k}$$

キックの起こった後のフェルミ準位における群速度を  $V_k$ , キックが起こる前の 1 電子バンドの群速度を  $v_k$  とすると、

$$V_k = v_k + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} = v_k \left( 1 + \frac{\partial \text{Re}\Sigma}{\partial \varepsilon} \right)$$

$$\frac{V_k}{v_k} = (1 + \lambda)$$

と表記することができるために、キックのエネルギー前後のバンドの群速度比は電子と多体相互作用(ボゾンモード)の結合の強さを表す指標となることがわかる。

電子と結合するボゾンモードは上述の通りフェルミ準位近傍でキック構造をバンド上に形成するが、以下の図 5.2 にフォノンのモードが電子とカップルする場合にどのようなキック構造を形成するかについて示す[39]。図 5.2(a1~a3), (b1~b3)にはアインシュタインモデルで計算された光学フォノンとのカップリング、デバイモデルで計算された音響フォノンとのカップリング結果がそれぞれ示されている。 $\alpha^2 F(\omega)$ はフォノンのスペクトル関数であり、状態密度を表す。図 5.2(a1), (b1)では  $\sim 80\text{meV}$  で状態密度が発散するフォノンが示

されており、これらのフォノンが自己エネルギーに繰り込まれる様子が図 5.2(a2),(b2)に示されている。図 5.2(a2)、(b2)では、自己エネルギー $\text{Re}\Sigma$ のエネルギー依存性が示されているが、 $\text{Re}\Sigma$ は $\sim 80\text{meV}$ でピークを持ち、特異的な振る舞いを示す。同時にクラマースクローニツヒの関係で結ばれる $\text{Im}\Sigma$ のエネルギー依存性を見ると、 $\sim 80\text{meV}$ でシフトし、特異的に振る舞っている。このようにフォノンモードによって大きく繰り込まれた自己エネルギー $\text{Re}\Sigma$ を変化量として $E_k = \varepsilon_k + \text{Re}\Sigma$ で表される準粒子分散が図 5.2(a3),(b3)に示されている。1電子バンドから、 $\sim 80\text{meV}$ で大きく折れ曲がる準粒子分散で生じるキック構造が形成されることがわかる。以上から、フォノンのモードが電子とカップルする場合に、光学フォノンは平坦に分散が存在する領域のエネルギー、音響フォノンはデバイ振動数のエネルギーでキック構造が形成されることがわかる。

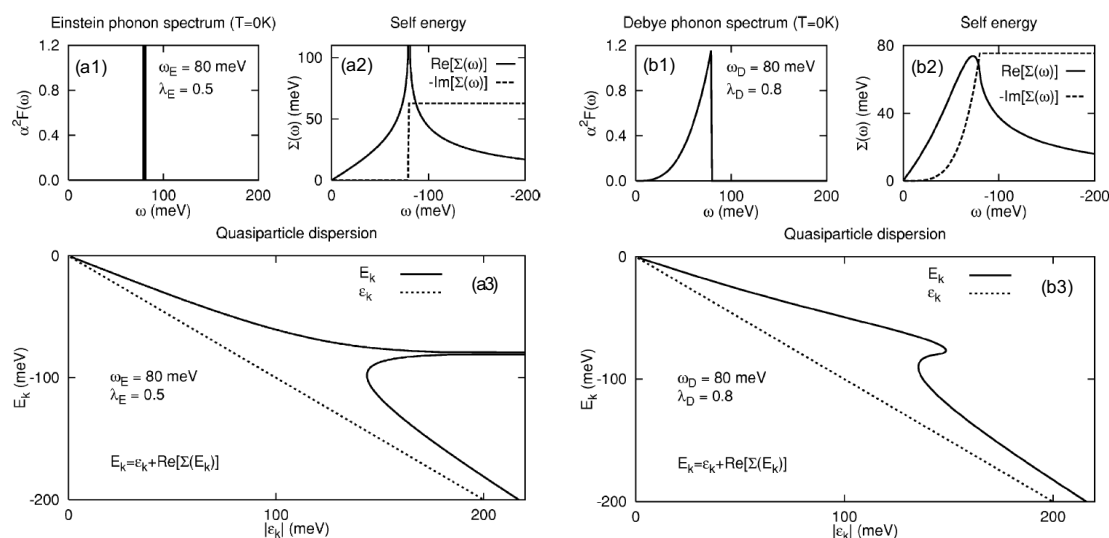


図 5.2(a1,b1)光学、音響フォノンの状態密度。(a2,b2)フォノンモードと電子のカップルが繰り込まれた自己エネルギー $\Sigma$ 。(a3,b3)(a2,b2)を反映した準粒子分散のキック構造。[39]

### 5.1.2 超伝導物質で見られる電子-ボゾンカップリング

特に強相関電子系においては ARPES 測定で極端なキック構造が現れるため、多体相互作用を研究する上でキック構造を分析することは非常に有効な手法であることが知られている。その一環として、超伝導体の ARPES 測定においてキ

ンク構造の研究が盛んに行われてきた。銅酸化物超伝導体  $\text{Bi2212}(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta})$  のキルク構造の発見以来、様々な ARPES で得られるノード方向(超伝導ギャップの開かない波数方向)のキルクについての解釈がなされてきた。銅酸化物高温超伝導体において低エネルギーの多体相互作用が及ぼす全貌解明のため、既存の銅酸化物超伝導体で考えられる全ての母物質及びキャリアドーピングした物質に遍く存在する注目すべきキルクの特徴について系統的に ARPES で調べた先行研究があるので紹介する[40,41]。以下の図 5.3 には、2 層構造の  $\text{Bi2212}$  と単層構造の  $\text{Bi2201}(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta})$  及び  $\text{LSCO}(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4)$  において特に結果をまとめたものである。3 つの物質においてノード方向には  $\sim 70\text{meV}$  のキルク構造が存在することが示されている。この  $\sim 70\text{meV}$  のキルクは  $\text{Bi2201}$  の ARPES で得られた準粒子の散乱確率にもその兆候が表れている。以下の図 2 に先行研究の結果を示す。(g)はノード方向の ARPES 像の運動量分布曲線のピーク位置をフィッティングしたバンド分散であり、25K 及び 100K において  $\sim 70\text{meV}$  にキルク構造が見られる。その際用いた、MDC の半値全幅をエネルギーごとにプロットしたものが(h1)及び(h2)である。半値全幅がキルクのエネルギーである  $\sim 70\text{meV}$  以下のエネルギーで、急激に落ち込むことがわかる。半値全幅は自己エネルギーの虚数部分に対応していることから、同エネルギースケールのフォノンと電子が強く結合する根拠が提示されている。図(a)中の赤矢印のエネルギー(キルクのエネルギー)と中性子散乱の先行研究で得られているフォノン分散のエネルギー(灰色編みかけで記してある。)を比較すると、このノード方向のキルクの起源はゾーン境界にある ab 面内の酸素が伸縮する振動に相当する縦波光学フォノンであることが提唱されている。図(f) は(a)-(c)で測定された各物質において、電子と結合するボゾンモードの結合定数  $\lambda$  を見積もった結果である。キルクのエネルギーより上のバンドと下のバンドの群速度の割合から結合定数  $\lambda$  を  $(1+\lambda) = v_{\text{high}}/v_{\text{low}}$  として計算している。この結果、キャリアドーピングが減少する方向で結合定数が大きくなることが示されている。図(d)、(e)は超伝導転移温度前後での ARPES 測定から得られたバンド構造である。超伝導転移温度前後でキルクが存在し続けていることから、超伝導ギャップの開き方と特に磁気モードがペア形成の糊となる機構に疑問が持たれている。そのため、電子フォノンカップリングが電子のダイナミクスに影響を及ぼすことから、超伝導理論の再考の必要性が提唱されている。

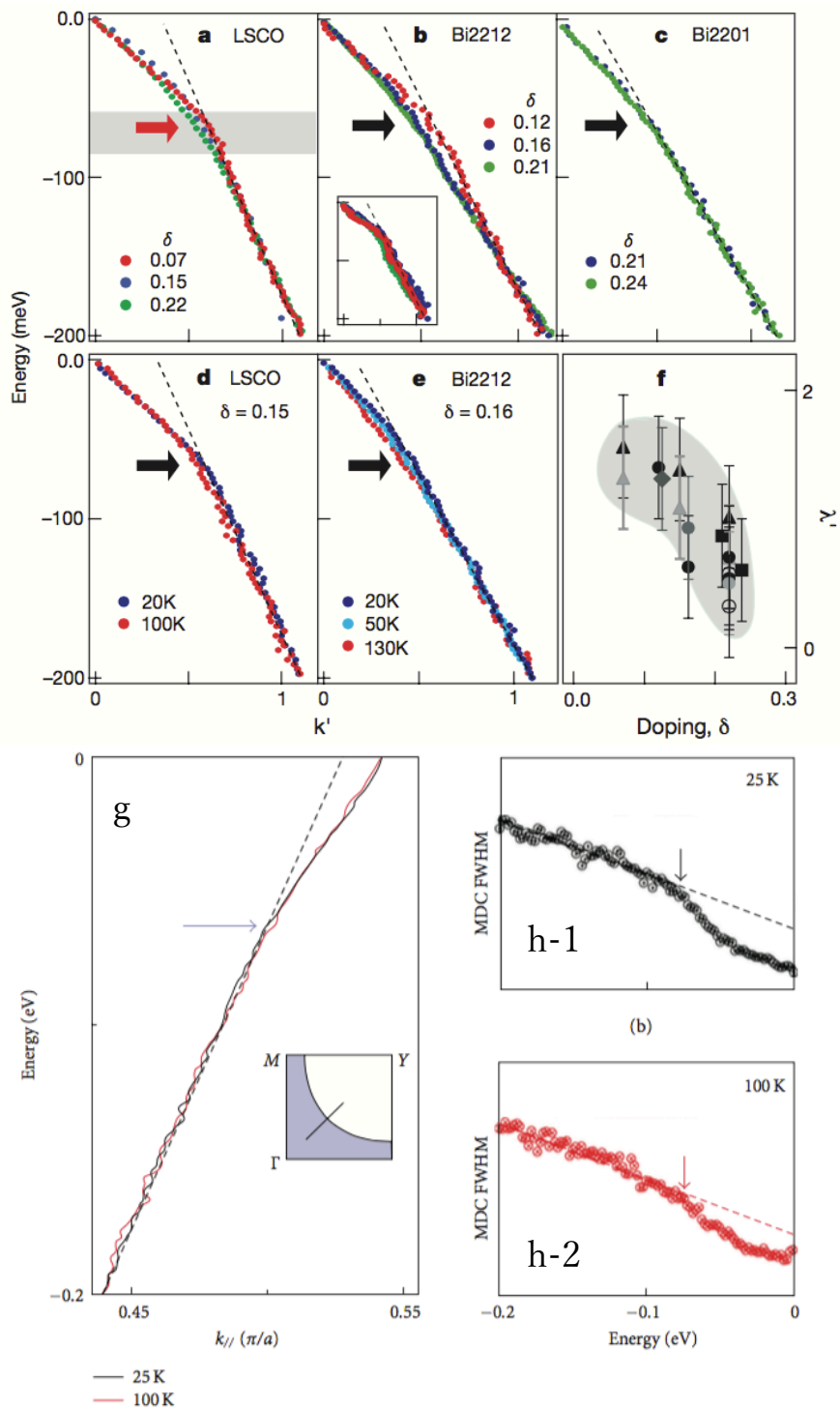


図 5.3 (a-e)銅酸化物高温超伝導体のキंक構造[40]。 (f)a-e のキंकの結合定数のドーピング量依存性[4]。 (g) Bi2201 のノード方向のキंक構造[41]。 (h1,h2)25K,100K におけるバンド構造(g)を決定する MDC の半値全幅のエネルギー依存性[41]。



### 5.1.3 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 中のボゾンモード

#### 5.1.3(1) Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のフォノンモード

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の非弾性中性子散乱を用いた研究によって、 $\sim 1\text{eV}$  以下の様々なエネルギーをもつフォノンモードの存在が確認されており、その結果を図 5.4 に示す[7]。 $q$  に対するフォノンのエネルギー分散が見られる。ブリルアンゾーンの端で分散が平坦になっているエネルギーのフォノンは状態密度が大きく発散する傾向にあり、電子とのモードカップリングが強いことが予測される。光学フォノンでは広く分布する  $q$  空間で分散が平坦であり、音響フォノンはデバイ振動数に対応する  $q$  において分散が平坦である。図 5.4 はフォノンの分散であるが、例えば、 $30\sim 40\text{meV}$ ,  $50\sim 60\text{meV}$ ,  $70\sim 80\text{meV}$  の対応するエネルギースケールある光学フォノンは電子とカップルしバンド構造にキックの形成が観測されている [13,26]。さらに電子と結合しやすい低エネルギーのモードとして、光学フォノンの最低エネルギー  $15\text{meV}$  をもつ光学フォノンがある。また、 $\Sigma_3$  の音響フォノンは  $\sim 8\text{meV}$  程度のデバイ振動数を持ち得ることがわかる。

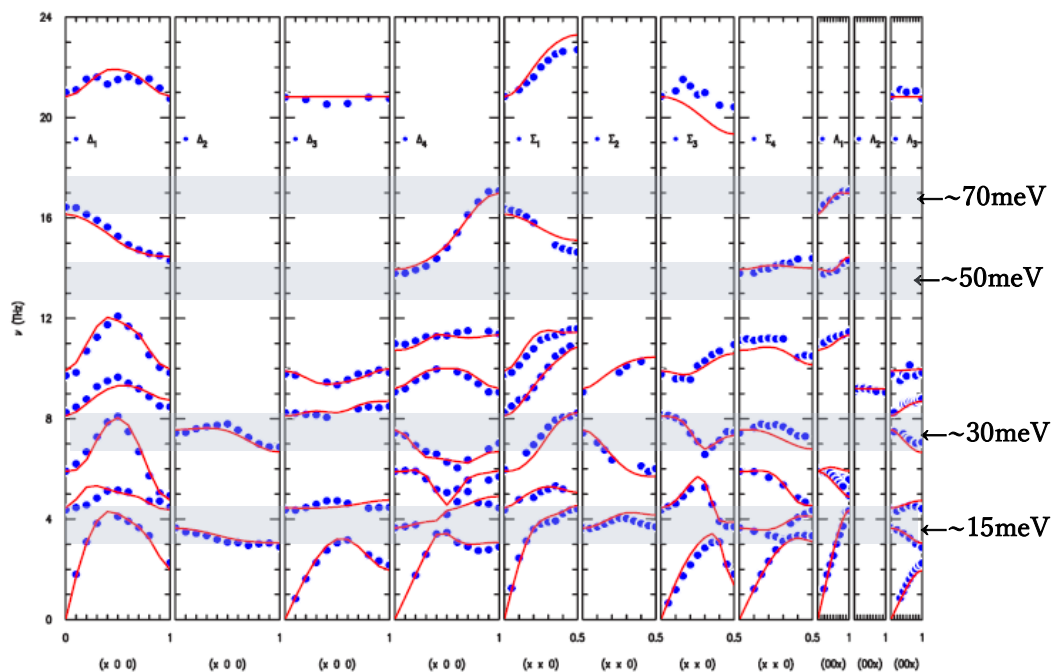


図 5.4 非弾性中性子散乱によって得られる Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 中のフォノンの分散[13]。横軸は運動量空間における  $q$  ベクトルの値を表し、縦軸はエネルギーを表す。モードの存在するエネルギースケールを青網掛けで示し THz を meV 単位に変換したエネルギーを黒矢印とともに示してある。

### 5.1.3(2) 中性子散乱で見られる Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の反強磁性磁気揺らぎ

非弾性中性子散乱で観測された不均一ピークが観測され、反強磁性相関が超伝導の形成に無視できないことが先行研究で示唆されている[11,12,42-44]。図 5.5(a)に非弾性中性子散乱で測定した結果を示す[12]。図 5.5(b)は、2次元運動量空間に分布する磁気散乱強度の等エネルギー面を表しており、 $HK$ 運動量空間で散乱ベクトル  $Q(H,K)$ を定義すると、 $Q=(0.3,0.3)$ の散乱ベクトルで高強度を示している。図 5.5(b)中の運動量  $K=[0.25,0.38]$ 方向に観測した運動量  $H$  方向のエネルギー分散は図 5.5(a)のようになり、 $H=\pm(0.3,0.3)$ の運動量において、10meV 以下エネルギーに磁気散乱の不均一ピークが存在することがわかる。この磁気散乱の起源は擬一次元的な  $\alpha$ 、 $\beta$ バンド由来の反強磁性スピン揺らぎであると述べられている。

また、同研究グループにて最近、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のスピン偏曲した非弾性中性子散乱測定が行われている[42]。図 5.5(b)では、図 1(b)中の  $Q=(0.3,0.3)$ 及び  $Q=(0,0)$ におけるスピン感受率の虚数部分  $X''$ のエネルギー依存性が示されている。 $Q=(0.3,0.3)$ 方向では、反対強磁性の磁気ピークが~10meV 近傍のエネルギー位置で発達している。そのため、反強磁性的なスピン揺らぎの状態密度が~10meV 近傍で最大になる。一方で、 $Q=(0,0)$ に同じく~10meV 近傍には状態密度が最大になる強磁性揺らぎが観測されている。状態密度の大きさが、大きな反強磁性ス

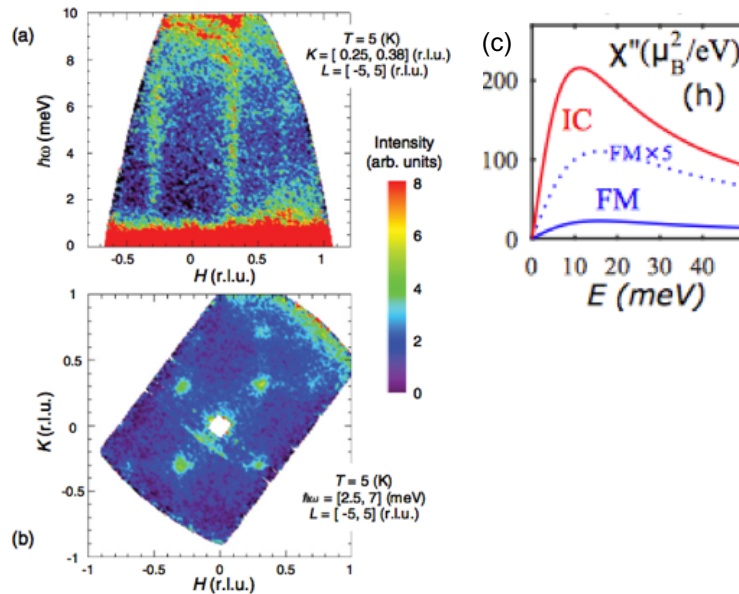


図 5.5 (a)非弾性中性子散乱によって得られる Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 中の磁気散乱強度のエネルギー変化と(b)磁気散乱の波数強度マップ(c)スピン偏曲中性子散乱で得られる磁気帯磁率のエネルギー依存性。

ピン揺らぎに比べて強磁性スピン揺らぎが微弱である。それゆえ強磁性スピン揺らぎを媒介したスピン三重項超伝導だけでは、説明できない超伝導メカニズムが  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  で実現する可能性が示唆されている。

### 5.1.3(3) $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 表面における強磁性の増強

第2章 2.2.3 節ではこの物質のバルクには強磁性揺らぎが存在することが実験的に確認されていることを紹介した。また、前章の先行研究では、表面ではバルクのソフト化した  $\Sigma_3$  フォノンが凍結し  $\text{RuO}_6$  八面体の面内回転を伴う格子歪みを生じさせることを示したが、同研究において第一原理計算で表面の強磁性が増強されるということが報告されている[6]。図 5.6 は一般勾配近似法によって、表面及びバルクの結晶構造の安定化エネルギーを第一原理計算した結果である。下図中では  $\text{RuO}_6$  八面体の回転角で変化する、バルクの非磁性と強磁性の場合の安定化エネルギーに加え、表面の非磁性、強磁性及び反強磁性の場合の安定化エネルギーが示されている。LEED パターンから見積もられた表面の  $\text{RuO}_6$  八面体の回転角  $\sim 9^\circ$  近傍で最安定になるのは表面で強磁性秩序が生まれる場合である。加えて、非磁性と強磁性の安定化エネルギーの差がバルクでは  $\sim 4\text{meV}$  程度であるが一方で、表面では  $\sim 50\text{meV}$  程度であるため、表面ではバルクよりも強磁性が安定化する。表面の  $\text{RuO}_6$  八面体の回転角と、バルクよりも強磁性が安定化することから、表面で強磁性秩序が出現することが予見されている。一方で、強磁性秩序がある場合に、バンドの再構成が起こるはずであるが、過去の ARPES 測定では観測されていない[8]。構造の回転と磁気的不安定性がお互い協調し合うことが示唆されている。

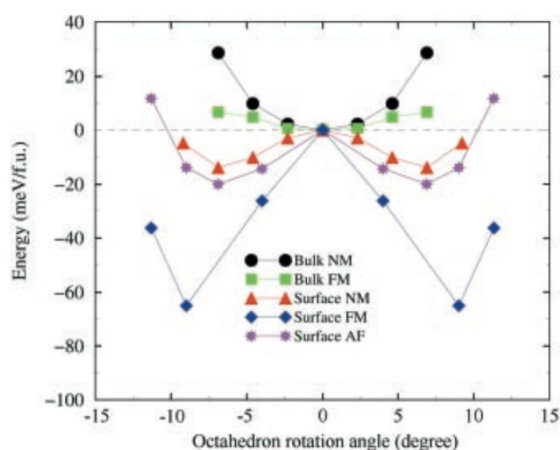


図 5.6  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  中の  $\text{RuO}_6$  八面体の面内回転で変化する、バルク及び表面の秩序エネルギー[6]。

特に、 $\text{RuO}_6$  八面体の面内回転を伴った表面に理想的に近い状況では、純粋なバルクよりもフェルミ準位上の状態密度が高まることで  $d_{xy}$  軌道由来の  $\gamma$  バン

ドにおいて強磁性が高まることが第一原理計算の先行研究で報告されており以下で紹介する[14]。図 5.7(a,b)において薄い実線、点線はそれぞれ、 $d_{xy}$  軌道及び  $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道で投影した状態密度であり、太線は全状態密度の合計を表している。(a)は面内回転角  $0^\circ$  の場合、(b)は  $12^\circ$  の場合に該当する。図(b)では(a)に比較して、回転の効果によって全体の DOS(状態密度)が増大することがわかる。特に  $d_{xy}$  軌道のバンド幅が縮小し、 $v$ Hs が  $E_F$  により近づくことで DOS(状態密度)が増大する。これは  $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  軌道が回転の影響を大きく受けていないのと対照である。また、この研究では LDA 計算から導かれる、運動量に依存するストナー因子  $I(q)$  とフェルミ面上における状態密度  $N_F$  との積が酸化物において強磁性の強さを示す指標であると述べた理論を用いている (実際にストナー因子は物質固有の物理量であり、 $I(q)$  と  $N_F$  の積が 1 を越えると強磁性秩序が発生する。)[43]。このストナー因子の理論を用いて、表面の  $d_{xy}$  軌道由来の  $\gamma$  バンドは強磁性が増強されることが示唆されている。

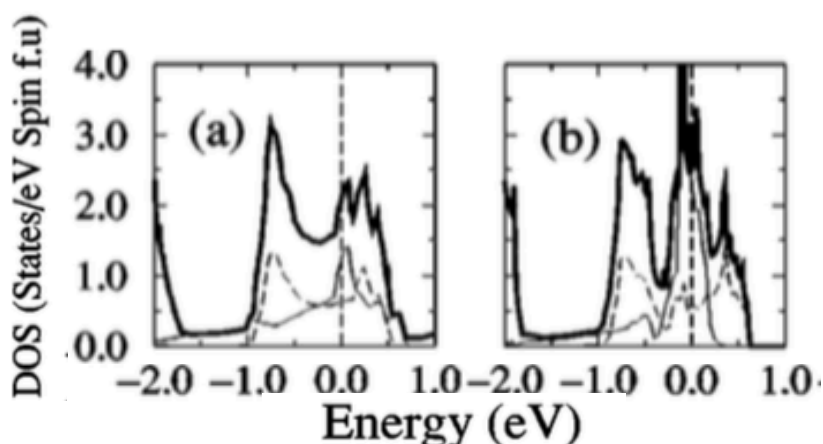


図 5.7 面内の回転のないバルク(a)と面内に $\sim 12^\circ$ の回転がある場合(b)の電子状態密度 (DOS)[14]。フェルミ準位のエネルギーを 0 として表す。

#### 5.1.4 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> で既に観測された電子-モードカップリング

##### 5.1.4(1) 放射光 ARPES で観る Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電子-ボゾンカップリング

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の電子-モードカップリングを放射光 ARPES で直接観測した先行研究があり[10,45]、以下で代表的なものを紹介する[10]。図 5.8(a),(b)はそれぞれ偏向の異なる、10K における $\sim 48$ eV の光子エネルギーで測定した ARPES イメージである。挿入図中には、バルクの擬 1 次元的な  $\alpha$ 、 $\beta$  バンド及び擬 2 次元的な  $\gamma$  のバンドの 3 つから構成されるフェルミ面と、ARPES イメージの測定運動

量カットが対称性のよい $\Gamma M$ 方向の黄線部分に示されている。(a)ではp偏向により $\beta$ バンドを、(b)ではs偏向により $\gamma$ バンドを高強度で抽出している。(a),(b)の $\beta$ 、 $\gamma$ バンドが高強度で得られるイメージに対して、運動量分布関数(MDC)のピーク位置をフィッティングすると、図5.8(c)のようなエネルギー分散が描かれる。実験で得られた $\beta$ バンド(赤色)及び $\gamma$ バンド(青色)に加えて、それぞれのバンドごとに計算によって得られる黒線部分のバンド分散が示されており、 $\beta$ バンドよりも $\gamma$ バンドは計算のバンド構造からも大きく繰り込まれたバンドであることがわかる。図5.8(c)中のバンドで生じたキクのエネルギー位置に着目しその位置に矢印が示されている。 $\beta$ バンドが $\sim 50\text{meV}$ 及び $\sim 80\text{meV}$ にキクが生じている一方で、 $\gamma$ バンドでは $\sim 50\text{meV}$ 及び $\sim 80\text{meV}$ だけではなく $\sim 30\text{meV}$ に大きなキク構造が生じていることがわかる。この $\gamma$ バンドをさらに矢印で示したエネルギー近傍で拡大したものが図5.8(d)であり、 $\sim 30\text{meV}$ 、 $\sim 50\text{meV}$ 、 $\sim 80\text{meV}$ の電子-モードカップリングがキク構造として明瞭に現れていることが示されている。非弾性中性子散乱の研究[前節5.1.3(1)の図5.4]から得られるフォノンのエネルギーと照合できるため、フォノンモードが強く電子とカップルするボゾンの起源であることが結論付けられている。そのため、 $p$ 波超伝導体としてもメカニズムがフォノンを媒介するものであると提案されてさえする。だが、 $\sim 30\text{meV}$ よりはるかに高いエネルギー分解能のARPES測定により電子と低エネルギーモードのカップルを観測され得るために、低エネルギーの磁気揺らぎが超伝導のメカニズムに関与する可能性を除くことはできていないと言及されている。

#### 5.1.4(2) STM で観た $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の電子-ボゾンカップリング

最近、フーリエ変換したトンネル分光測定(STS)から $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の常伝導状態の多体相互作用を見積もるため、バルクと表面のバンド構造を抽出し、電子-モードカップリングを調べた研究があるためここで紹介する[46]。5.9(a)はフェルミ準位近傍の STS 測定から取得した空間分解したトンネル伝導度のマップをフーリエ変換した像であり、準粒子干渉像(QPI)と呼ぶ。図1(a)のQPIはフェルミ準位近傍の状態密度の運動量マップに相当する。運動量 $q$ は散乱ベクトルである。5.9(b)に示されている1次元の軌道をたたみ込んでネスティングのよい波数位置を図1(a)に示すと $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ 、 $q_4$ の矢印のようになる。メインバンドと表面の折り返しバンド間の散乱を表す $q_4$ を除いた、 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ の3つのバン

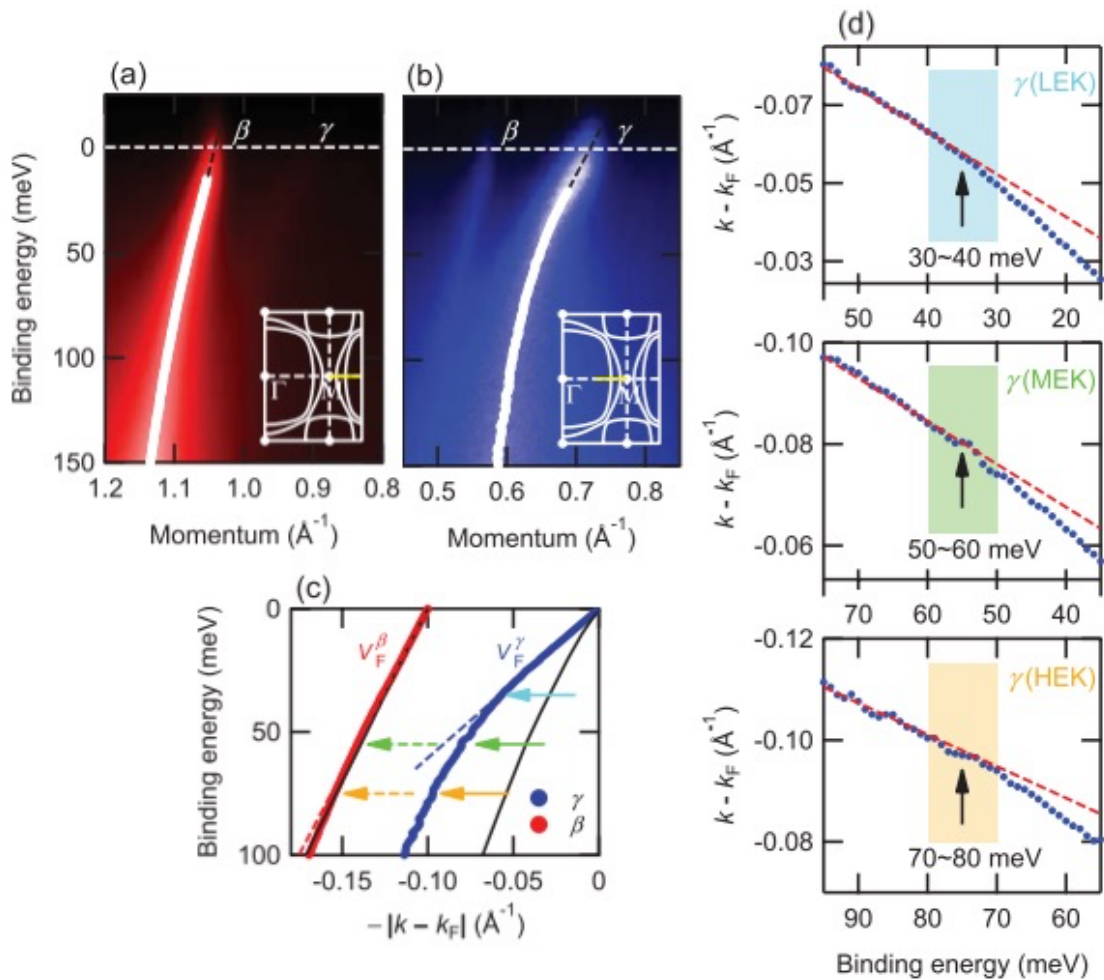


図 5.8 (a,b)挿入図のフェルミ面上の黄線部分の運動量カットで p,s 偏向で測定した  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の  $\beta, \gamma$  バンドの放射光 ARPES 像。(c)(a,b)の ARPES 像の MDC から決定した  $\beta$  及び  $\gamma$  バンド分散。矢印でキックが示されている。(d)(c)中の  $\gamma$  バンドを矢印のエネルギー近傍で拡大した分散。フェルミ準位下の  $\sim 30\text{meV}$ ,  $\sim 50\text{meV}$ ,  $\sim 70\text{meV}$  にキックが示されている。[10]

ド内散乱ベクトルの方向と大きさを  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の既知の畳み込んだフェルミ面で当てはめる。 $q_1$  及び  $q_2$  はそれぞれバルク及び表面の  $\Gamma$  M 方向の  $\beta$  バンド、 $q_3$  は  $\Gamma$  X 方向のバルクの  $\gamma$  バンドに一致している。そのため、5.9(a)の状態密度の  $q$  空間像において、上記3つの散乱ベクトルの矢印の運動量カットにおいて、エネルギーを変化させた場合の運動量分布曲線のピーク位置から抽出したバンド構造が 5.9(c)に示されている。バンド構造にはモードカップリングがキック構造として現れており、 $q_1$  由来のバルクの  $\beta$  バンド  $\sim 40\text{meV}$ ,  $\sim 70\text{meV}$ 、 $q_2$  由来の表面の  $\beta$  バンドに  $\sim 40\text{meV}$ 、 $q_3$  由来のバルクの  $\gamma$  バンドに  $\sim 10\text{meV}$  のキックが観測されている。 $\sim 40\text{meV}$  や  $\sim 70\text{meV}$  のキックは過去に ARPES の先

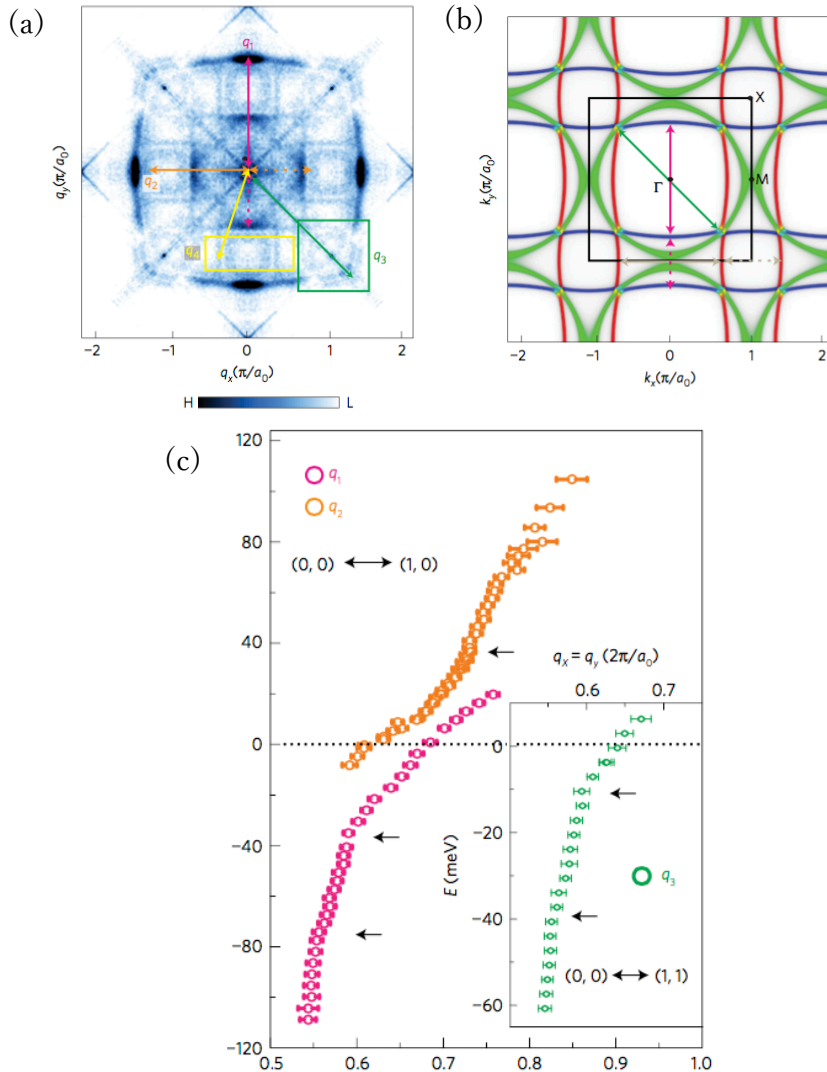


図 5.9(a)フェルミエネルギーにおける QPI マップ。矢印で独立の散乱ベクトルを示してある。(b)  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のバルクの 3 つの  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  バンドのフェルミエネルギーの強度。QPI からバンドを抽出する際に畳み込みに用いる軌道を  $d_{xz}$  軌道(赤)、 $d_{yz}$  軌道(青)、 $d_{xy}$  軌道(緑)で分けている。(c)(a)の QPI 像の  $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$  から取得したバンド構造。キンのエネルギーを黒矢印で示す。[46]

行研究[10,45]で観られた光学フォノンが起源であり、 $\sim 10\text{meV}$  のキンは前節 5.1.3(1)の図 5.4 で示される  $\Sigma_3$  の音響フォノンとの結合が起源であることが示唆されている。ただ、この QPI によるバンド構造の決定には、フェルミ面の良好なネスティングを必要とするので、決定できるバンドが  $d_{xz/yz}$  軌道から導かれる 1 次元的なバンドに限定される。 $d_{xy}$  軌道由来の 2 次元的な  $\gamma$  バンドは、超伝導の不安定性を活性にし、最も大きな超伝導ギャップが開きうるバンドであることが示唆されている。そのため、この  $d_{xy}$  軌道由来の  $\gamma$  バンドを含む全ての多

軌道バンドのモードカップリングの全体像を観測するには ARPES で直接決定することが必要となる。

### 5.1.5 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面の電子-ボゾンカップリングの研究背景と研究目的

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> は強磁性揺らぎを媒介とする超伝導であると提唱されてきた。特に表面では RuO<sub>6</sub> 八面体の面内回転によって、バルクにも存在すると言われる強磁性がさらに増強されることが示唆されており、強磁性揺らぎがより顕在化することが予測される。しかし、中性子散乱の研究では、~10meV の反強磁性揺らぎが Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> で支配的であると報告されるなど、反強磁性揺らぎが超伝導機構を考える上で軽視できないと指摘されている。そのため、このような磁気揺らぎをはじめとしたボゾンと  $E_F$  近傍の電子とのカップリングを ARPES で調べることを求められている。現在既存の ARPES の分解能では ~30meV 以上の高い結合エネルギーにおいてキルクが観測されていることから、フォノンとのカップリングのみが報告されており、フォノンを媒介とした非従来型超伝導機構の出現が示唆されてさえある。また、エネルギー分解能の高い STS 測定から得た QPI からモードカップリングを観測した先行研究では、ネスティングのよい擬一次元のバンドを調べることができるが、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の超伝導機構において重要な役割を果たすと期待される 2 次元的なバンドを観測することはできない。そこで、本研究では、Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面の多軌道バンド全てで、電子と磁気揺らぎをはじめとした低エネルギーモードとのカップリングの詳細を明らかにするために、超高エネルギー分解能 7eV レーザー ARPES 測定を行う。

## 5.2 実験条件

Floating Zone 法により作成された Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 単結晶試料は、京都大学前野グループの谷口氏、前野先生に提供して頂いた。主な ARPES 測定は、シエンタ社の R4000 型半球アナライザーおよび 6.994eV の真空紫外レーザーを搭載する東大物性研辛研究室の ARPES 装置を用いて実施した。試料の劈開及び測定は ~5K で行った。測定真空は  $3 \times 10^{-11}$  torr 以下で測定分解能は  $dE \sim 1.3$  meV で行った。

## 5.3 結果

まず、第 4 章で説明したように、7eV レーザー ARPES で測定したフェルミ面を以下の図に示す。7eV レーザー ARPES で観測した Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> のフェルミ準位における ARPES 強度は図 5.10(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 5.10(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 5.10(a) のような  $\alpha$ ,  $\beta$  及び  $\gamma$  の 3 つの基本的なバンド構造のみで成り立つフ



フェルミ面が描かれる。実際に表面では、 $\text{RuO}_6$ 八面体が $\text{RuO}_2$ 面内に $\sim 8$ 度ほど回転していることから、単位胞がバルクの2倍となっている。そのため基本的な3つのバンドが図 5.10(a)の対角方向の黒線部分のゾーン境界で折り返し図 5.10(b)のフェルミ面が形成され、図 5.10(c)の複雑なフェルミ面の様相とよい一致を示す。続いて、バンドが重なり合う複雑な波数領域を避け、以下の電子-モードカップリングの観測を行った。

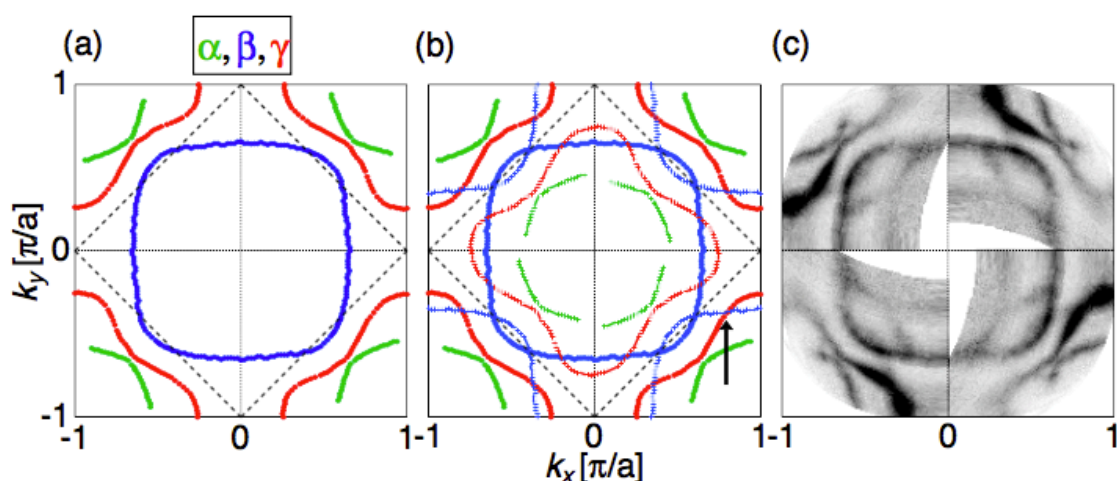


図 5.10 (a)(c)の ARPES マップから決定される表面のメインのフェルミ面。(b)メインのフェルミ面と縮小したゾーン境界(対角線)で折り返されるフェルミ面。矢印は図 5.11(a)の運動量カットを示す。(c)フェルミエネルギーの ARPES 強度:黒色の濃い強度が  $k_F$ 点に対応する。

ここで、これまで  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の ARPES 研究で報告されている全てのモードカップリングが我々のレーザーARPES で得られたことを示す。バンドの折り返しによる複数のバンドの複雑な重なりがなく、高い結合エネルギーまで容易にバンドの決定ができる  $\alpha$ バンドに焦点を当てる。図 5.11(a)は図 5.10(b)に矢印で示す運動量カットに沿って測定した ARPES 分散を示す。図 5.11(b)は、図 5.11(a)の ARPES 像から $\sim 100\text{meV}$  までの結合エネルギーにおいて抽出した運動量分布曲線(MDC)のピーク位置から決定したバンド分散である。我々はこのバンド分散に沿って複数のキंक構造を見出した。このキंकは複数の多体相互作用のモードが強く準粒子と結合していることを表している。キंकのエネルギーを見積もるために、図 5.11(b)において3つの異なるエネルギーの範囲(赤、緑そして青の点線四角部分)でバンド分散を拡大したものを図 5.11(c1)-(c3)に示す。図 5.11(c1)-(c3)より、我々は $\sim 30, \sim 50$  及び $\sim 80\text{meV}$  において、顕著な群速度

の変化を同定した。この3つの電子-ボゾンカップリングはエネルギースケールから判断すると5.1.3節に述べたフォノンと電子のカップリングである。この結合は5.1.4節で述べたように、過去に放射光 ARPES で測定されたバルクの電子状態の研究で報告されている。それゆえ、表面とバルクとで共通するフォノン励起が電子とカップルすることが示された。

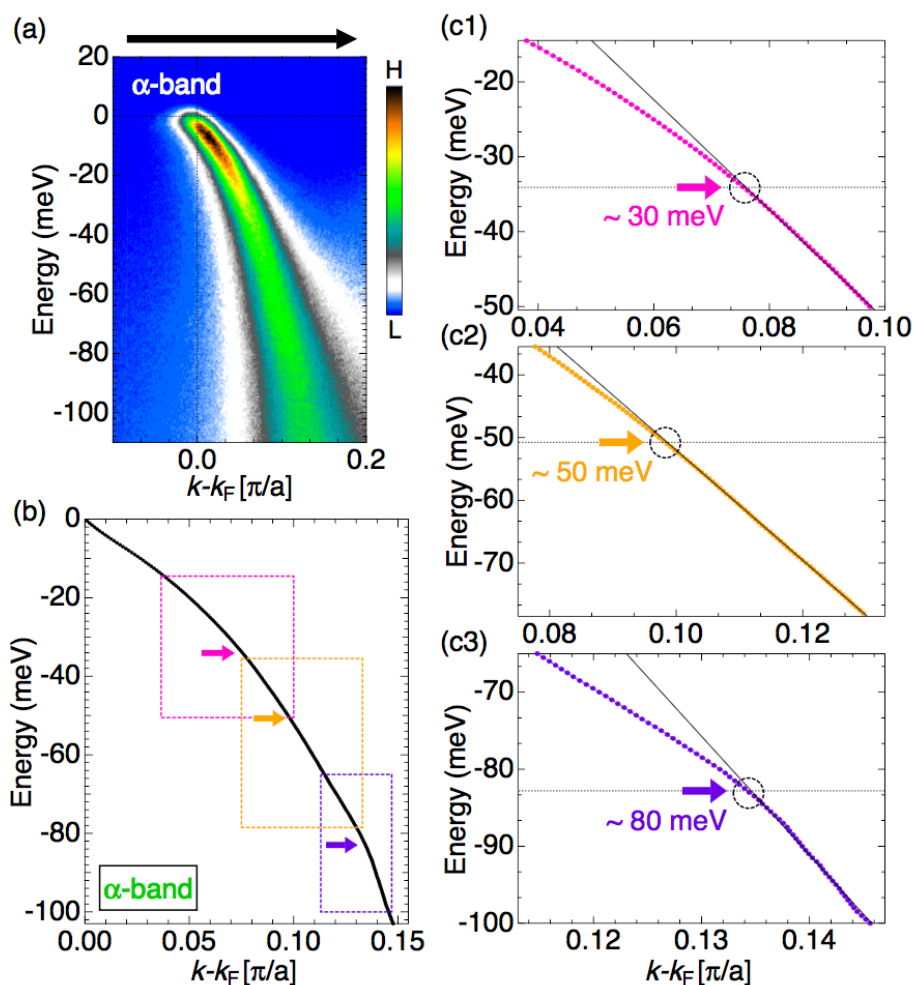


図 5.11(a)図 5.8(b)中の矢印で示す運動量カットで測定した $\alpha$ バンドの ARPES 分散。(b)(a)の像から抽出した MDC から決定されるバンド分散。(b)の分散を拡大すると  $\sim 30\text{meV}$ (c1),  $\sim 50\text{meV}$ (c2), 及び  $\sim 80\text{meV}$ (c3)のキック構造が矢印で示されている。これらのパネルのエネルギー領域は(b)内に点線長方形で記されている。黒実線はキックのエネルギー以上の結合エネルギーでデータをフィットしたものである。

さらに我々は 7eV レーザーARPES も用いてより正確に電子ボゾンモードカップリングを調べた。今回はこれまでに  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  においてキंक構造が見られたことがない、結合エネルギー 30meV 以下の低エネルギー領域でのボゾンと電子のカップリングに焦点を当てる。測定を行った結果を以下の図 5.12 に示す。

図 5.12 において、 $\alpha$  バンド分散に  $\sim 15\text{meV}$  [図 5.12(c1)] と  $\sim 8\text{meV}$  [図 5.12(c2)] に顕著なキंक構造があることを見出した。

$\alpha$  バンドのスペクトルは、他のバンドの強度に汚染されていないので、ARPES 像から取り出した運動量分布曲線 MDC は清浄で対称的な形状をしており [図 5.12(d) の挿入図]、ローレンツ関数(赤線)により一致を示す。この他のバンドの強度による汚染がない状況で、スペクトルのピーク位置だけではなく、5.1.1 節に述べた自己エネルギー  $\text{Im}\Sigma$  に関わる本質的なスペクトル幅  $\Delta k$  を取り出すこ

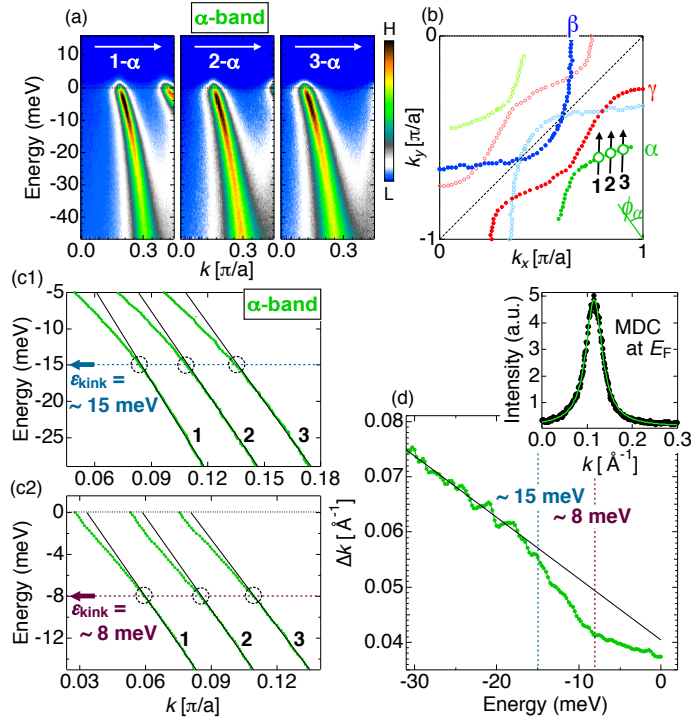


図 5.12(a)(b)の矢印で示された3つの運動量カットで得られる $\alpha$ バンドのARPES分散( $\alpha 1, \alpha 2$ ,及び $\alpha 3$ )。(b)測定を行った運動量カットが示されたARPESによって決定したフェルミ面。(c1) $\sim 15\text{meV}$ のキंकエネルギー近傍のエネルギー領域でMDCピークから決定したバンド分散。(c2)(c1)と同様に $\sim 8\text{meV}$ のキंकエネルギー近傍の領域で決定したバンド分散。(c1)と(c2)の黒実線は各々のキंकのエネルギー以上の結合エネルギーでデータをフィットしたもの。(d) $\alpha 3$ バンドのMDCの運動量幅( $\Delta k$ )のエネルギー依存性。挿入図は(a)の像から抽出した $E_F$ におけるMDCを示す。そのMDCはローレンツ関数(緑曲線)にフィットする。

とができる。そこで図 5.12(d)に異なる結合エネルギーごとのスペクトル幅  $\Delta k$  を描いた。 $\sim 15\text{meV}$  のエネルギー以下ではスペクトルの顕著な急落( $\Delta k$  の大幅な減少)見られているが、このエネルギーは図 5.12(c1)のキングのエネルギー( $\varepsilon_{\text{kink}}$  と略記)に対応している。一方  $\varepsilon_{\text{kink}} = \sim 8\text{meV}$  以下ではスペクトルの顕著な急落は同様には見えないが、このエネルギーにキングのような異常状態が見られる。そのため、MDC の幅と比較して、MDC のピーク位置(すなわち自己エネルギー  $\text{Re}\Sigma$  で変化する分散  $\varepsilon(k)$ )がバンド構造上の異常を明らかにするのにより正確であることに着目できる。以後は前節 5.1.4 で述べた先行研究の ARPES 測定に習い、モードカップリングのエネルギーを同定するために、 $\Delta k(\varepsilon)$  の幅よりも MDC のピーク位置を用いることとした。

次に、 $\gamma$  バンドと  $\beta$  バンドの  $E_F$  近傍のバンドの繰り込み効果を調べた。バンド分散を正確に決定するために、折り返しバンドの強度がわずかであり、MDC フィット解析にほぼ影響を与えない、運動量空間[図 5.13.(b)の黒線部分]に着目する。得られた ARPES 像を図 5.13(a)に示すが、 $\gamma$  バンドと  $\beta$  バンドの双方を捉えている。図 5.13(c1,c2)及び図 5.13(d1,d2)では、図 5.13(a)の矢印(6- $\gamma$  から 11- $\gamma$  そして 1- $\beta$  から 6- $\beta$ )で記される  $\gamma$  バンドと  $\beta$  バンドをそれぞれ決定している。重要なことに、 $\gamma$  及び  $\beta$  バンドにおいても、 $\alpha$  バンドの場合と同様、 $\sim 15\text{meV}$  と  $\sim 8\text{meV}$  の 2 つの低エネルギースケールに再びキング構造が発見された。特に  $\gamma$  バンドのキング構造は、バンド本来の形状から来るものではないことを確認するために、図 4(a6-a9)に多体相互作用を取り入れない裸の 1 電子バンド構造とみなすことができる DFT 計算によるバンドを重ねた。DFT 計算によるバンドは、全く湾曲を示さない直線的な分散であり、観測された ARPES のデータとは大きく対照的である。

2 つのエネルギースケールのキング構造は、 $4d$  電子軌道由来の全ての軌道で共通して見られるが、繰り込みの強さ( $\lambda$  と定義する。)は強く軌道に依存し、フェルミ面上の位置によって異方性を示す。図 4.1(e1)及び(e2)では、カップリングエネルギーをまたぐバンドの群速度の変化率から  $\lambda$  の値を見積もった。この  $\lambda$  は 5.1.1 で述べた結合定数である。同様の算出方法を用い、カップリングエネルギーの上と下のバンド分散の傾きをそれぞれ  $V_0, V_1$  として  $V_1/V_0 = 1 + \lambda$  によって見積もった。フェルミ面の波数位置は  $\alpha$  バンドを図 5.12(b)中の  $\phi_\alpha$ 、 $\beta$  及び  $\gamma$  バンドは図 5.13(b)中の  $\phi_\beta$  及び  $\phi_\gamma$  で表した。

図 4.1(e1)及び(e2)にて $\lambda$ を $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3つのバンドで比較する。全ての波数方向で、 $\sim 8\text{meV}$ よりも $\sim 15\text{meV}$ の方が強い状態であることを見出した。また、 $\sim 15\text{meV}$ のキングの $\lambda$ の大きさは $\gamma$ バンドと $\beta$ バンドで同程度に匹敵していることがわかる。これは $\gamma$ バンドと $\beta$ バンドの2つのバンドは波数空間上で隣接しており相互作用を生み出すためである可能性が高い。この $\beta$ と $\gamma$ が波数空間で隣接する状況が、同じように異方的に分布する $\lambda$ を引き起こしていること

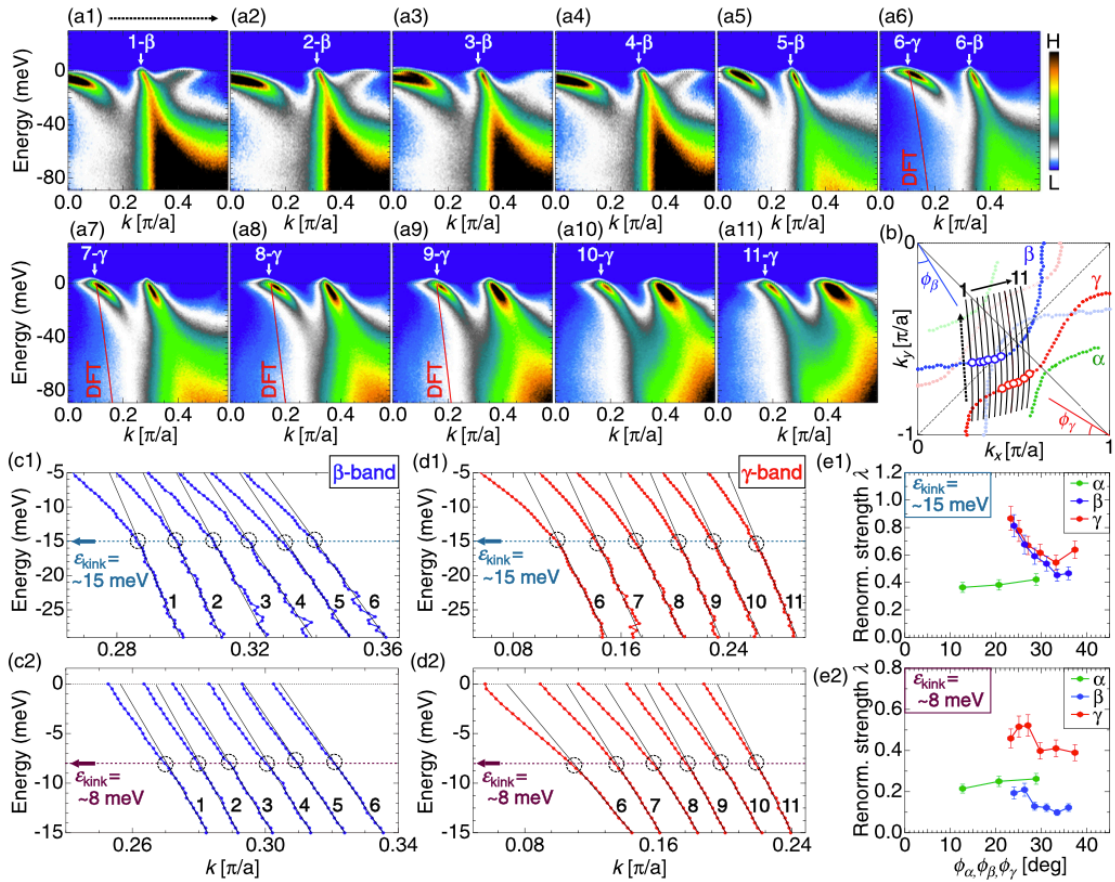


図 5.13(a1-a11)(b)に記す運動量カットで得られる $\gamma$ と $\beta$ バンドの ARPES 分散。(a6-a9)の赤線は $\gamma$ バンドの DFT 計算を表している。(b)測定した運動量カットを記した ARPES で決定されるフェルミ面。(c1),(c2)  $\sim 15\text{meV}$ ,  $\sim 8\text{meV}$  各々近傍のエネルギー領域で MDC のピークから決定した $\beta$ バンド分散。対応するバンドは(a1-a11)中の 1- $\beta$  から 6- $\beta$  として白矢印で記されており、それらの  $k_F$  点は(b)中の白丸で記されている。(d1),(d2)(a1-a11)中の 1- $\beta$  から 6- $\beta$  として記される $\gamma$ バンドを除き(c1)と(c2)と同じデータである。(c1,c2)と(d1,d2)の黒線はキングのエネルギー以上の結合エネルギーでデータをフィットしたものである。(e1,e2)キングのエネルギー $\sim 15\text{meV}$ と $\sim 8\text{meV}$ をそれぞれまたぐ群速度の変化( $V_i/V_0 = \lambda + 1$ )で見積もられる、バンドの繰り込み効果の強さ $\lambda$ を表す。

が示唆される。それとは対照的に、運動量空間においてよく孤立した $\alpha$ バンドが等方的に分布する $\lambda$ をもっていることがわかる。

## 5.4 議論及びまとめ

### 5.4.1 ~15meV のキングの起源

~15meV のキングの起源として有力な機構は電子-フォノンカップリングである。5.1.1 節で述べたようにキング構造は光学フォノンのエネルギーや音響フォノンのデバイ振動数で現れると見込まれている。重要なことに 5.1.3(1) 節で紹介した、中性子散乱の実験で決定される  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のフォノン分散によれば ~15meV が該当するエネルギーの中で最小のエネルギーであることを意味している。これらのほぼ全てのフォノンモードはあらゆる波数方向で観測されており、我々の結果とよい一致を示している。これは 15meV よりも小さい結合エネルギーのキング構造が形成されるにはフォノン以外の素励起が必要であることを示している。

### 5.4.2 ~8meV のキングの起源-強磁性揺らぎの可能性-

~8meV におけるバンドの繰り込み効果の強さ $\lambda$ は 3 つのバンドのうち  $\beta$  バンドにおいて最も弱く、~15meV で  $\beta$  バンドが最大の $\lambda$ をもつことと対照的である。軌道に強く依存する $\lambda$ の明確な相違は、2 つのエネルギーにおけるモードカップリングが異なる起源を有することを示唆している。

5.1.3(2) 節で紹介した中性子散乱実験によると、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の ~10meV より低いエネルギーを持つボゾンは磁気励起である可能性を示唆している。5.1.3(1) 節で得られるフォノン分散から、 $\Sigma_3$  の音響フォノンモードもこのような低エネルギーを有すると思われる。しかし、2 章で述べたように、このフォノンモードのソフト化によって  $\text{RuO}_6$  八面体の構造回転が生じるため、表面の電子との強い結合が起こりにくいと考えられる。

5.1.3(2) で紹介した中性子散乱実験では、状態密度に ~10meV という低エネルギーでピークをもつ不整合な反強磁性揺らぎが検出されており、我々が観測したキング構造の最低エネルギー (~8meV) に一致している。この磁気励起はフェルミ面でよいネスティングが必要であり、1 次元の特徴を持つ  $\alpha$  及び  $\beta$  のフェルミ面で発生しやすい。しかし、我々のデータは、2 次元の特徴をもつ  $\gamma$  バンドで

いっそう強いキック構造があることを示しており、磁気揺らぎの発生に 1 次元のバンドが強く結びつくシナリオにはあまり適さない。

強磁性揺らぎが $\sim 8\text{meV}$  のモードカップリングにおいて、他の有力なメカニズムとなる可能性があり、以下に述べる。5.1.3.(3)で紹介した第一原理計算によると、表面ではバルクのソフト化したフォノンが凍結し  $\text{RuO}_6$  八面体の面内回転を伴う格子歪みを生じさせるため、表面に強磁性基底状態を確立することが示唆されている。ただ、4.1.1 節で紹介した過去の表面に関する ARPES 研究では、長距離強磁性秩序が発見されてはいない。しかし、それに関連する励起(すなわち強磁性揺らぎ)が表面では増強され、準粒子と結合して我々が観測した顕著なキック構造を生み出している可能性がある。その理由は、5.1.3.(3)で紹介したように  $\gamma$  バンドは、フェルミ準位近傍で高い状態密度をもつために最も強磁性揺らぎを生むバンドであると考えられるが、表面では  $\text{RuO}_6$  八面体の回転でさらにバンド幅が効果的に狭められ、LDA 計算で証明されるストナー型の機構を通して、強磁性的な不安定性が増強するためである。これは $\sim 8\text{meV}$  の  $\lambda$  が  $\gamma$  バンドで最大となる我々の結果が見合うシナリオであるといえる。

### 5.4.3 まとめ

我々は、7eV-レーザーを有する超高エネルギー分解能の ARPES 測定を行い、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  第一層においてフェルミエネルギー近傍の電子-ボゾンカップリングを調べた。本研究を通して、以前に放射光 ARPES 研究で報告された全てのモードカップリングを検出しただけでなく、はるかに低エネルギーのキック構造を発見した。それらのキックは軌道依存性とフェルミ面上の異方性をもつことを見出した。 $\sim 8\text{meV}$  のカップリングは  $4d_{xy}$  軌道由来の  $\gamma$  バンドで最も強いことから、その起源は強磁性的な素励起であることが示唆される。結晶表面の歪み ( $\text{RuO}_6$  八面体の回転である。)は強磁性的な不安定性を増大するため、我々が表面で観測したモードカップリングはバルクで実現するものよりも顕著かもしれない。それゆえ、強磁性揺らぎが超伝導機構に不可欠であると単純に結論づけることはできない。しかしながら、我々の結果は、フォノンモードに対応する高い結合エネルギーのみでキック構造を捉えている既存の ARPES 研究で主張されているフォノンを媒介とした超伝導の機構とは反しており、超伝導のペア形成において強磁性揺らぎが有力な候補となる余地を残すものである。

## 第6章 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$ の表面電子状態の観測

$\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の  $\text{RuO}_6$  八面体の回転と傾斜が、表面とバルクとで異なることが LEED パターンから観測されてきた[15]。回転と傾斜の変化はホッピングパラメータ  $t$  の変化を引き起こす可能性が高いことから、 $U/W(t)$  のパラメータが変化し表面ではバルクとは異なる電子状態に違いがあることが示唆される。実際 STM 測定の先行研究では、 $y=1.9$  の  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  表面はバルクとは異なり、構造相転移と伴わない純粋な電子-電子相互作用によるモット転移が起こることが報告されている[16]。本研究では、レーザーARPESにより  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の Ca 置換数を系統的に変化させ表面電子状態の詳細を観測し、表面特有のバルクとは異なる電子状態を明らかにした。 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の Ca 置換量  $y$  の増大と共にバルクの傾斜が始まる領域でバルクから受ける表面のバックリング効果により、電子状態が影響を受ける。そして面内軌道に由来する  $\gamma$  バンドの電子のホッピングが特に抑制され局在性が増すことを見出した。この領域では表面の準粒子スペクトル強度が急激に減少し、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。

### 6.1 背景と目的

#### 6.1.1 ARPES で測定された電子状態

第2章では、Ca 置換したルテニウム酸化物が豊富な電子相をもつことを説明した。置換量の連続変位に応じた電子状態の変化を見積もるには、系統的な ARPES 測定が必要である。 $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$  や  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  をはじめとして、報告がある[47-50]。その1例として、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  のバンド構造を観測した先行研究を紹介する[47]。図 6.1(a)は励起光エネルギー $\sim 21.2\text{eV}$  で測定したフェルミ面である。以下の図 6.1(a)~(c)に示す。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  において  $x=2.0$  (Ca 置換なしの  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のフェルミ面)が図 6.1(a)に示されている。 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の3つのバンド構造が示されている。一方で  $x=0.2$  では、 $\text{RuO}_6$  八面体に回転や傾斜が生じ始めることでブリルアンゾーンが縮小する。実際図 6.1(b)において破線部分が縮小したゾーンであるが、3つのバンドが折り返されて、計6本のバンドが観測されている。Ca 置換量 1.5 の場合も同様のフェルミ面形状をしていることが報告されている。これらのフェルミ面形状は、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面バンドの形成と同じ  $\text{RuO}_6$  八面体の回転・傾斜のメカニズムで説明できる。 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  の ARPES エネルギー分布曲線(EDC)は、図 6.1(c)のようになる。4K で測定した  $(\pi, \pi)$  方向の EDC を積分した結果をみると、通常フェルミ端が観測され、金属状態に



ある。さらに $(\pi, 0)$ 方向に積分した EDC を $\sim 40\text{K}$  から $\sim 4\text{K}$  へと温度変化させると、通常のフェルミ端が観られるだけでなく、コヒーレントピークが現れる。 $\sim 18\text{K}$  から急激にコヒーレントピークが発達し、 $\sim 4\text{K}$  においてより鮮明になる。フェルミ端やコヒーレントピークが明瞭に観測されることから、インコヒーレント状態が支配するモット絶縁相ではない。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  において  $x=0.2$  の場合は第 2 章 2.3 節で示したモット絶縁相手前の反強磁性異常金属相にあることがわかる。

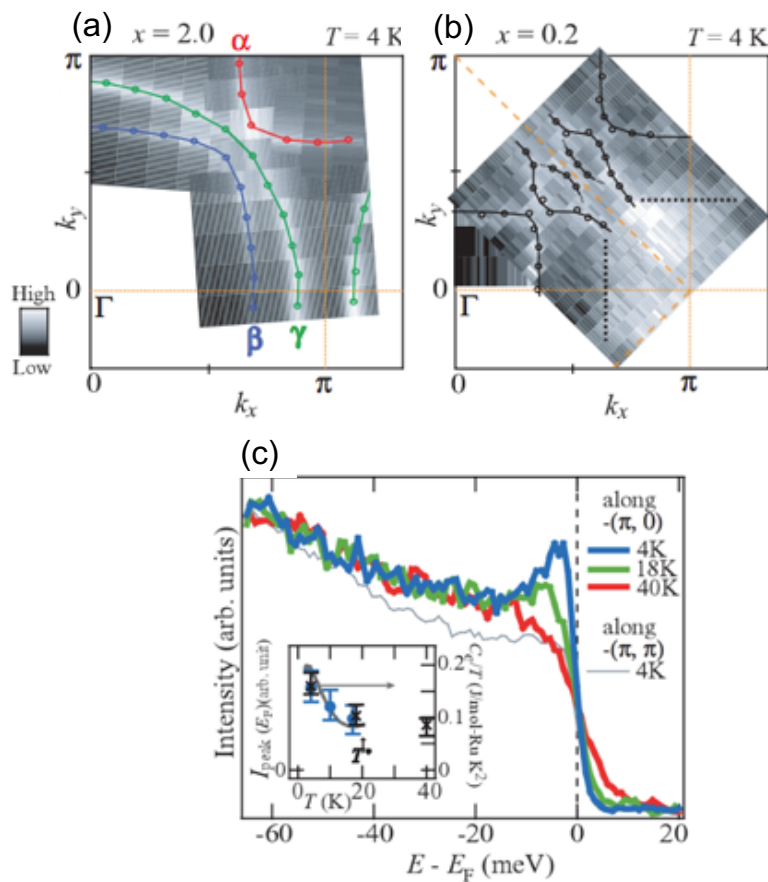


図 6.1(a)放電管 ARPES で測定した  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  のフェルミ面。(b)(a)と同様に測定した  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  のフェルミ面。(c)(b)の $(\pi, 0)$ 方向及び $(\pi, \pi)$ 方向で測定したエネルギー分布曲線 EDC の積分スペクトル[赤、緑、青色が $(\pi, 0)$ 方向の  $40\text{K}, 18\text{K}, 4\text{K}$  の測定に対応し、灰色が $(\pi, \pi)$ 方向の  $4\text{K}$  の測定に対応]。[47]

### 6.1.2 $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$ 表面の電子物性

一方で、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の表面はバルクとは異なった電子相の出現が、近年明らかになっており、 $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面は構造相転移を伴わない電子-電子相互作用を起源とする純粋なモット絶縁体であると言及されている。これを示す  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面の電子物性について言及した先行研究を以下で紹介する [16]。

図 6.2(a) は  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  のバルクの比抵抗の温度依存性(青線プロット)と図 6.2(b) の表面の走査型トンネル分光(STS)測定から見積もった状態密度の温度依存性(赤線プロット)である。青線部分の比抵抗の結果から、バルクは~154K で電気抵抗が 0 から急増するため、~154K で金属絶縁体転移する。以下の図 6.2(b,c) は共に表面敏感な測定手法である、STS 及び電子エネルギー損失分光(EELS)で、 $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面を測定した結果である。STS 測定の結果から、高温から冷却していくと~130K から~116K へと転じる際に、状態密度のエネルギーギャップが 0 から有限値へ開閉する。そのため  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面は~130K で金属絶縁体転移する。図 6.2(a) に非抵抗の青線と比較するために赤線として STS 測定のギャップの温度変化を添付すると、バルクと表面とで金属絶縁体転移温度が異なっていることがわかる。また、図 6.2(c) の EELS 測定結果から、結晶構造を表す  $A_{1g}$  フォノンのスペクトルピークが~130K 以下の温度で消失せず残留していることがわかる。これらの結果から、 $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  の表面はバルクよりも低い~130K で金属絶縁体転移をして、その際構造相転移が全く起こらないことが明らかになった。これは構造相転移を伴うバルクのモット転移とは特徴を異にしている。Ca/Sr の内的運動(化学圧力)が大きいことで表面第一層の構造相転移を抑制し  $\text{RuO}_6$  の傾斜回転が妨げられることが 1 つの原因であると第一原理計算の結果から報告されている。以上から  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面は構造相転移を伴わない電子-電子相互作用を起源とする純粋なモット絶縁体であり、バルクとは異なる電子物性を持つことが示唆される。

### 6.1.3 表面とバルクの結晶構造の違い

次に、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  表面の結晶構造について言及した先行研究を紹介する [15]。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の Sr を Ca に置換していくと、置換量の増大とともに図 6.3(a) で示されるような  $\text{RuO}_6$  八面体の回転角  $\theta$  や傾斜角  $\phi$  が変化する。以後の記述では Ca 置換量  $y$  を  $y=2-x$  ( $x$  は  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  における Sr の置換量) と定義する。LEED

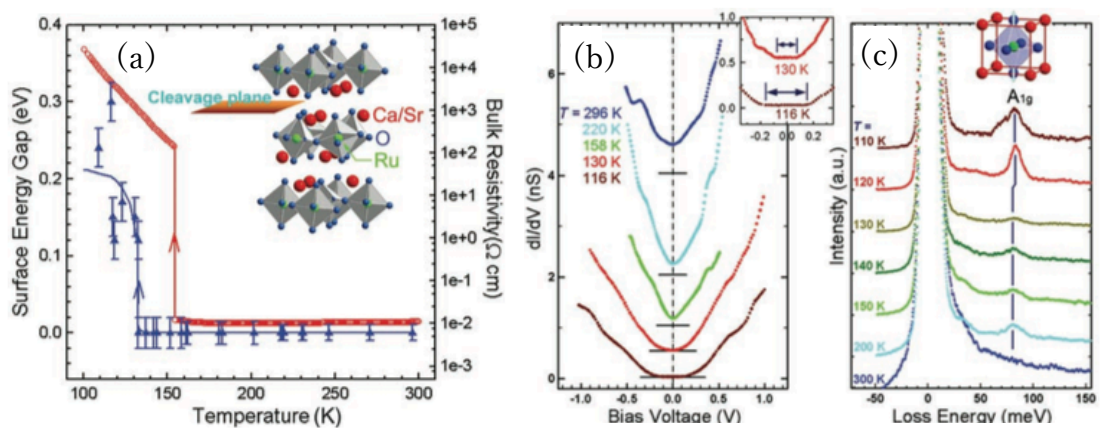


図 6.2(a)  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  のバルクの比抵抗温度変化。(b) STS 測定で得られる  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  表面の状態密度の温度変化。(c) EELS 測定で得られる  $A_{1g}$  フォノンのスペクトルの温度変化。

の先行研究[11]から報告されている表面とバルクとでは  $y$  の増加に対して、 $\theta$  と  $\phi$  の変化が異なることが知られており、これを図 6.3(b1,b2)に示す。図 6.3(b1)によるとバルクにおいて  $y \leq 0.5$  の Ca 置換量では八面体は回転しておらず( $\phi = 0$ )、 $y \geq 0.6$  において回転が発生し、 $y$  と共に回転角は増加し続ける。対照的に、表面においては  $y$  の値によらず回転が生じ、 $y$  の値と共に回転角が増大する。一方傾斜に着目すると(図 6.3(b2))、バルクにおいて  $y \leq 1.5$  の Ca 置換量では傾斜が無く、さらに多くの置換により発生し、 $y$  の増大と共に傾斜角は増加し続ける。一方で、表面においては  $y \leq 1.8$  で傾斜は存在しない。

図 6.3(c)は Ca 置換量 1.9 における傾斜角の温度変化を表面とバルクとで示したものである。バルクでは $\sim 150\text{K}$  付近で急激に変化する一方で、表面では一定のまま変化しない。これは前節 6.1.2 で紹介した STS 測定による先行研究で発見されている、Ca 置換量  $y=1.9$  における表面の構造相転移を伴わないモット金属絶縁体転移の出現を改めて示唆している。上記 LEED パターンの温度変化をはじめとした測定結果を総合して反映して構成された  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  表面の相図は以下の図 6.3(d)のようになる。表面とバルクの最も大きな違いは高温の正方晶から、低温の斜方晶への構造相転移境界の温度に隔たりがある。 $0.2 < x < 0.5$  において、高温の正方晶から、低温の斜方晶へと転移する温度が表面では低くなっている。 $y=1.9$  において、純粹な電子-電子相互作用を起源とするモット絶縁転移も含めて、バルクとは異なる相図が形成されていることが示されている。

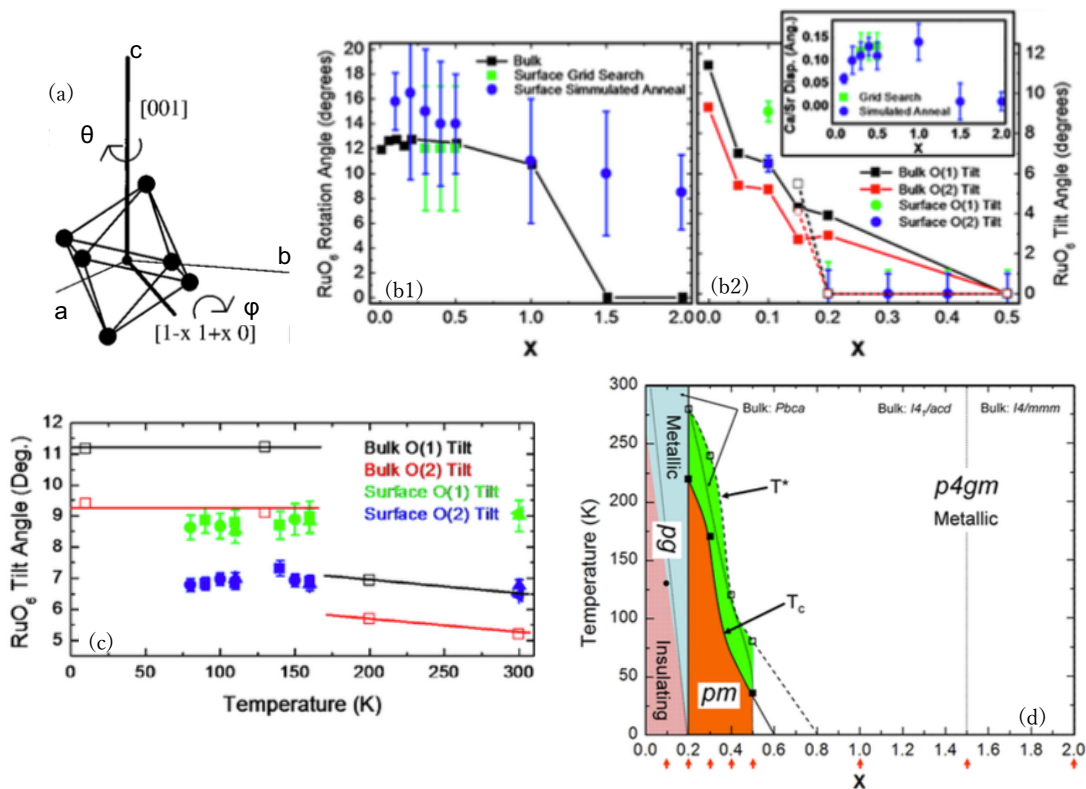


図 6.3(a)  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の  $\text{RuO}_6$  八面体の回転角  $\theta$  と傾斜角  $\phi$ 。(b1,b2) LEED パターンから得られる  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  表面とバルクそれぞれにおける Ca 置換による回転角の変化(b1)と傾斜角の変化(b2)。(c)  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  の表面及びバルクの傾斜角の温度変化。(d)  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  表面の相図(構造及び電子相を記載。)[15]

#### 6.1.4 研究背景の総括と研究目的

これまでの先行研究では、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の結晶構造の変化が、表面とバルクとで異なることが LEED パターンから観測されてきた[11]。結晶構造の変化はホッピングパラメータ  $t$  の変化を引き起こす可能性が高いことから、 $U/W(t)$  のパラメータが変化し表面ではバルクとは異なる電子状態に違いがあることが示唆される。

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 置換数を系統的に変化させ表面電子状態の詳細を観測し、表面特有のバルクとは異なる電子状態を明らかにする。

## 6.2 実験条件

以後の記述では Ca 置換量  $y$  を  $y=2-x$  ( $x$  は  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  における Sr の置換量) と定義する。 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  ( $y=1.1, 1.5, 1.6, 1.7$  及び  $1.8$ ) 単結晶試料は東大物性研中辻先生に提供して頂いた。また、 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  ( $y=0$ ) 単結晶試料は京都大学前野グループの谷口氏、前野先生に提供して頂いた。東大物性研辛研究室の  $6.994\text{eV}$  の真空紫外レーザーを有する ARPES 装置を測定で使用した。測定した条件は温度  $5\text{K}\sim 10\text{K}$  及び真空度  $3\times 10^{-11}\text{torr}$  である。

## 6.3 実験結果

図 6.4(a1)~図(a6)に Ca 置換量を  $y=0, 1.1, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8$  と変化させた時のフェルミエネルギー近傍の ARPES 強度を示す。 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  の表面  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  のフェルミ面に対応する波数において、 $y>0$  の Ca 置換量に関わらず高強度である。そのため、 $7\text{eV}$ -ARPES で測定する、Ca 置換したルテニウム酸化物  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の電子状態は第一部と同様、表面を反映したものであると考えられる。ただ、Ca 置換量が比較的大きい  $y=1.7, 1.8$  の組成に対応する(a5,a6)は、ARPES 強度がシャープではない。これはルテニウム酸化物の電子状態がモット絶縁体に近づき、インコヒーレントな状態が増大するためである。

第 2 章で紹介した  $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の相図において Ca 置換量を  $y=0, 1.1, 1.5, 1.6, 1.7$  及び  $1.8$  と変化させた試料を用いて表面の ARPES 測定を行った。図 6.4(b)のフェルミ面に示される矢印部分の運動量カットで測定した表面の ARPES 像は図 6.4(c1-c6)のようになる。 $y=0$  の図 6.4(c1)の  $\gamma$  バンドの底と  $y=1.1$  の図 6.4(c2)の  $\gamma$  バンドの底の結合エネルギーの値に変化がない。 $y=0$  の表面ルテニウム酸化物において、バルクの  $\gamma$  バンド幅よりも大幅に縮小した  $\gamma$  バンド幅をもつことを考慮すると、Ca 置換をしたルテニウム酸化物の電子状態は  $7\text{eV}$  で表面のみを取り出していると考えてよいことがわかる。以後、 $y=0$  を除いたルテニウム酸化物の電子状態を調べる。測定を行った領域 ( $1.1\leq y\leq 1.8$ ) は 6.1.3 節の図 6.3(b2)で示されるように、表面の  $\text{RuO}_6$  八面体に傾斜は無く、回転のみで回転角が  $y$  と共に単調に増加し続ける領域にある。しかしこの領域での電子状態は単調に変化しているわけではなく、 $y=1.6$  を境にそれ以上で  $\gamma$  バンドのバンド幅が狭くなっていくように見える。これらの電子状態の変化の詳細を明確に確認するために、図 6.4(c1-c6)の ARPES 像において波数  $k_x=0$  のエネルギー分布曲線 EDC を抽出し、置換量  $y$  ごとにスペクトルを並べて比較したものを図 6.4(d)に示す。図 6.4(d)では  $\beta$  バンドの由来のピーク位置が常に一定である。その一方、 $\gamma$  バンド由来のピーク位置は、 $y\geq 1.6$  の領域に入ると  $y$  の増大と共に次第

にフェルミ準位側へ移動してゆく。測定を行った領域( $1.1 \leq y \leq 1.8$ )は表面では回転角のみ単調に増加しているため、 $y \geq 1.6$  の急激な変化に表面の回転のみが寄与するとは考えにくい(図 6.3(b2)参照)。一方、 $y \geq 1.6$  はバルクの傾斜が  $y$  の増大と共に増加する領域であることから、バルクの傾斜の増大が表面電子状態に影響を与える可能性がある(図 6.3(b2)参照)。バルクの傾斜が増大すると表面の  $\gamma$  バンドの電子のホッピングが抑制され局在性が増すと考えられる。

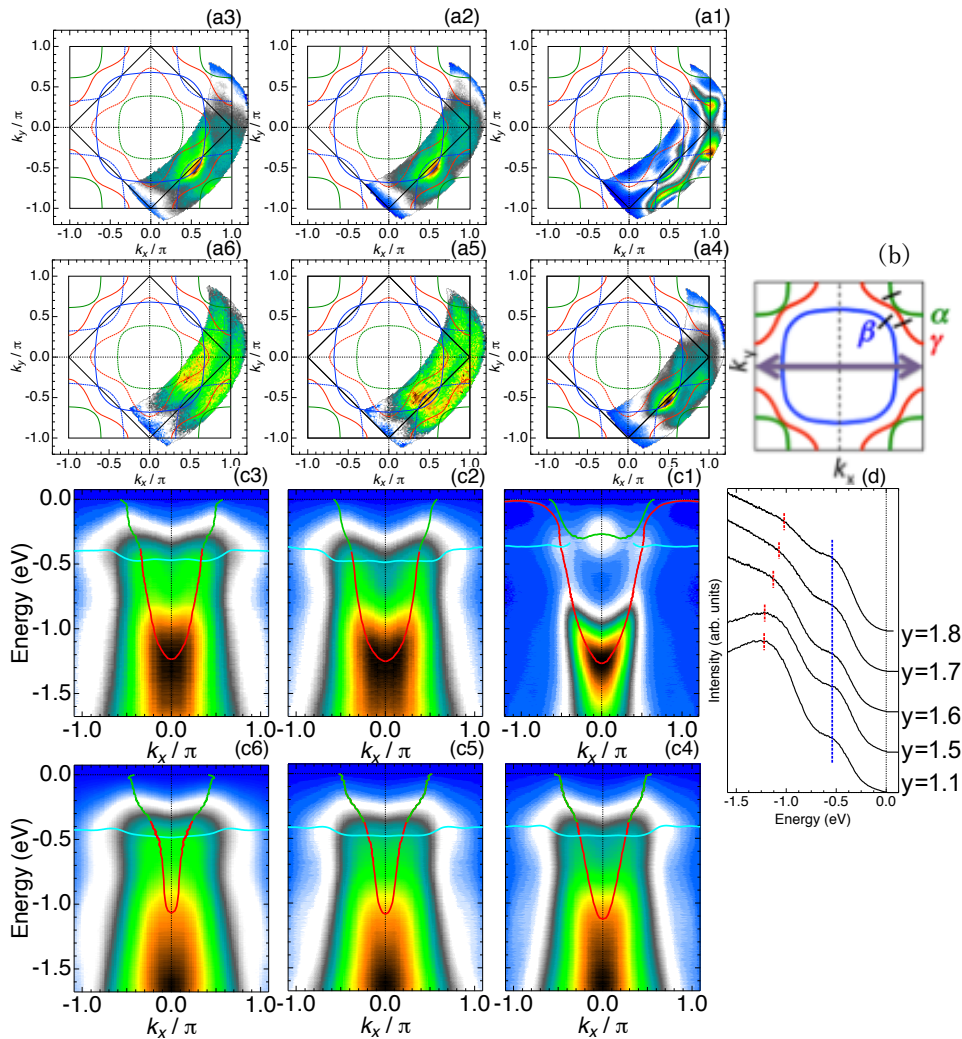


図 6.4(a1-a6)Ca 置換量  $y=0, 1.1, 1.5, 1.6, 1.7$ , 及び  $1.8$  にそれぞれ対応する  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の 7 レーザー-ARPES によるフェルミ面マッピング。(b)(c1-c6)の ARPES 分散を測定した運動量カットを紫矢印で示したメインバンドのフェルミ面。加えて図 6.5(a)の ARPES 分散を測定した運動量カットを黒線で記す。(c1-c6)  $y=0, 1.1, 1.5, 1.6, 1.7$ , 及び  $1.8$  にそれぞれ対応する  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の ARPES 分散。ARPES 分散の EDC から決定した  $\gamma, \beta, \alpha$  のバンド構造を赤, 緑, 水色の実線プロットで示す。(d)(c2-c6)各々の ARPES 像の  $k=0$  における EDC。赤及び青色点線のピーク位置の結合エネルギーが  $\gamma$  及び  $\beta$  のバンド幅を示す。

次に図 6.4(b)に示したフェルミ面上の  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  と交差する黒線の運動量カットにおいて測定した  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  ( $y=0,1.1,1.5,1.6,1.7,1.8$ ) の ARPES 分散は図 6.5(a) のようになる。さらに図 6.5(a)において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 6.5(b) のようになる。

図 6.5(b)より、6.1.3 節の図 6.3(b2)で示される表面に回転が有りバルクに回転・傾斜のない領域( $y=0$  及び  $1.1 \leq y \leq 1.5$ )ではフェルミ準位上に準粒子ピークが存在する。一方で、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、反強磁性絶縁相境界  $y=1.8$  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、6.1.1 節で紹介した過去の 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

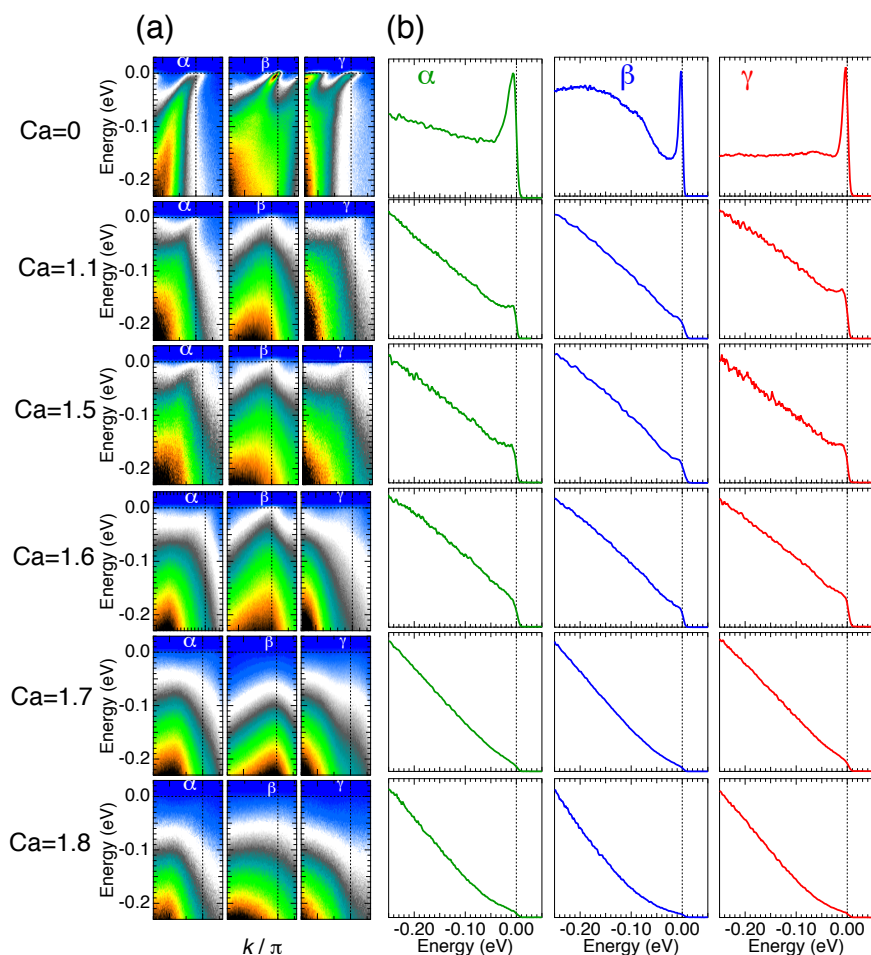


図 6.5(a)フェルミ面図 6.4(b)の黒線運動量カットで測定した  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  の各 Ca 置換量における  $\alpha, \beta$ , 及び  $\gamma$  の ARPES 分散。(b)(a)の各 Ca 置換量における(a)の  $\alpha, \beta$ , 及び  $\gamma$  の  $k_F$  点における EDC。

ある。つまり、第2章の相図に示すようにバルクでは  $\text{RuO}_6$  八面体の傾きを伴って磁性金属領域にあるはずの  $y=1.8$  において、表面第一層の電子相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ホッピング  $t$  が減少したためであると考えられる。

## 6.4 まとめ

本研究では、 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  において 7eV レーザーARPES を行い表面電子状態の詳細を観測した。 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  の  $y=1.1, 1.5, 1.6, 1.7$  及び 1.8 と系統的に測定したが、 $y=1.6$  で  $\gamma$  バンドの幅が急激に縮小し、 $y \geq 1.6$  で縮小し続けることがわかった。 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$  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、表面の電子状態が影響を受け、面内軌道に由来する  $\gamma$  バンドの電子のホッピングが特に抑制され局在性が増すことを見出した。同領域では表面の準粒子スペクトル強度が急激に減少し、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もわかった。



## 第7章 総括

### 第4章 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>の表面電子状態の観測

本研究では従来の放射光 ARPES に加え 7eV レーザーARPES によって Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> の表面電子状態の詳細を調べた[50]。以下にその結果を報告する。

- 放射光 ARPES によって励起光を連続変化させることで、7eV で表面電子状態のみを選択的に抽出することができることを見出した。この要因は 7eV で終状態バンドがないためであると考えられる。
- 表面ではバルクと比べバンド幅の縮小が起き、更には E<sub>F</sub> 近傍で有効質量の増大が生じることを見出した。表面はバルクに比べて、RuO<sub>6</sub> 八面体が面内に~8° 回転しており、ホッピングパラメータ  $t$  が減少しているためである。
- 質量増大及びバンド幅の縮小には軌道異方性があり、特に  $\gamma$  バンドで顕著に観られた。 $\gamma$  バンドが  $d_{xy}$  軌道由来であり、面内の回転の寄与が大きいためであると予測される。

(第7章の第4章に関連する本文として以後本来記されている記述は雑誌掲載予定の事項に関連するために、インターネット公表できない。)

### 第5章 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>表面バンドの低エネルギー電子-モードカップリング

超高エネルギー分解能 7eV レーザーARPES により Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面バンドにおいて電子と強くカップルするボゾンモードを同定した[51]。以下にその結果を報告する。

- 過去の放射光 ARPES 研究で報告された全てのモードカップリングを検出しただけでなく、~15meV と~8meV というはるかに低エネルギーのキック構造の詳細を明らかにした。中性子の先行研究と照合して~15meV は光学フォノンを起源とすると考えられる。
- キックのエネルギーでバンドの繰り込み効果の強さ  $\lambda$  を見積もった。 $\lambda$  には軌道異方性及び波数依存性があることを見出した。特に~8meV のキックの  $\lambda$  が2次元由来の  $\gamma$  バンドで最大であることがわかった。歪みのある表面の

$\gamma$ バンドでは強磁性的な不安定が増大する理論があることから、 $\sim 8\text{meV}$ のキルクの起源は強磁性揺らぎであると考えられる。

## 第6章 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$ の表面電子状態の観測

本研究では、 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$ において7eVレーザーARPESを行い表面電子状態の詳細を観測した。以下にその結果を報告する。

- $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$ の $y=1.1, 1.5, 1.6, 1.7$ 及び $1.8$ と系統的にARPES分散を得たが、 $y=1.6$ で $\gamma$ バンドの幅が急激に縮小し、 $y \geq 1.6$ で縮小し続けることがわかった。 $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$ 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、表面の電子状態が影響を受け、面内軌道に由来する $\gamma$ バンドの電子のホッピングが特に抑制され局在性が増すと考えられる。
- $\text{Ca}_y\text{Sr}_{2-y}\text{RuO}_4$ 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、表面の準粒子スペクトル強度が急激に減少し、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を見出した。上と同じく表面のバックリング効果によるものであると考えられる。

## 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] K.M. Shen et al., *Phys. Rev. B* **64**, 180502(R) (2001).
- [9] T. Imai et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3006 (1998).
- [10] H. Iwasawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 226406 (2010).
- [11] M. Braden et al., *Phys. Rev. B* **66**, 064522 (2002).
- [12] K. Iida et al., *Phys. Rev. B* **84**, 060402(R) (2011).
- [13] M. Braden et al., *Phys. Rev. B* **76**, 014505 (2007).
- [14] Z. Fang and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **64**, 020509 (2001).
- [15] R.G. Moore et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 066102 (2008).
- [16] R.G. Moore et al., *Science* **380**, 615 (2007).
- [17] A. Liebsch et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1591 (2000).
- [18] C. Veenstra et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 097004 (2013).
- [19] K. Ishida, et al., *Nature* **396**, 658 (1998).
- [20] Y. Maeno, *Phys. Today* **54**, 42 (2001).
- [21] 青木秀夫, 超伝導入門 裳華房 (2009).
- [22] 前野悦輝, 日本物理学会誌 vol.56, No11 (2001).
- [23] M.E. Zhitomirsky and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 057001 (2001).
- [24] M. Braden et al., *Phys. Rev. B* **58**, 847 (1998).
- [25] S. Nakatsuji and Y. Maeno, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2666 (2000).
- [26] M. Braden et al., *Phys. Rev. B* **57**, 1236 (1998).
- [27] I.A. Firmo et al., *Phys. Rev. B* **88**, 134521 (2013).
- [28] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, 3rd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [29] K. Koizumi, doctoral thesis (2013).
- [30] A. Damascelli et al., *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [31] 高橋隆, 光電子個体物性 朝倉書店(2011).

- [32] M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [33] 木須孝幸, 固体物理 **40**, 353 (2005).
- [34] E. Ko et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 226401 (2007).
- [35] A. de la Torre et al., Phys. Rev. Lett. **115**, 176402 (2015).
- [36] J. He et al., Nat. Mater. **14**, 577 (2015).
- [37] F. Baumberger et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 246402 (2006).
- [38] H. Iwasawa et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 066404 (2012).
- [39] S. Verga et al., Phys. Rev. B **67**, 054503 (2003).
- [40] A. Lanzara et al., Nature **412**, 510 (2001).
- [41] J.P. Carbotte et al., Reports on Progress in Physics **74**, 066501 (2011).
- [42] P. Steffens et al., arXiv preprint arXiv:1808.05855 (2018).
- [43] I. Mazin and D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. **82**, 4324 (1999).
- [44] D. Manske, I. Eremin, and K. Bennemann, Phys. Rev. B **67**, 134520 (2003).
- [45] H. Iwasawa et al., Phys. Rev. B **72**, 104514 (2005).
- [46] Z. Wang et al., Nat. Phys. **13**, 799 (2017) .
- [47] A. Shimoyamada et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 086401 (2009).
- [48] M. Neupane et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 097001 (2009).
- [49] S.-C. Wang et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 177007 (2004).
- [50] T. Kondo and S. Akebi et al., Phys. Rev. Lett. **117**, 247001 (2016).
- [51] S. Akebi et al., Phys. Rev. B **99**, 081108(R) (2019).

## 謝辞

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻辛研究室のもとに行われました。

辛埴教授には、世界最先端の環境を与えていただいたことに感謝しております。また多くの放射光施設での実験や、物理学会に参加する機会をいただきました。また学会等の発表準備や、本研究をまとめるにあたりご指導いただいたことに感謝します。ありがとうございます。

本論文の審査員を務めて頂いた中辻知教授、榊原俊郎教授、植村卓史教授、近藤猛准教授には未熟な私の論文に対し貴重なアドバイスを頂きました。深く感謝致します。

京都大学大学院理学研究科物理学専攻前野研究室の前野悦輝教授と岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻松川谷口研究室の谷口晴香助教には、本研究で測定に用いた  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  を提供していただきました。充実した測定、結果が得られたのは氏らのおかげであります。また前野教授には物理学会時に、ディスカッションする機会を与えていただき、大変勉強になりました。ありがとうございます。

物性研究所中辻研究室中辻知教授には、本論文の研究において、試料を提供していただきました。その際に研究室ミーティングや、ディスカッションに参加させていただいたことで、強相関電子系の面白さを知ることができ、本研究にも生かされたと考えております。ありがとうございます。

物性研究所近藤研究室の近藤猛准教授には、無知な私に物理学全般の知識を伝授していただきました。実験の基礎から研究を進めていく上でのペースに至るまで、多くを学び、本研究に昇華させていただきました。ありがとうございます。

物性研究所岡崎研究室の岡崎浩三特任准教授には、セミナー中に多くのご助言をいただきました。同じ居室であった際には、私が難しい顔をしていると、分かりやすく教えて頂いたことも多く、大変勉強になりました。ありがとうございます。

本研究室の石田行章助教には、セミナー内で盛んなディスカッションをしていただきました。また学会や中間発表前など、氏からアドバイスを頂き成長することができました。私生活に関してもご助言をいただきました。ありがとうございます。

物性研究所近藤研究室黒田助教には、朝から晩まで人一倍研究に真摯である姿勢に感銘を受け、私も励むことができました。特に氏とは実験を共に行うことが多く、研究ではチームワークがいかに大切なものであるかを学ぶことができました。ありがとうございます。

物性研究所軌道放射物性研究施設の矢治光一郎助教には、実験の際にお世話になりました。氏の技術、知識があったおかげで良い測定を行うことができました。また進路についてのご助言もいただきました。ありがとうございます。

本研究室 OB の小泉健二博士には卒研当初の右も左もわからない状態の私に光電子分光に関するエッセンスを授けていただきました。そのおかげで卒業研究を無事に終えることができ、それが後の本研究に活かされました。ありがとうございます。

本研究室 OB の中山充大氏とは、高校時代からの付き合いということもあり、日頃から交流させていただきました。勉強や実験において気兼ねなく聞け、また答えてくれる氏には感謝しきれません。研究を行う上でも、氏の頑張りに非常に影響を受けていました。ありがとうございます。

岡崎研究室の特任研究員鈴木剛博士には、飲み会の席で盛り上げていただき、私も非常に楽しく過ごせました。また氏の休日も惜しまない研究姿勢には刺激を受けました。ありがとうございます。

本研究室の特任助教谷内敏之博士には、いつも幅広いジャンルの面白い話をしていただき、毎日が勉強でした。ありがとうございます。

本研究室の特任研究員 Cedric Bareille 博士とは、放射光施設等に行った時に趣味の話をしながら実験を乗り切ることができました。ありがとうございます。

近藤研究室の特任研究員桜木俊輔博士とは、今の生活や将来について話すこともあり、大変参考になりました。ありがとうございます。

本研究室の技術補佐員福島昭子氏には、いつもお菓子を持ってきていただいて、それを食べているときに幸せでした。ありがとうございます。

本研究室同期の元結啓仁氏には、良く研究の相談や、つかの間の休息をともにしました。そしてこの論文を執筆するにあたり共に汗をかいてくれたことで、完成に至ったのだと思います。ありがとうございます。

本研究室 D2 の橋本崇広氏と M2 の都築章宏氏、松丸大樹氏には、皆を引き連れてご飯に連れて行っていただき、楽しい時間を作っていただきました。ま

た面白い話を提供していただき、リフレッシュになりました。ありがとうございます。

近藤研究室 D1 の國定聡氏とは、同じ装置を使う仲間であり、日頃から仲良くさせてもらいました。研究を行う上でも、氏の物理学への好奇心旺盛さを直でみて多くの刺激を貰いました。ありがとうございます。

近藤研究室 D1 の野口亮氏には、後輩ながら、ひたむきに研究に打ち込む姿に感銘を受け、研究の励みになりました。ありがとうございます。

近藤研究室 M1 の新井陽介氏には、研究に関する話も漫画等に関する話も深いところまでしたことで、研究生活も楽しく過ごせました。ありがとうございます。

近藤研究室 M1 の黒川輝風氏には、冷静な分析、表情に感心していました。私も氏のような冷静な分析力を身につけたいと思います。ありがとうございます。

物性研究所岡崎研究室 M2 の長嶋椿氏と M1 の徐佳笛氏には、頑張っって実験を行っている姿勢を感服し、私も負けじと頑張ることができました。また氏らの積極性の高さには驚かされ、私も氏らに習い、本論文の議論に生かすことができました。ありがとうございます。

本研究室秘書の新榮幸子さんには、日頃から研究生活をサポートしていただき、また学会や放射光施設に行く際の手続きでは、大変お世話になりました。ありがとうございます。

本研究室秘書の兼子芳枝さんには、研究生活をサポートしていただき、感謝しております。

物性研究所、物質系、複雑理工の OB の方々や友人、後輩とは、授業や輪講、イベントでともに楽しい学生生活を過ごすことができ、充実した研究生活を送ることができました。ありがとうございます。

最後に、研究生活を身近に支えてくれた父、母、3人の妹弟に感謝します。