

博士論文

角度分解光電子分光によるパイロクロア型
イリジウム酸化物と層状ルテニウム酸化物
で発現する金属絶縁体転移の研究

中山 充大

目次

第 1 章	序論	3
第 2 章	研究背景と目的	5
2.1	モット絶縁体	5
2.1.1	ハバード模型	5
2.1.2	バンド幅制御とフィリング制御	7
2.1.3	モット絶縁体の電子状態	9
2.2	パイロクロア型イリジウム酸化物の金属絶縁体転移とトポロジカル量子相	12
2.2.1	ハバード模型で見るイリジウム酸化物の位置付け	12
2.2.2	イリジウム酸化物で発現する J_{eff} 描像とその基底状態	14
2.2.3	パイロクロア型イリジウム酸化物で予測されるトポロジカル量子相	18
2.2.4	パイロクロア型イリジウム酸化物の基礎物性	29
2.2.5	本研究の目的	35
2.3	層状ルテニウム酸化物の金属絶縁体転移	36
2.3.1	多軌道ハバード模型で見る多軌道電子系のモット転移	36
2.3.2	ルテニウム酸化物の基礎物性	39
2.3.3	ルテニウム酸化物における軌道選択的モット転移	42
2.3.4	本研究の目的	46
第 3 章	光電子分光法	47
3.1	光電子分光の原理	47
3.2	光電子励起過程	48
3.3	光電子輸送・放出過程	52
3.4	角度分解光電子分光	53
3.4.1	角度分解光電子分光の原理	53
3.4.2	アナライザー	55
3.4.3	光源	56
3.4.4	角度分解光電子分光装置	57
第 4 章	パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移	59
4.1	実験条件	59
4.2	$\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の実験結果と考察	61
4.2.1	フェルミノードの観測結果	61
4.2.2	温度変化による非占有バンド形状の観測結果	65
4.2.3	$\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のまとめ	65
4.3	$\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の実験結果と考察	67
4.3.1	金属相におけるフェルミノードの観測結果	67

4.3.2	金属絶縁体転移の観測結果	70
4.3.3	ワイル半金属の可能性について	75
4.3.4	Nd ₂ Ir ₂ O ₇ のまとめ	75
4.4	Eu ₂ Ir ₂ O ₇ の実験結果と考察	77
4.4.1	ブリルアンゾーン全域の電子状態観測結果	77
4.4.2	組成比ずれによるギャップサイズ依存性と温度依存性	77
4.4.3	Eu ₂ Ir ₂ O ₇ のまとめ	82
第 5 章	層状ルテニウム酸化物 Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ の金属絶縁体転移	83
5.1	実験条件	83
5.2	結果と考察	83
5.2.1	フェルミ面とバンド分散の Mn 置換依存性	83
5.2.2	Mn5%で観測した軌道選択的金属絶縁体転移	86
5.2.3	軌道選択的モット転移の起源に関する考察	90
5.2.4	まとめ	91
第 6 章	総括	92
6.1	Ln ₂ Ir ₂ O ₇ の金属絶縁体転移	92
6.1.1	研究目的	92
6.1.2	実験結果のまとめ	92
6.1.3	金属絶縁体起源とワイル半金属の発現可能性についての考察	92
6.2	Sr ₃ Ru _{2-x} Mn _x O ₇ の金属絶縁体転移の観測	93
6.2.1	研究目的	93
6.2.2	実験結果のまとめ	93
6.2.3	軌道選択的金属絶縁体転移についての考察	93
第 7 章	発表論文	94
第 8 章	謝辞	102

第1章 序論

強相関電子系では、電荷、スピン、軌道の自由度が相互に絡み合うことによって、高温超伝導や巨大磁気抵抗をはじめとする多彩な電子状態を発現させる。これらは電子相関と密接に関係しているため、モット転移点近傍の電子状態は固体物理の中心課題として精力的に研究されてきた。従来のモット転移に関する研究では、電子間の飛び移り積分 t とクーロン相互作用 U が競合する $3d$ 遷移金属酸化物が中心的に調べられてきたが、近年、これら t や U に加えて、新たな相互作用を競合させた際に発現する新奇な強相関電子状態が注目されている。本研究では、これら新奇な電子状態を探索することをテーマに研究を進めてきた。その中でも、以下に示す二つの研究テーマに取り組んだ。

まず一つ目に、スピン軌道相互作用を取り入れた際に発現する新奇な電子状態を探索するためにパイロクロア型イリジウム酸化物を研究した。イリジウム酸化物は $5d$ 軌道を有する遷移金属酸化物であり、 $3d$ 軌道を有する遷移金属酸化物と比べて電子相関は小さい。そのため、本来モット絶縁体に転移する程のクーロン相互作用を有していない。しかし、スピン軌道相互作用が競合するため $J_{\text{eff}} = 1/2$ の複素軌道状態が安定となり、モット絶縁体を発現させることができる。このような系では、スピン軌道相互作用によるバンド反転によって、ワイル半金属などの新規トポロジカル量子相を発現させることが理論的に提唱されている。そこで、本論文ではパイロクロア型イリジウム酸化物で予測される強相関電子系トポロジカル電子状態の直接観測を目指して研究を進めた。

そして二つ目に、多軌道電子系で発現する軌道選択的モット転移を研究するためにルテニウム酸化物を研究した。多軌道電子系では、軌道内クーロン U だけでなく、軌道間クーロン相互作用 U' やフントカップリング J_H という相互作用が複雑に絡み合う。特に、フントカップリング J_H が大きくなると、電子相関が強くなる結果、 f 電子を持つ重い電子系と同じような電気抵抗率や、帯磁率、比熱を示すようになることがDMFT計算によって再現されるようになった。これらは、従来の多軌道電子系であるルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 や $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基礎物性の振る舞いをよく再現しており、フントカップリング J_H の相互作用が物性に大きく影響を与えることを再確認させた。また、このようなフントカップリングが大きな影響を与える系では、軌道選択的なモット転移が発現することが理論的に予測されている。しかしながら、軌道選択的モット転移を実証した例はまだないため、我々はその実証を目指して研究を行った。

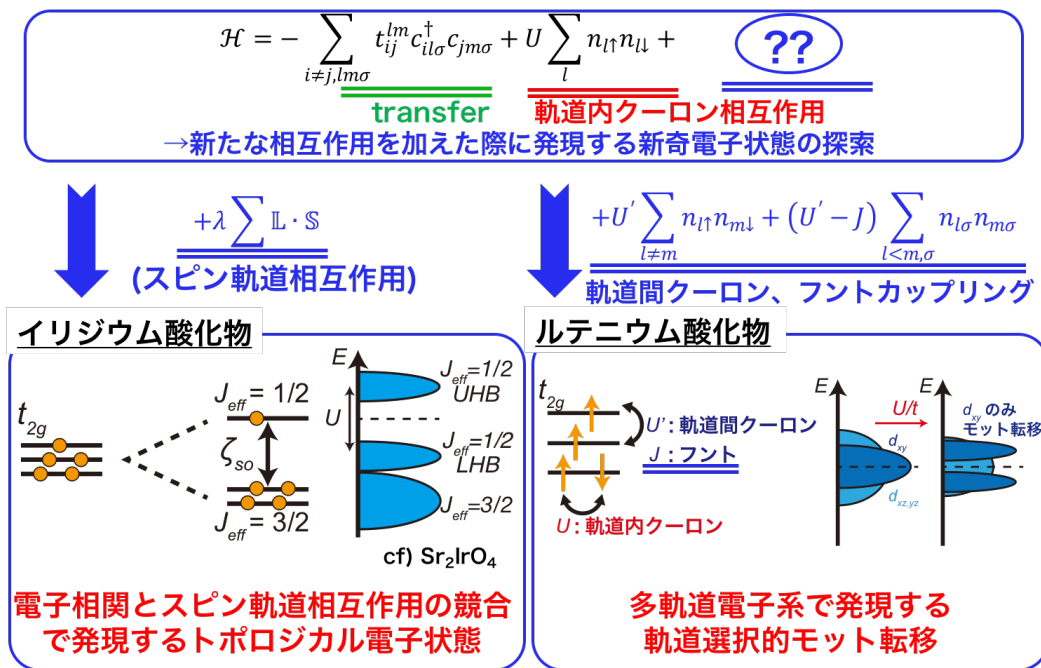


図 1.1: 本研究で対象となる新規なモット転移

第2章 研究背景と目的

2.1 モット絶縁体

一般に、弱い相互作用を有する固体の電子状態はバンド理論を用いて説明することができる。バンド理論によれば、フェルミ準位 ($= E_F$) とバンド分散の関係に依存して金属と絶縁体を区別することができる。金属では、バンド分散がフェルミ準位を横切ってフェルミ面を形成しており、電子を励起するのに無限小のエネルギーしか必要としない。一方、絶縁体ではフェルミ準位がバンドギャップ中にあるため、電子を励起するのに有限のエネルギーが必要となる。

しかし、強い相互作用を有する電子系では、バンド理論で金属と区別される場合にも絶縁体となることがある。このような強い電子相関によって絶縁体化する物質はモット絶縁体と呼ばれており、本研究でメインテーマとなる現象の一つである。そこで、本章ではモット絶縁体について紹介する。

2.1.1 ハバード模型

まず、モット絶縁体を記述する最も簡単な模型であるハバード模型を考える。この模型では、ある原子に束縛された軌道にある電子が隣接する原子の軌道に移動する模型を考える。この際、格子点 i に束縛された原子軌道の電子の生成 (消滅) 演算子を $c_{i,\sigma}^\dagger$ ($c_{i,\sigma}$) とし、格子点 i, j 間の移動積分 $t_{i,j}$ と、同じ原子の同一軌道上に 2 電子が入る際のクーロン反発エネルギー U が働くとする。さらに、 $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ は電子数演算子とする。実際の遷移金属酸化物では原子の中に複数の軌道があり、異なった軌道を占有する電子スピン間の交換エネルギーや非磁性原子を考慮する必要があるが、ここでは原子単一軌道に電子が half filling された場合のみを持つものとしてハミルトニアンを扱う。するとハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j\sigma} t_{i,j} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.1)$$

となる。ここでは、(1) $t \gg U$, (2) $t \ll U$, (3) $t \sim U$ の 3 パターンに場合分けしてこのモデルの意味を考える。

(1) $t \gg U$ のとき

この状態では、電子が遍歴的となるのでフェルミ準位まで電子を詰めた状態が基底状態である。ただし、ある特定の波数ベクトル \mathbf{q} の移動でフェルミ面が重なるネスティングと呼ばれる効果により、 $\chi(\mathbf{q})$ の最大値を与える $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ の波数ベクトルをもつスピン密度波が安

定化され、エネルギーギャップが開いて絶縁体となる場合がある。このような磁気秩序にともなう新たな周期性の発生によって、バンドギャップが生じて絶縁化する金属絶縁体転移をSlater 転移という。

(2) $t \ll U$ のとき

$t = 0$ の状態から出発して、 t^2 までの摂動を考える。 t が導入されると、 $t = 0$ の状態から 1 個の電子が最近接格子点に飛び移り、再びもとに戻る機構が考えられる。この機構では、隣り合うスピンの平行であるときはパウリの原理により飛び移りが禁じられるが、反平行のときには許される。従って、スピンの反平行である方がエネルギーの利得 ΔE を得ることにより、

$$\Delta E = -2t^2/U \quad (2.2)$$

程度エネルギーが下がる。この因子 2 は i, j サイトの電子がそれぞれ j, i に移動して戻ることに対応している。したがって、各格子点にある電子のスピンを s_i として、式 (2.1) のハミルトニアンを反強磁性的なハイゼンベルグ模型のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i, j \rangle} J(s_i \cdot s_j - \frac{1}{4}) \quad (2.3)$$

に書き直せる。式 (2.2)、(2.3) より、交換相互作用 J は

$$J = -2t^2/U \quad (2.4)$$

と表せ、 $s_i \cdot s_j$ が 1 重項のとき J 、3 重項のとき 0 となる。このハミルトニアンで記述できるような 3 次元系では、一般に反強磁性状態が基底状態となる。

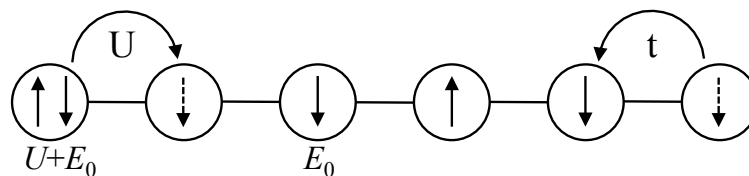


図 2.1: 3次元格子の一部におけるスピン配列

(3) $t \sim U$ のとき

上記 (1) は金属、(2) は絶縁体であるから、 t/U のある値で、金属絶縁体転移が起こるはずである。つまり、その値は t に由来する運動エネルギーと 2 電子が同一サイトに存在することによるクーロン相互作用の大小で決まる。 t/U の値が増加していくと、Mott 転移と呼ばれる電子相関による絶縁体への転移が起こる。half filling の状態を考えているので各格子点に 1 個ずつ電子が詰まっており、もう 1 個詰めようとする U だけエネルギーが上がり、Hubbard ギャップと呼ばれるギャップをもつ絶縁体状態を保つ。このような電子相関に起因

する絶縁体を Mott 絶縁体という。Mott 絶縁体への移行の際は、電気抵抗が激変するとともに、磁化率の温度変化はこの点を境にしてキュリーワイス型からパウリ型へなだらかに変わる。以上の議論の模式図について図 2.2 にまとめた。

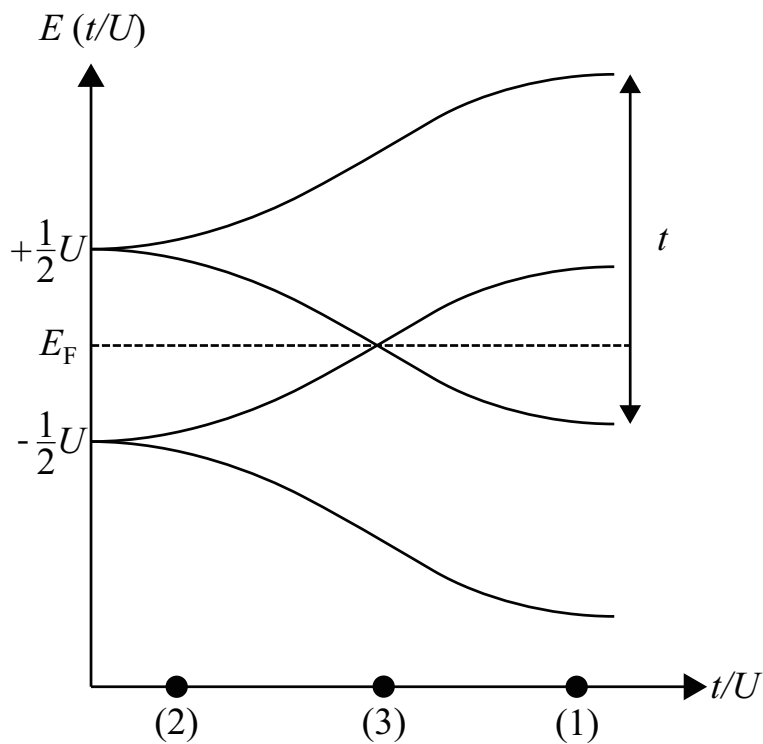


図 2.2: t/U の変化によるバンド形成のイメージ図。

2.1.2 バンド幅制御とフィリング制御

上記のように、強相関電子系では電子相関 U と飛び移り積分 t の二つのパラメーターが重要な役割を担っていることがわかった。よって、この二つのパラメーターを実験的に制御できれば電子状態を制御できることになる。そのような方法として、バンド幅制御とフィリング制御がある [1]。

バンド幅制御とは、飛び移り積分 t のパラメーターを制御することに対応する。加圧や化学置換によって原子間隔を縮めると t の大きさが変化し、金属をモット絶縁体へ転移させることができる。典型的なバンド幅制御型モット絶縁体としては、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ やペロブスカイト型酸化物 ABO_3 が挙げられる [2][3]。ここでは、 RNiO_3 (R: 希土類元素) を例としてバンド幅制御について説明する [2]。 RNiO_3 はペロブスカイト

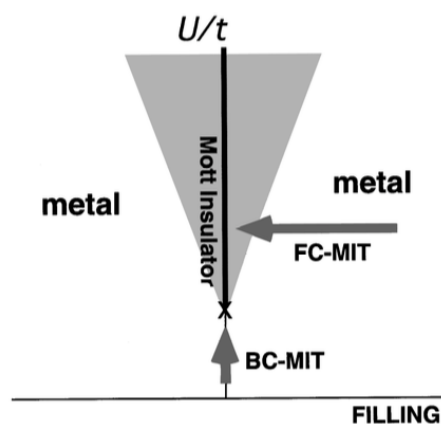


図 2.3: バンド幅制御 (縦軸) とフィリング制御 (横軸) によるハバード模型の電子相図 [1]。 $U/t \geq 1$ の部分がモット絶縁体。

型構造を有する遷移金属酸化物であり、Niの3d軌道が伝導を担う。RNiO₃におけるNiの価数は3+であるので、3d軌道の電子配置は($t_{2g}^6 e_g^1$)となり、 e_g 軌道に電子が1つハーフフィリングされた電子状態を形成する。ここで、RNiO₃の希土類元素Rを置換していくと、飛び移り積分 t のパラメーターを制御できる。なぜ飛び移り積分 t のパラメーターを制御できるかという点、希土類元素Rを置換することでペロブスカイト構造の歪みを制御できるからである。ここで言うペロブスカイト構造の歪みは、RNiO₃内のNiO₆八面体が傾くことに対応している。これによって、Ni-O-Niの結合角が180度よりずれて小さくなると、それに対応してNiの e_g 軌道と酸素の2p軌道間の飛び移り積分 t も小さくなっていく。実際に、RNiO₃の希土類元素を置換して得た相図を図2.4に示す。図2.4の横軸は、Ni-O-Niの結合角の大きさに対応した許容因子を示しているが、これは上記で説明したように飛び移り積分 t の大きさを反映していると考えて良い。R=Laの金属状態から少しずつイオン半径を小さくしていくと、飛び移り積分 t が小さくなる結果モット絶縁体が相図に現れることが確認できる。これは、Niの e_g 軌道と酸素の2p軌道間の飛び移り積分 t がNiの e_g 軌道におけるクーロン斥力 U より小さくなるためにモット転移を起こして絶縁体化していることと捉えることができる。

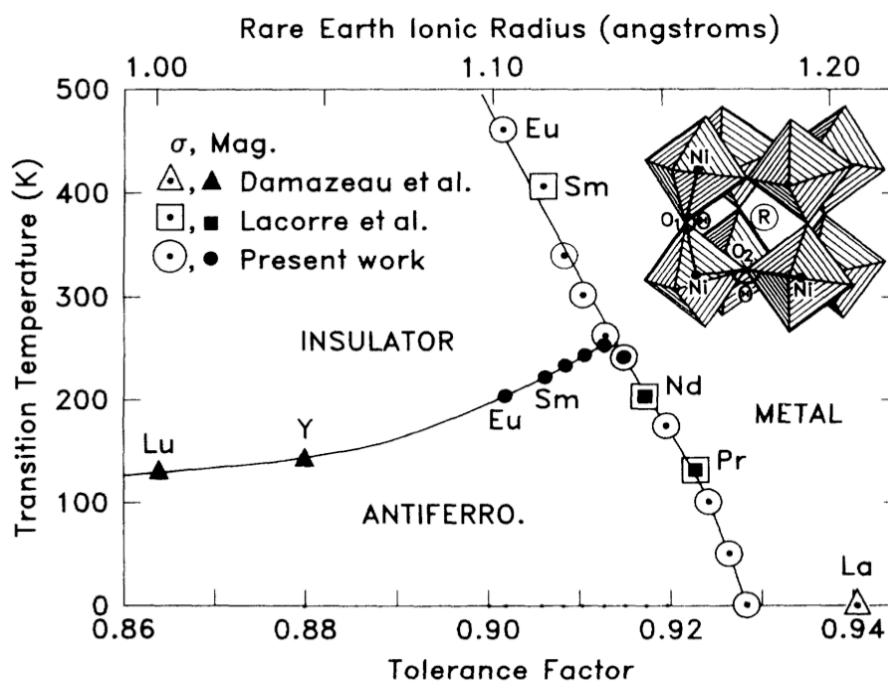


図 2.4: Torrance らによって得られた RNiO₃ の相図 [2]。横軸に許容因子、縦軸に温度をとっている。許容因子とは、ペロブスカイト構造における NiO₂ 層と RO 層とのイオン半径のミスマッチを表しており、理想的な立法ペロブスカイトでは 1 となり、1 より小さくなるにつれて構造歪みが大きくなる。

フィリング制御とは、固体内の電子数を制御する方法である。例えば、1 軌道 1 電子を持つ原子が周期的に格子を組んでいる状況を考える。この時、電子相関 U が飛び移り積分 t より大きいとすると、その基底状態は反強磁性のスピンの配列を持つモット絶縁体となる。ここ

で、電子数をハーフフィリングの状態から少なくすると、あるサイトではホールが作られることになる。すると、全ての電子はかろうじて動けることが可能になり、モット絶縁体が融解して金属状態となる。このフィリング制御は、銅酸化物高温超伝導体 [4] やマンガン酸化物 [5] など強相関電子系で幅広く用いられている手法である。

ここでは、 V_2O_3 を例として紹介する。 V_2O_3 における V の価数は 3 価であるので、 $3d$ 軌道に電子が 2 つ入った状態となる。 $3d$ 軌道は酸素の結晶場の影響を受けて e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂し、さらにトリゴナルな歪みによって t_{2g} 軌道が a_{1g} 軌道と e'_g 軌道に分裂する。2 つの電子のうち、1 つは a_{1g} 軌道に入って c 軸方向に V-V のシングレットを組み、もう 1 つは e'_g 軌道に入っていると考えられている [1]。母物質である V_2O_3 は、 $T \sim 160K$ で常磁性から反強磁性絶縁体へ転移する。ここで図 2.5 に示すように、V サイトに Cr を置換すると絶縁相が現れ、Ti を置換すると反強磁性絶縁相が消失して金属が現れる。この変化は、元素置換によって格子歪みが起こること (1%の置換が 0.4GPa の外圧に相当) と、Ti イオンが 3 価から 4 価へ変化することによって引き起こされていると考えられており、バンド幅制御とフィリング制御の両方の効果によってモット転移が引き起こされている。

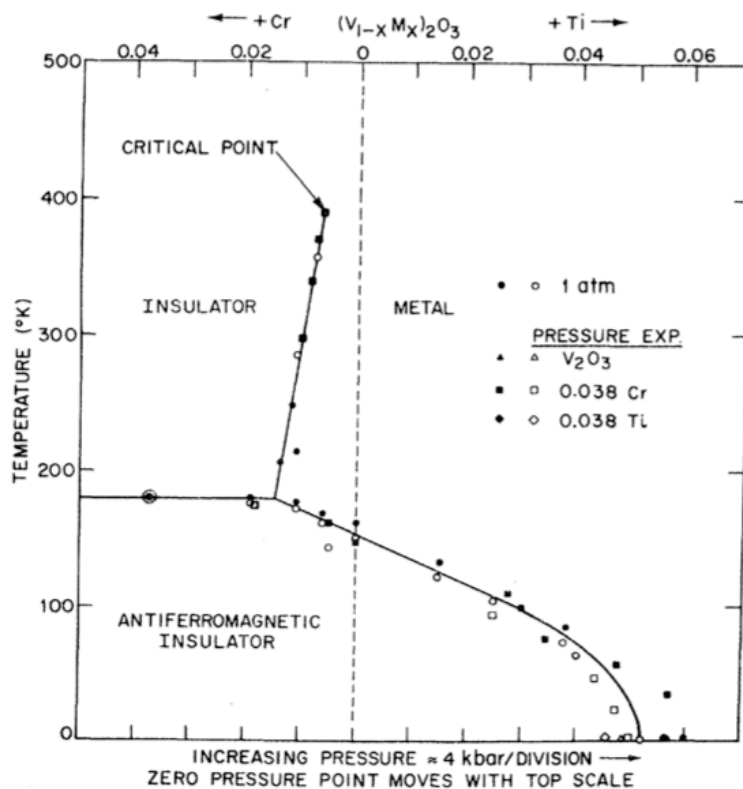


図 2.5: McWhan らによって得られた $(V_{1-x}M_x)_2O_3$ の相図 [6]

2.1.3 モット絶縁体の電子状態

上記では、バンド幅制御やフィリング制御によって出現するモット絶縁体について具体例を交えて説明してきた。ここでは、バンド構造の観点から、バンド理論で記述できる金属状

態が電子相関を強めていった結果、どのようにモット絶縁体の電子状態が発現するのか説明する。

まず、電子相関がゼロの電子系を考える。このような電子系で観測されるバンド分散のスペクトルは、図 2.6(a) に示すように、電子の寿命が無限大のデルタ関数となる。しかし現実では、電子相関は物性に少なからず影響を与えているため、その効果は無視することはできない。Landau は、このような相互作用のある電子を相互作用の衣を着た準粒子として扱い、定性的に相互作用のない電子と対応させて記述した (Fermi 液体論)。その Fermi 液体論で記述できる電子相関の効いた電子状態は、図 2.6(b) のように現れる。電子相関の効果によって、準粒子の有効質量 (m^*) が重くなり、準粒子の寿命 (τ : 準粒子のピーク幅の逆数) が短くなる。さらに、Fermi 液体論で記述できる準粒子バンドの積分強度が繰り込み因子 z によって、コヒーレント部分の割合が z 倍に小さくなり、残り $1-z$ の割合は原子位置に局在したインコヒーレント部分の積分強度としてスペクトルに現れる (一粒子スペクトル関数について詳しくは 3.2 章を参照)。そして、コヒーレント部分の割合がゼロとなったとき、つまりスペクトル強度が全てインコヒーレント部分となったときに図 2.6(c) に示すモット絶縁体が現れる。

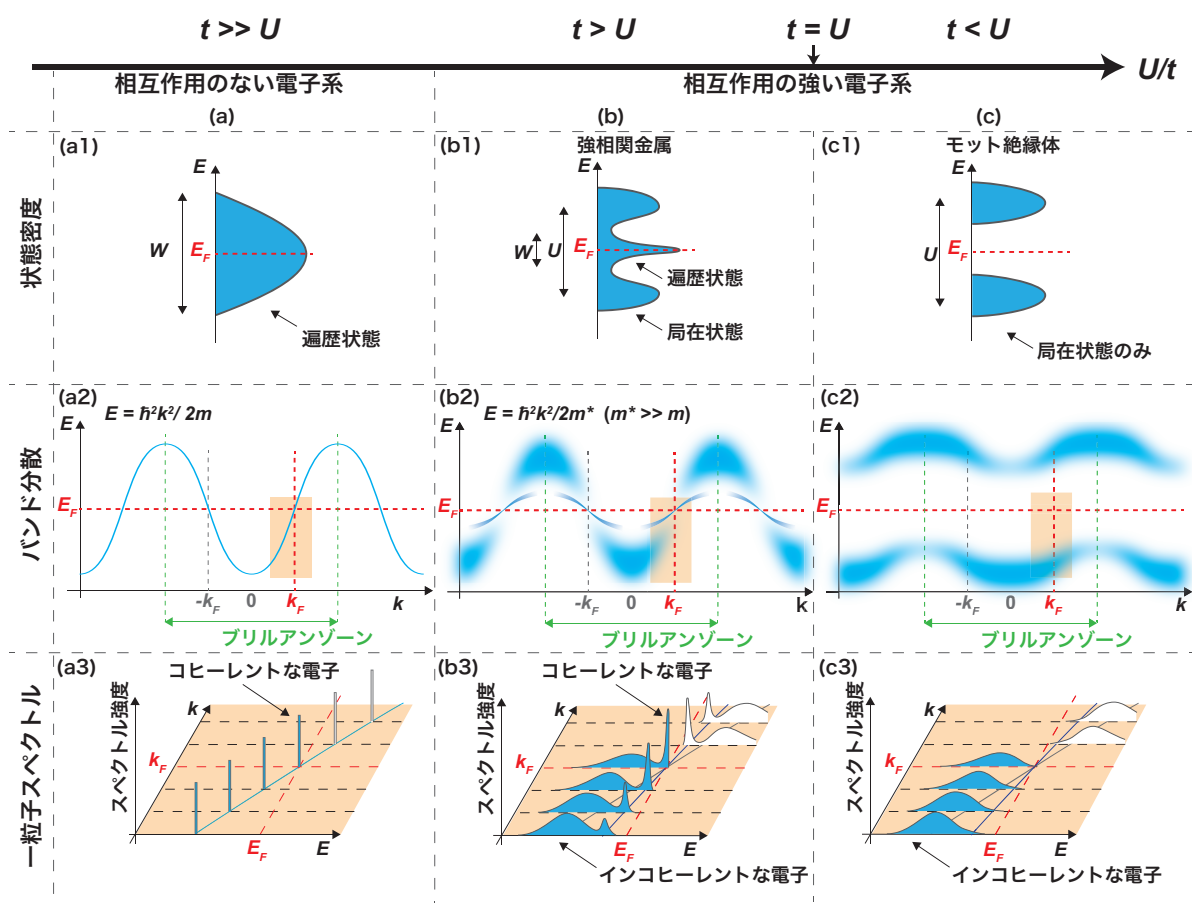


図 2.6: バンド分散の電子相関依存性。(a) 相互作用のない金属 (b) 強相関金属 (c) モット絶縁体

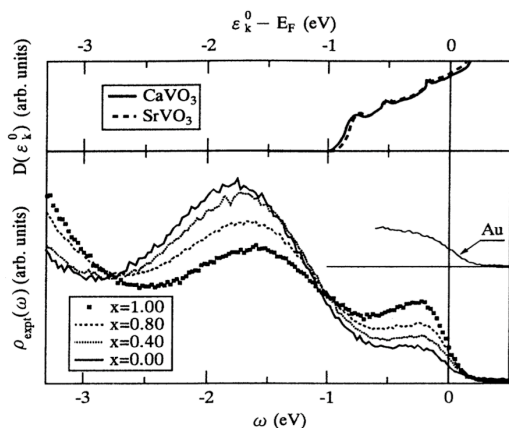


図 2.7: 光電子分光で測定した $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の状態密度の組成依存性 [7]。Sr を $x = 1.00$ から $x = 0.00$ へ置換していくにつれて電子相関が強くなる。

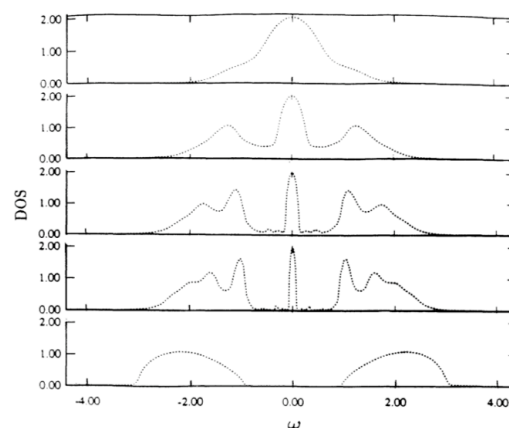


図 2.8: DMFT 計算によって再現される電子状態の電子相関依存性 [8]。上から下にかけて電子相関が大きくなっており、一番下がモット絶縁体の電子状態を表している。

実際に、光電子分光と DMFT 計算 (Dynamical Mean Field Theory: 動的平均場理論) によって、上記のモット絶縁体の形成過程が再現されている。図 2.8 は、DMFT 計算による状態密度の電子相関依存性を示している。フェルミ準位近傍はバンド理論に従うコヒーレントな励起を表し、下部ハバードバンドは原子位置に局在したインコヒーレントな励起を表わしている。上から下にかけて電子相関が大きくなると、コヒーレント部分のバンド幅が狭くなっていくと同時にインコヒーレント部分の状態密度が大きくなっていく様子が確認できる。そして、最終的にはコヒーレント部分のバンド幅がゼロになってモット絶縁体となることが予測されている。この傾向は、図 2.7 に示す光電子分光の実験結果とも一致している。図 2.7 は、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ の状態密度の組成依存性を示しており、金属側 ($x = 1.00$) から絶縁体 ($x = 0.00$) に近づくにつれて、コヒーレント部分の状態密度が減少すると同時にインコヒーレント部分の状態密度が増大している。しかしながら、モット転移が有効質量 m^* の発散 (= バンド幅がゼロになること) によって引き起こされるかは自明でない。図 2.8 の DMFT 計算では、有効質量 m^* の発散に伴ってバンド幅がゼロになるモット転移が引き起こされる。一方で、図 2.7 の光電子分光から得られたスペクトルは、有効質量 m^* の増大とともにコヒーレント部分の積分強度が減少するのみであり、コヒーレント部分のバンド幅は減少していない。これは、モット転移近傍 (= 量子臨界点近傍) での強い量子揺らぎを理論によって再現できていないことを示唆しており、どのようにモット転移が引き起こされるのか未だ未解明なままとなっている。

2.2 パイロクロア型イリジウム酸化物の金属絶縁体転移とトポロジカル量子相

2.2.1 ハバード模型で見るイリジウム酸化物の位置付け

イリジウム酸化物は、 $5d$ 軌道が伝導に寄与する遷移金属酸化物である。これらイリジウム酸化物中の Ir は、主に Ir^{4+} となって $5d$ 軌道に 5 つの電子が入る。図 2.9 に示すように、 $3d$ 元素と Ir を含む $5d$ 元素を周期表中で比べてみると、 $5d$ 軌道は $3d$ 軌道より大きな軌道を有するため電子相関 U が弱まる一方、原子量が大きくなる結果、原子量の大きさに比例するスピン軌道相互作用が強くなる。そのため、クーロン相互作用 U 、スピン軌道相互作用 λ 、電子の飛び移り積分 t の 3 つが同程度のエネルギーを持って競合する系となる。このため、 $3d$ 遷移金属酸化物 ($U > t \ll \lambda$) や重い電子系物質 ($U > \lambda \ll t$) とは異なる電子状態を有することになる。図 2.11 は、ハバードモデルで表すことのできる大まかな電子相関となっている。縦軸の電子相関を強めれば $3d$ 遷移金属酸化物で観測されるモット絶縁体が発現し、スピン軌道相互作用を強めればバンド反転によってトポロジカル絶縁体が発現する。 $5d$ 電子系のイリジウム酸化物は、電子の飛び移り積分 t とクーロン相互作用 U に加えてクーロン相互作用 U が競合する結果、ワイル半金属や強相関系トポロジカル絶縁体、スピン液体などが発現する新奇量子相の舞台となる。実際に、 J_{eff} 描像で発現するモット絶縁体 Sr_2IrO_4 [9] や、Kitaev スピン液体 [10] の候補物質である Na_2IrO_3 や $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ [11, 12, 13, 14]、ワイル半金属の候補物質である $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [15, 16, 17] などの新奇電子状態を有する物質が理論・実験の両面から精力的に研究されている。

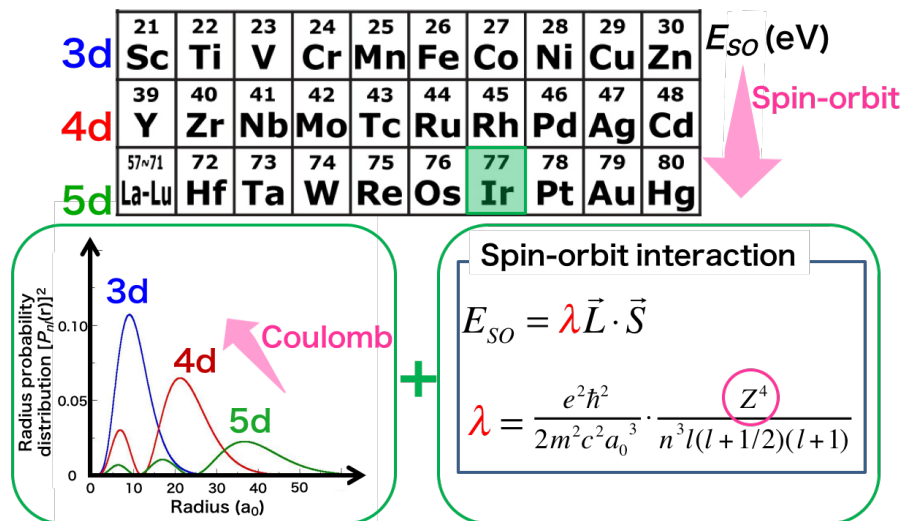


図 2.9: 周期表から見るイリジウム酸化物の特徴

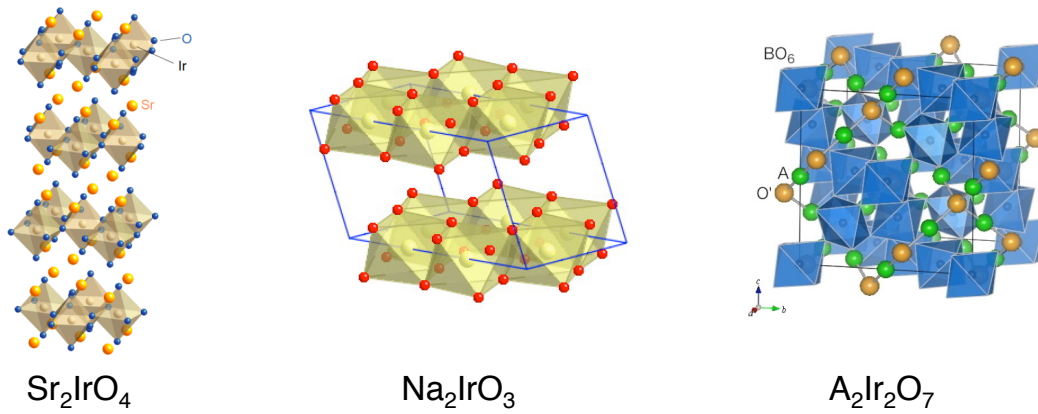


図 2.10: 様々なイリジウム酸化物の結晶構造

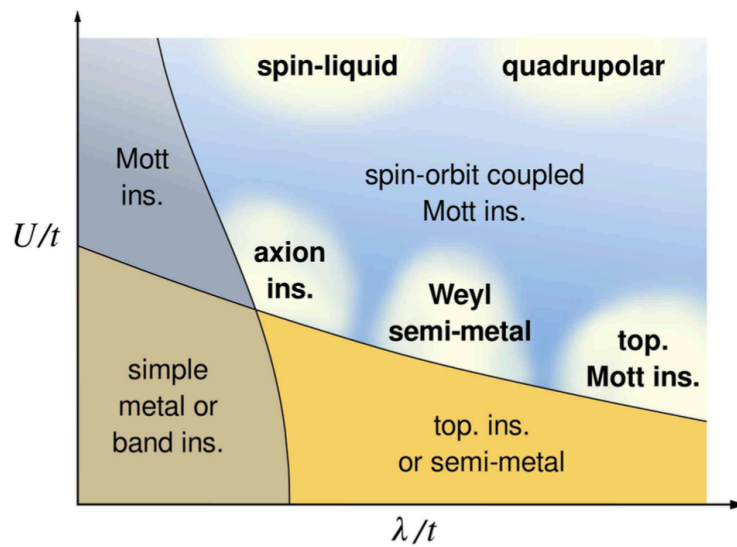


図 2.11: ハバード模型を使って表した量子相 [18]

2.2.2 イリジウム酸化物で発現する J_{eff} 描像とその基底状態

5d 電子系では、スピン軌道相互作用と結晶場の効果によってスピンと軌道が結合し、有効全角運動量 $\mathbf{J}_{\text{eff}} = -\mathbf{L} + \mathbf{S}$ を良い量子数とする特異な状態が実現している。以下では、3d 電子系と比較しながら $\mathbf{J}_{\text{eff}} = -\mathbf{L} + \mathbf{S}$ の描像を説明する。

通常、クーロン相互作用に比べてスピン軌道相互作用の弱い 3d 遷移金属酸化物では、d 軌道は酸素の作る結晶場によって軌道角運動量を失う。その結果、5つの縮退した軌道

$$|l_z = +2\rangle, |l_z = +1\rangle, |l_z = +0\rangle, |l_z = -1\rangle, |l_z = -2\rangle \quad (2.5)$$

は、互いに線形結合することで e_g 軌道と t_{2g} 軌道に結晶場分裂する。その際、エネルギーの低い t_{2g} 軌道は、

$$\begin{aligned} |xy\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = +2\rangle - i|l_z = -2\rangle) \\ |yz\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = +1\rangle + i|l_z = -1\rangle) \\ |zx\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = +1\rangle - i|l_z = -1\rangle) \end{aligned} \quad (2.6)$$

のように表され、エネルギーの高い e_g 軌道は、

$$\begin{aligned} |x^2 - y^2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|l_z = +2\rangle + i|l_z = -2\rangle) \\ |z^2\rangle &= |l_z = 0\rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

と表される。3d 遷移金属酸化物では、電子間のクーロン相互作用の大きさは $U \sim 3\text{eV}$ 程度であり、スピン軌道相互作用の大きさ $\sim 10\text{meV}$ に比べるとはるかに大きい。したがって、磁性絶縁体で磁性イオンを担うのは各サイトに局在した電子スピン \mathbf{S} であり、軌道回転の寄与はほとんどない。しかし、スピン軌道相互作用の強い 5d 電子系のイリジウム酸化物では、クーロン相互作用の大きさは $U \sim 2\text{eV}$ 程度 [19] である一方、スピン軌道相互作用の大きさは $\sim 0.5\text{eV}$ 程度 [20] に達し、 t_{2g} 軌道の回転運動 ($\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \xi \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$) の一部が復活する。イリジウムは 1 原子あたり 5 つの電子を持っているので、スピン軌道相互作用を考えなければ全ての電子が t_{2g} 軌道に収まるが、スピン軌道相互作用を導入すると、 t_{2g} 軌道で縮退していた 3 つの状態がさらに 2 重縮退と 4 重縮退した 2 つの状態に分かれる。ただし、従来の合成角運動量 $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ は良い量子数ではなくなってしまうので、新たに $\mathbf{j}_{\text{eff}} = -\mathbf{l} + \mathbf{s}$ という量子数を導入する。すると、 t_{2g} 軌道で縮退していた 3 つの状態が $j_{\text{eff}} = 1/2$ と $j_{\text{eff}} = 3/2$ に表される。つまり、回転運動を止めていた 2 つの軌道 $|yz\rangle, |zx\rangle$ がスピン軌道相互作用により再び線形結合して、

$$\begin{aligned} |t_{2g}; l_z = +1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle + i|zx\rangle) \\ |t_{2g}; l_z = -1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|yz\rangle - i|zx\rangle) \end{aligned} \quad (2.8)$$

となり、回転運動を復活させた軌道を作り出す。ここで、 $|xy\rangle$ の軌道を $|l_z = 0\rangle$ のようにみ

なせば、 p 軌道の軌道角運動量 $l (= +1, 0, -1)$ の結合と対応づけられる。ただし、各々について軌道角運動量 l の行列要素を計算すると、 $l_{t_{2g}} = -l_p$ となるので同じ大きさで符号が反対となる。このような対応から、 t_{2g} 軌道は、軌道角運動量が反転した p 軌道と同等に扱って良いことがわかり、 $\mathbf{j}_{\text{eff}} = -\mathbf{l} + \mathbf{s}$ の描像が成り立つ。また、全電子について和を取ったものも同様に $\mathbf{J}_{\text{eff}} = -\mathbf{L} + \mathbf{S}$ と表せる。すると、最終的に J_{eff} 描像は以下のように書き下すことができる。

$$\begin{aligned} |J_{\text{eff}} = 1/2; m_{J_{\text{eff}}} = \pm 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}[|xy, \pm\sigma\rangle \pm (|yz, \mp\sigma\rangle \pm i|zx, \mp\sigma\rangle)] \\ |J_{\text{eff}} = 3/2; m_{J_{\text{eff}}} = \pm 3/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|yz, \pm\sigma\rangle \pm i|zx, \pm\sigma\rangle) \\ |J_{\text{eff}} = 3/2; m_{J_{\text{eff}}} = \pm 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}[2|xy, \pm\sigma\rangle \mp (|yz, \mp\sigma\rangle \pm i|zx, \mp\sigma\rangle)] \end{aligned} \quad (2.9)$$

この J_{eff} 描像が成り立っている例として、 Sr_2IrO_4 の電子状態を紹介する。 Sr_2IrO_4 は反強磁性絶縁体の基底状態を有するが [21]、なぜ絶縁体になるのかは長年の問題であった。なぜなら、 Sr_2IrO_4 は $3d$ 軌道に比べて比較的大きな $5d$ 軌道を有するため遍歴性が強く、 t_{2g} のバンド幅に比べてクーロン相互作用 U が小さいと見積もられていたからである。実際に、 Sr_2IrO_4 と同じ構造を持つ $4d$ 電子系の Sr_2RuO_4 は、 Sr_2IrO_4 と比べて U が強いにも関わらず常磁性金属となる [22]。これに対し、Kim らは J_{eff} 描像によって Sr_2IrO_4 の絶縁体の起源を説明した [9]。以下では、この描像を順を追って説明する。まず図 2.12(a)、図 2.13(a) に示すように、 Sr_2IrO_4 の電子状態についてスピン軌道相互作用 (SOI) や電子相関 (U) を考慮しなければ金属状態となる。また、例え U や SOI のみを考慮したとしても、 $5d$ 軌道の電子相関は $U \sim 2\text{eV}$ 程度であるため、モットギャップを開くまでには至らない (図 2.12(b,c)、図 2.13(b,d))。しかし、SOI と U の両方の効果を取り入れると、絶縁体となることが LDA+SOI+ U の計算から明らかになっている (図 2.12(d)、図 2.13(c))。この結果は、再構成された $j_{\text{eff}} = 1/2$ のバンド幅が元の t_{2g} 軌道のバンド幅よりも狭くなるため、弱いクーロン相互作用によっても絶縁体になるからだと解釈されている (図 2.12(e))。この J_{eff} 描像は、共鳴 X 線散乱の実験によっても確認されている [23]。

このように Sr_2IrO_4 の絶縁化は、スピン軌道相互作用と電子相関の競合によって発現することがわかった。ただし、反強磁性秩序を持つ状況下では、この絶縁体がモット絶縁体なのかスレーター絶縁体なのかは自明ではない。前者の場合は、クーロン相互作用によって上下ハバードバンドに分裂して絶縁体になることが本質であり、反強磁性秩序は二次的な効果として現れる。一方、後者の場合は、反強磁性秩序によってブリルアンゾーンが折りたたまれてフェルミ準位にギャップを開くことが本質であり、広義のバンド絶縁体とみなせる。この問題に対しては、数々の先行研究が行われてきた。まず、図 2.14 に示すように、 Sr_2IrO_4 は $T = 240\text{K}$ で反強磁性転移 (T_N) を示すが、

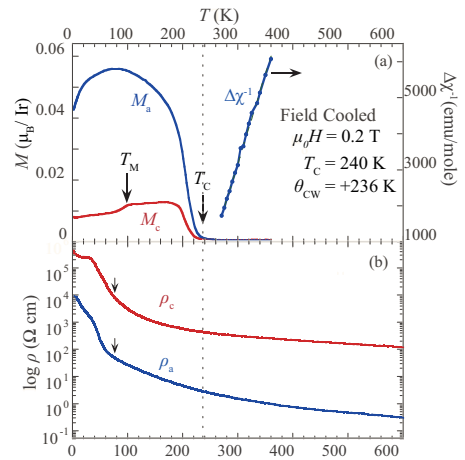


図 2.14: Sr_2IrO_4 の (a) 磁化率と (b) 抵抗率。[24]

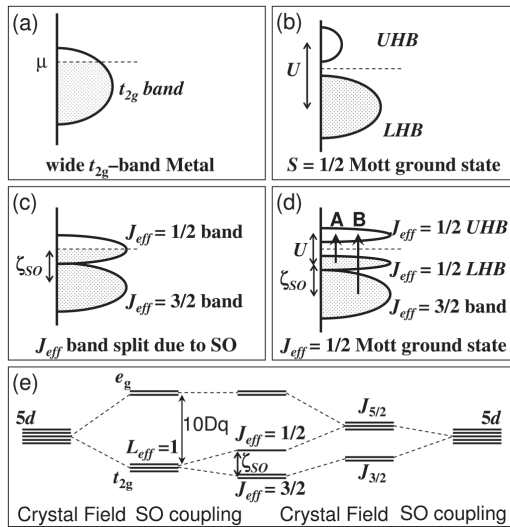


図 2.12: Sr_2IrO_4 の状態密度 [9]。 (a) スピン軌道相互作用 (SOI) と電子相関 (U) を無視した場合。 (b) SOI を無視し、 U を取り入れた場合。 (c) SOI を取り入れ、 U を無視した場合。 (d) SOI と U を取り入れた場合。 (e) 結晶場分裂にスピン軌道相互作用を加えることによって再構成されたイリジウム酸化物の J_{eff} 描像。

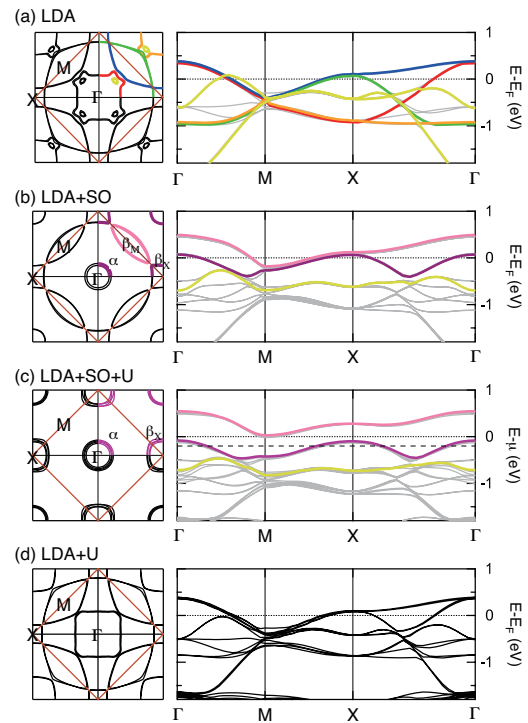


図 2.13: 理論計算による Sr_2IrO_4 のバンド分散と等エネルギー面 [9]。それぞれ (a) LDA (b) LDA+SOI (c) LDA+SOI+U (d) LDA+U の計算結果。

抵抗率に変化はなく常に絶縁体的な振る舞いを示す [24]。この結果は、絶縁体の起源が反強磁性由来でなく、電子相関由来で絶縁化するモット絶縁体であることを示唆している。しかし一方、STM では T_N を境にギャップを開いていく様子が確認されているため、磁気秩序由来で絶縁化するスレーター絶縁体であることを示唆する結果が得られている [25]。このように、実験ではスレーター絶縁体とモット絶縁体の両方を支持する結果が得られており、統一的な見解は得られていなかった。最近の理論計算によると、 Sr_2IrO_4 の基底状態はスレーター絶縁体とモット絶縁体の中間に位置した特異状態であることが提唱されている [26][19]。図 2.15(a) は、常磁性状態を固定したまま U を増加させた時の Sr_2IrO_4 における状態密度の変化を示している。この場合、 U を 2.4eV 以上にしなければモットギャップが開かないことが明らかとなっており、これはイリジウム酸化物で考えられている U よりも大きい。そのため、 Sr_2IrO_4 はクーロン相互作用だけで絶縁体には転移できないことが主張されている。一方、図 2.15(b) は、イリジウム酸化物で考えられている電子相関 $U = 1.96\text{eV}$ を固定させたまま温度変化させた時の状態密度の変化を表している。この時、温度変化によって反強磁性転移が起こると、絶縁体に転移することが再現されている。このように、 Sr_2IrO_4 はスレーター絶縁体とモット絶縁体の両方の性質を持って初めて絶縁体転移できると主張されている。

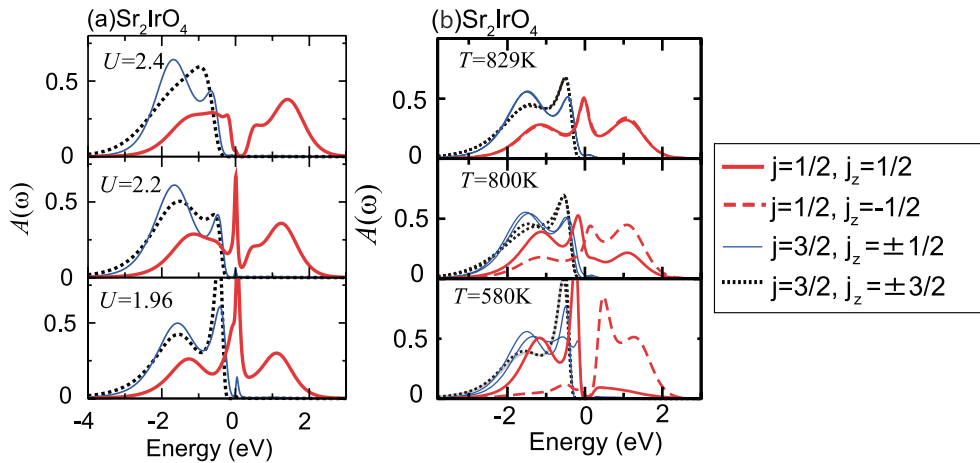


図 2.15: Sr_2IrO_4 の DMFT 計算。(a) 常磁性状態を固定したまま U を増加させた時の状態密度の変化。(反強磁性転移が許されない計算) (b) $U = 1.96\text{eV}$ を固定させたまま温度変化させた時の状態密度の変化。(反強磁性転移が許される計算)[19]

また、 Sr_2IrO_4 は銅酸化物高温超伝導体 La_2CuO_4 との類似点が多いため、超伝導の観点からも興味を持たれている。この両者の共通点として、層状ペロブスカイト構造を有していること、1つのイオンが1つのホールを持つこと、擬スピン $1/2$ の反強磁性秩序を保つこと、それに伴う大きな反強磁性交換相互作用を持つことなどが挙げられる。そして最近の研究から、実際に銅酸化物高温超伝導体で観測される擬ギャップが電子ドーピングした Sr_2IrO_4 でも観測された(図 2.16)[23]。このことから、イリジウム酸化物の電子状態を調べることで擬ギャップの起源にも迫ることができると期待されている。

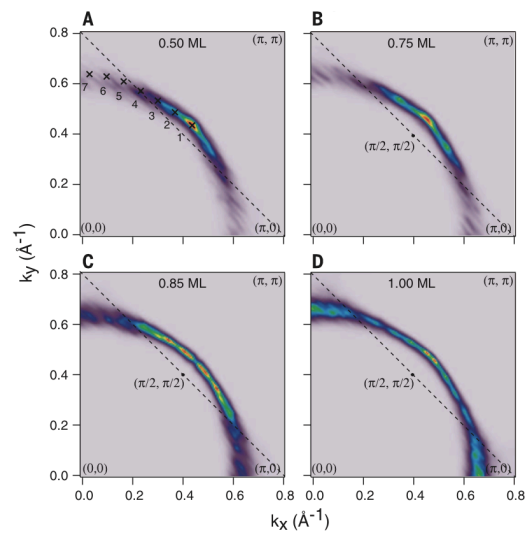


図 2.16: 電子ドーピングした Sr_2IrO_4 で観測されたフェルミアーク [23]

2.2.3 パイロクロア型イリジウム酸化物で予測されるトポロジカル量子相

イリジウム酸化物は、大きなスピン軌道相互作用を有するため、バンド反転によるトポロジカルな電子状態の発現が期待されている。特に、パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では、フェルミノードと呼ばれる電子構造を起点として強相関トポロジカル絶縁体、ワイル半金属と呼ばれる新奇トポロジカル量子相の発現が提唱されている [16][17][15]。ここでは、トポロジカル絶縁体、ワイル半金属について説明した後、パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ でどのようにトポロジカルな電子状態が発現しうるのであるのかを紹介する。

トポロジカル絶縁体

トポロジカル絶縁体とは、簡単に言うと、物質内部 (バルク) は絶縁体だが、物質表面は金属状態となる物質である。なぜ「トポロジカル」と呼ぶのかというと、数学における「トポロジー (位相幾何学)」と対応しているからである。トポロジーのイメージをつかむアナロジーとしては、図 2.17 に示すメビウスの輪がよく用いられる。図 2.17(i) における「普通の輪」を (ii) に示した「メビウスの輪」へ変形するには、一度切断してから繋ぎなおさなければならない。つまり、(i) から (ii) への変形は、連続的に行うことができない。物理学におけるトポロジカル絶縁体と通常の絶縁体の違いも、同じアナロジーで対応づけることができる。バルクにおいてメビウスの輪を形成するトポロジカル絶縁体を、普通の輪を形成する真空へつなぐためには、表面上で一度輪を切り離して繋ぎなおさなければならない。輪を切り離した状態が金属状態に対応しており、これがトポロジカル絶縁体の特異な表面状態の由縁となっている。実際には、強いスピン軌道相互作用に起因した、波動関数のパリティ反転がこのアナロジーと対応している。そこで、波動関数のパリティ反転によって定義できるトポロジカル不変量 Z_2 の計算方法を紹介する。この方法は、結晶に空間反転対称性がある場合、簡単に計算できることが知られている。

ここでは、2次元ブリルアンゾーンにおける計算方法を説明する。計算の道具として、時間反転不変運動量 TRIM を用いる。これは、 $\mathbf{k} = -\mathbf{k}(\text{mod } \mathbf{G})$ を満たす波数のことである (\mathbf{G} は逆格子ベクトル)。2次元ブリルアンゾーンにおいて、これを満たす TRIM は図 2.18 に示すように 4つ ($\mathbf{k} = \Gamma_i (i = 1, 2, 3, 4)$) 存在する。TRIM はそれぞれ空間反転操作に対して不変であるため、波動関数は $\psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r})$ を満たす。この \pm の符号をパリティ固有値と呼び、+1 または -1 をとり得る。そして、それぞれの TRIM において、基底状態からフェルミ準位までの状態を順に $m = 1, 2, \dots, 2n$ と番号をつけ、 m 番目のパリティ固有値を $\xi_m(\Gamma_i)$ と表すことにする。TRIM においてはアップスピンとダウンスピンが縮退しており (Kramers 縮退と呼ぶ)、 $(2m - 1)$ 番目と $2m$ 番目のパリティは共通している。よって、それぞれの TRIM において、基底状態からフェルミ準位までのパリティを掛け合

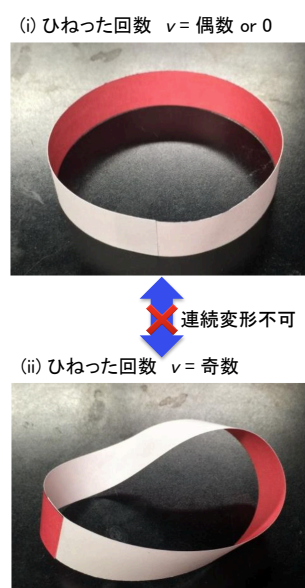


図 2.17: メビウスの輪。(i) 通常の絶縁体 or 真空に対応 (ii) トポロジカル絶縁体に対応

わせるとき、

$$\delta_i = \prod_{m=1}^n \xi_{2m}(\Gamma_i) \quad (2.10)$$

と表現することができる。更に、これら4つのTRIMで積をとると

$$(-1)^\nu = \prod_{i=1}^4 \delta_i \quad (2.11)$$

が導出できる。この式における ν がトポロジカル不変量であり、 $\nu=1$ のときトポロジカル絶縁体、 $\nu=0$ のとき通常の絶縁体に対応する。つまり、 $\nu=1$ のトポロジカル絶縁体となるためには、2次元においては4つのTRIMの中で一つパリティが異なっている点 Γ_i が存在すれば良い。その条件は、スピン軌道相互作用がバンドギャップよりも大きいことである。一つのTRIMにおいて、スピン軌道相互作用によってフェルミ準位を挟む二つのバンドで反転が起こり、その反転した二つのバンドのパリティが異なっていれば、フェルミ準位以下のパリティの積 δ が変わり、 $\nu=1$ のトポロジカル絶縁体となる。また、三次元トポロジカル絶縁体の場合は、結晶を各方向に射影した各面において議論を適用する。TRIMは、2次元では4個であったのに対し、三次元では8個になる。これに対応して、 Z_2 トポロジカル不変量は2次元では1個であったのに対し、三次元では $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3)$ の4個となる。

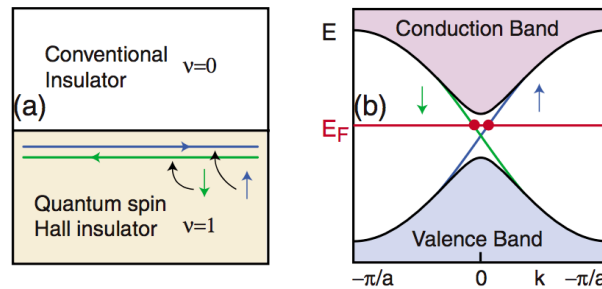


図 2.19: 二次元トポロジカル絶縁体の (a) エッジ状態と (b) バンド分散 [27]

実験によって初めて検証された二次元トポロジカル絶縁体は、CdTe/HgTe量子井戸である。HgTeは強いスピン軌道相互作用を有しているため、バルクの伝導帯と価電子帯の対称性が逆転しているゼロギャップ半導体である。さらに、立方対称性を有しているため、 $\mathbf{k}=0$ において価電子帯と伝導帯の縮退が生じている。一方、CdTeはHgTeよりも弱いスピン軌道相互作用を有しているため、バンド反転が起こらない通常の半導体である。そのため、HgTeの層をCdTeで挟んだ量子井戸を作ると立方対称性がなくなりギャップが開く。このとき、HgTe層の厚さが $d_c = 60\text{\AA}$ 以下だとCdTeに類似したバンド構造になり、 $d_c = 60\text{\AA}$ 以上になるとHgTeに類似したバンド構造になることがわかっている。理論

的に、このトポロジカル数を計算した結果、 $d < d_c$ と $d > d_c$ がそれぞれ通常の絶縁体とトポロジカル絶縁体に分類できることが提唱された[28]。その後の実験的において、ゲート電圧によってフェルミ準位がギャップ内にあるように制御したとき、 $2e^2/h$ の電気伝導度を示

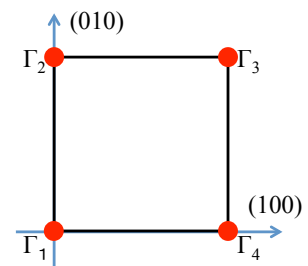


図 2.18: 2次元ブリルアンゾーンにおけるTRIM

すエッジ状態が観測され、トポロジカル絶縁体となることが実証された [29]。そのエッジ状態は、図 2.19(a) に示すように、スピンの互いに逆向きに進むヘリカルな伝導状態を形成しており、そのバンド構造は図 2.19(b) に示すようなディラックコーンとなることが知られている。

また、三次元トポロジカル絶縁体についても、図 2.21 に示すように多くの物質群で予測され、角度分解光電子分光 (ARPES) やスピン分解光電子分光 (SARPES) などの実験手法によって表面電子状態が直接観測されている (図 2.21)。一般に、この表面状態で観測される

Type	Material	Band gap	Bulk transport	Remark	Reference
2D, $\nu = 1$	CdTe/HgTe/CdTe	<10 meV	insulating	high mobility	31
2D, $\nu = 1$	AlSb/InAs/GaSb/AlSb	~ 4 meV	weakly insulating	gap is too small	73
3D (1;111)	$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$	<30 meV	weakly insulating	complex S.S.	36, 40
3D (1;111)	Sb	semimetal	metallic	complex S.S.	39
3D (1;000)	Bi_2Se_3	0.3 eV	metallic	simple S.S.	94
3D (1;000)	Bi_2Te_3	0.17 eV	metallic	distorted S.S.	95, 96
3D (1;000)	Sb_2Te_3	0.3 eV	metallic	heavily p-type	97
3D (1;000)	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	~ 0.2 eV	reasonably insulating	ρ_{xx} up to $6 \Omega \text{ cm}$	102, 103, 105
3D (1;000)	$(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$	<0.2 eV	moderately insulating	mostly thin films	193
3D (1;000)	$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$	<0.3 eV	reasonably insulating	Dirac-cone engineering	107, 108, 212
3D (1;000)	$\text{Bi}_2\text{Te}_{1.6}\text{S}_{1.4}$	0.2 eV	metallic	n-type	210
3D (1;000)	$\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$	0.2 eV	moderately insulating	ρ_{xx} up to $0.1 \Omega \text{ cm}$	210
3D (1;000)	$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$?	metallic	heavily p-type	102
3D (1;000)	$\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_2(\text{Se,S})$	0.3 eV	semi-metallic	natural Kawazulite	211
3D (1;000)	TlBiSe ₂	~ 0.35 eV	metallic	simple S.S., large gap	110–112
3D (1;000)	TlBiTe ₂	~ 0.2 eV	metallic	distorted S.S.	112
3D (1;000)	TlBi(S,Se) ₂	<0.35 eV	metallic	topological P.T.	116, 117
3D (1;000)	PbBi_2Te_4	~ 0.2 eV	metallic	S.S. nearly parabolic	121, 124
3D (1;000)	PbSb_2Te_4	?	metallic	p-type	121
3D (1;000)	GeBi_2Te_4	0.18 eV	metallic	n-type	102, 119, 120
3D (1;000)	PbBi_4Te_7	0.2 eV	metallic	heavily n-type	125
3D (1;000)	$\text{GeBi}_{4-x}\text{Sb}_x\text{Te}_7$	0.1–0.2 eV	metallic	n (p) type at $x = 0$ (1)	126
3D (1;000)	$(\text{PbSe})_5(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_6$	0.5 eV	metallic	natural heterostructure	130
3D (1;000)	$(\text{Bi}_2)(\text{Bi}_2\text{Se}_2.6\text{S}_{0.4})$	semimetal	metallic	$(\text{Bi}_2)_n(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_m$ series	127
3D (1;000)	$(\text{Bi}_2)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_2$?	?	no data published yet	128
3D TCI	SnTe	0.3 eV (4.2 K)	metallic	Mirror TCI, $n_{\mathcal{M}} = -2$	62
3D TCI	$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	<0.3 eV	metallic	Mirror TCI, $n_{\mathcal{M}} = -2$	164
3D TCI	$\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$	invert with T	metallic	Mirror TCI, $n_{\mathcal{M}} = -2$	162
2D, $\nu = 1$?	Bi bilayer	~ 0.1 eV	?	not stable by itself	82, 83
3D (1;000)?	Ag_2Te	?	metallic	famous for linear MR	134, 135
3D (1;111)?	SmB_6	20 meV	insulating	possible Kondo TI	140–143
3D (0;001)?	$\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$	0.27 eV	metallic	possible weak 3D TI	145
3D (1;000)?	$R\text{BiPt}$ ($R = \text{Lu, Dy, Gd}$)	zero gap	metallic	evidence negative	152
Weyl SM?	$\text{Nd}_2(\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{O}_7$	zero gap	metallic	too preliminary	158

図 2.20: 2013 年の時点で確認されているトポロジカル絶縁体 [30]。

ディラック点は、時間反転対称性に守られている (クラマース縮退点と呼ばれる)。よって、時間反転対称性を破る磁気秩序の発現によってトポロジカル絶縁体の表面状態は消滅してしまう。図 2.22 は、トポロジカル絶縁体に磁性不純物を添加した際のバンド分散を示すが、磁性不純物が添加されると時間反転対称性が破れることによってクラマース縮退点にギャップが開き、表面金属状態が消滅してしまうことが確かめられている [31]。

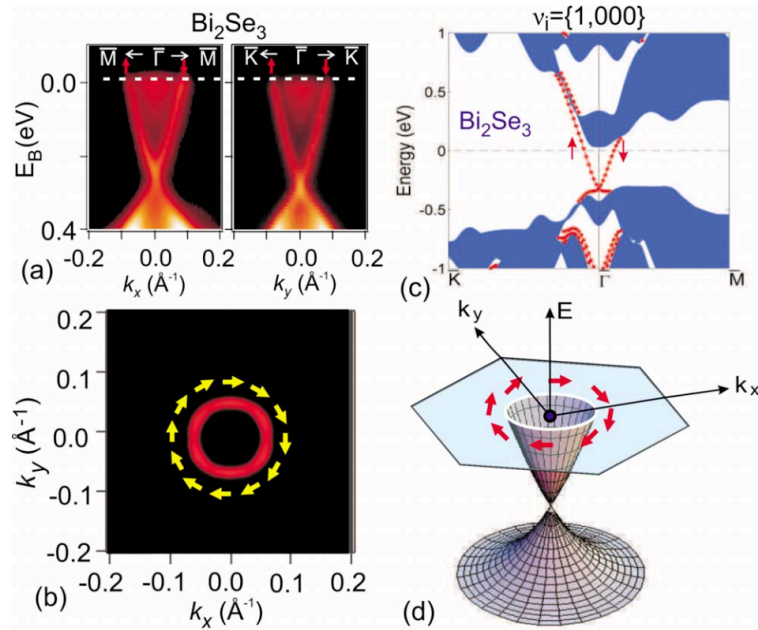


図 2.21: ARPES によって観測された Bi_2Se_3 の表面電子状態。(a) $\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$ と $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向のバンド分散。(b) ヘリカルスピン構造を有するフェルミ面。(c) バンド分散とフェルミ面のイメージ図。(d) 理論計算のバンド図。トポロジカル不変量 Z_2 が奇数となるためギャップ内にディラックコーンが形成される [27]。

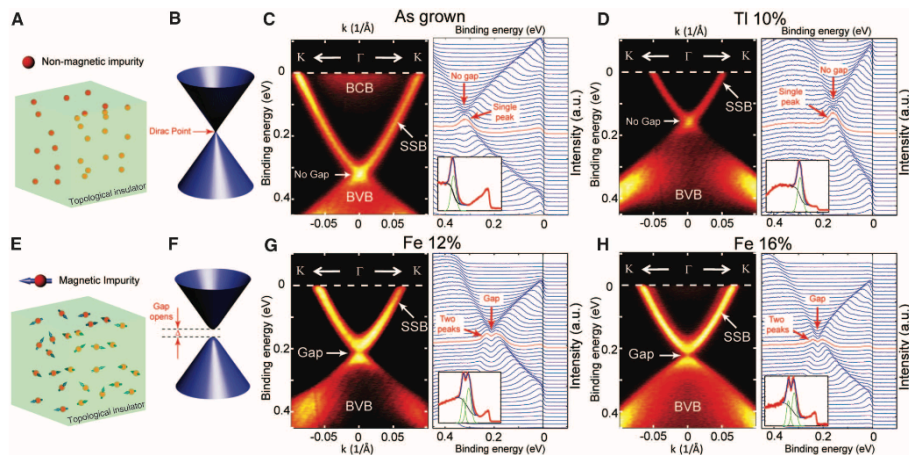


図 2.22: Bi_2Se_3 と $(\text{Bi}_{0.9}\text{Tl}_{0.1})_2\text{Se}_3$ に磁性不純物を添加した際の表面電子状態の変化。(A,B) 非磁性不純物を添加した際のトポロジカル絶縁体のバンド分散。(C,D) それぞれ Bi_2Se_3 と $(\text{Bi}_{0.9}\text{Tl}_{0.1})_2\text{Se}_3$ における $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向のバンド分散。(E,F) 磁性不純物を添加した際のトポロジカル絶縁体のバンド分散。(G,H) それぞれ磁性不純物を添加した Bi_2Se_3 と $(\text{Bi}_{0.9}\text{Tl}_{0.1})_2\text{Se}_3$ における $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$ 方向のバンド分散。 [31]

ワイル半金属

近年、時間反転対称性や空間反転対称性を破ることによって発現するトポロジカル電子状態の存在が理論的に予測された [15]。この電子状態は、ニュートリノを記述するために定式化されたワイル方程式に従うことからワイル半金属と呼ばれている。ワイル方程式は、 $\mathcal{H}(\mathbf{k}) = v(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma})$ と表せられる。 v はフェルミ速度、 $\boldsymbol{\sigma}$ はスピン空間のパウリ行列を表している。ハミルトニアンを見ればわかるように、これは三次元空間に質量ゼロの電子 (ワイル粒子) が存在し、なおかつ、そのワイル粒子からスピンが湧き出している (または吸い出している) ことを意味する。実際の固体中では、図 2.23 に示すように、スピンの湧き出し口と吸い込み口がペアとなった二つのワイル点が見れる。これら二つのワイル点は、ヘリシティを持っており、第二ブリルアンゾーンで衝突しない限り消滅することはない。また、それぞれ異なるトポロジカル数 (チャーン数 $C = \pm 1$) を有しているため、固体表面に特異な電子状態を発現させることになる。以下で、その表面状態の形成過程について説明する。

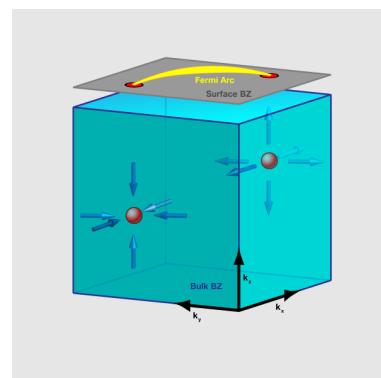


図 2.23: ワイル半金属のイメージ図 [32]

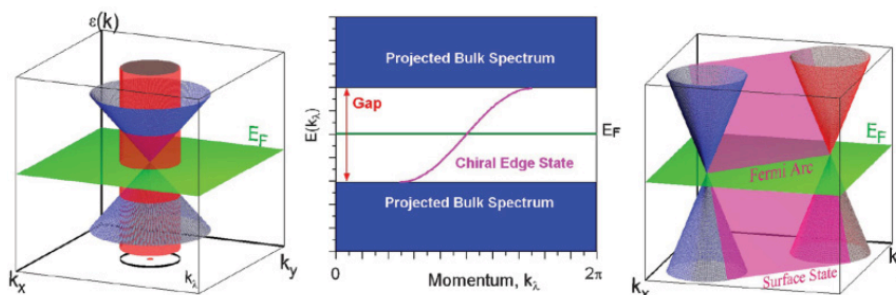


図 2.24: ワイル半金属のバンド分散のイメージ図。(a) ワイル点周りのバンド分散。赤い円柱はチャーン数を考える際の閉曲面を表す。(b) バルクバンド間に現れるカイラルエッジ状態。(a) に示した閉曲面内にワイル点の一つ含まれている場合に現れる。(c) バルク中にあるワイル点周りのバンド分散と表面に現れるフェルミアーク。ワイル点を繋ぐようにフェルミアークが形成される。

まず、図 2.24(a) に示すように、ワイル点周りに赤い円柱のような閉曲面を考える。この閉曲面内では、ワイル点の一つだけ含まれているため、チャーン数が有限の値 ($C = +1$) を持つ。そのため、図 2.24(b) に示すように、バルクバンドを繋ぐカイラルエッジ状態が必ず発現することになる。そして、この閉曲面をさらに大きくしていくと、異なるチャーン数を持ったワイル点 ($C = -1$) も閉曲面内に含まれるため、チャーン数の総和がゼロになってカイラルエッジ状態は消滅してしまう。よって最終的に、カイラルエッジ状態がワイル粒子の間だけで発現することになるため、その表面にはフェルミアークが現れることになる。

ワイル半金属の前駆電子状態を持つ物質としては、三次元ディラック半金属が挙げられる。

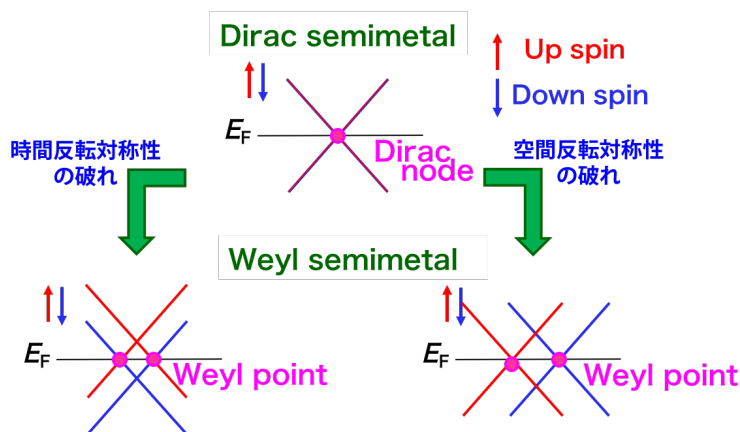


図 2.25: ディラック半金属からワイル半金属が形成される過程のイメージ図

Cd_3As_2 や Na_3Bi などの三次元ディラック半金属では、価電子帯と伝導帯がフェルミ準位一点で接する四重縮退点を形成したバンド構造が観測される [33, 34, 35]。図 2.25 に示すように、ディラック半金属は空間反転対称性や時間反転対称性を破ればワイル半金属が出現すると予測されている [36]。実際に、最近の ARPES 実験によってワイル半金属の電子状態が立証されている [37, 38]。図 2.26 は、Xu らによって観測された TaAs のフェルミアークを示している。TaAs は空間反転対称性を破る三次元結晶構造と大きなスピン軌道相互作用を有しており、ワイル半金属の発現条件を満たしている。図 2.26(A) に等エネルギー面、図 2.26(B) に (A) の拡大図を示しているが、ペアになったワイル点とその間に出現したフェルミアークが確認できる。また、図 2.26(C,D) はワイル点周りのバンド分散を示しているが、空間反転対称性の破れによって縮退の解けた線形分散の存在も確認できる。ここで示した TaAs 以外にも、空間反転対称性の破れたワイル半金属は数多く見つかった [39, 40, 41, 42]。さらに、Type-II ワイル半金属と呼ばれる新しいタイプのワイル半金属なども実験的に見つかり [43, 44, 45, 46, 47]、ワイル半金属は一大研究分野となって盛んに研究されている。

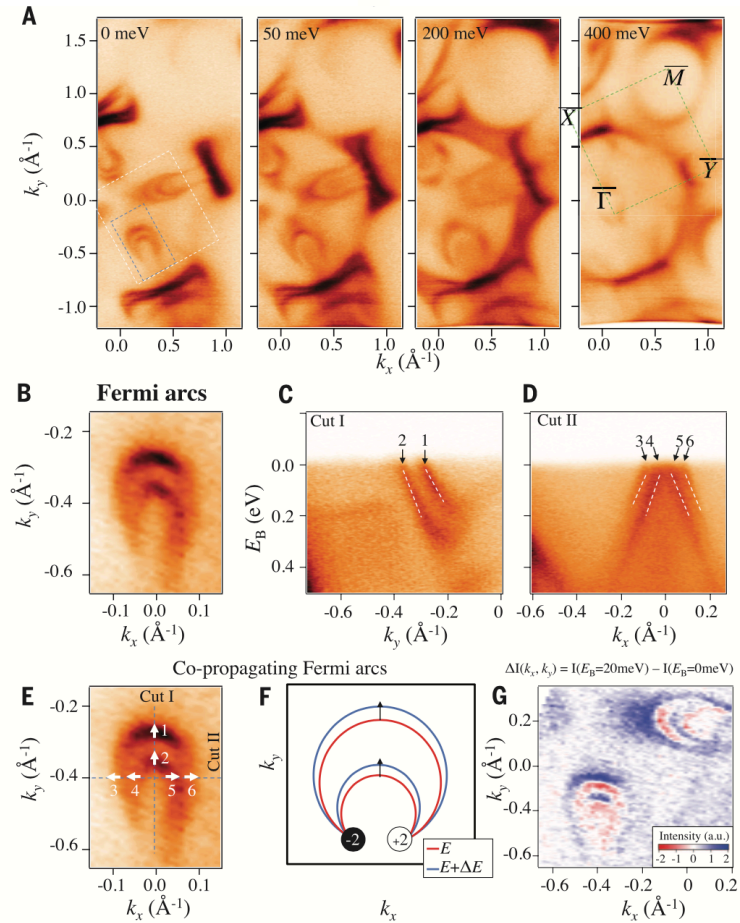


図 2.26: ARPES によって観測された TaAs の表面に現れるフェルミアーク。(A)90eV で測定された等エネルギー面。(B) フェルミ面に観測されたフェルミアーク。(C,D)cut1 と cut2 の波数方向におけるバンド分散。(E)B と同じフェルミ面。各番号は (C,D) のバンド分散に示した番号と対応している。(F) フェルミアークのイメージ図。(E) 結合エネルギー $E_B=0\text{meV}$ と $E_B=20\text{meV}$ の差分スペクトルを k_x - k_y 方向の二次元イメージとして表した図。

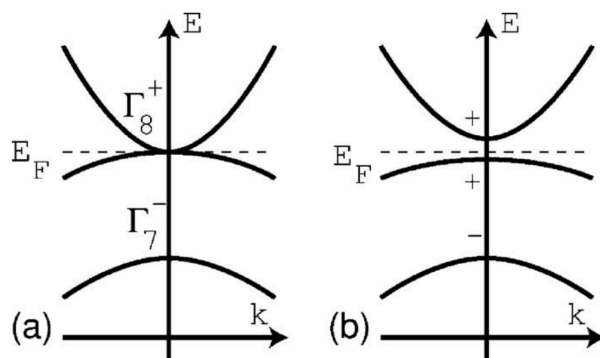
パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で発現するトポロジカル量子相

図 2.27: Fu, Kane によって提唱された (a) フェルミノードから (b) トポロジカル絶縁体が発現する過程を表した模式図。

パイロクロア型イリジウム酸化物は、価電子帯と伝導帯の放物線状バンドが Γ 点のフェルミ準位一点で接するフェルミノードと呼ばれるバンド構造を母体電子状態に持つ [48, 49]。このフェルミノードは、ディラック半金属と同様にトポロジカル量子相の前駆電子状態であり、対称性を破ることによって、ワイル半金属やトポロジカル絶縁体の出現が予測されている (図 2.43) [16, 17, 50]。2.2.3 で説明したように、 HgTe はトポロジカル絶縁体として初めて観測された物質であるが、この前駆状態は電子相関のないフェルミノードである。図 2.27(a) に示すように、 HgTe はスピン軌道相互作用によってバンド反転した価電子帯と伝導帯が Γ 点のフェルミ準位一点で接するフェルミノードを形成している。この状態は、波動関数のパリティが反転している状態である。そのため、歪みを加えて立方対称性を破れば、図 2.27(b) に示すようにギャップが開いて、そのギャップ内にトポロジカル絶縁体の表面状態が現れることが予測された [51, 52]。その後実験的に、立方対称性の破れた HgTe の薄膜において、ギャップ内にトポロジカル絶縁体が発現することが観測されている [53]。 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ も同様の理屈でトポロジカル絶縁体の発現を説明でき、強い電子相関のある HgTe だと言えることができる (図 2.28)。Balents らによる歪みを加えた $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のバンド計算では、 Γ 点において波動関数のパリティが反転した状態が実現しており、 Z_2 トポロジカル不変量 $\nu_0; (\nu_1\nu_2\nu_3) = (1; 000)$ の強いトポロジカル絶縁体となることが指摘されている [16]。

このフェルミノードを起点として、 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ がどのようにワイル半金属を発現させるのか以下で説明する。ここでは、Wan らによる LDA+U [15] や Krempa らによる tight-binding 近似 [18]、品岡らによる LDA+DMFT [55] による計算結果を紹介する。まず Wan らによる LDA+U の計算では、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ の軌道に half filling された電子を仮定して、電子相関を徐々に大きくすると電子構造がどのように変化するのか系統的に調べている (図 2.29)。U が小さな領域では、L 点に磁気秩序を持たないフェルミノードを有するバンド分散が現れることを予測した。そして、クーロン相互作用 U を徐々に大きくすると、最も安定な反強磁性磁気秩序である all-in all-out が出現することを示し、その結果として時間反転対称性の破れによるワイル半金属が出現することを見出した。この計算では、面心立方格子の TRIM に対応する L 点で波動関数のパリティ反転が起こり、L 点周りに三つのワイル点が見れる。上記で

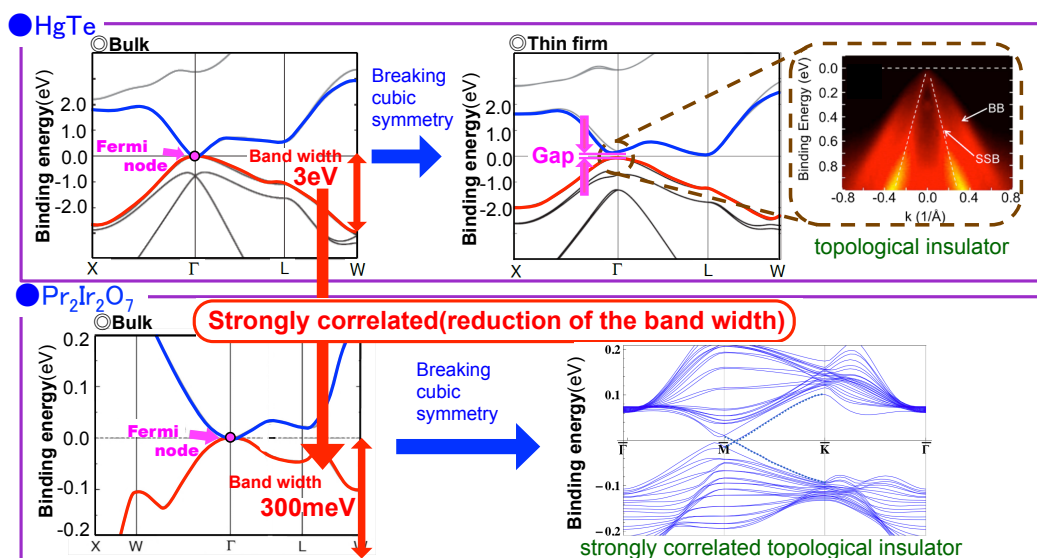


図 2.28: HgTe と Pr₂Ir₂O₇ のフェルミノードと、歪みを加えてギャップが開いた際に出現するトポロジカル絶縁体 [52, 53, 54]。HgTe のバンド幅は 3eV 程度であるのに対して、Pr₂Ir₂O₇ のバンド幅は強相関の影響によって 300meV 程度になる。

説明したように、ワイル点は質量ゼロの線形分散と符号が異なるカイラリティを持つため、必ずペアとなって現れることになる。この場合、L 点周りに現れた三つのワイル点のペアとなるのは、反転中心から見て反対の L' 点になる。面心立方格子のブリルアンゾーン内には、L 点と L' 点の組み合わせが全部で 4 つあるため、合計 24 個のワイル点が発現することを予測した。そして最終的に、 U をさらに大きくすると、反対のカイラリティを持ったワイル点と衝突することによってワイル半金属は消滅してモット絶縁体になることを予測している。

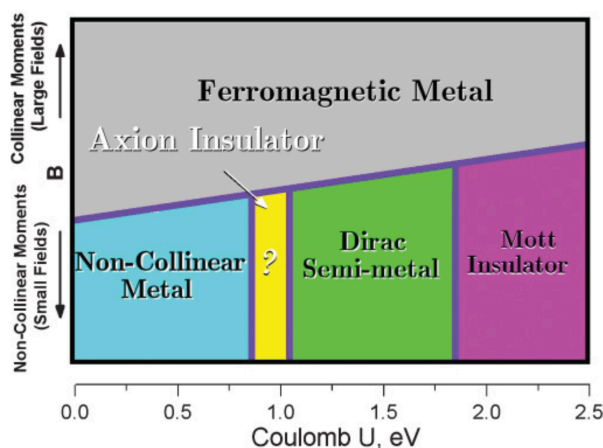


図 2.29: Wan らによって予測されたパイロクロア型イリジウム酸化物の相図 [15]。

上記のように Wan らの計算では L 点周りにワイル点が発現することを予測しているが、Krempa らは Γ 点周りにワイル点が発現することを予測している。これは、LDA 計算が微

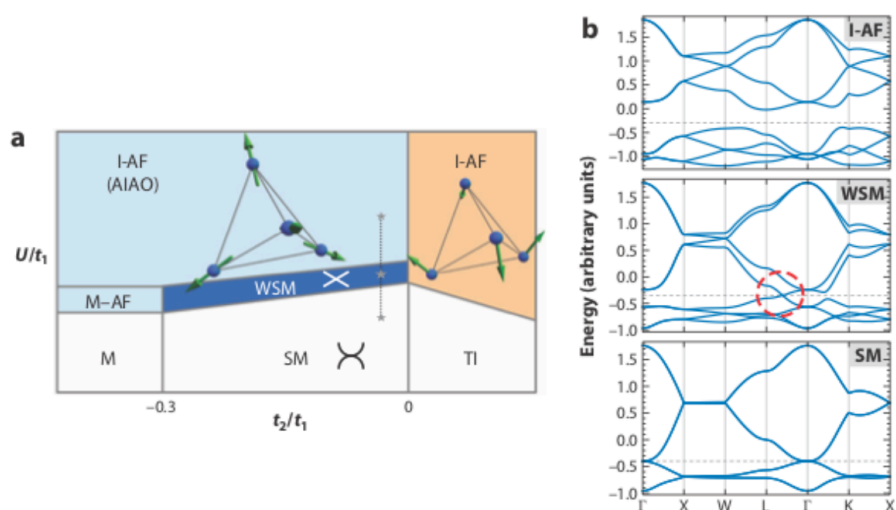


図 2.30: (a)Krempa らによって予測されたパイロクロア型イリジウム酸化物の相図 [15]。(b) 下からフェルミノードを持つ金属相、ワイル半金属相、反強磁性絶縁相のバンド分散を示している。

視的な構造を用いているのに対して、tight-binding 近似が酸素の配位位置を固定していることに起因する。図 2.30(a) に、Krempa らの tight-binding 近似によって得られた相図を示す [15]。Wan らの相図と同様に、電子相関を強めることによって、金属からワイル半金属を経てモット絶縁体に到ることが予測されている (図 2.30)。

このように、パイロクロア型イリジウム酸化物では様々な電子相の存在が予測されているが、イリジウム酸化物は 2.2.2 でも説明したように強い電子相関を有する。そのため、電子相関 U の効果を平均場近似として扱う上記の DFT 計算では、電子相関を正しく評価できていない可能性がある。実際に、電子相関を動的平均場として扱う LDA+DMFT 計算では、上記の DFT 計算とは異なる電子状態が得られている。その計算によって得られた相図を図 2.31(a) に示すが、基底状態にワイル半金属が存在しておらず、反強磁性相は全てモット絶縁体相に取って代わっていることが確認できる。図 2.31(b) の絶縁相を見ればわかるように、その電子構造はスペクトル関数のコヒーレント成分が全て消失することによって発現するモット絶縁体であることがわかる。これは、準粒子描像が成り立たない際にワイル半金属が出現し得ないことを示唆しており、実験によって $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子状態を精査する必要がある。

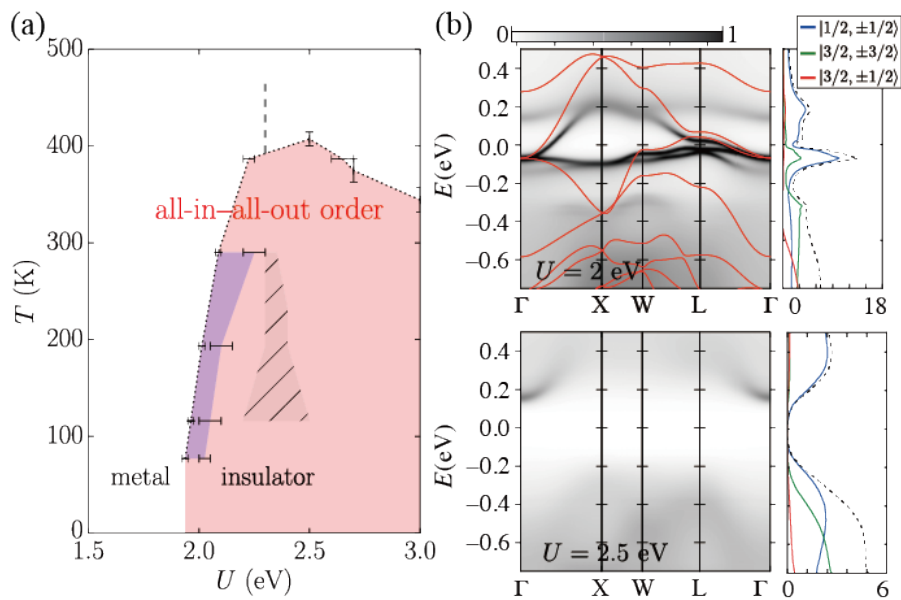


図 2.31: (a) 品岡らによって予測されたパイロクロア型イリジウム酸化物の相図 [15]。 (b) Γ 点にフェルミノードを持つ金属相 ($U=2.0\text{eV}$) とモット絶縁相 ($U=2.5\text{eV}$) のバンド分散を示している。

2.2.4 パイロクロア型イリジウム酸化物の基礎物性

結晶構造

パイロクロア酸化物 $A_2B_2O_7$ の結晶格子系は、 $Fd\bar{3}m$ の空間群に属し、単位格子1個あたり8公式(88原子)の単位胞を含む面心立方格子を形成する。この結晶構造は、結晶学的には $A_2B_2O_6O'$ と表され、4種の異なる原子サイトを持つ。図 2.32 に示すように、パイロクロア酸化物は、2つの3次元ネットワークである $B-O$ と $A-O$ が互いに入り組んでパイロクロア構造を形成している。一見複雑な結晶構造に見えるが、このパイロクロア構造からそれぞれ A 原子、B 原子のみを取り出し、それらを繋ぎ合わせると、正四面体が頂点を共有するパイロクロア格子が現れる(図 2.33)。A サイトには +2 価または +5 価、B サイトには +3 価または +4 価の原子が入ることができるが、本論文で扱うパイロクロア型イリジウム酸化物は A サイトに 3 価の希土類原子、B サイトに 4 価のイリジウム原子が配列される。その他に、 A^{3+} イオンと B^{4+} イオンが入った $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ の組み合わせとして入る元素はそれぞれ、A サイトに希土類、Sc、Y、Tl、In、B サイトに 3d 遷移元素、4d 遷移元素、5d 遷移元素、14 族元素が考えられる [57]。パイロクロア格子では、正四面体の頂点それぞれにスピンの配列されるため、三角格子特有の幾何学的条件によって、磁気秩序が一意的に決まらないフラストレーションが生じる(幾何学的フラストレーション)。例えば、パイロクロア型イリジウム酸化物 $Pr_2Ir_2O_7$ では、低温まで強く揺らいだスピン液体が実現している [58]。

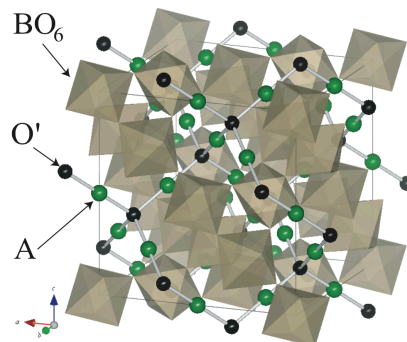


図 2.32: パイロクロア酸化物 $A_2B_2O_6O'$

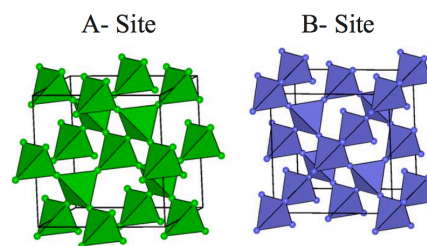


図 2.33: $A_2B_2O_7$ の A サイトと B サイトをそれぞれ取り出した際に形成されるパイロクロア格子 [56]

抵抗率、磁化率、比熱

先行研究により、パイロクロア型イリジウム酸化物 $Ln_2Ir_2O_7$ は金属絶縁体転移を示すことが知られている(図 2.34)。 $Ln_2Ir_2O_7$ は、Ln サイトを希土類元素で置換することができる。希土類元素のイオン半径が小さくなっていくと、Ir-O-Ir 間の飛び移り積分 t が小さくなるために、電子相関 U/t の効果が相対的に強く現れることになる。図 2.35 に、松平らによって測定された $Ln_2Ir_2O_7$ における抵抗率、磁化率、比熱の温度依存性を表す。図 2.35 左図の抵抗率を見ると、母物質である $Pr_2Ir_2O_7$ は極低温まで金属状態を保つ一方、イオン半径が一つ小さい Nd 元素へ置換すると 30K 付近で金属絶縁体転移を示すようになる。さらに、希土類元素が小さくなるにつれて、転移温度も上昇していき、抵抗率が絶縁体的な振る舞いへと変化していく。その結果、Eu 元素より小さなイオン半径を持つ組成では、急峻な金属絶縁体転移が見られなく

なってモット絶縁体的な振る舞いへと近づいていくことがわかる。図 2.35 中図は、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁化率を示しているが、どのランタノイド元素に置き換えても転移温度 T_{MI} 以下において FC と ZFC に違いが生じていることが確認できる。非磁性のランタノイド元素においても金属絶縁体転移が引き起こされることから、転移を引き起こす原因としてイリジウム ($\text{Ir}^{4+}:5d^5, J_{\text{eff}}=1/2, L_{\text{eff}}=1, S=1/2$) の磁気モーメントが関与していると考えられている。この実験結果から、 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における Ir の磁気モーメントは $\sim 10^{-3}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ 程度だと見積もられており、絶縁相において反強磁性秩序を形成していると考えられる。また、図 2.35 右図における比熱の温度依存性は金属絶縁体転移温度で λ 型の異常比熱を示しており、この金属絶縁体転移は磁気秩序を起源として発現する 2 次転移であることを表している。ランタノイド半径の小さい $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ から $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ までは磁気転移とともに結晶構造の変化も伴って金属絶縁体転移を示す一方、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では金属絶縁体転移が 2 次転移であり、結晶構造の変化がない [60]。そのため、磁気転移によって金属絶縁体転移が引き起こされていることが考えられており、その転移の起源に興味が保たれている。

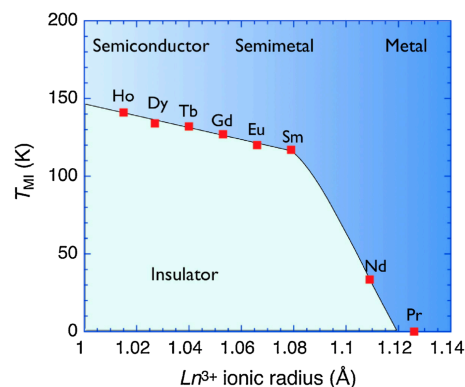


図 2.34: $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の相図 [59]

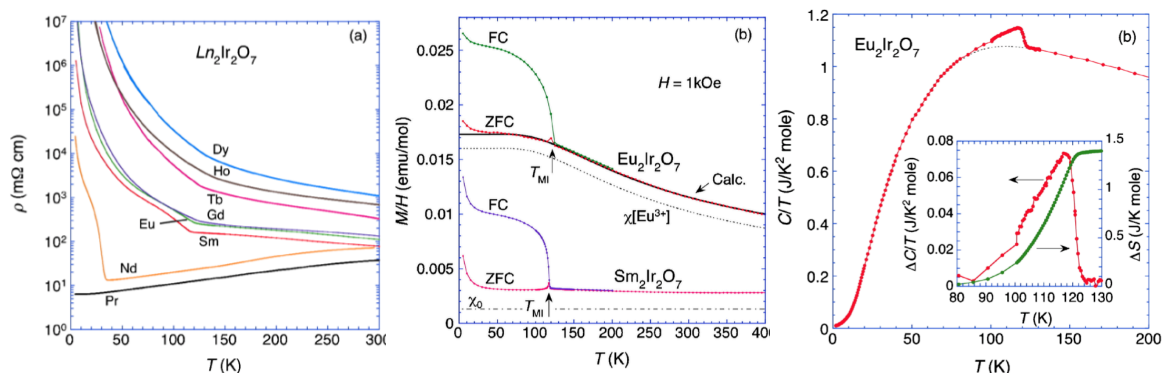


図 2.35: 松平らによって測定されたパイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の抵抗率、磁化率、比熱の温度依存性 [59]。

磁気構造

上記のように、金属絶縁体転移の起源に興味を持たれていることから、パイロクロア型イリジウム酸化物の磁気構造が実験的に調べられている。図 2.36 は、粉末中性子回折によって $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の磁気構造を調べた結果である [61]。Ir は中性子を強く吸収する元素であるため、磁気構造を直接的に決定することは難しいが、Nd の磁気構造を観測することによって間接的に Ir の磁気構造を決めている。図 2.36 上図、中図はそれぞれ、(113) と (222) における回折強度の温度依存性と $q = 0.8\text{\AA}^{-1}$ における非弾性散乱ベクトルの温度依存性を表している。それぞれ 15K 以下から回折強度が増大している様子や鋭い非弾性散乱ピークが発達する様子が観測されており、Nd の 4*f* 磁気モーメントが $q = 0$ の磁気秩序を形成している様子を捉えている。さらに、富安らは Ir と Nd の磁気反射成分と強度比を抽出することによって、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の Nd サイトと Ir サイトは、共に all-in all-out の反強磁性秩序を形成していることを指摘している。

また、共鳴 X 線回折による磁気反射によっても、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における Ir サイトの磁気構造が調べられている [62]。先述したように、Ir は中性子を強く吸収してしまう元素であるため、中性子散乱による磁気構造の観測は難しい。一方で X 線磁気散乱は、測定元素の吸収端における共鳴効果を用いるため、元素選択的に回折像を得ることができる。図 2.37 は、フォトンエネルギーを Ir の L_{III} 吸収端である 11.23keV に合わせて測定した磁気反射の温度依存性を示している。図 2.37(a)(b) は、それぞれ σ 入射- σ' 回折と σ 入射- π' 回折の散乱スペクトル強度の温度依存性を表している。 σ 入射- σ' 回折の散乱スペクトルは、反強磁性転移温度に関係なく単調に増大しており、磁気反射とは関係のない散乱スペクトルである。これは、原子周りにおける電子分布の球対称からの微小なずれによる禁制反射であり、感受率テンソルの異方性による散乱 (Anisotropy of Tensor of Susceptibility) である。一方、 σ 入射- π' 回折の散乱スペクトルは、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の反強磁性転移温度 120K を境にスペクトル強度が増大していることから、磁気反射によるピークであることを示唆している。

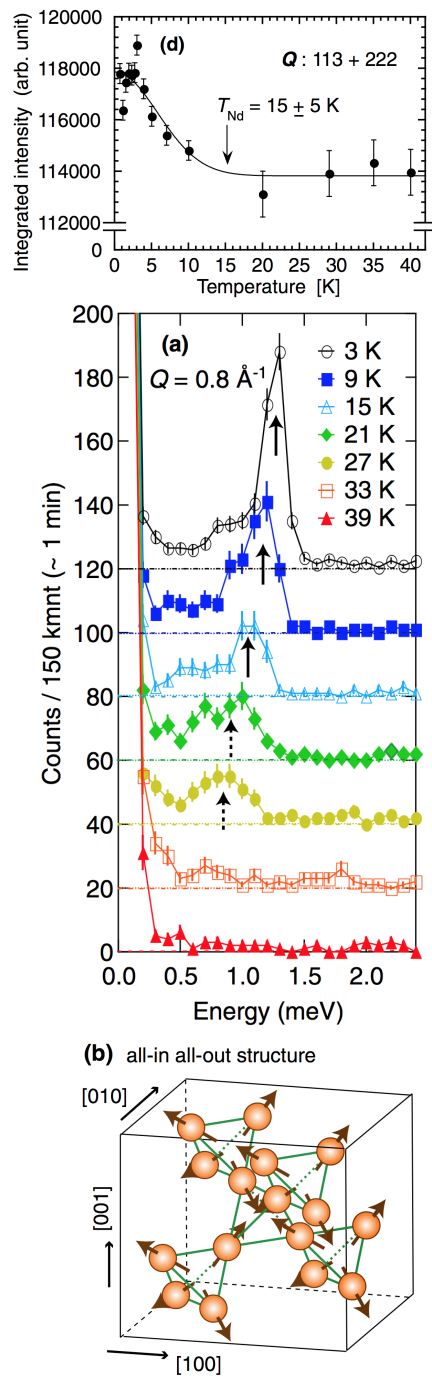


図 2.36: $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の中性子回折。(上図)(113) と (222) における回折強度の温度依存性。(中図) $q = 0.8\text{\AA}^{-1}$ における非弾性散乱ベクトルの温度依存性。(下図)all-in all-out の磁気構造。[61]

このピークは転移温度以下で空間群 $Fd\bar{3}m$ の消滅則を破る (1000) の禁制反射であることから、磁気構造が面心立方格子の並進対称操作を破らない $\mathbf{q} = (000)$ の磁気反射であることが考えられる。佐賀山らは、これら格子と磁気対称性の議論から $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の Ir サイトが all-in all-out の磁気構造を形成していると結論づけている。 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と同じような金属絶縁体転移を示す $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ においても、共鳴 X 線回折によって Os サイトが all-in all-out の磁気構造を形成する同様の結果が得られている [63]。

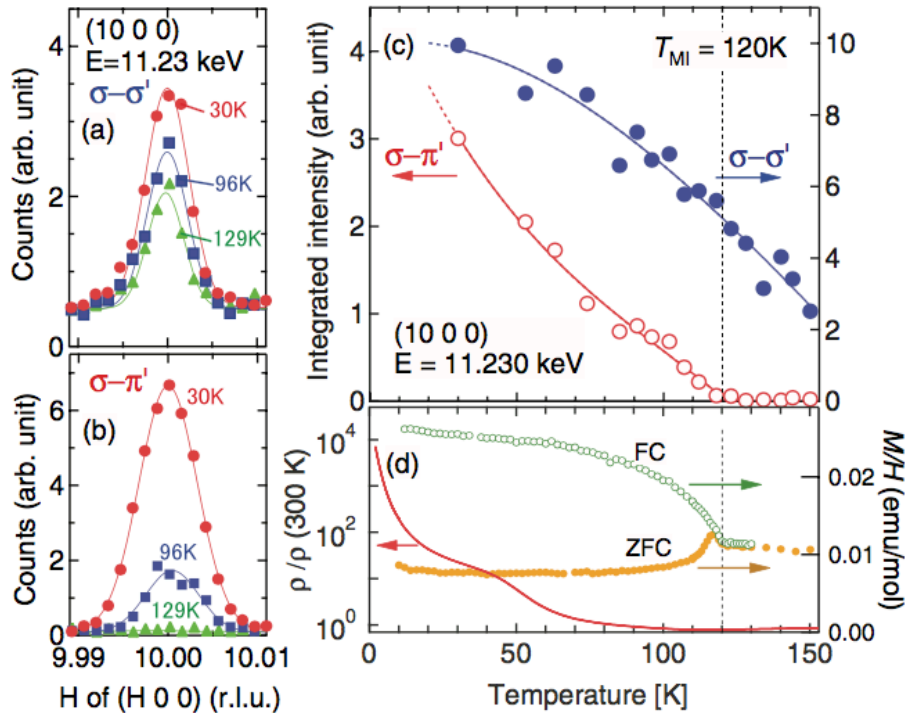


図 2.37: $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における共鳴 X 線回折によって明らかにされた all-in all-out の反強磁性秩序。Ir の L_{III} 吸収端である 11.23 keV に合わせて測定した磁気反射の温度依存性を測定しており、それぞれ (a) σ 入射- σ' 回折と (b) σ 入射- π' 回折の散乱スペクトルを示す。(c) 散乱スペクトル強度の温度依存性。(d) $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率と磁化率。[62]

光学伝導度

図 2.38 は、上田らによって測定された $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (多結晶) の光学伝導度を示している。図 2.38(a,b) は、それぞれ $T = 290\text{K}$ と $T = 10\text{K}$ で測定された $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Y}$) のスペクトルであり、図 2.38(c) は (b) に示したスペクトルのフェルミ準位近傍を拡大した図を示している。希土類元素のイオン半径が小さくなるにつれて、フェルミエネルギー近傍の状態密度が小さくなってモット絶縁体へと近づく傾向が確認できる。これは、Ir-O-Ir 間の結合角が小さくなることによって飛び移り積分 t が小さくなるバンド幅制御に対応している。図 2.39 に、イオン半径の小さな希土類元素 $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Sm}$ を有する組成の温度変化を示すが、温度変化に対して E_F 近傍の状態密度の変化は小さいことがわかる。一方で、図 2.40, 2.42 に示すように、希土類元素のイオン半径が大きな $(\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ や $(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の組成ではフェルミ準位近傍の状態密度の温度変化が大きく変化することが確認できる。これら $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における希土類元素の組成比を系統的に変化させて、光学伝導度の温度変化を相図として示したのが図 2.42 である。 N_{eff} は、結合エネルギー 0.3eV からフェルミ準位までのスペクトル強度の重み (キャリア数) を表している。イオン半径が小さい希土類元素 (Y から Sm) の領域では、キャリア数 N_{eff} が小さく、磁気転移温度 T_N を跨いでも状態密度の大きな変化はない。一方、イオン半径が大きい希土類元素 (Sm から Pr) の領域では、 T_N を跨いでキャリア数 N_{eff} の変化が急峻になっている様子が確認できる。この相図は、2.1.2 で示した RNiO_3 や V_2O_3 の相図とよく似た振る舞いを示しており、希土類元素のイオン半径が Sm になる付近でモット転移が起きていることを示唆する。

また、 $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Sm}$ の光学伝導度のフェルミ準位近傍の振る舞いを見ると、状態密度がリニアに増大する様子が確認できる。この振る舞いはワイル半金属の電子状態を仮定した際に現れる光学伝導スペクトルであり、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ではワイル半金属となることが主張されている [65]。よって、電子相関の効いたモット転移点近傍でワイル半金属が本当に出現するのか興味を持たれており、ARPES によるバンド分散の観測が求められている。

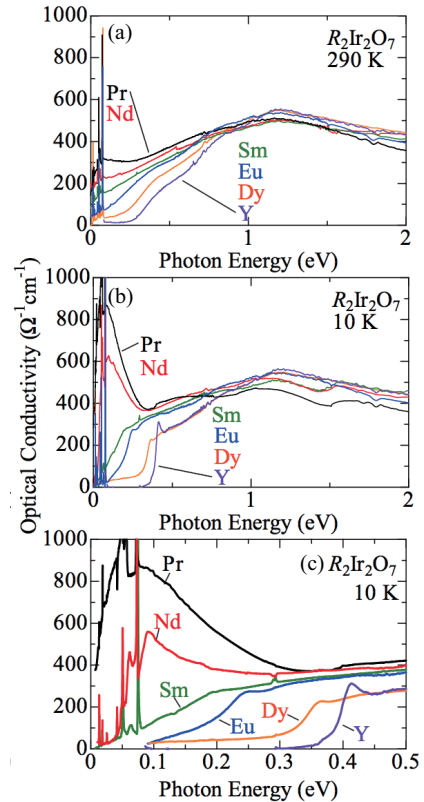


図 2.38: $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の光学伝導度。それぞれ (a) $T = 290\text{K}$ と (b,c) $T = 10\text{K}$ での測定結果 [64]。

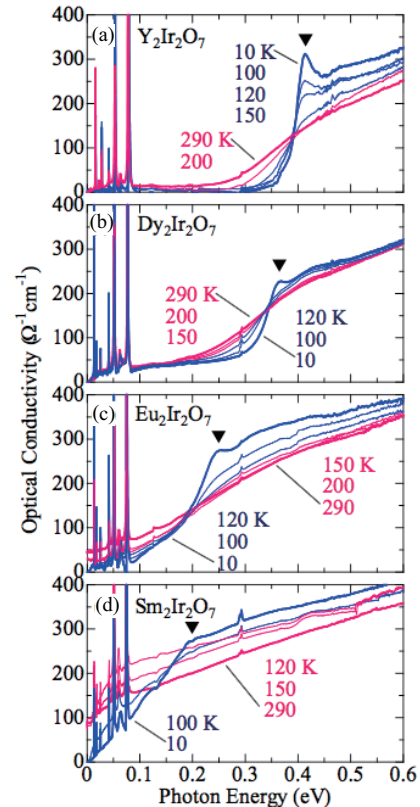


図 2.39: $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における光学伝導度の温度依存性。 [64]

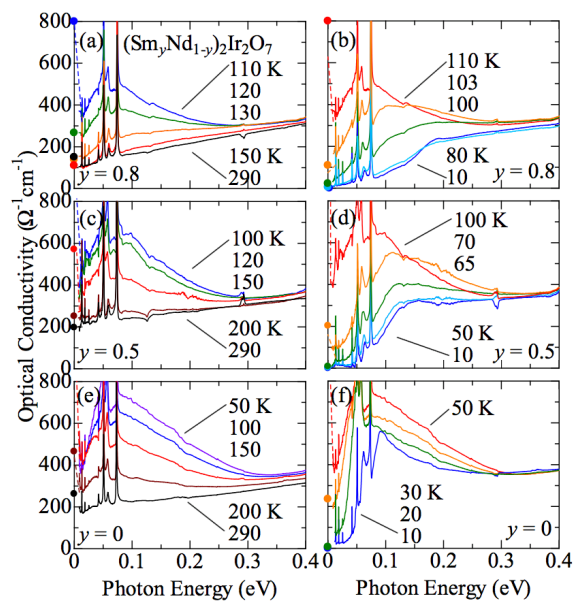


図 2.40: $(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における光学伝導度の温度依存性。それぞれ (a,b) $y = 0$ (c,d) $y = 0.5$ (e,f) $y = 0.8$ の組成における測定結果。左図が T_N 以上、右図が T_N 以下の温度依存性を示している [64]。

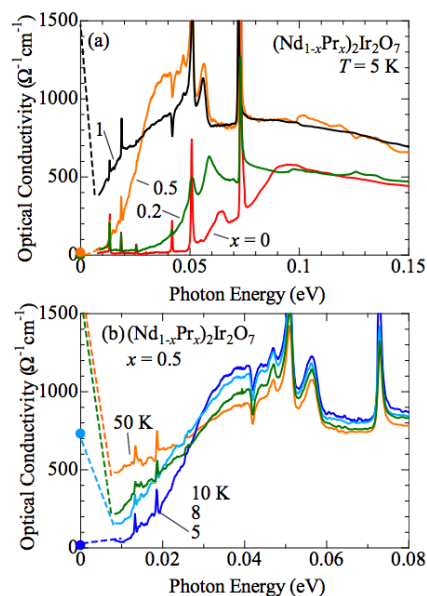


図 2.41: $(\text{Nd}_x\text{Pr}_{1-x})_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の光学伝導度スペクトル。(a) $T = 5\text{K}$ における組成依存性 ($x = 0, 0.2, 0.5, 1$) (b) $x = 0.5$ の組成における温度依存性 [64]。

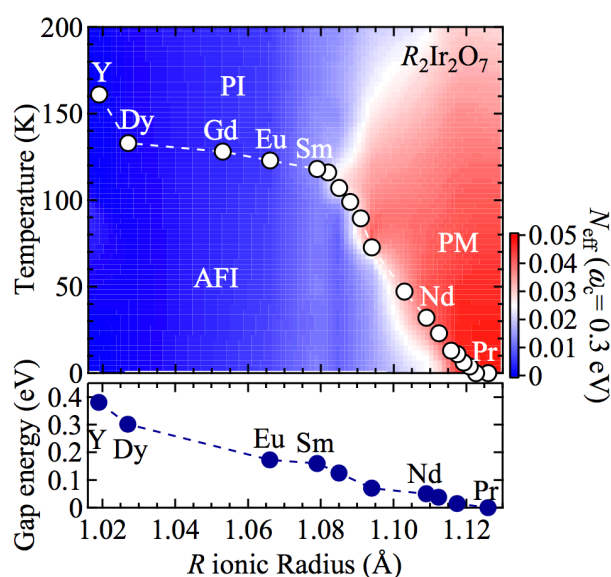
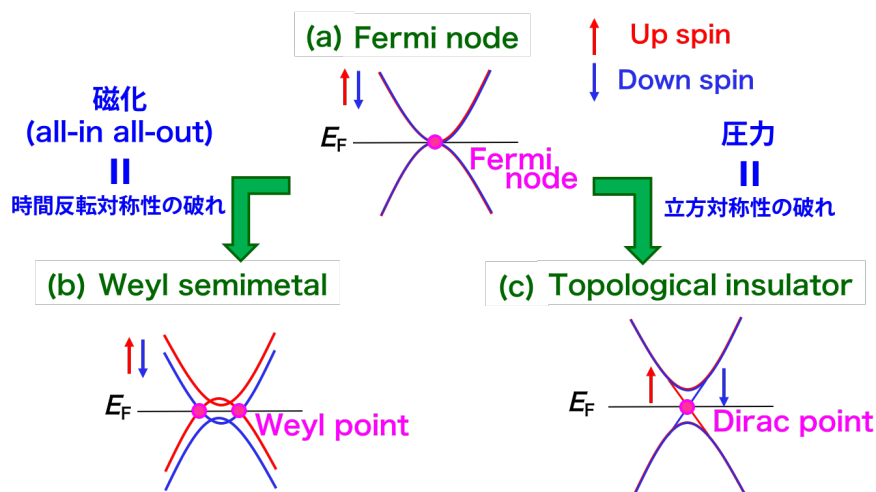


図 2.42: 光学伝導度から得られた $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の相図 [64]

2.2.5 本研究の目的

先述したように、パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は理論・実験の両面において精力的に研究が行われている。その中でも、我々は図 2.43 に示すようなパイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において予測される強相関係トポロジカル量子相に着目して研究を行った。それらの電子状態は、フェルミノード (図 2.43(a)) を出発点とし、対称性が破れることで発現する。 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は Ln サイトを置換していくことで all-in all-out の時間反転対称性を破る磁気秩序を伴った金属絶縁体転移を示すが、この時間反転対称性が破れた相の中にワイル半金属が出現することが理論計算によって予測されている。しかしながら強相関電子系では、多体効果の寄与が大きいため、理論計算と実験結果が一致しないことが多い。パイロクロア型イリジウム酸化物においても電子相関が強いために、その電子状態の予測は難しく、金属絶縁体転移の起源までも自明ではない。よって、この系におけるトポロジカル量子相を議論するには、まず絶縁化する起源を探らなければならない。なぜなら、絶縁相において、バンド絶縁体 (スレーター絶縁体) の描像が成り立てば、図 2.43(b) に示したようなワイル半金属が発現するはずであるが、モット絶縁体の描像が成り立てば、くりこみ因子が 0 になることによって準粒子ピークが消失してしまうためにワイル半金属は存在し得ないからである。この問題を解決するため、我々は ARPES を行ってきた。ARPES は、波数分解した電子状態を直接観測することができる唯一の実験手法であり、パイロクロア型イリジウム酸化物の絶縁相の電子状態については、スペクトル関数の直接観測によって探ることができる。本研究では、 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の中でも、 $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ について実験を行ない、金属絶縁体転移とワイル半金属の観測を試みた。具体的には、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においてトポロジカル量子相の母体電子状態となるフェルミノードが実現しているか調べ、さらに、磁気秩序相を有する $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ や $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子状態を観測することでワイル半金属が存在し得るのか調べた。

図 2.43: $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の相図 [64]

2.3 層状ルテニウム酸化物の金属絶縁体転移

ルテニウム酸化物は、三つの t_{2g} 軌道が伝導に寄与する多軌道電子系として知られている。このような多軌道電子系では、電子の飛び移り積分 t 、軌道内クーロン相互作用 U だけでなく、軌道間クーロン相互作用 U' 、フントカップリング J_H などの新しい相互作用が物性に大きく影響を与える。特に、フントカップリング J_H が露わに現れると、軌道異方性が大きくなることが最近の研究によって明らかとなった。本章では、最初にハバード模型を用いて多軌道電子系のモット転移がどのように現れるのか説明する。その後、多軌道電子系で現れる Hund's metal 的振る舞いと、それに付随して観測されるルテニウム酸化物の軌道選択的金属絶縁体転移について先行研究を交えて紹介する。そして、本研究のターゲットであるルテニウム酸化物の基礎物性と研究目的について説明する。

2.3.1 多軌道ハバード模型で見る多軌道電子系のモット転移

2.1.1 で説明したように、単軌道のハバード模型では電子の飛び移り積分 t と電子相関 U の二つのパラメータによって、モット転移が起きるか決まる。しかし、軌道の数が増えた場合は、軌道の自由度を考えなければならないため、相互作用のパラメーターがさらに増える。多軌道電子系におけるハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i \neq j, l, m, \sigma} t_{ij}^{lm} c_{il\sigma}^\dagger c_{jm\sigma} + U \sum_l \hat{n}_{l\uparrow} \hat{n}_{l\downarrow} + U' \sum_{l \neq m} \hat{n}_{l\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} \\ & + (U' - J_H) \sum_{i, l, m, \sigma} \hat{n}_{il\sigma} \hat{n}_{im\sigma} - J'_H \sum_{i, l \neq m, \sigma} c_{il\sigma}^\dagger c_{im\sigma} c_{il\sigma}^\dagger c_{im\sigma} \end{aligned} \quad (2.12)$$

と表すことができる。ここで、 $c_{il\sigma}^\dagger, c_{il\sigma}$ は i 番目の格子点上の l 軌道にいる σ スピンを持った電子の生成・消滅演算子、 $\hat{n}_{il\sigma}$ は数演算子であり $\hat{n}_{il\sigma} = c_{il\sigma}^\dagger c_{il\sigma}$ を満たす。また、 t_{ij}^{lm} は l, m 格子間の i, j 軌道間における電子の飛び移り積分、 U は軌道内クーロン相互作用、 U' は軌道間クーロン相互作用、 J_H はフントカップリング、 J'_H は異なる軌道間のペアホッピングを表している。これらの相互作用は、クーロン相互作用の回転対称性から $U = U' + 2J_H, J_H = J'_H$ の関係が要請される。これら各相互作用のイメージを図 2.44 に示す。3d 遷移金属酸化物の場合は、 $U \sim 4\text{eV}$ 程度、 $J \sim 0.5\text{eV}$ 程度の大きさを有することが知られている。

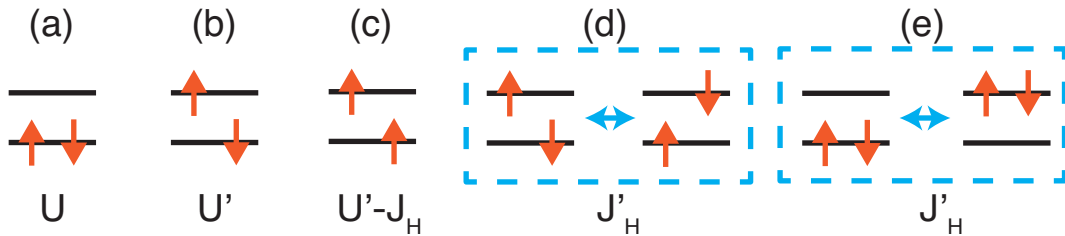


図 2.44: 多軌道電子系における相互作用 (a) 軌道内クーロン相互作用 (b)(c) 軌道間クーロン相互作用 (d)(e) 軌道間のペアホッピング

このような多軌道電子系におけるモット転移では、電子の飛び移り積分 t と電子相関 U の他に、“軌道の数に対する電子の数”と“フントカップリング J_H ”が重要なパラメーターとなる。実際に、2つの孤立したサイトにそれぞれ3軌道 N 電子が存在する場合を考え、電子を1つ動かしたときに生じるエネルギーコストを計算してみる。この時のエネルギーコストは、

$$\begin{aligned}\Delta_{at} &= E_0(N+1) + E_0(N-1) - 2E_0(N) \\ &= [E_0(N+1) - E_0(N)] - [E_0(N) - E_0(N-1)]\end{aligned}\quad (2.13)$$

と表すことができる。この式を用いて、(i) $N=2(|\uparrow, \uparrow, 0\rangle)$ 、(ii) $N=3(|\uparrow, \uparrow, \uparrow\rangle)$ 、(iii) $N=4(|\uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle)$ の場合におけるエネルギーコスト Δ_{at} を計算する。すると、(i),(iii) の場合は、

$$\Delta_{at} = U' - 2J_H = U - 3J_H \quad (2.14)$$

(ii) の場合は、

$$\Delta_{at} = (U' - J_H) + (U - U' - 3J_H) = U + 2J_H \quad (2.15)$$

と求められる。これより、フントカップリングが強くなると (i,iii) の場合はエネルギーコストが小さくなり、(ii) の場合はこれと反対になる。つまり、half filling の場合、フントカップリングは系を局在的にするが、その他の場合、フントカップリングは系を遍歴的にすることを意味する。実際に、フントカップリングに対するモット臨界点の変化を多軌道ハバードモデル (2.15) を用いて定量的に解析した結果を図 2.45 に示す。3つの軌道に電子がそれぞれ1つ (赤線)、2つ (紫線)、フントカップリングを大きくするとモット臨界点 U_c が大きくなる。一方、3つ (青線) 入った場合、フントカップリングを大きくするとモット臨界点 U_c が小さくなることを示されている。

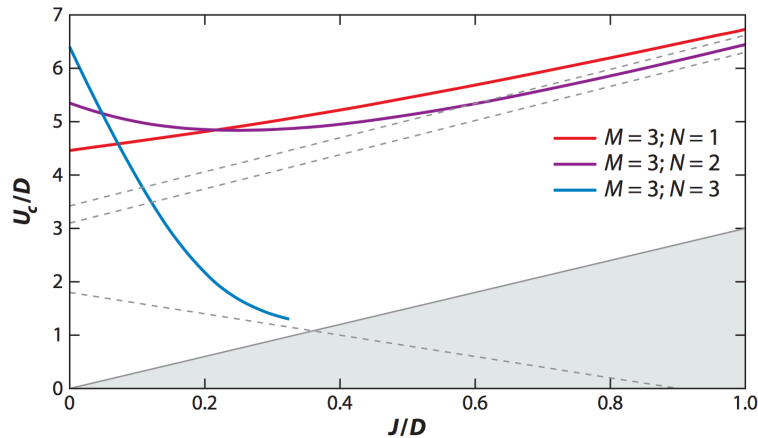


図 2.45: モット臨界点 U_c のフントカップリング J_H 依存性。それぞれ3軌道に1電子 (赤線)、3軌道に2電子 (紫線)、3軌道に3電子 (青線)(half filling) の場合を示す。[66]

さらに図 2.46 は、フントカップリングが電子相関に与える影響を具体例と共に示している。この図は、多軌道ハバード模型を用いて表した t_{2g} 軌道が部分的に占有された遷移金属

酸化物における電子相関の強度マップである。カラー強度は電子相関の強さを表す準粒子の重み Z に対応しており、色が濃い領域は準粒子描像がよく成り立つ領域、色が薄い領域はモット絶縁体の領域を示している。また、黒の bar はモット臨界点 U_c を示しており、bar の中にある白矢印の方向はフントカップリングを強めた際に U_c が動く方向を示している。half filling の場合は、フントカップリングがモット臨界点を小さくする役割を果たす一方で、half filling 以外の場合は、フントカップリングがモット臨界点を大きくする役割を果たしていることがわかる。さらに、half filling 以外の場合は、フントカップリングによってモット臨界点が大きくなる代わりに、電子相関の効いた領域が大きく広がっていることがわかる。このような領域に存在する電子系は、重い電子系で観測されるような振る舞いを示すことや、軌道選択性が大きくなることが予測されており、Hund's metal と呼ばれている。

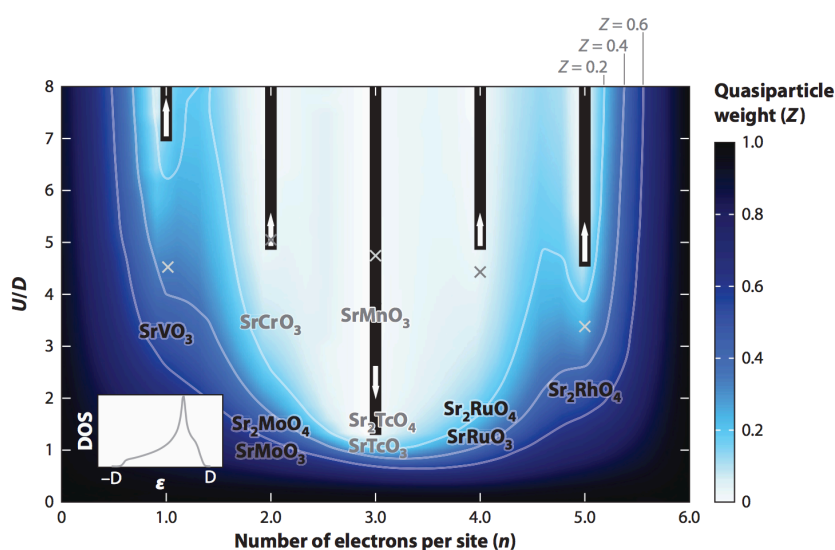


図 2.46: 多軌道ハバード模型を用いて表した t_{2g} 軌道が部分的に占有された遷移金属酸化物における電子相関の強度マップ。カラー強度は電子相関の強さを表す準粒子の重み Z に対応しており、色が濃い領域は準粒子描像がよく成り立つ領域、色が薄い領域はモット絶縁体の領域を示している。縦軸はバンド幅に対する電子相関の強さを表しており、横軸は t_{2g} 軌道を占有する電子数を表している。この計算では、フントカップリングの効果をも $J_H=0.15U$ の大きさとして取り入れている。黒の bar はモット臨界点 U_c を示しており、bar の中にある白矢印の方向はフントカップリングを強めた際に U_c が動く方向を示している。また、X 印はフントカップリングの効果을考慮しない場合 ($J_H=0$) の U_c の位置を示している。[66]

2.3.2 ルテニウム酸化物の基礎物性

Sr_2RuO_4 の電子構造

ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は、銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同じ K_2NiF_4 型の層状ペロブスカイト構造を有する (図 2.47)。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は温度を下げると正方晶から斜方晶に構造相転移をするのに対し、 Sr_2RuO_4 は温度変化で結晶構造は変化しない [69]。 Sr_2RuO_4 は $T_c \sim 1\text{K}$ で p 波超伝導を示す報告もあることから [70]、銅酸化物で発現する超伝導との比較対象として精力的に研究が行われている [67]。

図 2.48 に Sr_2RuO_4 の電気抵抗率を示すが、 ab 方向の電気抵抗率 ρ_{ab} は低温でフェルミ液体的な振る舞い $\propto T^2$ 則に従うことがわかる。 Sr_2RuO_4 は、電気抵抗率の振る舞い $\propto T^2$ の係数 A が大きいことや、 $T \sim 30\text{K}$ 以上でフェルミ液体的振る舞いから逸れることが知られており、強い電子相関を有する。また、 ab 方向の電気抵抗率 ρ_{ab} は低温まで金属的な振る舞いを示す一方、 c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c は高温で金属的な振る舞いから逸れることが確認できる。このような大きな異方性は、 Sr_2RuO_4 の層状構造に由来している。 Sr_2RuO_4 は ab 方向に伸びた RuO_2 面が伝導を担うため、 Ru^{4+} の $4d$ 軌道が伝導に寄与する。 Ru^{4+} の $4d$ 軌道は、酸素の結晶場によって e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂するため、3重縮退した t_{2g} 軌道に4つの電子が配位する。その結果、3つの $4d$ 軌道 (擬2次元軌道 d_{xy} と擬1次元軌道 $d_{yz, zx}$) が混成しあって α, β, γ の3つのフェルミ面を形成する (図 2.49) [68]。 de Haas - van Alphen 測定によれば、 (α, β, γ) の有効質量はそれぞれ、 $(\sim 3, \sim 3.5, \sim 5.5)$ と見積もられており、 $4d$ 軌道を有するにも関わらず強い電子相関を有することが知られている [71][72]。

Sr_2RuO_4 の Hund's metal 的振る舞い

$4d$ 電子系である Sr_2RuO_4 は、銅酸化物などの $3d$ 電子系と比べて d 軌道の広がりが大きくなるためにより遍歴的な電子状態を形成するはずであるが、上記のように実際はモット転移近傍に位置する強い電子相関を持つ。近年の LDA+DMFT 計算から、そのような強い電子相関を持つ起源はフントカップリング J_H によることが明らかとなってきた [73]。表 2.1

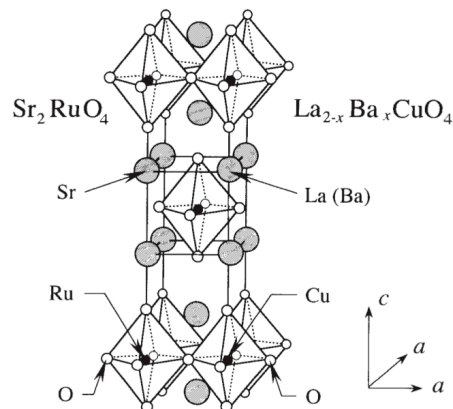


図 2.47: Sr_2RuO_4 の結晶構造 [67]

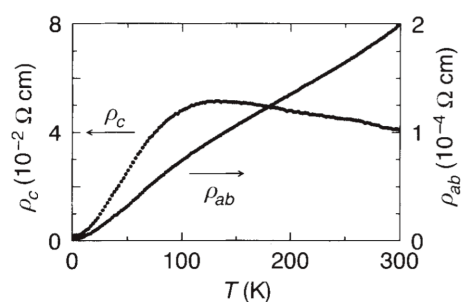


図 2.48: Sr_2RuO_4 の電気抵抗率 [67]

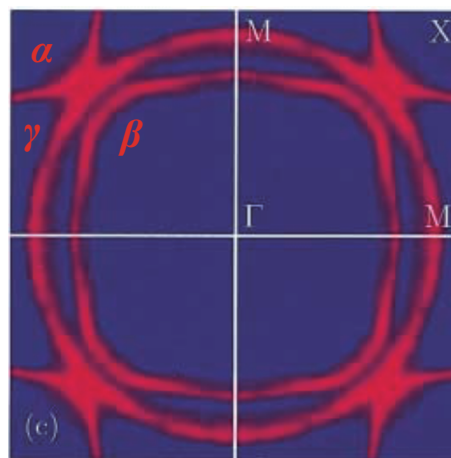


図 2.49: Sr_2RuO_4 のフェルミ面 [68]

に示すように、 U を固定した状態で J_H を強めていくと、 d_{xy} 軌道と $d_{yz, zx}$ 軌道の有効質量 m^*/m_{LDA} が大きくなっていくことがわかる。また、それと同時にフェルミ液体的振る舞いから外れる温度 T^* も低くなっていくことがわかる。このフントカップリング J_H を取り入れた理論計算は、 $4d$ 電子系であるにも関わらず重い電子状態を形成する実験結果 [71] や、 $T = 30\text{K}$ でフェルミ液体的振る舞いから逸れてしまう実験結果 [74] をうまく再現しており、 Sr_2RuO_4 ではフントカップリング J_H が物性に強い影響を及ぼしていることを示唆する。

このように、フントカップリングが強く影響を及ぼす電子系は Hund's metal と呼ばれて精力的に研究されているが、フントメタルのもう一つの特徴として軌道異方性が強くなることが挙げられる。表 2.1 に示すように、フントカップリング J_H が大きくなるにつれて d_{xy} 軌道と d_{xz} 軌道の m^*/m_{LDA} と T^* の異方性が大きくなることがわかる。実際に、ARPES 測定によって α, β, γ の有効質量や T^* に大きな軌道異方性が確認されている。理論計算によれば、このような軌道異方性が大きくなる時軌道選択的モット転移が発現することが予測されている [66]。図 2.51 は、3つの軌道に4つ電子が入った状況(ルテニウム酸化物と同じ電子状態)を考えた多軌道ハバードモデルで描ける電子状態の相図を表しているが、フントカップリングが大きくなる時軌道選択的モット転移が現れることを予測している。

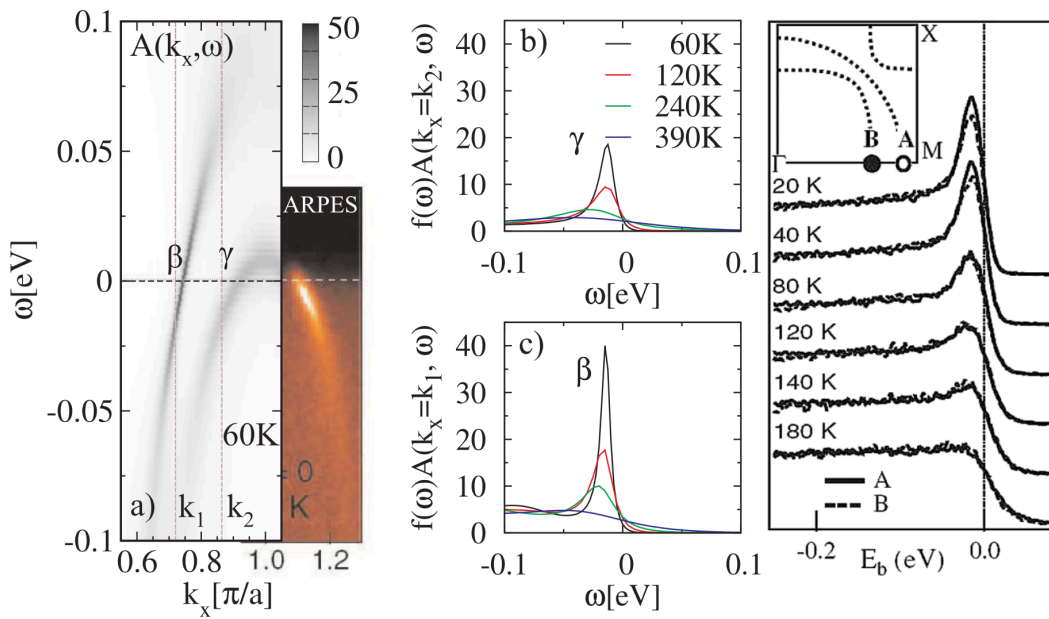


図 2.50: LDA+DMFT 計算で再現された Sr_2RuO_4 の電子状態。(a)(左図) 計算による Γ -M 方向のスペクトル関数 $A(k, \omega)$ (右図)ARPES の実験結果 (b,c)(左図) 計算による γ, β の EDC スペクトルの温度依存性 (右図)ARPES による EDC の温度依存性。 [73]

表 2.1: Sr_2RuO_4 における有効質量 m^*/m_{LDA} とフェルミ液体的振る舞いから逸れる温度 T^* のフロントカップリング J_H 依存性 ($U = 2.4\text{eV}$ を固定した場合)[73]

J [eV]	$m^*/m_{\text{LDA}} _{xy}$	$m^*/m_{\text{LDA}} _{xz}$	T_{xy}^* [K]	T_{xz}^* [K]	$T_{>}$ [K]
0.0, 0.1	1.7	1.7	>1000	>1000	>1000
0.2	2.3	2.0	300	800	>1000
0.3	3.2	2.4	100	300	500
0.4	4.5	3.3	60	150	350

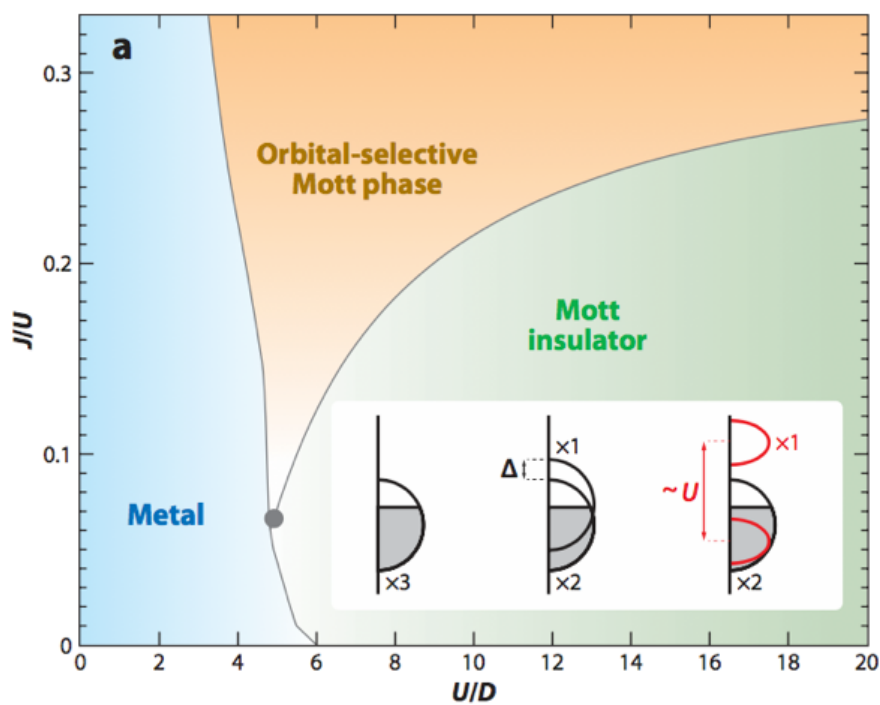


図 2.51: 3つの軌道に4つ電子が入った状況 (ルテニウム酸化物と同じ電子状態) を考えたハバードモデルで描ける電子状態の相図。縦軸は電子相関に対するフロントカップリング J_H の大きさ U/J_H 、横軸はバンド幅に対する電子相関の大きさ U/D を表している。挿入図は軌道選択的モット転移が起きた際の状態密度の概略図を表している。[66]

2.3.3 ルテニウム酸化物における軌道選択的モット転移

上記のように、軌道選択的モット転移は理論的に盛んに研究が行われているものの、現実に軌道選択的モット転移が発現するのかどうか未だ確定していない。ルテニウム酸化物における軌道選択的モット転移の研究は、主に $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ を舞台として行われてきた。図 2.52 に $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の相図を示す。Sr サイトを Ca に置換していくと、 RuO_6 八面体が回転してバンド幅が縮むことによって電子相関が強くなる。その結果、反強磁性転移や強磁性転移、金属絶縁体転移などの多彩な物性を示すようになり、最終的にはモット絶縁体へと変化する。その中でも、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ はモット転移直上に位置する強相関金属であるため、軌道

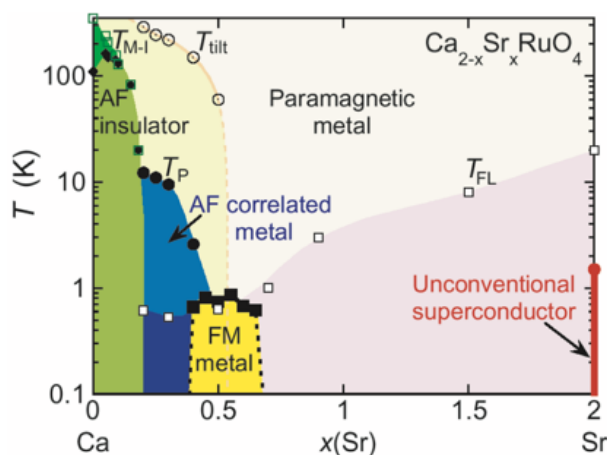


図 2.52: $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の相図 [75]。Ca をドーピングしていくにつれて電子相関が強まることで金属からモット絶縁体へと転移する。

選択的モット転移の発現が予測されて、実験的にも精力的に研究されてきた。しかしながら、ARPES による研究では統一的な見解が得られておらず、軌道選択的モット転移を支持する報告 [76] と支持しない報告がある [77]。まず、軌道選択的モット転移の存在を支持する Neupane らの実験結果を図 2.53 に示す。励起光 21eV を用いて ARPES 測定を行い、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ の電子状態を測定している。図 2.53(b,c) の二階微分したバンド分散を見ると、 $d_{xz,yz}$ 軌道は不完全ながら確認することができる一方、 d_{xy} 軌道のバンド分散は消失していることがわかる。彼らは、この理由を d_{xy} 軌道がモット転移したためであり、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ において軌道選択的モット転移が発現していると結論づけている。一方、下山田らは $\text{HeII}\alpha$ ($h\nu=40.814\text{eV}$) を励起光として ARPES 測定を行った結果から軌道選択的モット転移の存在を否定している (図 2.54, 2.55)。図 2.54 は、それぞれ Sr_2RuO_4 (左図) と $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ (右図) のフェルミ面を示している。 Sr_2RuO_4 では α, β, γ の 3 つのフェルミ面が確認できる。また、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ では RuO_6 八面体の回転によってバンドが折り返されているが、 Sr_2RuO_4 と同様に α, β, γ の 3 つのフェルミ面が存在している。これは、Neupane らによって測定された $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ の測定結果と異なる。また、図 2.55 は (a) Γ -X 方向と (b) Γ -M 方向におけるバンド分散のイメージを示しているが、どちらの方向にも d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 全ての軌道がフェルミ面をよぎる様子が確認されている。これらの結果から、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ では軌道選択的モット転移が実現していないことが結論づけられている。このように、 $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ における軌道選択的モット転移の存在は未だ実証されていない。

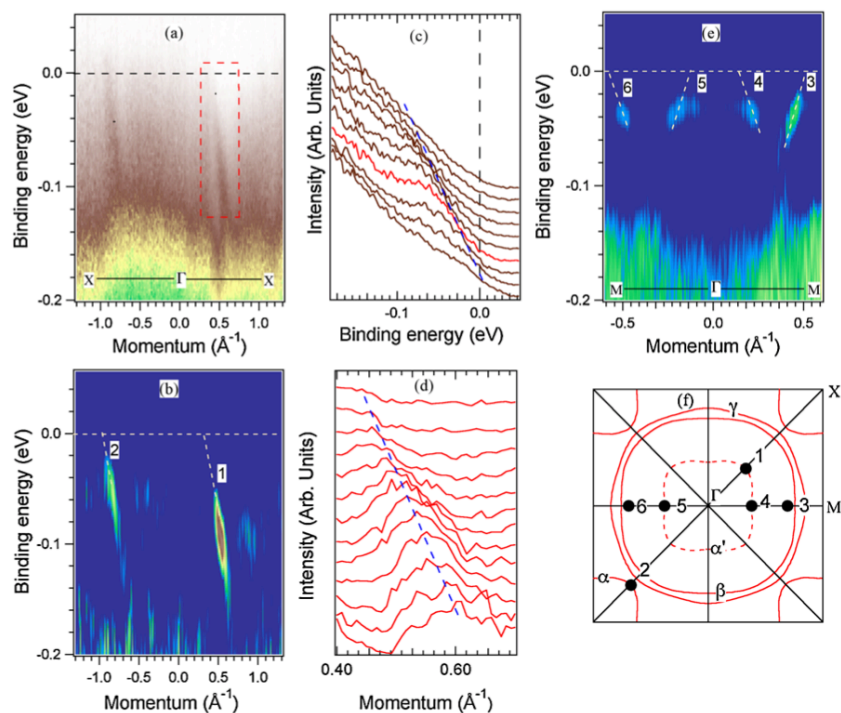


図 2.53: Neupane らによって測定された $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ の電子状態。(a) X- Γ -X 方向におけるバンド分散のイメージ。(b)(a) の二階微分。(c-d)(a) の赤線枠内における EDC と MDC。(e) M- Γ -M 方向のバンド分散を二階微分したイメージ。(f) LDA 計算による Sr_2RuO_4 のフェルミ面。黒点は (b,e) で示したバンド分散に対応している [76]。

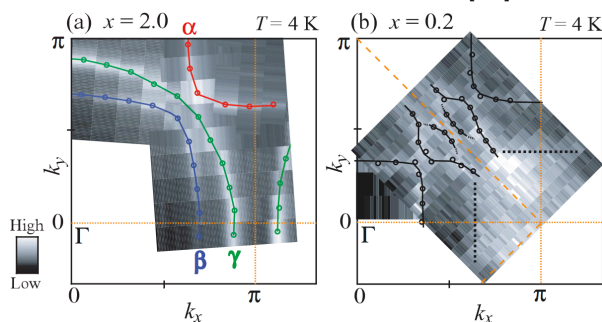


図 2.54: 下山田らによって測定された Sr_2RuO_4 (左図) と $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ (右図) のフェルミ面 [77]。

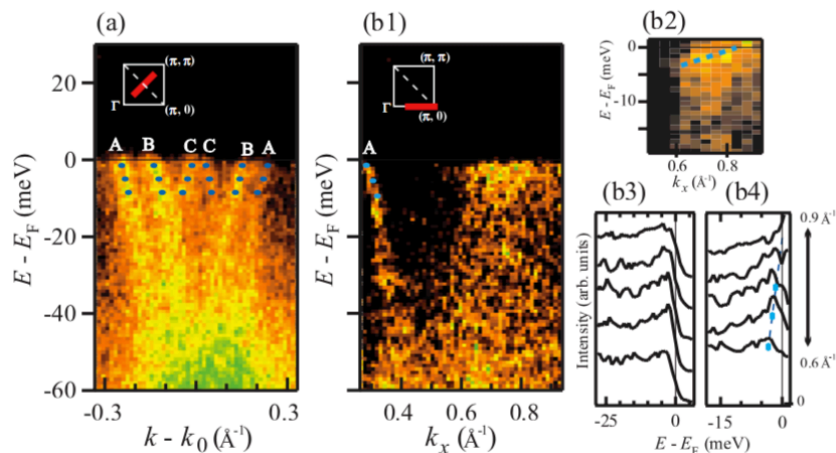


図 2.55: 下山田らによって測定された $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ の電子状態。(a) X- Γ -X 方向におけるバンド分散のイメージ。(b) M- Γ -M 方向におけるバンド分散のイメージ [77]。

Sr₃Ru₂O₇ の基礎物性

上記のように、ルテニウム酸化物の軌道選択的金属絶縁体転移は Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO₄ を舞台として研究が行われてきたが、未だ軌道選択的金属絶縁体転移の直接観測に至っていない。そこで我々は、Ca ドープによるバンド幅制御によって電子状態を調べるのではなく、Ru サイトの元素置換による電子状態を系統だって調べることを考えた。ルテニウム酸化物では、Ru サイトを Ti や Fe、Mn に置換すると金属絶縁体転移を示すことが知られている [80, 81, 82, 83, 84, 85]。その中でも、特に先行研究が多く行われている Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ に注目した [86, 85, 87, 88, 78, 89, 90]。

まず、Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ の母物質である Sr₃Ru₂O₇ の基礎物性について説明する。図 2.56 に示すように、Sr₃Ru₂O₇ は Sr₂RuO₄ と異なり RuO₂ 面が二層構造となる。よって d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 軌道のバンドは、それぞれ結合軌道と反結合軌道に分裂する。さらに、RuO₆ 八面体が c 軸回転しているため、ブリルアンゾーンが畳み込まれてバンド分散が折り返される。その結果、Sr₃Ru₂O₇ のフェルミ面は図 2.57 のようになることが知られている [79]。また、Sr₃Ru₂O₇ における各軌道の有効質量 m^*/m_{LDA} は、 $(\alpha_1, \alpha_2, \beta, \gamma_1, \gamma_2) = (\sim 6.9, \sim 10.1, \sim 5.6, \sim 7.7, \sim 8.4)$ となり、Sr₂RuO₄ と比べて電子相関が大きく増強されている [91]。実際に、図 2.58 に示すように、電気抵抗は $T^* = 20\text{K}$ 以下で大きな比例係数 A を持つ T^2 則に従う強相関金属の振る舞いを示す [92]。さらに、電子比熱係数は T^* 以下で増大し、低温で大きな値 $C_e/T = 110\text{mJ/mol}$ を示す [93]。帯磁率も高温でキュリーワイス的振る舞いを示し、 T^* 付近で大きな値を示しており、重い電子状態を有することが報告されている [92]。また、Sr₃Ru₂O₇ は量子臨界点近傍に位置する電子状態を有することが知られている。量子臨界点にある電子系は、絶対零度まで秩序相への相転移を起こさないが、圧力や化学組成、磁場などの制御パラメータを印可することによって量子相転移を引き起こすことができる。Sr₃Ru₂O₇ の場合は、6-8T の磁場印可に伴って常磁性からメタ磁性へ転移するとともに、電気抵抗率の温度依存性がフェルミ液体的振る舞い ($\propto T^2$) から非フェルミ液体的振る舞い ($\propto T$) へと変化する [94]。これら基礎物性の温度依存性は f 電子が関わる重い電子系と共通する振る舞いであり、強い電子相関を有することを示唆する [95][96]。しかし、Sr₃Ru₂O₇ で形成される重い電子状態は、CeRu₂Si₂ のような重い電子系で説明される伝導バンドと局在バンドの cf 混成では説明できない。我々は、Sr₃Ru₂O₇ で形成される重い電子状態の起源が上記で説明した Hund's metal 的振る舞いによって説明されるのではないかと考えた。もし、Hund's metal の描像が正しいならば軌道選択的モット転移が発現するはずである。そこで、金属絶縁体転移を示す Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ に注目し、軌道選択的モット転移が発現するか調べるために電子状態の観測を行うことにした。

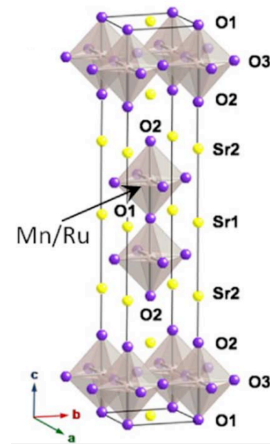


図 2.56: Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ の結晶構造 [78]。

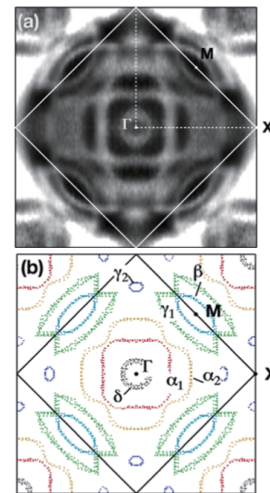


図 2.57: Sr₃Ru₂O₇ のフェルミ面 [79]。

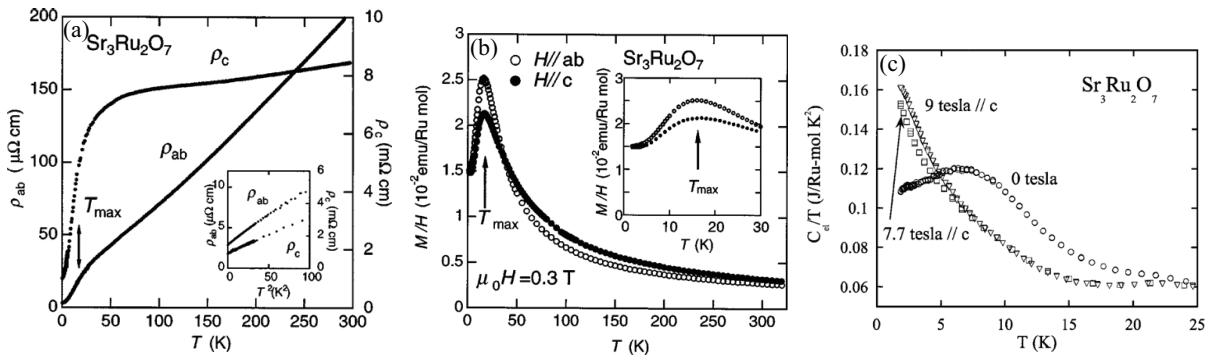


図 2.58: $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ の基礎物性。(a) 電気抵抗率 (b) 磁化率 (c) 比熱 [92][97]。

$\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ における金属絶縁体転移

図 2.59 に示すように、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ は Mn をドーピングすると金属絶縁体転移を示すようになる [85]。Ru サイトに Mn を 5% 置換するだけで金属絶縁体転移を示すようになり、Mn を 20% 以上置換するとモット絶縁体的な振る舞いを示すようになることが確認できる。さらに、金属絶縁体転移と同時に磁気転移することも知られており、中性子散乱から $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の 4 倍周期を持った E -type の反強磁性秩序を形成することが明らかとなっている [88]。この系では Ru サイトに Mn を直接置換しているため、Mn が物性に与える役割について興味を持たれている。X 線吸収スペクトルの実験によれば、ルテニウムは Ru^{4+} に対してマンガンは Mn^{3+} としてホールドーピングされることが明らかとなっている [98]。Mn³⁺ として置換された場合、 $3d$ 軌道に $(t_{2g}^3 e_g^1)$ として電子が配置されるとともに、 e_g 軌道の結晶場が通常と逆転することによって $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が入る。このことから、Mn 置換はホールドーピングの役割だけでなく、 $\text{Mn}3d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{Ru}4d$ 軌道の相互作用によって金属絶縁体転移を引き起こしている可能性も考えられる。また XPS の実験によれば、Mn を置換するほどモット絶縁体の電子状態に近づいていくことが確かめられており、Mn を置換していくほど電子相関が強くなっている可能性もある [89]。このように、フントメタルであるルテニウム酸化物に不純物置換を行うと、どのように金属絶縁体転移が発現するのか未だ定かではない。

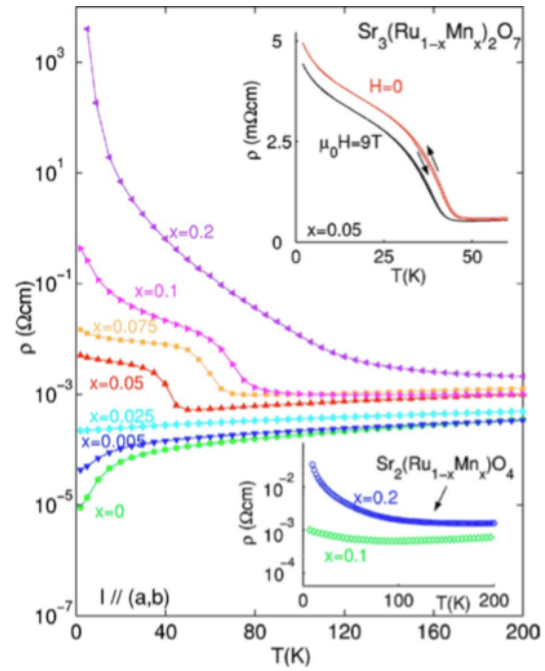


図 2.59: $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ の電気抵抗率。Mn をドーピングしていくにつれて金属絶縁体転移を示すようになる [85]。

2.3.4 本研究の目的

層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は、疑一次元軌道 $4d_{yz,xx}$ と疑二次元軌道 $4d_{xy}$ 軌道が混成し合うことによって、 α, β, γ の3枚のフェルミ面が伝導に寄与する多軌道電子である [68]。この物質は、 $4d$ 軌道という比較的大きな軌道を有するにも関わらず、有効質量が大きく、 ab 面内の抵抗率も $T = 30\text{K}$ という低い温度でフェルミ液体的振る舞いから逸れてしまう [74]。近年の多軌道電子系を対象とした理論計算によれば、これら特徴的な振る舞いの起源はフントカップリング J_H によることが指摘されており、ルテニウム酸化物がなぜ重い電子状態を形成するのか明らかになってきている [66]。これらフントカップリング J_H が大きな影響を及ぼす多軌道電子系は、フントメタルと呼ばれて理論研究が盛んに行われているが、これらフントメタルのもう一つの特徴として、軌道選択的モット転移を引き起こすことが予測されている。ルテニウム酸化物における軌道選択的モット転移の実験的な立証は $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ によって試みられてきた。しかしながら、軌道を選り分けて電子状態を観測できる ARPES できさえも軌道選択的モット転移を立証できておらず、果たして現実には軌道選択的モット転移は発現しうるのか定かではない [76][77]。そこで我々は、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ と同様に金属絶縁体転移を生じる $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ に着目した。図 2.59 に示すように、 $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ では Mn を置換していくにつれて、金属絶縁体転移を示すようになる [85]。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の場合と比べても、金属絶縁体転移の際に誘発される結晶格子の歪みは 10 倍程度小さいため [85]、純粋な電子相関の効果による軌道選択的モット転移の有無を系統だって調べることができる。本研究では、Mn0%から 20%までドーピングしたサンプルについて系統的に ARPES 測定を行い、軌道選択的モット転移の有無について調べた。

第3章 光電子分光法

物質の物性を理解するためにはその電子構造、特にフェルミ準位近傍の構造を知ることが必要である。その電子構造を直接観測できるのが光電子分光であり、固体物性の研究において非常に強力なツールとして知られている。以下ではその光電子分光の原理を解説する。

3.1 光電子分光の原理

光電子分光は、光を物質に照射すると光電効果により電子が放出される外部光電効果を基礎としている。その際に発生する電子が光電子と呼ばれる。光電効果は Hertz により 1887 年に発見され、1905 年に Einstein が光電子仮説により理論的根拠を与えた。一般に、電子遷移は短時間 ($\sim 10^{-16}$ 秒) に起こり、原子核振動の周期 ($10^{-12} \sim 10^{-14}$ 秒) より短いため、電子遷移は格子に対して断熱的に取り扱うことができる (これを Franck-Condon 原理と呼ぶ)。また、実際の物質中では電子管にクーロン反発が働いており、電子は互いを避けあって運動する。ここでは電子相関を無視し、電子は他電子から受けるポテンシャルの平均場中を独立に運動していると考え (一電子近似)。図 3.1 に光電子励起過程の模式図を示す。仕事関数 ϕ より高いエネルギーの光子 $h\nu$ を吸収すると、終状態 E_f に励起された電子は、運動エネルギー $E_{kin} = E_f - E_{vac}$ を持った光電子が真空中に放出される。この過程はエネルギー保存則が成り立つため、

$$h\nu = E_f - E_i = E_{kin} + E_B + \phi \quad (3.1)$$

という関係式が成り立つ。これにより、光電子の運動エネルギー E_{kin} を測定することで物質中の電子の結合エネルギー E_B を知ることができる。

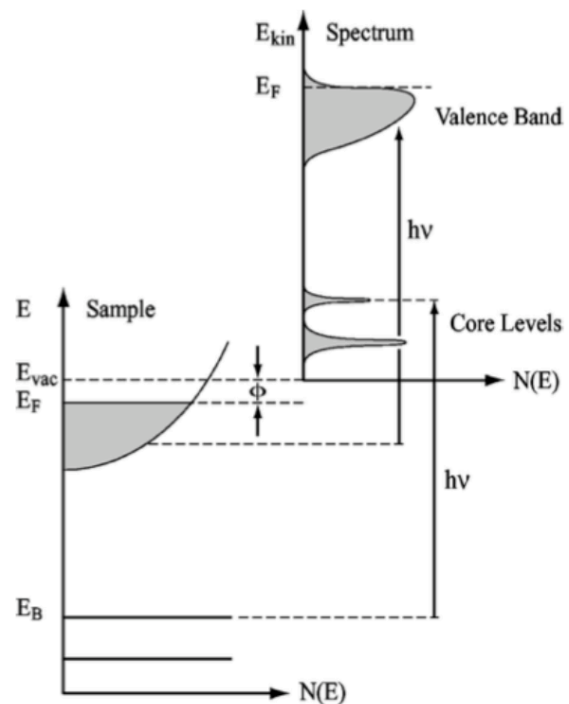


図 3.1: 光電子分光のイメージ図 [4]。

3.2 光電子励起過程

本来、光電子励起過程を記述する上で、励起、輸送、脱出という過程は、一連の非弾性散乱過程である1ステップモデルとして扱われるべきである。しかし、1ステップモデルと比べて、3ステップモデルは結果的に良い近似を与えるので、経験的に単純な3ステップモデルを用いて光電子の放出過程を考えることが多い。3ステップモデルとは、光電子の放出過程を以下の3段階に分解し、それぞれが独立に生じると仮定したモデルである(図3.2)。

1. 固体中の電子が格子を吸収し励起される過程
2. 励起された電子が表面へ輸送される過程
3. 励起された電子が表面を抜けて真空中に脱出する過程

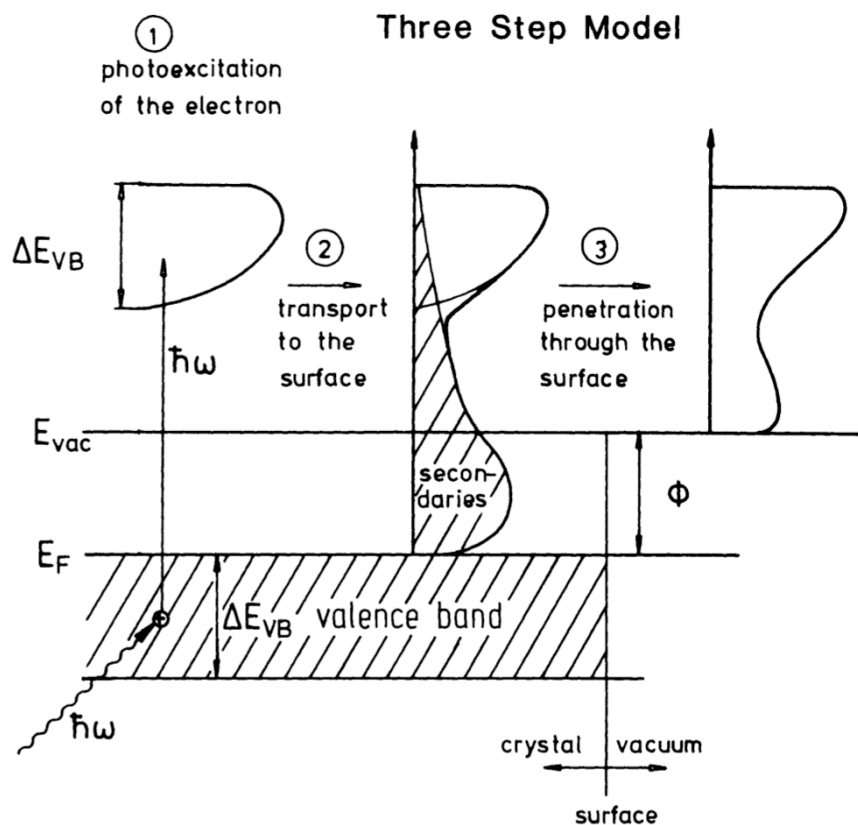


図 3.2: 光電子脱出過程に関するモデル [99]

まず、光電子励起過程について説明する。入射光 $h\nu$ による励起過程の前後を、始状態 i 、終状態 f とし、波動関数 Ψ_i^N から Ψ_f^N への遷移を考える。エネルギー固有値をそれぞれ E_i^N 、 E_f^N とする。さらに、入射光と電子の相互作用を表す摂動ハミルトニアンを \mathcal{H}_{int} とし、電子の遷移確率を $\omega_{f,i}$ と表す。Fermi の黄金則より遷移確率 $\omega_{f,i}$ は

$$\omega_{f,i} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f^N | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (3.2)$$

となる。ここで、 \mathcal{H}_{int} を具体的に考える。電磁場中における質量 m 、電荷 e を持つ荷電粒子の 1 体のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{e}{c} \varphi \quad (3.3)$$

である。結晶の作る周期ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ をとし、交換関係 $[\mathbf{A}, \mathbf{p}] = i\hbar \nabla$ を用いると、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + \frac{e}{c} \varphi + V(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

と表せる。ここで、スカラーポテンシャル φ をゼロにするゲージを取る。また、 \mathbf{A}^2 の項は、線形光学の範囲では \mathbf{A} の項に対して無視できるほど小さく、 $\nabla \cdot \mathbf{A}$ を含む項は、原子のスケールより十分に長い波長の光において $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ と考えて良い場合が多い (電気双極子近似)。すると、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) - \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \equiv \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int} \\ &\quad (\mathcal{H}_{int} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

と表せる。

一電子近似が成り立つ範囲では、始状態の波動関数 $|\Psi_i^N\rangle$ と終状態の波動関数 $|\Psi_f^N\rangle$ が Slater 行列式で表せられる。よって、励起された光電子とそれ以外の $N-1$ 電子系の波動関数に分離でき、

$$|\Psi_i^N\rangle = C |\phi_i^k\rangle |\Phi_i^{N-1}\rangle \quad (3.6)$$

$$|\Psi_f^N\rangle = C |\phi_f^k\rangle |\Phi_f^{N-1}\rangle \quad (3.7)$$

と表せられる。ここで、 $|\phi_i^k\rangle, |\phi_f^k\rangle$ は、それぞれ励起前後における光電子の波動関数、 $|\Psi_i^{N-1}\rangle, |\Phi_f^{N-1}\rangle$ は、それぞれ励起前後における $N-1$ 電子系の波動関数である。また、 C は全波動関数を反対称化する演算子である。これより、式 (3.6), (3.7) と式 (3.5) を用いて、式 (3.2) に示した遷移確率中の行列要素を書き直すと、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_f^N | \mathcal{H}_{int} | \Psi_i^N \rangle &= \langle \phi_f^k | \mathcal{H}_{int} | \phi_i^k \rangle \langle \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \\ &= \langle \phi_f^k | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \phi_i^k \rangle \langle \Psi_f^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle \\ &= M_{f,i}^k \sum_m c_{m,i} \end{aligned} \quad (3.8)$$

となる。ここで、 $M_{f,i}^k = \langle \phi_f^k | \mathcal{H}_{int} | \phi_i^k \rangle$ は双極子遷移行列要素 (マトリックスエレメント)、 $c_{m,i} = \langle \Psi_m^{N-1} | \Psi_i^{N-1} \rangle$ は状態 i から状態 m へ遷移する確率である。以上より、波数 \mathbf{k} における光電子スペクトル強度は $\omega_{f,i}$ を用いて

$$I(\mathbf{k}, E_{kin}) = \sum_{f,i} \omega_{f,i} \propto \sum_{f,i} |M_{f,i}^k|^2 \sum_m |c_{m,i}|^2 \delta(E_{kin} + E_m^{N-1} - E_i^N - h\nu) \quad (3.9)$$

与えられる。仮に電子相関を無視した場合には、ある一つの状態 $m = m_0$ に対して $|c_{m,i}|^2 = 1$ となり、それ以外の状態で $|c_{m,i}|^2 = 0$ となる。一方、電子の多体効果を考慮する場合には、状態 $m = m_0$ に限らず $|c_{m,i}|^2 \neq 0$ となる。

このような電子相関を取り入れる場合には、Green 関数を用いた計算が広く用いられる。ここで、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。

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \sum_m \frac{|\langle \Psi_m^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle|^2}{\omega - E_m^{N-1} + E_i^N + i0^+} \quad (3.10)$$

$c_{\mathbf{k}}$ は波数 \mathbf{k} 、エネルギー ω における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 $A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega)$ は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= \sum_m |\langle \Psi_m^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(\omega - E_m^{N-1} + E_i^N) \\ &= \sum_m |c_{m,i}|^2 \delta(E_{kin} - h\nu - E_m^{N-1} + E_i^N) \end{aligned} \quad (3.11)$$

と表せる。ここで、 $\omega = E_{kin} - h\nu$ 、 $c_{m,i} = \langle \Psi_m^{N-1} | c_{\mathbf{k}} | \Psi_i^N \rangle$ を用いた。これより、式 (3.9) の光電子強度は $A(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて

$$I(\mathbf{k}, \omega) \propto |M_{f,i}^{\mathbf{k}}|^2 A(\mathbf{k}, \omega) f(\omega) \quad (3.12)$$

と表すことができる。ここで、 $f(\omega)$ はフェルミ分布関数であり、 $f(\omega) = (\exp(\omega/k_B T) + 1)^{-1}$ を満たす。

さらに、電子-フォノン相互作用や電子-電子相互作用などで生じる 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

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} \quad (3.13)$$

で表される。これにより、1 粒子スペクトル関数 (3.11) は

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(\mathbf{k}, \omega) \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{[\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)]^2} \end{aligned} \quad (3.14)$$

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

$$\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.15)$$

与えられる。相互作用を考えない場合と比べて、ピーク位置が $\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ だけシフトし、ピークの幅が $\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ だけ広がる。この幅は、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対応する。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幅に繰り込まれている。一般的にはこの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

解析できる。ところで、 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ は Dyson 方程式 (3.13) より Green 関数 $G(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて $\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = \omega - \varepsilon_k - G^{-1}(\mathbf{k}, \omega)$ と書けるので因果律を満たす、よって、自己エネルギーの実部と虚部に対してもまた Kramers-Kronig の関係式

$$\text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi}g \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega')}{\omega - \omega'} \quad (3.16)$$

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、 $A(\mathbf{k}, \omega)$ に準粒子ピークの他に、フェルミ準位から離れた位値でブロードなピークが現れる。 $A(\mathbf{k}, \omega)$ の準粒子ピークの項はコヒーレント部分、サテライトを表す項はインコヒーレント部分と呼ばれる。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と比較してフェルミ準位を中心に、バンドの分散幅が $z_k (< 1)$ 倍に狭くなる。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_k 倍になっていることを示す。この z_k はくりこみ因子と呼ばれ、

$$z_k = \left[1 - \left| \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\varepsilon_k^*} \right]^{-1} \quad (3.17)$$

と定義される。ここで、 ε_k^* は式 (3.13) の極値であり、 $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ と直線 $\omega - \varepsilon_k$ の交点として求まる。この z_k を用いて、 $G(\mathbf{k}, \omega)$ と $A(\mathbf{k}, \omega)$ を次のようにコヒーレント部分及びインコヒーレント部分に分離できる:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{z_k}{(\omega - \varepsilon_k^*)^2 - i\Gamma_k^2} + G_{\text{incoherent}} \quad (3.18)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \frac{z_k}{\pi} \frac{\Gamma_k}{(\omega - \varepsilon_k^*)^2 + \Gamma_k^2} + A_{\text{incoherent}} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon_k^* = z_k [\varepsilon_k + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)], \Gamma_k = z_k |\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)| \quad (3.20)$$

図 3.3(b) にスペクトル関数の様子を示す。

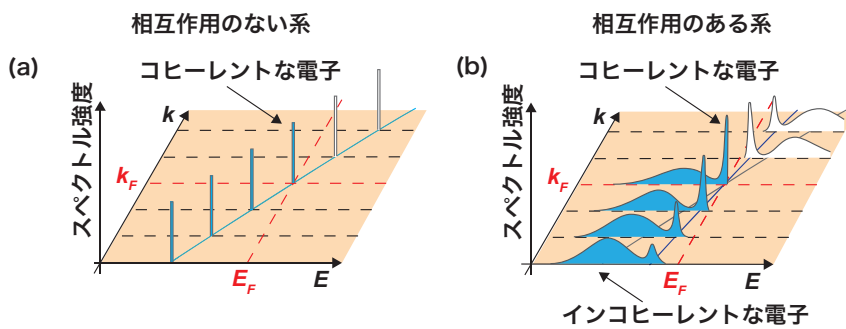


図 3.3: (a) 相互作用のない場合、(b) 相互作用のある場合のスペクトル関数

3.3 光電子輸送・放出過程

励起された電子の固体中における平均自由行程は、光電子分光のバルク感性性を決める重要な因子であり、3ステップモデルの表面輸送過程に関連している。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 ($\geq 10\text{eV}$) で電子電子散乱が支配的であり、その微分断面積はプラズモン励起によるエネルギー損失関数 $\text{Im}[-1/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)]$ ($\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ は誘電関数) を用いて以下のように与えられる。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{\hbar}{\pi e a_0}\right)^2 \frac{1}{q^2} \text{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right] \quad (3.21)$$

ここで、 $a_0 = 0.529\text{\AA}$ はボーア半径である。したがって、散乱確率はプラズマ振動数 $\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2} \sim 10 \sim 25\text{eV}$ で極大となる。誘電数は物質により異なるが、電子電子散乱が支配的な高エネルギー光で励起された電子はもはや自由電子ガスとして取り扱うことができる。このとき、励起電子の平均自由行程 λ は電子間距離 r_s を用いて

$$\lambda^{-1} \sim \sqrt{3} \frac{a_0 R}{E_{kin}} r_s^{3/2} \ln \left[\left(\frac{4}{9\pi} \right)^{2/3} \frac{E_{kin} r_s^2}{R} \right] \quad (3.22)$$

と表される。ここで、 $R = 13.6\text{eV}$ はリュードベリ定数である。この式より、 λ を光励起された電子の運動エネルギー E_{kin} の関数として描いた曲線を図 3.4 に示す。これは、光電子脱出深さに関するユニバーサルカーブと呼ばれ、ほとんど物質によらず成り立つ。一方、低エネルギー電子 ($\ll 10\text{eV}$) の場合は、物質依存性の影響や電子フォノン散乱の影響も無視できなくなる。ただし、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と考えられる。

光励起した電子が固体表面にたどり着いた後、真空中に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 ϕ と呼ぶ。仕事関数 ϕ を超えると電子は真空中に放出され、この電子をアナライザーで分析することで光電子分光測定を行える。単結晶試料の劈開面に対して光電子分光測定を行うと、表面での運動量保存則により光電子の放出角度は固体中の運動量を反映している。光電子の運動エネルギーを角度依存性まで測定するのが角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES) である。一方で、多結晶試料や試料表面での秩序が不十分な試料の場合は角度依存性が平均化される。そのような測定は角度積分光電子分光 (Angle-Integrated Photoemission Spectroscopy: AIPES) と呼ばれる。

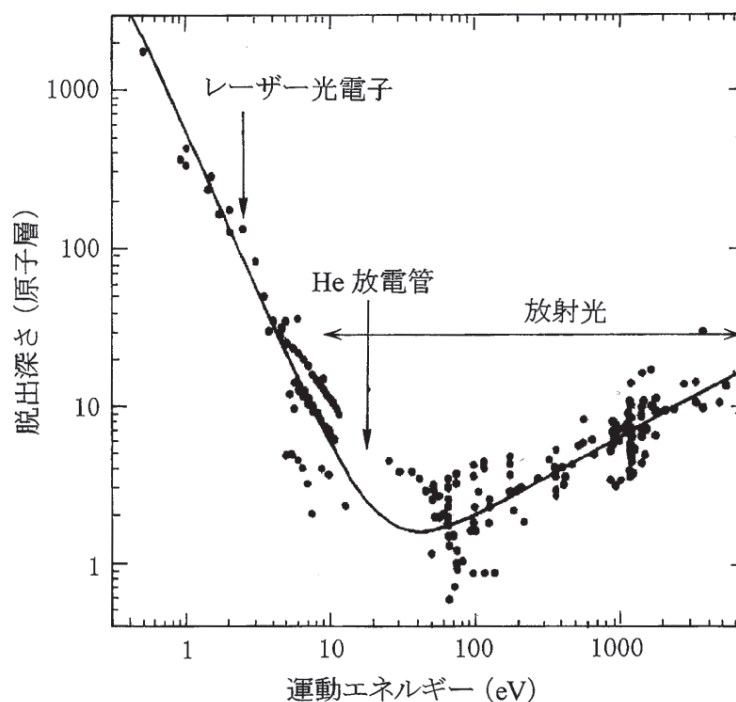


図 3.4: 光電子の脱出深さに関するユニバーサルカーブ [100]

3.4 角度分解光電子分光

3.4.1 角度分解光電子分光の原理

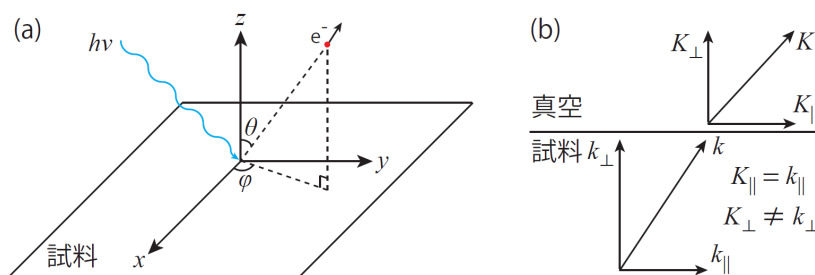


図 3.5: (a) 光電子放出と (b) 運動量の保存を表すイメージ図。

角度分解光電子分光では、放出された電子の運動エネルギー E_{kin} と運動量方向を電子アナライザーを用いて観測する (図 3.5(a))。また、実験は単結晶試料の劈開面や薄膜などの平坦かつ清浄な表面に対して行われる。図 3.5(b) に示すように、固体中の電子が持つ運動量の垂直・水平成分をそれぞれ k_{\perp}, k_{\parallel} 、放出された光電子が持つ運動量の垂直・水平成分をそれぞれ K_{\perp}, K_{\parallel} とする。角度分解光電子分光では、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は保存されるため、

$$\hbar k_{\parallel} = \hbar K_{\parallel} \quad (3.23)$$

が成立する。また、試料内で励起された光電子の終状態は自由電子と近似する。ここで、終状態を E_f 、自由電子近似されたバンド分散の底からフェルミ準位 E_F までのエネルギー差を E_0 とすると、終状態のエネルギーは、

$$E_f = \frac{\hbar^2(\mathbf{K}_{\parallel}^2 + \mathbf{K}_{\perp}^2)}{2m} - E_0 \quad (3.24)$$

と表わせる。また、真空中に放出された光電子の運動エネルギーを E_k とすると、 E_k と E_f の関係は、

$$E_k = E_f + \phi \quad (3.25)$$

と表わせる。よって、真空中に放出された光電子の運動量は、

$$\hbar\mathbf{K}_{\parallel} = \sqrt{2mE_k} \sin \theta \quad (3.26)$$

$$\hbar\mathbf{K}_{\perp} = \sqrt{2mE_k} \cos \theta \quad (3.27)$$

と表わせる。式 (3.23)~(3.27) より、固体中の電子が持つ運動量の平行・垂直成分はそれぞれ、

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_k} \sin \theta}{\hbar} \quad (3.28)$$

$$\mathbf{k}_{\perp} = \frac{\sqrt{2m(E_k \cos^2 \theta + V_0)}}{\hbar} \quad (3.29)$$

と表せる。ここで、 V_0 は内部ポテンシャルと呼ばれる定数であり、 $V_0 = E_0 + \phi$ の関係がある。一般に V_0 の値は、 Γ 点の励起光エネルギー依存性を測定し、 \mathbf{k}_{\perp} における分散の周期がブリルアンゾーンの垂直方向の周期に対応するように見積もる。図 3.6 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 と呼ぶ。

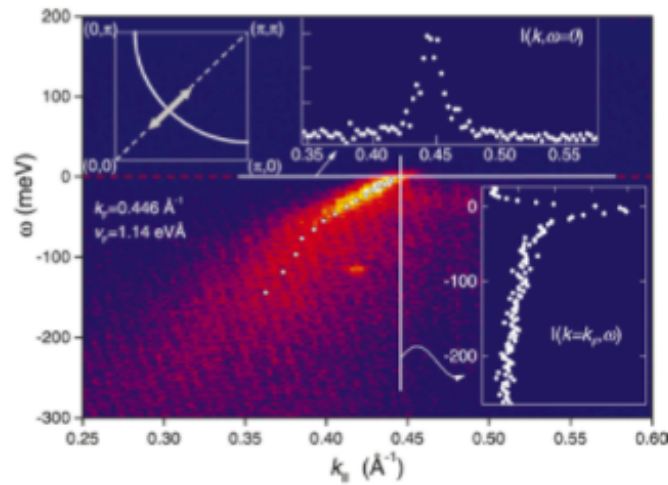


図 3.6: 実際の ARPES 測定によって得られた Bi2212 の光電子スペクトル [4]。

3.4.2 アナライザー

ARPESで用いられるアナライザーは、図3.7のような静電半球型が最もよく用いられる。光電子はまず電子レンズに入り、電子レンズで集光させると共に減速される。静電半球型アナライザーは外球に負電位、内球に正電位が印可されており、 $E_p + \delta E$ の運動エネルギーを持つ光電子のみ半球を通過させることができる。両円球間にかかる電位差を V_p 、内球と外球の半径をそれぞれ R_1 、 R_2 とすると、通過する電子の運動エネルギー E_p (パスエネルギー)は、

$$E_p = \frac{eV_p}{R_2/R_1 - R_1/R_2} \quad (3.30)$$

与えられる。つまり E_p を掃引することによって電子エネルギーを掃引して光電子スペクトルを測定することができるが、 E_p の掃引では高い運動エネルギーを持つ光電子に対してエネルギー分解幅 ΔE が大きくなってしまふ。そこで、光電子を静電場で減速させてからアナライザーに通すことが通常行われている。アナライザーによって観測される光電子の運動エネルギーを $E_k^A (= E_k + \phi)$ 、アナライザーの仕事関数を ϕ_A 、減速電圧を V_R とすると、 E_k^A は以下のような関係式で表される。

$$E_k^A = E_p + eV_R + \phi_A \quad (3.31)$$

これによって、 E_p を固定して V_R を変化させることで光電子の運動エネルギーを測定できる。静電半球を通過した光電子は、MCPで 10^6 倍程度に増幅され蛍光板状に輝点として観測される。この輝点の位置と数をCCDカメラで計測してパソコンに取り込み、光電子スペクトルを得ることになる。

また、アナライザーの理想的なエネルギー分解能は次式で近似的に与えられる。

$$\Delta E_{ana} \sim \frac{\omega E_p}{2R} \quad (3.32)$$

ここで、 E_p はパスエネルギー、 ω はスリット幅、 R はアナライザーの半径である。よって、スリット幅を狭くする、あるいはパスエネルギーを小さくすれば高エネルギー分解能 ΔE を得ることができる。その代わり検出される光電子強度は減少するため、強度と分解能のバランスを考慮する必要がある。また、MCPを用いた静電半球型アナライザーを用いる場合、方向特性関数と呼ばれる検出効率のチャンネル依存性に注意する必要がある。この方向特性関数の影響を除去するため、多結晶の金を用いて測定データを補正することが多い。金は

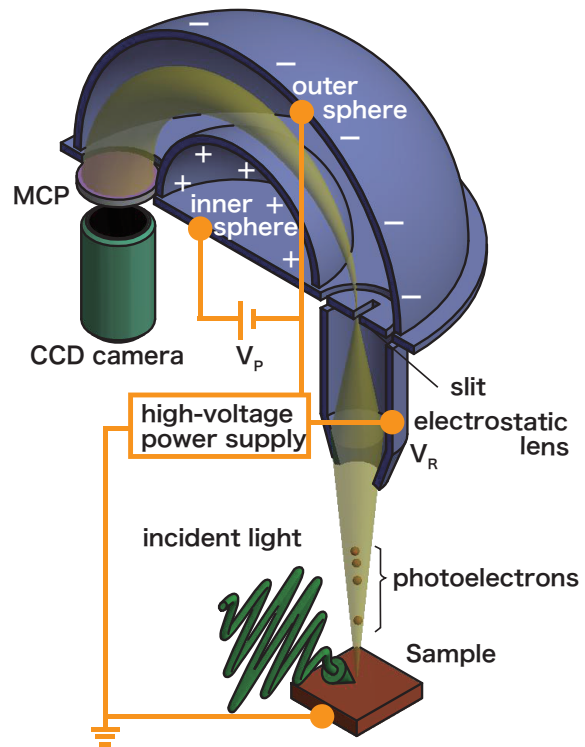


図 3.7: 2次元検出静電半球型分析器と光電子の軌跡

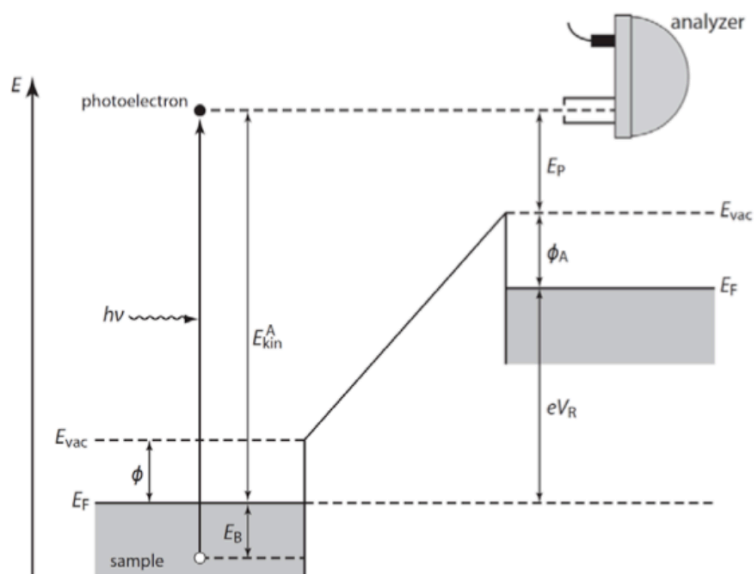


図 3.8: 試料より放出された光電子と電子アナライザーのエネルギー関係図

フェルミ準位近傍の光電子強度が強いため、高い S/N を持つ補正データを短時間で測定でき、フェルミ準位の校正にも用いられる。

3.4.3 光源

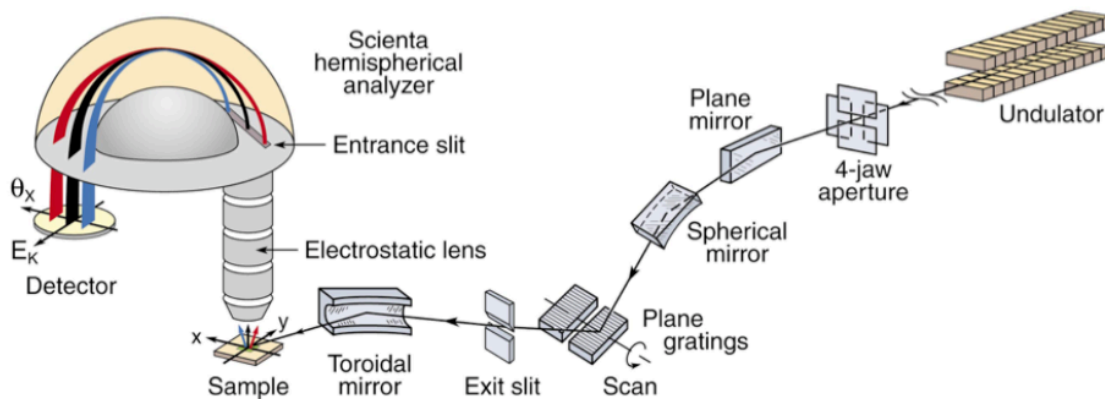


図 3.9: 放射光 ARPES 装置の概略図 [4]

本研究では、ARPES の光源として放射光とレーザーを用いた。放射光とは、加速器リングを用いて光速に近い速度まで電子を加速させ、その接線方向に放射される連続光のことである。放射光の大きな特徴としては、連続光であること、偏光性が強いこと、パルス性があることなどが挙げられる。実際に、放射光を用いる ARPES 装置の概略図を図 3.9 に示す。アンジュレーターによって生成された光をミラーで反射させながらグレーティングまで運

び、連続光を単色化させることによって測定に用いる。測定槽の前にはビームラインスリットがあり、これを絞ることによって光源の線幅を小さくして高分解能化できる。

一方、レーザーを光源として用いる長所としては、非常に狭い線幅を持つこと、高強度であること、スポットサイズを絞れること、偏光性が強いことなどが挙げられる。さらに辛研究室では、非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_3$ (KBBF)[101] を用いた 7eV レーザーを用いているため、数十 Å にも上るバルク感性を持つ長所もある (図 3.4 参照)。基本波光源として、Nd:YVO₄ の三倍波 (波長 355nm) を用いており、これを KBBF によって二倍波 (177.3nm) にすることで 6.994eV レーザーを作り出している。

ARPES の測定で得られるエネルギー分解能は、前項で示したアナライザーの分解能に加えて、光源の線幅 $\Delta E_{h\nu}$ や電源系統のノイズ $\Delta E_{etc.}$ によって決まる。それは、

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{ana}^2 + \Delta E_{h\nu}^2 + \Delta E_{etc.}^2} \quad (3.33)$$

のように見積もられる。

3.4.4 角度分解光電子分光装置

本研究で用いた光電子分光装置の概略について以下で説明する。

7eV レーザー ARPES 装置 (2号機)

本装置は、電子アナライザーとして Scienta Omicron 社の R4000 を使用している。光源のエネルギーは、基本波 Nd:YVO₄ (Spectra Physics 社製 Vanguard) を KBBF によって 2 倍波とした 6.994eV である。偏光は可変であり、ビームサイズは 50 μm を達成している。電子アナライザーの分解能理論値は 250 μeV 、光源のエネルギー半値幅は 260 μeV であり、測定時の最高エネルギー分解能として 360 μeV が得られている。最低冷却温度は 2.8K が達成されている。

PF BL28A

本装置は、電子アナライザーとして Scienta Omicron 社の SES2002 を使用している。光源のエネルギー範囲は、30eV~300eV である。偏光は縦、横、円偏光に可変であり、ビームサイズは 350 μm (H)×50 μm (V) である。光源の最高エネルギー分解能として $E/\Delta E \leq 5000 \sim 10000$ が得られている。最低冷却温度は ~9K 程度である。

UVSOR BL7U

本装置は、電子アナライザーとして MB Scientific AB 社の A-1 analyzer を使用している。光源のエネルギー範囲は、6eV~40eV である。偏光は縦、横、円偏光に可変であり、ビームサイズは 200 μm (H)×50 μm (V) である。光源のエネルギー分解能として $E/\Delta E \leq 10000 \sim 50000$ が得られている。最低冷却温度は ~12K 程度である。

Bessy One-Cube

本装置は、電子アナライザーとして Scienta Omicron 社の R4000 を使用している。光源のエネルギー範囲は、4eV~250eV である。偏光は縦、横、円偏光に可変である。光源のエネルギー半値幅として 100eV 以下で 1meV が得られている。寒剤は液体 ^3He を使用し、最低冷却温度は $\sim 1\text{K}$ を達成している。

Diamond i05

本装置は、電子アナライザーとして Scienta Omicron 社の R4000 を使用している。光源のエネルギー範囲は、18eV~240eV である。偏光は縦、横、円偏光に可変であり、ビームサイズは $50\mu\text{m}$ (H) $\times 50\mu\text{m}$ (V) を達成している。測定時のエネルギー分解能として、18~80eV の範囲で 5~10meV が得られている。最低冷却温度は $\sim 5\text{K}$ である。

第4章 パイロクロア型イリジウム酸化物 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移

4.1 実験条件

図 4.1(A) に示すように、パイロクロア構造は立方晶の 3 次元伝導性に由来してバンド分散も 3 次元になる。しかし、ARPES では 1 つの光子エネルギーを用いて測定することができる端数領域は、ある k_z における $k_x - k_y$ 平面 (2 次元) のみである。よって、光子エネルギー $h\nu$ を連続的に変えることで、初めて 3 次元ブリルアンゾーン全域を測定することができる。本実験でも図 4.2 に示すように、光子エネルギーを連続的に変えながら 3 次元電子構造全域を測定した。実験は、辛研究室の 7eV レーザー ARPES 装置 [102]、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL28A、自然科学研究機構分子科学研究所極端紫外光研究施設 UVSOR の BL7U [103]、Helmholtz-Zentrum Berlin の Bessy-II One-cube で行った。また、全ての装置でエネルギー分解能 $\sim 15\text{meV}$ に設定し、単結晶試料を測定槽の高真空中で劈開することにより清浄表面を得て測定を行った。図 4.3 に示すように、劈開後の試料平面は凸凹しているように見えるが SEM で劈開面を観察すると $100\mu\text{m}$ 程度の清浄表面が得られていることがわかる。ARPES 実験では、用いる光源のスポットサイズを $\sim 150\mu\text{m}$ に設定し、図 4.3(c) に示すような清浄表面を探して実験を行うことでバンド分散の測定を可能とした。図 4.1(B) に示した約 1mm の $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶は、中辻研究室の石川洵氏、Zhaoming Tian 氏、Mario Halim 氏に提供していただいた。

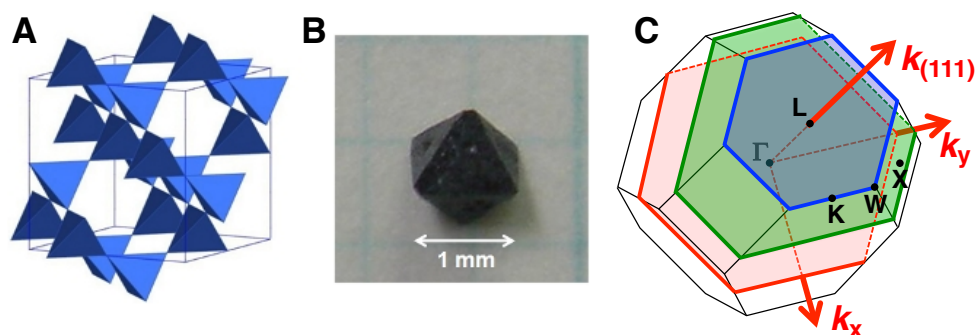


図 4.1: (A) パイロクロア結晶構造 (B) $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の単結晶 (C) $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のブリルアンゾーン

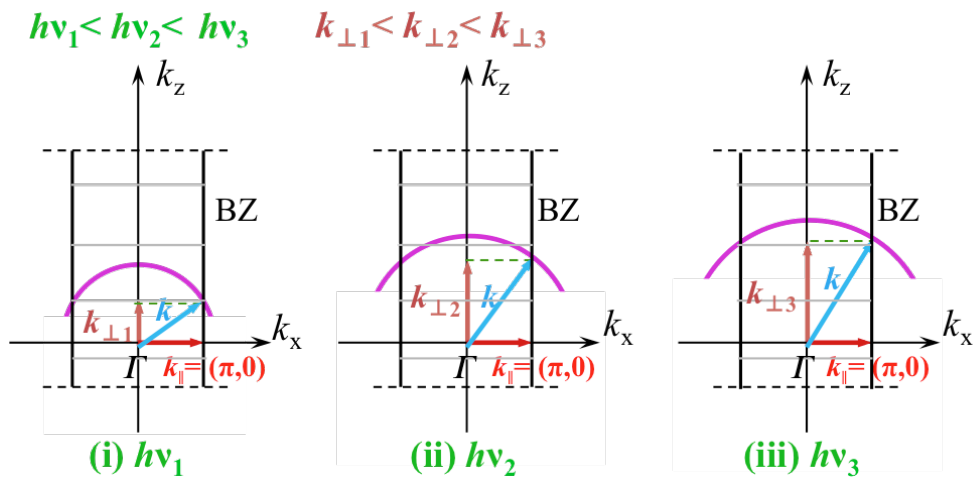


図 4.2: ある光子エネルギー $h\nu$ で測定できる波数平面。 $h\nu$ を変化させることにより、測定平面 (紫線) を変えることができる。

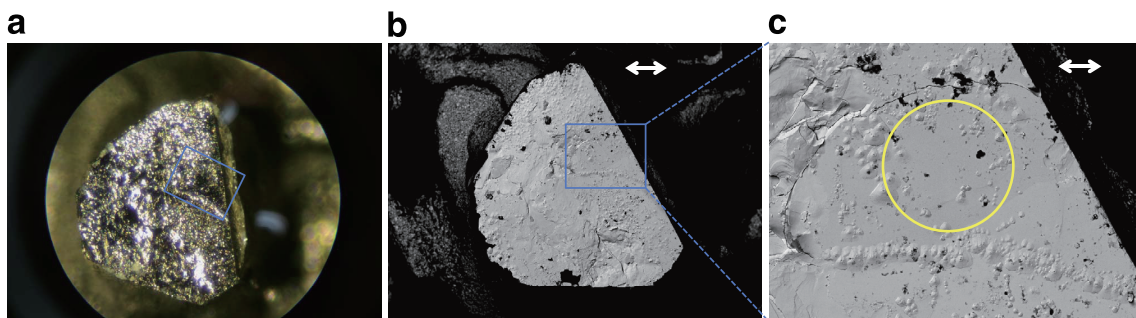


図 4.3: 劈開後に撮影した試料の写真。(a) 顕微鏡で撮影 (b)(a) の SEM 像 (矢印は $200\mu\text{m}$ の縮尺) (c)(b) の SEM 像の拡大図 (矢印は $50\mu\text{m}$ の縮尺)

4.2 Pr₂Ir₂O₇ の実験結果と考察

4.2.1 フェルミノードの観測結果

第一原理計算による結果

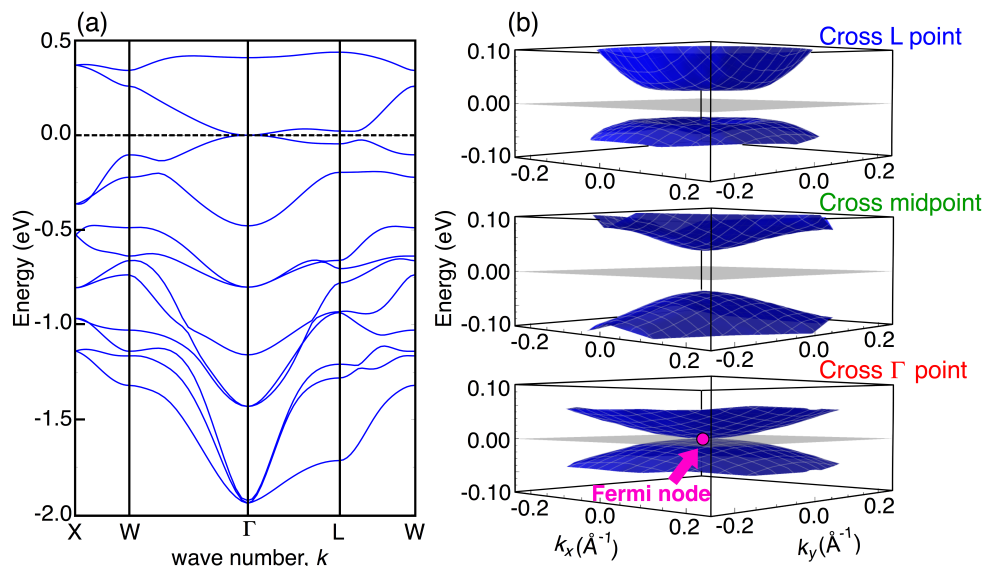


図 4.4: (a) 第一原理計算による Pr₂Ir₂O₇ のバンド構造。(b) $k_{(111)}$ に垂直な波数平面から見たバンド分散。

第一原理計算で得られた Pr₂Ir₂O₇ のバンド構造を図 4.4(a) に示す。Γ 点のフェルミ準位にフェルミノードが確認できる。Pr₂Ir₂O₇ のバンド幅は、同じくフェルミノードを有する HgTe よりも一桁小さくなっており、 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 軌道に由来する強い電子相関が現れている。このフェルミノードを ARPES によって観測する際には、 $k_{(111)}$ から光を入射して測定するため、Γ-L 方向に垂直な波数方向のバンド分散が得られる。そこで実験と比較するために、それぞれ Γ 点、Γ と L の中間点、L 点を通り、なおかつ $k_{(111)}$ に垂直な波数方向から見たバンド計算を図 4.4(b) に示す。Γ 点から L 点に進むにつれて $k_x = 0$ におけるギャップが小さくなっていき、最終的に Γ 点で閉じる様子が確認できる。

ARPES による実験結果

上記の計算をもとに、以下で ARPES によるフェルミノードの観測を行った。まず、 $T = 15\text{K}$ で測定した Pr₂Ir₂O₇ におけるフェルミノードの観測結果を図 4.5 に示す。図 4.5(a) は、フォトンエネルギーと逆格子空間の対応位置を表している。フォトンエネルギーを連続的に変えることで、オレンジ色で示した波数面全域のバンド分散を測定した。10eV が Γ 点、18eV が L 点に対応しており、図 4.5(d) は、その破線に対応した波数位置におけるエネルギー分布曲線 (EDC) を示している。ただし、フェルミ準位付近のギャップを正確に見積もるため

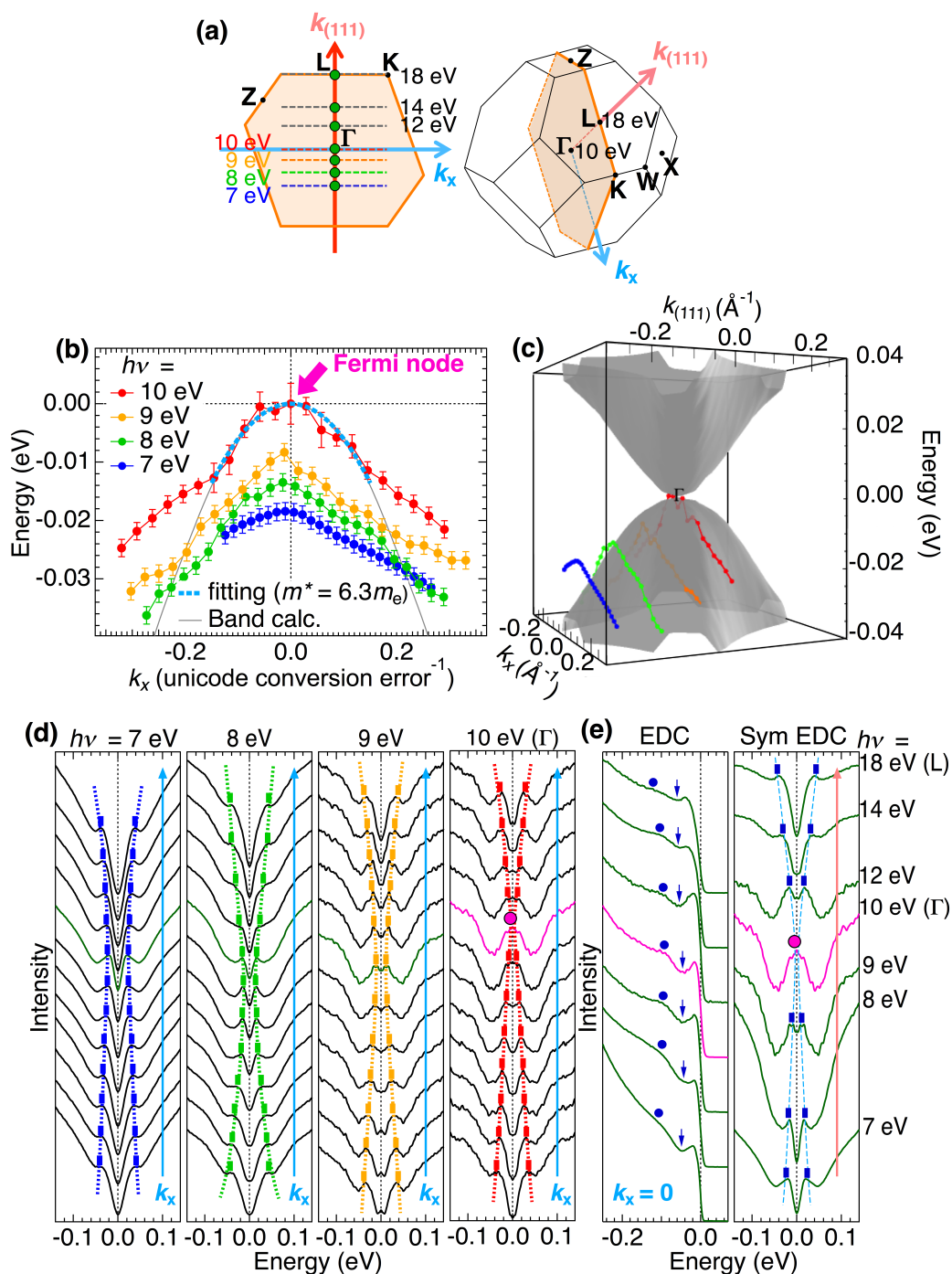


図 4.5: ARPES を用いて測定した Pr₂Ir₂O₇ のフェルミノード。(a) Pr₂Ir₂O₇ のブリルアンゾーン及び測定した光子エネルギーに対応する波数面を示す。(b) $h\nu=7, 8, 9, 10$ eV で測定した k_x 方向のバンド分散。各光子エネルギーに対応する波数平面は (a) の点線を示す。また、第一原理計算によるバンド分散を灰色で重ねて示す。理論計算と実験結果において、ともに 6.3 倍の有効質量を有するバンド分散が得られた。(c) (a) で示すオレンジ色の領域に対応する $k_x - k_{111}$ 平面から見たバンド分散の計算結果 (灰色)。その上に (b) の実験結果で得られたバンド分散を重ねて示す。(d) ギャップサイズを見積もるために、 $h\nu=7, 8, 9, 10$ eV のエネルギー分布曲線 (EDC) を E_F に対して対称化した EDC スペクトル。それぞれの光子エネルギーで測定するバンド分散は、(a) の点線で示す波数位置に対応している。(e) (左図) Γ -L 方向のバンド分散を示すため、(a) の緑で示した波数点位置における EDC を並べている。(右図) 左図の EDC を E_F に対して対称化した EDC スペクトル。 Γ 点に対応する 10 eV でギャップが閉じる様子が確認できる。

に、EDC をフェルミ準位に対して対称化している。(一般に、ARPES ではスペクトル関数 $A(\mathbf{k}, E)$ にフェルミ分布関数 $f(E)$ が掛け合わされた光電子スペクトル $A(\mathbf{k}, E)f(E)$ が観測されるため、フェルミ準位付近のギャップサイズを正確に見積もることが難しい。そこで、光電子スペクトルをフェルミエネルギーに対して対称化することで、フェルミ準位付近の正確な準粒子ピーク位置を見積もっている。)7eV では、フェルミ準位近傍に張り付いたバンド分散が20meV程度のギャップを開けているが、 Γ 点に近づくにつれて、そのギャップサイズが閉じていき、最終的に Γ 点である10eVでギャップが閉じる様子が確認できる。同様に、図4.5(e)は Γ -L方向のEDCを並べているが、7eVから Γ 点(10eV)に近づくにつれて再びギャップが閉じ、 Γ 点(10eV)からL点(18eV)へ進むにつれて再びギャップが開いていく様子が観測された。この振る舞いは、 Γ 点において理論で予測された通りのフェルミノードが存在することを示唆している。

図4.6では、図4.6(a)に示した赤色と青色の $k_x - k_y$ の平面波数について測定を行った。本測定では、第3ブリルアンゾーンの Γ 点が存在する52eV及び、第二ブリルアンゾーンのL点が存在する39eVを用いた。図4.6(b)の実験結果は、図4.6(a)に示した赤色の波数平面のフェルミ面を示しており、 Γ 点一点のみにフェルミノードが確認できる。また、図4.6(d,f)は、図4.6(b)のフェルミ面に示した矢印方向(それぞれ k_x, k_y 方向)を横切る波数から見たバンド分散のイメージとEDCスペクトルの分散を示している。どちらも Γ 点1点でフェルミ準位と接するフェルミノード(ピンクの丸印)の存在が確認できる。そのEDCスペクトルの幅は40meV程度であり、第一原理計算より狭いバンド幅を持つことがわかる。一方、4.6(a)に示した青色の波数平面に対応した図4.6(c)のフェルミ面は、フェルミ準位を横切る分散は一切ないことがわかる。図4.6(e,g)で示したバンド分散のイメージとEDCスペクトルの分散を見ても、先ほどと同様に40meV程度の非常に狭いバンド幅を持つ分散が確認できるが、フェルミ準位を横切る分散は観測できなかった。以上の結果から、Pr₂Ir₂O₇における Γ 点のフェルミノードを再度確認することができた。

実験結果と第一原理計算の比較

図4.5(b,c)において第一原理計算との比較を行った。図4.5(b)は、図4.5(d)における7eVから10eVで得られたEDCスペクトルの準粒子ピーク位置をプロットした結果と、図4.4における第一原理計算から得られた Γ 点近傍のバンド分散を k_x 方向から重ねた結果を示している。 Γ 点を通るバンド分散について、実験結果(水色の曲線)と第一原理計算の有効質量を比較してみると、実験と理論とともに Γ 点の有効質量が $m^* = 6.3m_e$ となって一致した。また、図4.5(c)は、図4.5(b)を $k_x - k_y$ 方向へと3次元的に拡張した図であり、カラープロットで示したものが実験結果、灰色で表した分散が理論計算である。 Γ 点近傍のバンド分散は理論計算とよく一致するものの、 Γ 点から離れると実験と理論の結果に大きな違いが生じることがわかる。その原因として、強相関効果によるバンド幅の減少が考えられる。第一原理計算ではバンド幅が300meV程度であるのに対し、実験結果におけるバンド幅は40meV程度となり強相関効果が強く現れている。このようなバンド幅の減少は、Na₂IrO₃[14]、Sr₂IrO₄[9]、Sr₃Ir₂O₇[104]、SrIrO₃[105]などでも観測されており、イリジウム酸化物に共通して現れる現象であると考えられる。また、図4.5(e)のEDCスペクトルをよく見ると、強相関効果を

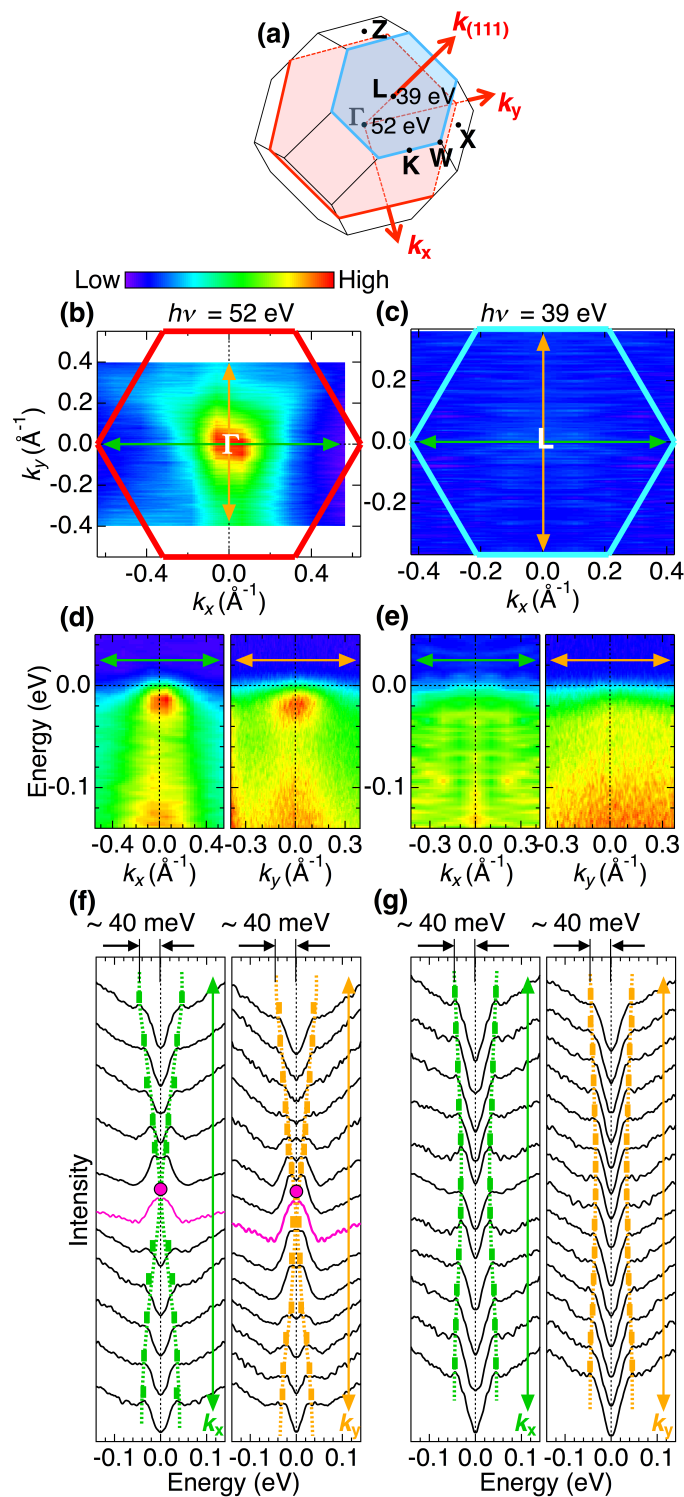


図 4.6: Γ 点と L 点を通る $k_x - k_y$ 平面のフェルミ面とバンド分散。(a) フォトンエネルギーとそれに対応する波数平面を示した $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のブリルアンゾーン。 $h\nu=39,52$ eV は、それぞれ L 点と Γ 点に対応する。(b,c) それぞれ Γ 点と L 点を通る $k_x - k_y$ 平面のフェルミ面。(d) $h\nu=52$ eV で測定したバンド分散。(b) の矢印で示すように、 Γ 点を通る k_x 、 k_y 方向に対応した波数で測定。(e) $h\nu=39$ eV で測定したバンド分散。c の矢印で示すように、L 点を通る k_x 、 k_y 方向に対応した波数で測定。(f,g)d と e のバンド分散に対して E_F で対称化した EDC。バンド幅が 40meV 程度であることが確認された。

反映して peak-dip-hump 構造が現れており、Pr₂Ir₂O₇ はモット転移近傍に位置する電子状態を有することが示唆される。

4.2.2 温度変化による非占有バンド形状の観測結果

ARPES では占有側の電子構造しか観測することはできないため、図 4.7(b) で示すフェルミノードの非占有側を実証できていない。そこで、温度を上昇させてフェルミノードの非占有側のバンド構造の観測を試みた。温度を上昇させることで $k_B T$ ほど電子を励起させることができるため、非占有側のバンド構造を $k_B T$ 程度観測できるようになる。本実験は、フェルミノードがある Γ 点を観測するため、フォトンエネルギー 10eV で測定を行った。図 4.7(c) は、 $T = 75\text{K}$ で測定した Γ 点を通る k_y 方向のバンド分散のイメージである。非占有側を観測するためにその温度に対するフェルミ分布関数で光電子スペクトルを割っており、 Γ 点近傍に非占有側のイメージを確認できる (矢印部分)。図 4.7(d,e) は、それぞれ図 4.7(b) に示した $k_{(111)} = 0\text{\AA}^{-1}$ (紫線で示した Γ 点) と $k_{(111)} = 0.74\text{\AA}^{-1}$ (黄線) における EDC スペクトルを示している。 $T = 100\text{K}$ 程度までは準粒子ピークを追うことができるが、 $T = 100\text{K}$ 以上になると準粒子ピークが消失してしまう様子が確認できた。これらの結果は、イリジウムによって形成される $J_{\text{eff}}=1/2$ のバンドは、強相関効果によってバンド幅が小さくなるために、温度の上昇によって準粒子描像が破綻した bad metal になると考えられる。

4.2.3 Pr₂Ir₂O₇ のまとめ

本研究では、角度分解光電子分光を用いて Pr₂Ir₂O₇ におけるブリルアンゾーン全域の電子状態を観測した。その結果、放物線状の価電子帯と伝導帯が Γ 点一点で接するフェルミノードを実験的に初めて実証することができた。第一原理計算と比較した結果、 Γ 点の有効質量は計算結果をよく再現するものの、バンド幅は強い電子相関によって 300meV 程度から 40meV 程度に狭くなることを明らかにした。このようなバンド幅の減少は、Na₂IrO₃、Sr₃Ir₂O₇、SrIrO₃ などでも観測されており、イリジウム酸化物に共通して現れる現象であると考えられる。この強相関効果は、温度依存性によっても観測され、 $J_{\text{eff}}=1/2$ のバンドが 100K 以上で準粒子ピークを消失させて bad metal になることがわかった。本研究で強相関電子系に発現するフェルミノードを明らかにしたことによって、Pr₂Ir₂O₇ を薄膜化して歪みを加えれば、立方対称性の破れによって強相関トポロジカル絶縁体の実現や、Pr を他のランタノイド元素で置換することで all-in all-out の磁気秩序によって時間反転対称性の破れば、ワイル半金属の発現することを期待できる。

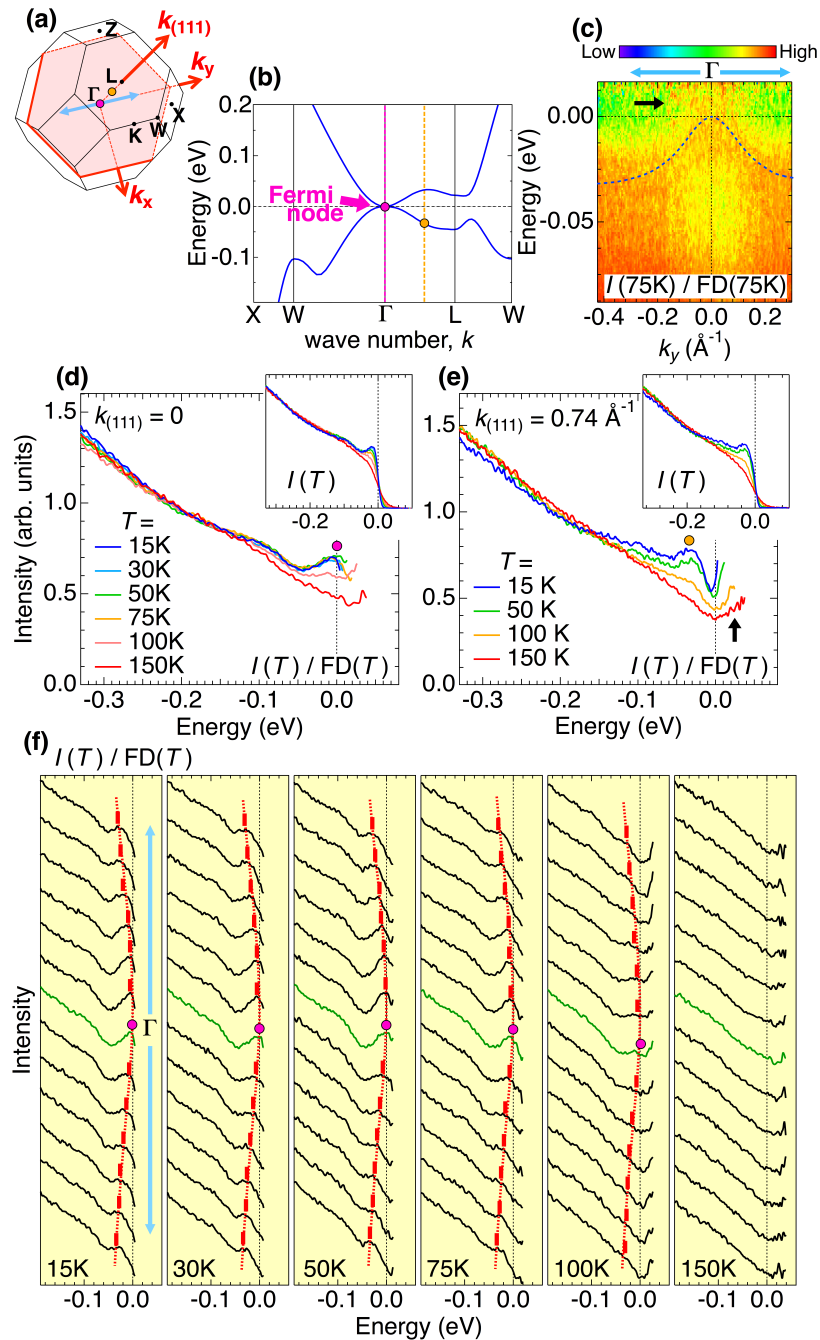


図 4.7: Γ 点 (10eV) において測定した Pr₂Ir₂O₇ の温度変化 (A) Pr₂Ir₂O₇ のブリルアンゾーン。 Γ 点を通る赤色で示した平面を測定した。(B) 理論計算によって予測される Pr₂Ir₂O₇ のバンド分散。(C) Γ 点において $T = 75\text{K}$ で測定したバンド分散。Fermi Dirac 割することで非占有側まで観測した。(D) Γ 点において測定した EDC スペクトルの温度変化。(E) He 放電管 (21eV) で測定した EDC スペクトルの温度変化。(F) Γ 点周りにおける k_y 方向バンド分散の温度変化。

4.3 Nd₂Ir₂O₇ の実験結果と考察

4.3.1 金属相におけるフェルミノードの観測結果

まず、Nd₂Ir₂O₇ の金属相におけるバンド構造の観測を試みた。図 4.8 は、75K においてフェトンエネルギーを変えながら $k_{(111)}$ 方向のバンド分散を観測した結果である。Nd₂Ir₂O₇ は格子定数 10.383 Å の立方晶であるのに対して、Pr₂Ir₂O₇ も格子定数 10.406 Å の立方晶である [106]。このように結晶構造に大きな違いがないため、Nd₂Ir₂O₇ は Pr₂Ir₂O₇ とブリルアンゾーンの対応関係が良い。そこで本実験では、Pr₂Ir₂O₇ で観測された光子エネルギーと波数の対応関係を参考に測定を行なった。本実験で用いた光子エネルギーとそれに対応するブリルアンゾーンの位置を図 4.8(a) に示す。光子エネルギーを変えることで、オレンジ色で示した平面内に沿う $k_{(111)}$ のバンド分散を測定した。図 4.8(a) の点で示した波数位置の EDC スペクトルを図 4.8(c) に並べる。(c1) が EDC スペクトル、(c2) が対称化した EDC スペクトルを並べており、見やすくするために準粒子ピークの位置を矢印で示している。Pr₂Ir₂O₇ と同様に、放物線状の価電子帯と伝導帯が Γ 点一点で接するフェルミノードを形成していることがわかる。また、第 3 ブリルアンゾーンでも同様の測定を行い (図 4.8(d))、Nd₂Ir₂O₇ がフェルミノードを有することを確かめた。また、このフェルミノードのバンド幅は ~40meV であり、Pr₂Ir₂O₇ と同様の結果が得られた。抵抗率やゼーベック係数 [59] の先行研究と比較しても、Pr₂Ir₂O₇ と Nd₂Ir₂O₇ の金属相での振る舞いは似ており、本実験結果とも矛盾しない。

また、再現性確認のために Nd₂Ir₂O₇ における第 2 ブリルアンゾーンの $k_{(111)}$ 方向のバンド分散も調べた。その結果を図 4.9 に示す。本実験で用いた光子エネルギーとそれに対応するブリルアンゾーンの位置を図 4.9(A) に示す。光子エネルギーを変えることで、オレンジ色で示した平面に沿ってバンド分散を測定していくことになる。図 4.9(A) で示した各光子エネルギーの点線で示した位置におけるフェルミ準位から 200meV 程度の EDC スペクトルを図 4.9(B) に並べる。見やすくするために準粒子ピークの位置を矢印で示している。この結果から、各光子エネルギーの EDC スペクトルのギャップの大きさが異なることがわかり、 $k_{(111)}$ 方向に分散していることも確認できた。図 4.9(B) のギャップサイズを見積もるために EDC スペクトルをフェルミ準位に対して対称化したものが図 4.9(C) である。 L 点付近 (25eV) から Γ 点 (31eV) に近づくとギャップが閉じて、 Γ 点から離れると再びギャップが開く様子が観測された。以上のことから、Nd₂Ir₂O₇ は、第 2 ブリルアンゾーンにおいても Γ 点 1 点 (31eV) でフェルミノードを形成していることを確認できた。この結果から、Nd₂Ir₂O₇ においても、金属相でフェルミノードを形成していることがわかった。

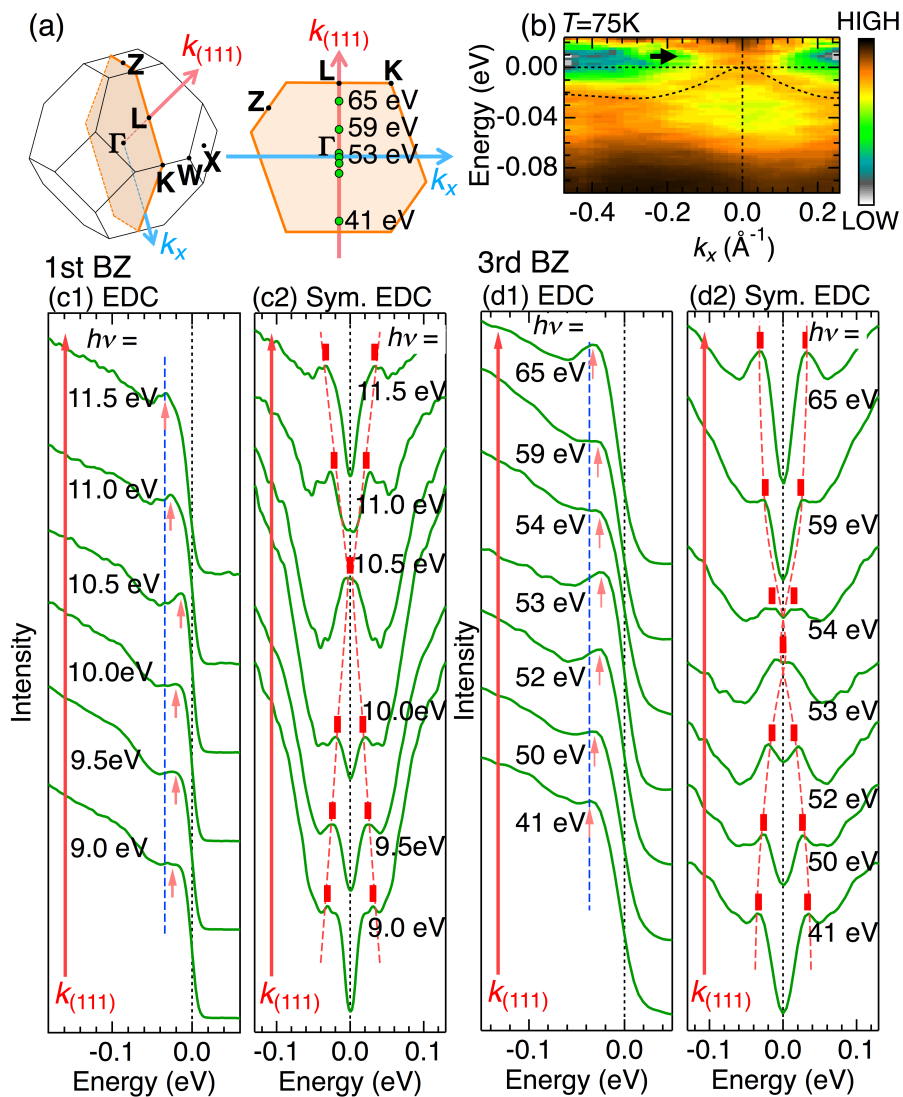


図 4.8: 金属相である $T = 75\text{K}$ で測定した $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のブリルアンゾーンと測定した波数領域。(b) Γ 点を k_x 方向によぎるバンド分散 (破線)。非占有側を観測するため、 $T = 75\text{K}$ のフェルミ分布関数で割っている。(c1, c2) 第一ブリルアンゾーンで測定した $k_{(111)}$ 方向の EDC とフェルミ準位に対して対称化した EDC。(d1, d2) (c) と同様の測定データ。ただし、第三ブリルアンゾーンで測定を行った。

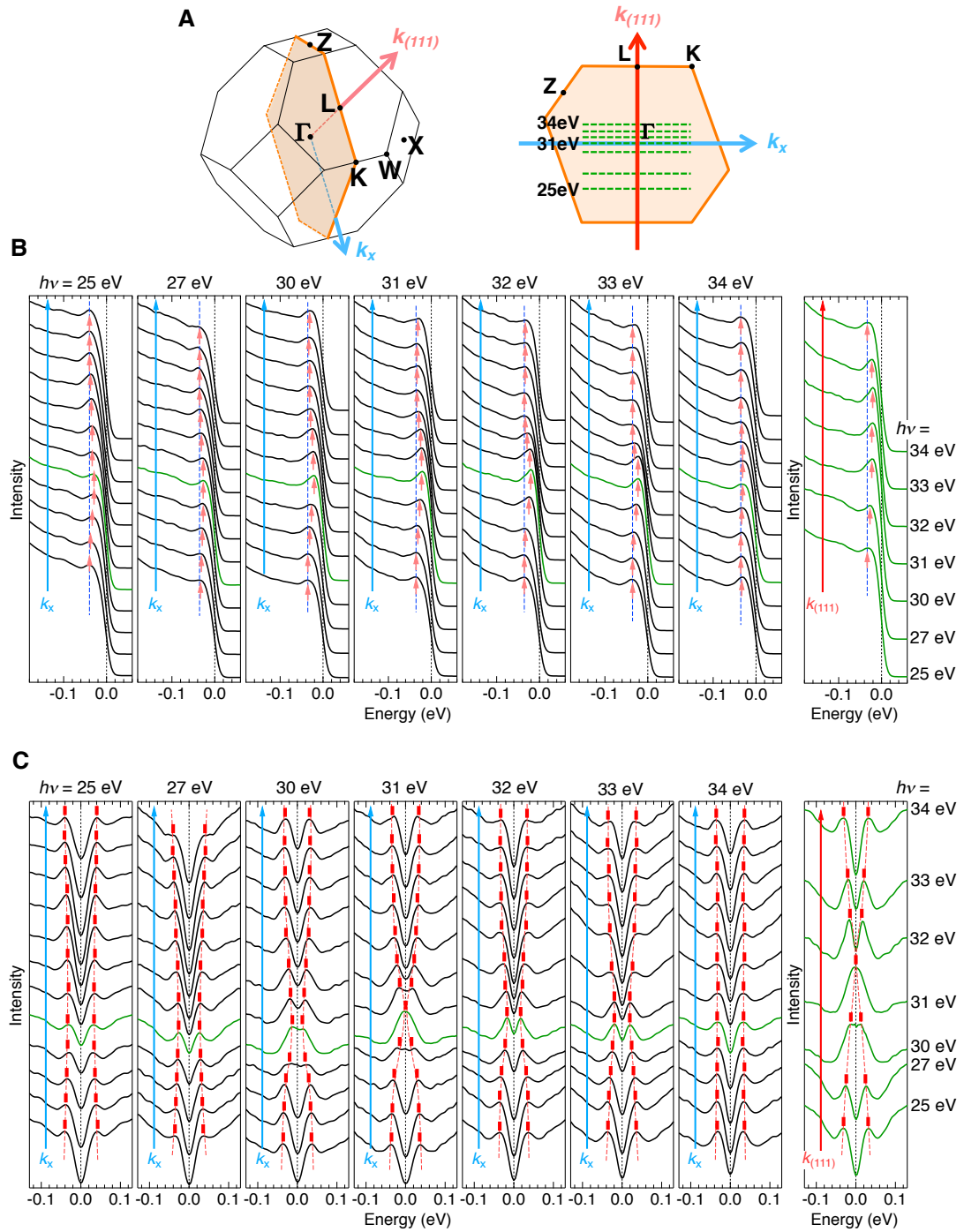


図 4.9: 第二ブリルアンゾーンにおける Nd₂Ir₂O₇ の $k_{(111)}$ 方向の依存性。(A)Nd₂Ir₂O₇ のブリルアンゾーン及び今回測定した k 空間を示す。(B)EDC。(C)(B)を対称化したデータ。31eV(第2ブリルアンゾーンの Γ 点)でギャップが閉じる様子を観測した。

4.3.2 金属絶縁体転移の観測結果

上記の実験結果より、Nd₂Ir₂O₇ における金属相の電子状態はフェルミノードを有することが確認できた。よって Nd₂Ir₂O₇ が金属絶縁体転移を引き起こす際には、フェルミノードを形成する Γ 点に変化が起きるはずである。そこで、本実験では Γ 点に狙いを定めて温度依存性を測定した。

抵抗率の組成依存性

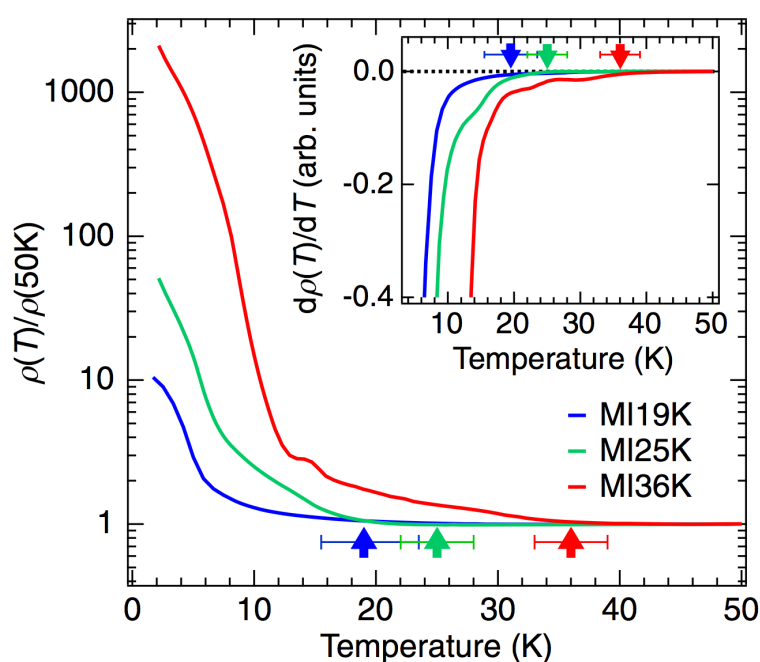


図 4.10: Nd_{2-x}Ir_{2+x}O₇ の抵抗率。Nd と Ir の組成比が 0%, 1%, 2% とずれると、それに対応して金属絶縁体転移温度も 36K, 25K, 19K とずれていく。本実験では、これら抵抗率を測定した単結晶試料を ARPES 測定で用いた。

本実験で用いた試料の抵抗率を図 4.10 に示す。Ln₂Ir₂O₇ は、希土類元素のイオン半径制御 [59][107] や圧力印可 [108]、キャリア置換 [109] によって金属絶縁体転移温度が変化することが知られている。これらは、フィリング制御やバンド幅制御によって電子相関が変化することで引き起こされている。図 4.10 に示す組成比ずれによる転移温度の変化は、Ir⁴⁺ と Nd³⁺ のキャリア変化に依存していると考えられる。本実験では、転移温度 $T_{MI} = 36\text{K}, 25\text{K}, 19\text{K}$ の単結晶を用いて、抵抗率を測定した後に ARPES による測定を行なった。

 Γ 点を通るバンド分散の温度依存性

図 4.11 では、ARPES を用いて Nd₂Ir₂O₇ のバンド分散が金属絶縁体転移温度 T_{MI} を跨いでどのように変化するか調べた。図 4.11(a) は、 Γ 点を通る k_x 方向 (図 4.11(c) に示した Brillouin ゾーンの青矢印) のバンド分散における温度依存性を示している。(a1) は E_F に

対して対称化したイメージ、(a2)は準粒子ピーク位置を明瞭にするためにエネルギー方向へ二階微分したイメージである。図??で示した MI36K の単結晶試料を測定しているため、 $T_{MI} = 36K$ まではバンド分散に変化が見られないが、転移温度を下回るとフェルミノードにギャップが開く様子が確認できる。この金属絶縁体転移は、図 4.11(d) に示すフェルミ面 (Γ 点を通る $k_x - k_y$ 面) の変化を見ても明らかである。 $T = 50K$ の金属相では Γ 点でフェルミノードによる強度が確認できるが、 $T = 11K$ の絶縁相ではフェルミノードのギャップが開くことによりフェルミ面が消失している。バンド分散の準粒子ピーク位置を各温度ごとにプロットした結果が図 4.11(c) である。バンド幅 40meV 程度の中に存在する Γ 点のフェルミノードが磁気転移温度を下回るとギャップを開いていき、最終的にバンド幅がほぼゼロになるフラットバンドを形成する様子が観測された。また、金属相 $T = 47K$ と絶縁相 $T = 1K$ で測定したバンド分散の EDC を比較しても、準粒子ピークがギャップを開いてフラットバンドへと変化することが確認できる。さらに、このフラットバンドは、単純に準粒子がギャップが開くのではなく、準粒子ピークの重みが消失することによって絶縁体化するモット絶縁体の描像を反映しているように見える。そこで、図 4.12 において、 Γ 点の準粒子ピークの温度依存性について詳細に調べることにした。

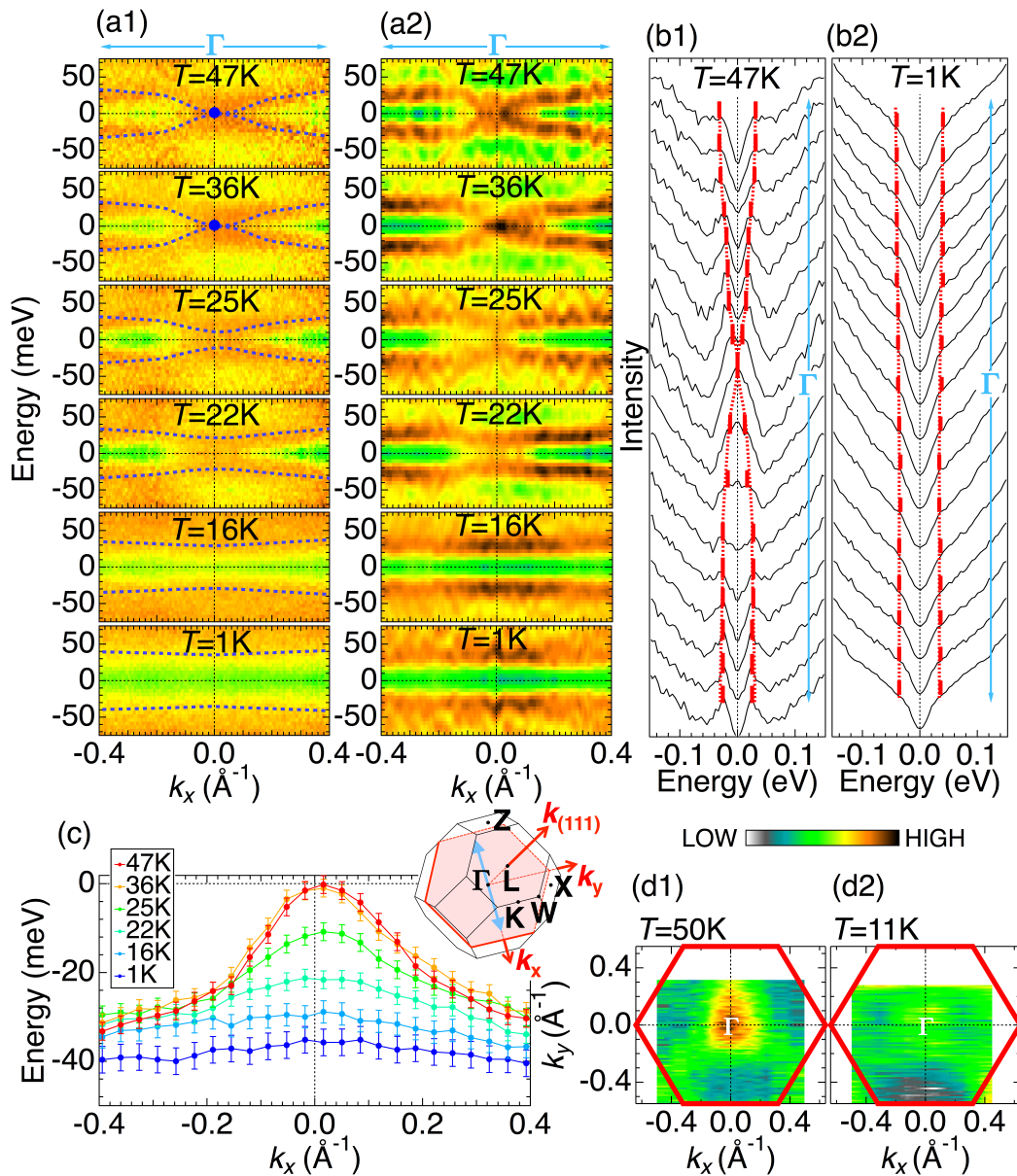


図 4.11: Nd₂Ir₂O₇ におけるバンド分散の温度依存性。(a) 図 4.10 で示した単結晶 MI36K の温度依存性。 Γ 点を通る k_x 方向の対称化されたバンド分散 (破線) を測定した。(a1) 生スペクトルのイメージ。(a2) ピーク位置を明瞭にするためエネルギー方向に二階微分したイメージ。(b1,b2)(a1) に示した金属相 $T = 47\text{K}$ と絶縁相 $T = 1\text{K}$ のバンド分散を EDC として示した。(c)(a1) におけるバンド分散の準粒子ピーク位置を各温度ごとにプロットした。(d1,d2) 金属相 $T = 50\text{K}$ と絶縁相 $T = 11\text{K}$ で測定した単結晶 MI25K のフェルミ面。測定波数平面は左上に示した赤色の領域に対応している。

Γ 点における準粒子の温度依存性

図 4.12(a1)-(c1) は、MI19K、MI25K、MI36K の 3 種類について測定した T_{MI} 前後における対称化した EDC の温度依存性である。all-in all-out の磁気秩序を引き金として、 T_{MI} 直下では Γ 点の準粒子ピークが分裂してギャップを開くことが確認できる。ギャップが開く温度は、図 4.10 の抵抗率で観測された転移温度よりも低く見積もられている。これは、完全な清浄劈開面が得られていないことや、試料表面に垂直な運動量 k_{\perp} の不確定性から来る”ぼけ”を反映していることが原因であり、3次元物質の ARPES 測定に由来している。本実験によって観測された金属絶縁体転移は、平均場理論の描像を保ったまま絶縁体へと変化することから”スレーター絶縁体”であると言える。本来のスレーター絶縁体の定義は、磁気秩序によってユニットセルが大きくなる結果、ブリルアンゾーンが折りたたまれてバンド絶縁体となる描像を指すが [110]、Nd₂Ir₂O₇ は転移に際してユニットセルが大きくなることはない。ここで使うスレーター絶縁体の定義は、磁気秩序によって絶縁体へと転移するとともに、その電子状態が平均場理論の枠組みで理解できるバンド絶縁体の描像を保っている状態を指している。これは、電子相関によってバンド描像が破綻してしまうモット絶縁体 (平均場理論では捉えられない絶縁体) と区別する意味で用いている。例えば、2.2.2 でも説明したように、層状イリジウム酸化物 Sr₂IrO₄ は絶縁体の基底状態を有するが、この基底状態が磁気秩序によって発現するのか (スレーター描像)、それとも電子相関によって発現するのか (モット描像) 活発に議論されている [25, 19, 26, 111, 112]。同様に、パイロクロア型イリジウム酸化物の金属絶縁体転移においても、電子相関と磁気秩序のどちらが金属絶縁体転移に効くのか興味を持たれる。Nd₂Ir₂O₇ の金属絶縁体転移の場合は、磁気秩序を起源として金属絶縁体転移するスレーター描像が成り立っており、抵抗率 [59, 107]、ミュオン [113]、磁気抵抗 [114, 115] とともに一致した振る舞いを示している。しかし、図 4.12(a1-c1) では、転移温度より更に低い温度へ向かうにつれて、対称化した EDC の準粒子ピークが消失する異常な振る舞いが観測された。その振る舞いをより見やすくするために、図 4.12(d1) に EDC の生データを並べている。高温で観測された準粒子が低温に向かうにつれて消失する傾向がわかる。同様に、図 4.12(a2)-(d2) で示す EDC (図 4.12(a1)-(d1) の温度依存性をオフセットをかけた) を見ても、 E_F から離れたエネルギー領域では EDC が完全に重なり合っている一方で、 E_F では準粒子が消失する様子が直接的に確認できる。図 4.12(a2)-(d2) のフェルミ準位における各温度の準粒子ピーク面積を定量的に見積もった結果が図 4.12(e) である。温度を下げていくと、疑ギャップのように準粒子ピークが消失していき、スレーター絶縁体からモット絶縁体へとクロスオーバーしていく振る舞いを観測することができた。図 4.12(f) は、各温度ごとのギャップサイズをプロットした結果であり、最低温で ~30-40meV のギャップを開くことが観測された。この結果は、先行研究の光学伝導度から得られたギャップサイズとも一致している [116]。このギャップサイズの大きさは、バンド幅 ~40meV と同じ大きさであるため、最終的にバンド幅がゼロになってモット絶縁体へとクロスオーバーするのではないかと考えられる。また、Nd₂Ir₂O₇ は $T = 15\text{K}$ 付近で Nd の 4f 軌道が磁気秩序化するため [61]、その影響を受けてモット絶縁体へとクロスオーバーする可能性も考えられる。

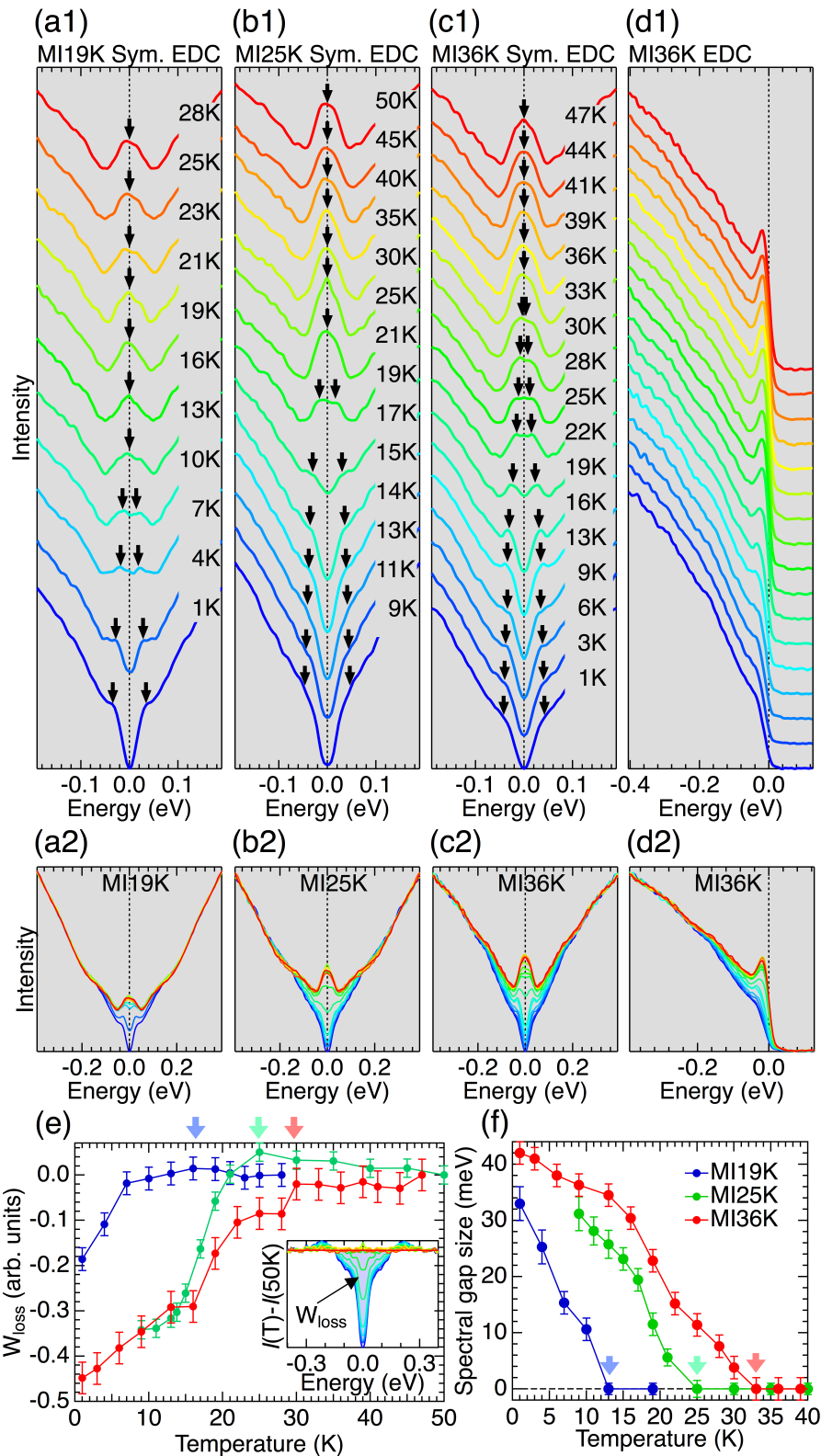


図 4.12: Γ 点における EDC の温度依存性。図 4.10 で示した (a)MI19K, (b)MI25K, (c,d)MI36K の 3 種類について測定した。(a1)-(c1) E_F に対して対称化した EDC の温度依存性。(d1)(c1) を対称化せずに表した EDC。(a2)-(d2) (a1)-(d1) についてオフセットをかけずに表したデータ。(e) 準粒子ピークのスペクトルウェイトの温度依存性。挿図のように、各温度の準粒子スペクトルを 50K のスペクトルで差し引いたスペクトルとしてプロットしている。(f) ギャップサイズの温度依存性。

4.3.3 ワイル半金属の可能性について

上記の結果について、先行研究の理論計算と比較する。図 4.13 は、それぞれ tight-binding 計算 [48] と LDA+DMFT 計算 [55] を用いたパイロクロア型イリジウム酸化物の電子状態の計算結果である。tight-binding 計算によれば、 Γ 点でフェルミノードを形成したバンドが all-in all-out 磁気秩序の発現による時間反転対称性の破れによって、 Γ 点からワイル点を生成し、その磁気秩序が十分大きくなるとブリルアンゾーン端で対消滅してバンド絶縁体となることが予測されている。一方、LDA+DMFT 計算では、強相関効果を反映して、バンド幅が狭まったフェルミノードが、磁気秩序化するとともにモット絶縁体へと転移することが予測されている。この計算では、ワイル半金属相は基底状態に現れていない。これらの計算結果と本実験結果と比較すると、金属絶縁体転移温度直下ではスレーター絶縁体の描像を有する DFT 計算に近い結果が得られたのに対して、MI36K や MI25K の試料における最低温の準粒子スペクトルは LDA+DMFT 計算に近い結果 (モット絶縁体の描像) が得られている。よって、仮にワイル半金属が出現するならば、磁気オーダーの大きさが比較的小さい金属絶縁体転移温度直下や金属絶縁体転移温度の低い Nd_(2-x)Ir_(2+x)O₇、Pr_(2+y)Nd_(2-y)Ir₂O₇ などの基底状態が考えられる。実際に、実験結果を見てみると、金属絶縁体転移温度直下や MI19K の基底状態ではギャップが小さく、かつスレーター絶縁体の描像を保っているためワイル半金属が発現し得る。しかしながら、本実験では金属絶縁体転移温度直下でワイル半金属の直接的な実証には至っていないため、スピン分解 ARPES[117] などの手法を用いてワイル半金属を実証することが今後の課題である。

4.3.4 Nd₂Ir₂O₇ のまとめ

本実験では、角度分解光電子分光法を用いて Nd₂Ir₂O₇ の電子状態の観測を行った。その結果、Nd₂Ir₂O₇ は、金属相において Pr₂Ir₂O₇ と同様のフェルミノードを Γ 点に形成していることを明らかにした。また、Nd と Ir の組成比ずれにより異なる金属絶縁体転移温度を示す試料 (MI36K, MI25K, MI19K) の温度依存性を系統的に測定し、反強磁性相へ転移する際に Γ 点のフェルミノードが徐々にギャップを開く様子を観測した。さらに、温度が下がるにつれて準粒子描像が消失する擬ギャップが開く変化を捉えた。この変化は、バンド幅がゼロに近づくとともに準粒子描像が破綻することから、スレーター絶縁体からモット絶縁体へとクロスオーバーしていると結論づけた。よって、仮にワイル半金属が現れるならば、準粒子描像が成り立つ金属絶縁体転移温度直下か金属絶縁体転移温度が低い試料である可能性が考えられる。今後の課題として、これらワイル半金属の電子状態をスピン分解 ARPES などの手法を用いて実証することが挙げられる。

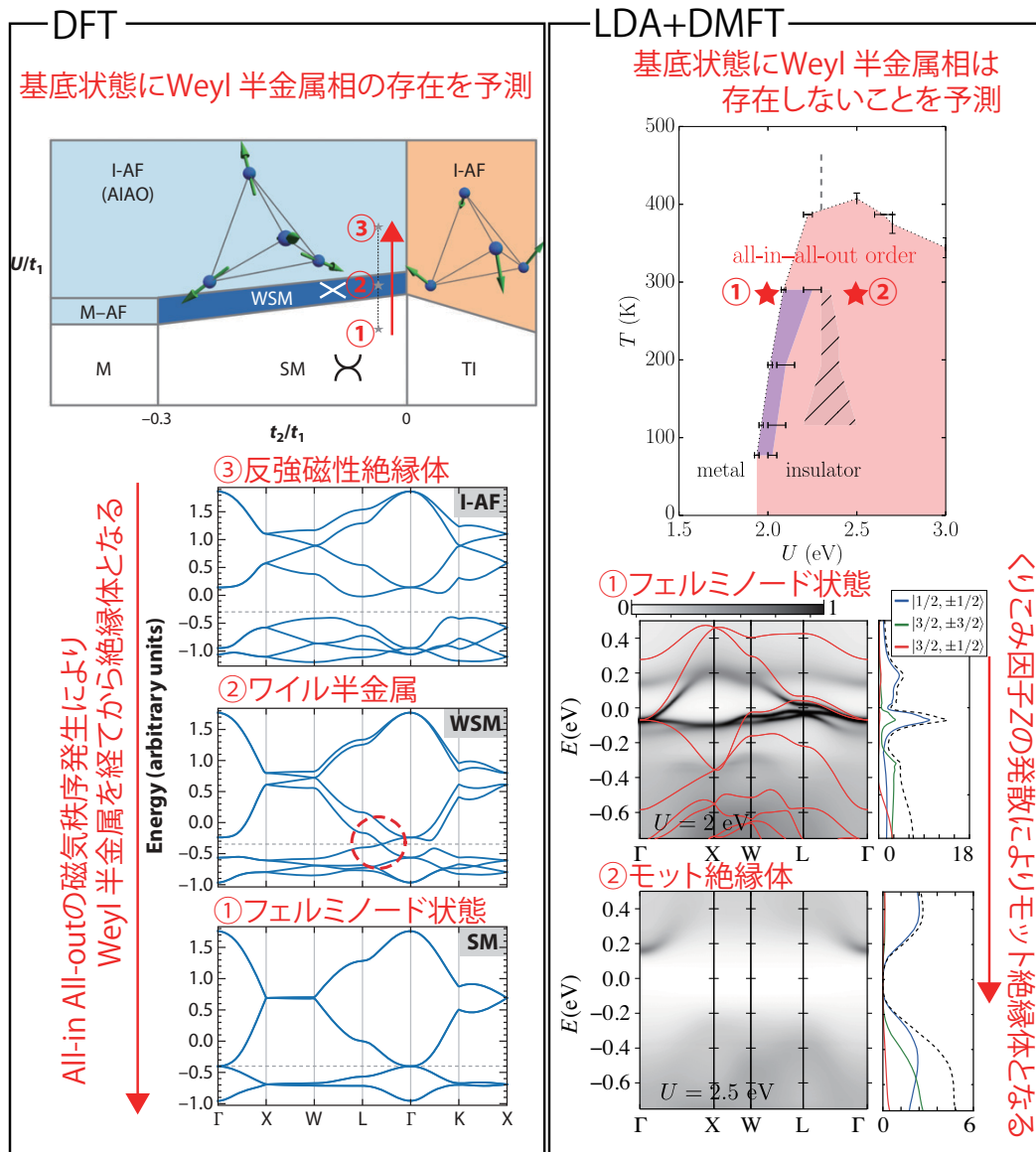


図 4.13: Ln₂Ir₂O₇ の tight-binding 計算 [18] と LDA+DMFT 計算 [55]。tight-binding 計算では、電子相関を強めていくにつれて、フェルミノード状態からワイル半金属を経てバンド絶縁体に変化することが報告されている。一方、LDA+DMFT 計算では、電子相関を強めるとモット転移が起こる結果、準粒子が消失してワイル半金属相が消失してしまうことが報告されている。

4.4 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の実験結果と考察

4.4.1 ブリルアンゾーン全域の電子状態観測結果

これまでの結果から、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ や $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は Γ 点でフェルミノードを形成することが明らかとなった。そこで図 4.14 では、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における Γ 点近傍の電子状態を $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と比較した。図 4.14(b) は、 $T = 15\text{K}$ で測定した Γ 点を通る k_x 方向のバンド分散のイメージである。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で観測されたようなフェルミ準位に張り付くフェルミノードを形成したバンド分散が消失していることがわかる。実際に図 4.14(c) で、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における同じ波数方向の EDC を並べて比較すると、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の準粒子ピークはなく、コヒーレント成分が消失していることが確認できる。また、図 4.14(d) において、 Γ 点における EDC の組成依存性を並べてみると、希土類元素のイオン半径が小さくなるにつれて準粒子ピークの重みが小さくなっていく。このことから、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ では、コヒーレント成分が消失することによってギャップを開かせるモット絶縁体を形成していることが示唆される。

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子状態をさらに詳しく調べるために、図 4.15 では $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における波数空間全域の電子状態を調べた。図 4.15(b)(e) は、それぞれ図 4.15(a) で示した青色、赤色の波数に対応したフェルミ面を示しており、フェルミ面をよぎるバンド分散が存在しないことを確認できる。一方、図 4.15(c)(f) に示した E_F から 200meV 深い位置の等エネルギー面を見ると、 Γ 点にスペクトル強度が現れることがわかる。このスペクトル強度の由来を調べるために、図 4.15(c)(f) における赤矢印方向の EDC を図 4.15(d)(g) に示す。赤色で示した領域は、高エネルギー側から伸びている光電子強度の裾をバックグラウンドとして差し引いた時に残る Ir における $J_{\text{eff}} = 1/2$ 由来のスペクトルである。この結果から、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は、電子相関の増大によって $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で観測されていたフェルミノードのスペクトルが消失し、そのスペクトル強度は E_F から 200meV 深い位置にインコヒーレントピークとして現れることがわかった。これらの結果から、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の基底状態はモット絶縁体であることが明らかとなった。抵抗率や光学伝導測定では、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の半導体的な振る舞いが既に明らかとなっている一方、ワイル半金属が発現するか自明ではなかった。しかし、本研究結果から $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ はモット絶縁体であり、フェルミアークなどの表面状態も観測されなかったことからワイル半金属やワイルモット半金属 [118] などのトポロジカル量子相は現れないことが明らかとなった。

4.4.2 組成比ずれによるギャップサイズ依存性と温度依存性

$\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の実験結果 (4.3.2) でも示したように、パイロクロア型イリジウム酸化物は Ln^{3+} と Ir^{4+} の組成比ずれによってギャップサイズや転移温度が変化する。 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においても同様に、組成比ずれによってギャップサイズや転移温度に変化が現れるか調べた。図 4.16(a,b) は、 $T = 15\text{K}$ において $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の組成比を 0% から 2% まで系統的にずらした際に、 Γ 点の EDC スペクトルがどのように変化するか示している。 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における Γ 点の EDC は、組成比ずれが大きくなると準粒子ピークの重みが増大するとともに、わずかにギャップサイズ小さくなる様子が確認できる。一方、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における Γ 点の EDC は、組成比ずれが大きくなるとギャップサイズが劇的に小さくなることがわかる。ただし、

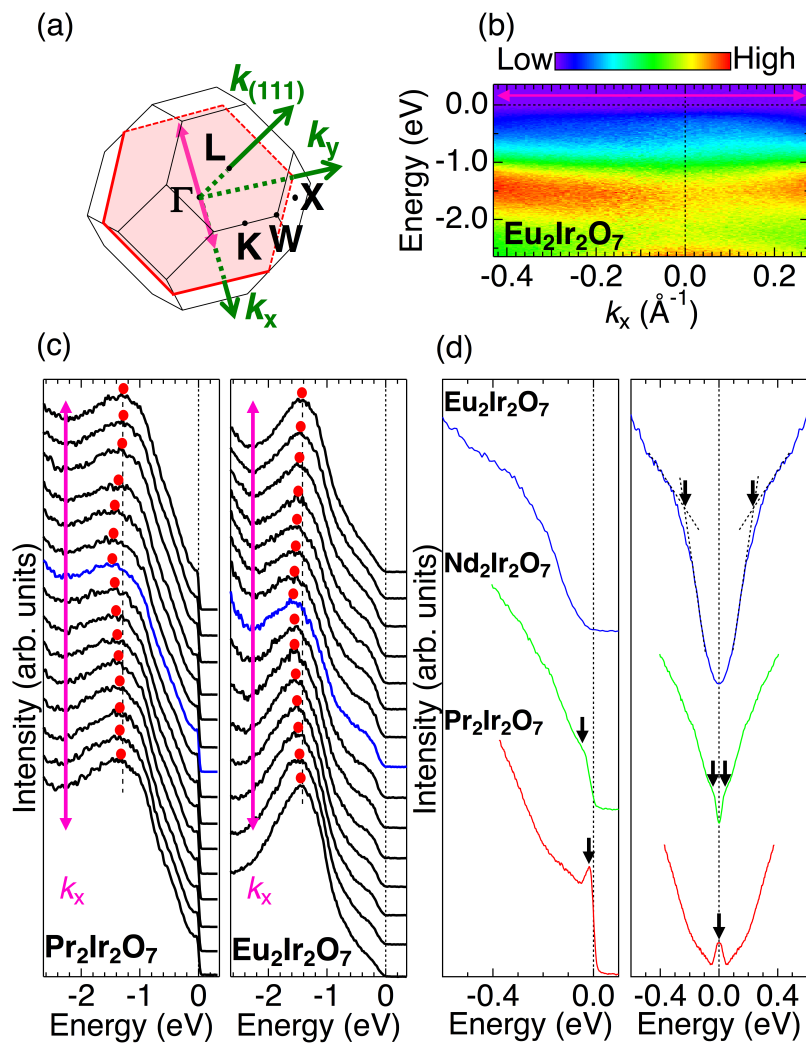


図 4.14: (a) $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のブリルアンゾーン。(b-c)(a) の赤矢印で示した波数領域のバンド分散と EDC。(d) Γ 点における EDC と対称化した EDC の組成依存性。

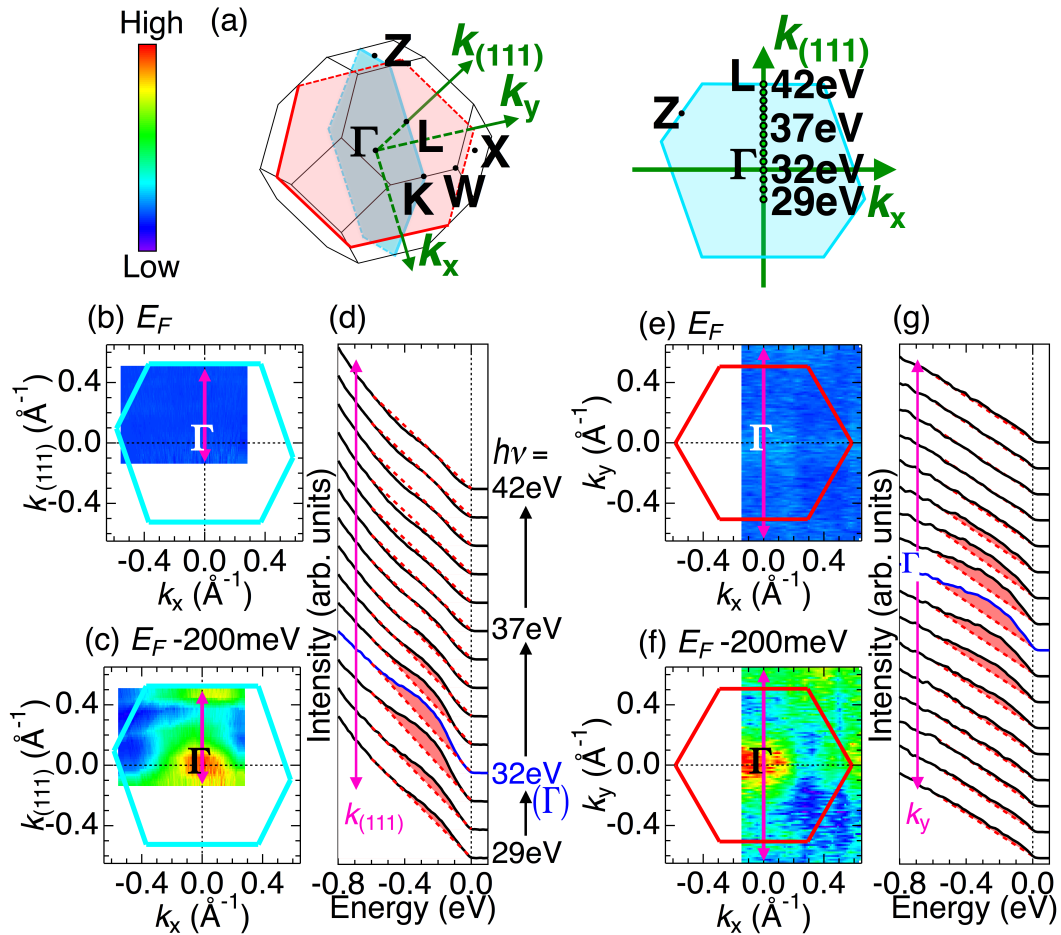


図 4.15: $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるブリルアンゾーン全域の電子状態。(a)ARPES で測定した波数平面。(b-c) k_x - $k_{(111)}$ 面から測定した $E_B=E_F$ と $E_B=E_F-200\text{meV}$ の等エネルギー面。(d) Γ 点を通る $k_{(111)}$ 方向の EDC。(e-f) k_x - k_y 面から測定した $E_B=E_F$ と $E_B=E_F-200\text{meV}$ の等エネルギー面。(g) Γ 点を通る k_y 方向の EDC。

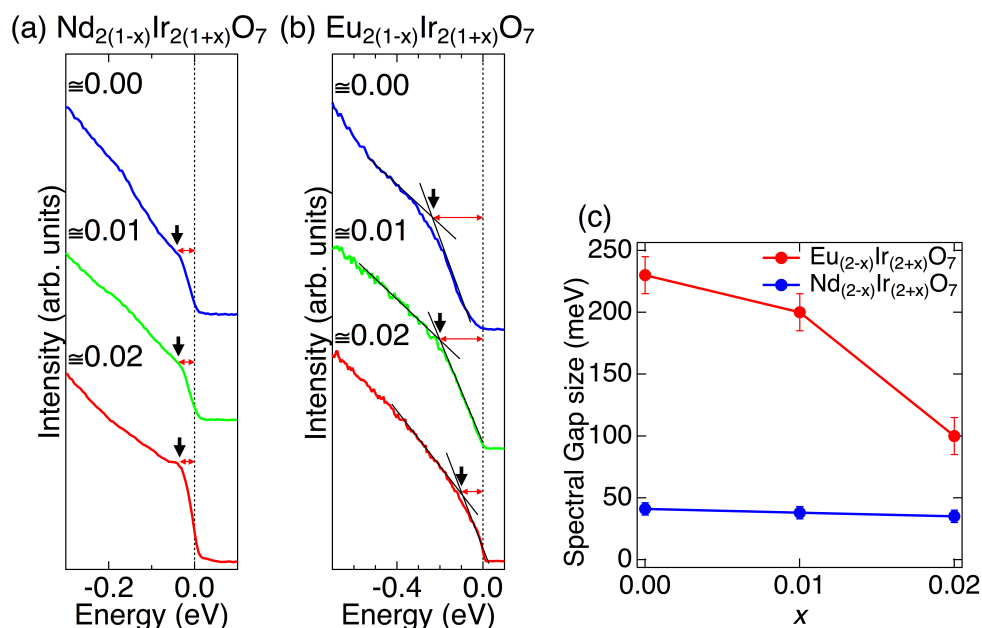


図 4.16: $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ と $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ におけるギャップサイズの組成比ずれ依存性。(a) $\text{Nd}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ における Γ 点の EDC。(b) $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ における Γ 点の EDC。(c) (a) と (b) で見積もったギャップサイズを組成依存性としてプロットした図。

$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は準粒子ピークが消失しているため、インコヒーレントピークの肩構造をギャップサイズとして見積もっている。図 4.16(c) に、(a,b) で観測されたギャップサイズをプロットすると、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のギャップサイズは、組成比が 2% ずれた際に大きく変化することがわかる。

その理由を調べるため、図 4.17 において $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ における Γ 点 EDC の温度依存性を測定した。まず、図 4.17(a) に、本測定で用いた単結晶の抵抗率を示す。組成比ずれのない試料では、磁気秩序を形成するネール温度 $T_N = 120\text{K}$ 以上でも絶縁体的な振る舞いを示すのに対して、2% の組成比ずれを示す試料では、ネール温度 T_N を境に金属絶縁体転移を示すことがわかる。この違いを ARPES によって調べた結果が図 4.17(b-c) である。図 4.17(b1) は組成比ずれのない試料、(c1) は 2% の組成比ずれがある試料における Γ 点の EDC の温度依存性を測定した結果である。図 4.17(b2-c2) はフェルミ準位におけるスペクトル強度を温度ごとにプロットした結果である。 $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ は $T_N = 120\text{K}$ で磁気転移を示すが、図 4.17(c2) で示した 2% の組成比ずれがある試料のスペクトル強度依存性は T_N でスペクトル強度が変化する。この変化は、磁気転移によって絶縁体的な振る舞いが金属的な振る舞いへと変化したことを意味しており、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ における金属絶縁体転移の振る舞いと似ている。一方、図 4.17(b2) で示した組成比ずれのない試料のスペクトル強度依存性は、 T_N でスペクトル強度の変化を示さない。この変化は、磁気転移によって金属絶縁体転移を起していないことを意味している。つまり、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は、磁気転移によって金属絶縁体転移を引き起こすのではなく、電子相関によって既にモット転移していることが考えられる。このように、数% の組成比ずれによって転移の振る舞いの変化することから、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ はモッ

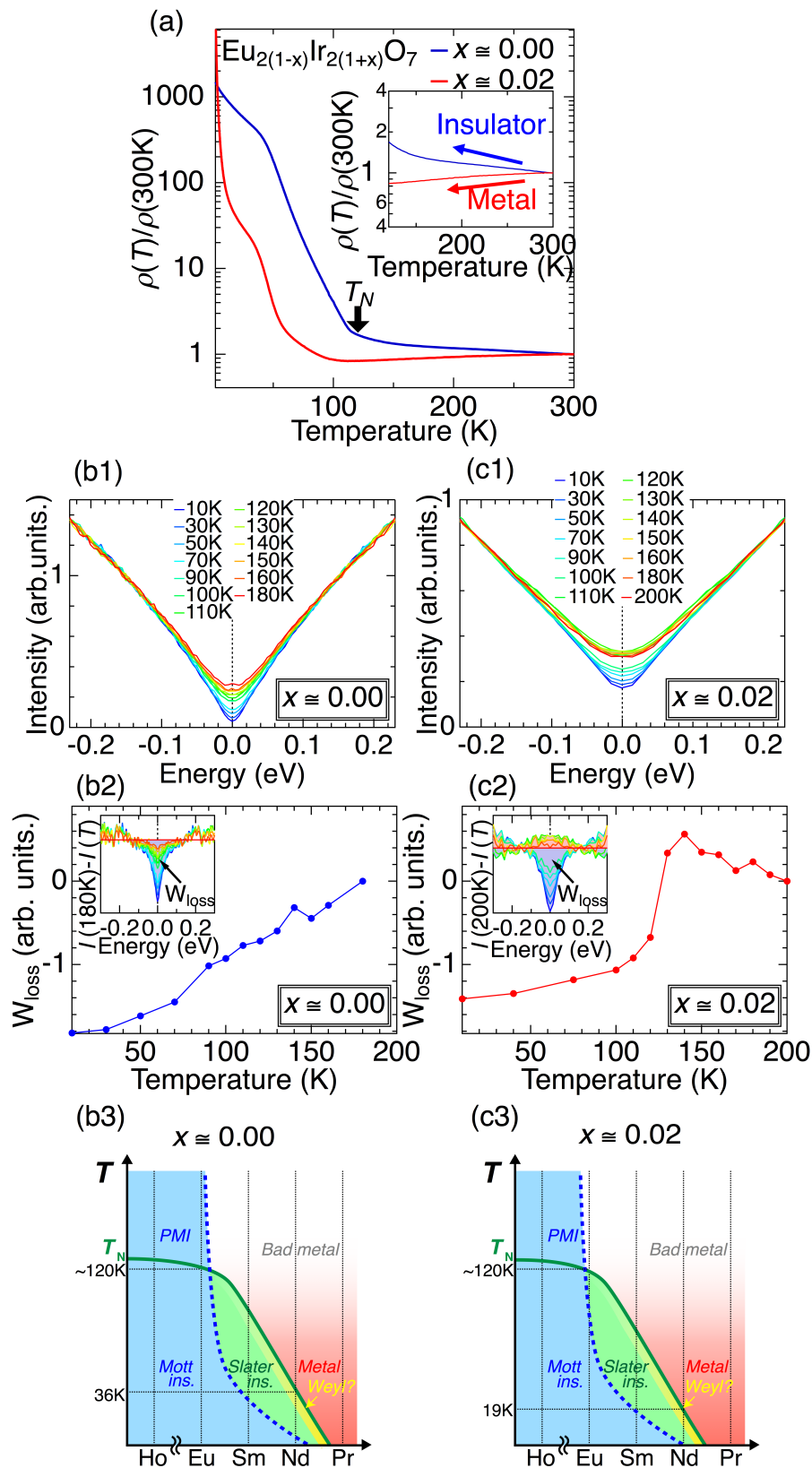


図 4.17: $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ の温度依存性。(a) ARPES 測定で用いた $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ の抵抗率。 $T = 300\text{K}$ で規格化している。挿入図は高温領域の抵抗率を拡大している。(b1-c1) 組成比 0%, 2% ずつの $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ における対称化した EDC の温度依存性。(b2-c2) (b1-c1) で測定した E_F のスペクトル強度を各温度ごとにプロットした図。(b3-c3) ARPES 測定から描かれる組成比が 0%, 2% ずつれた $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の相図。

ト転移近傍に位置しているはずである。これら $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の結果と 4.2 や 4.3 で調べた結果を統合して描いた相図が図 4.17(b3-c3) である。組成比を数%ずらすことによって、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ を境界としてモット転移点がずれることが示唆される。2.2.4 の図 2.42 で説明した光学伝導測定 of 先行研究と比較しても、 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるモット転移点は $\text{Ln}=\text{Sm}$ または Eu の間に位置することが主張されており、本実験結果と整合する相図が得られている。

4.4.3 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のまとめ

本実験では、角度分解光電子分光法を用いて $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の電子状態の観測を行った。フォトンエネルギーを変化させながらブリルアンゾーン全域のバンド分散を測定した結果、強い電子相関によってモット絶縁体が基底状態に現れることが確認できた。光学伝導測定や第一原理計算では、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ においてワイル半金属が発現することが主張されていたが、ARPES 測定では表面状態やそれに伴う準粒子ピークが観測されなかった。このことから、強い電子相関によって準粒子描像が破綻してしまう領域では、トポロジカル量子相が出現しないことを明らかにした。また、 $\text{Eu}_{2(1-x)}\text{Ir}_{2(1+x)}\text{O}_7$ における Eu^{3+} と Ir^{4+} の組成比がずれた試料を系統的に測定することによって、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ がモット転移点の境界に位置することを明らかにした。

第5章 層状ルテニウム酸化物

$\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ の金属絶縁体転移

5.1 実験条件

本研究は、イギリスの放射光施設 Diamond light source の i05 にある ARPES 装置で行った。本装置は光のスポットサイズを $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 程度に集光でき、VUV 領域の光 (18eV-80eV) を用いる際にはエネルギー分解能 5-10meV で測定できる。今回の測定ではフォトンエネルギーを 70eV、エネルギー分解能を 12meV に設定し、Scienta Omicron 社の R4000 アナライザーを用いて光電子を検出した。単結晶試料は、測定槽 (5×10^{-11} Torr の高真空下) で劈開することにより、(001) の清浄表面を得た。試料のフェルミ準位の校正は、Au の光電子スペクトルを用いて行った。フラックス法によって作製された $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ ($x = 0\%, 2.5\%, 5\%, 10\%, 20\%$) の単結晶試料は、産業総合研究所の吉田良行氏に提供していただいた。

5.2 結果と考察

5.2.1 フェルミ面とバンド分散の Mn 置換依存性

図 5.1 は、 $T = 10\text{K}$ で測定した $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ のフェルミ面と Γ -X- Γ 方向のバンド分散を示している。図 5.1(a1,b1) は Mn0%、Mn2.5% のフェルミ面を示しているが、 $d_{xz,yz}$ 軌道 (赤線) と d_{xy} 軌道 (青線) から形成されるフェルミ面を確認できる。また、図 5.1(a2,b2) に示した Mn0%, Mn2.5% における Γ -X- Γ 方向のバンド分散を見ても、全ての軌道がフェルミ準位をよぎる金属であることが確認できる。一方、Mn を 5% 以上ドーピングするとフェルミ面の形状に変化が現れる (図 5.1(c1,d1,e1))。図 5.1(c2) に示す Mn5% 置換の Γ -X- Γ 方向のバンド分散を測定すると、 $d_{xz,yz}$ 軌道のバンド分散はフェルミ準位をよぎる金属であることを確認できるが、 d_{xy} 軌道はギャップを開いて軌道選択的に絶縁体へと変化している。その結果、Mn5% のフェルミ面は擬二次元軌道 d_{xy} がフェルミ面から脱落し、擬一次元軌道 $d_{xz,yz}$ のみから構成されるシンプルなフェルミ面を形成する (図 5.1(c1))。さらに、Mn10%、Mn20% と置換していくと、擬二次元軌道 d_{xy} だけでなく擬一次元軌道 $d_{xz,yz}$ もギャップを開いてモット絶縁体へと変化していく様子を捉えることができた (図 5.1(d,e))。

この Mn 置換依存性による軌道選択的な金属絶縁体転移をより詳細に示すのが図 5.2 である。図 5.2(a-d) は、図 5.1(a2-e2) で示した擬一次元軌道 d_{yz} と擬二次元軌道 d_{xy} の k_F における EDC を Mn ドーピング依存性として並べている。 d_{yz} 軌道 (図 5.2(a,b)) と d_{xy} 軌道 (図 5.2(c,d)) の EDC は共に、Mn をドーピングするにつれて準粒子ピークが抑制される共通の振る舞いを示す。しかし、 d_{yz} 軌道の準粒子は Mn5% まで生き残って金属状態を保つ一方で、 d_{xy}

軌道の準粒子は Mn5% でギャップを開く様子が確認できる (赤丸の点線)。また、図 5.2(e) は、図 5.1(a1-e1) で示したフェルミ面の赤矢印の波数領域に対応した運動量分布曲線 (MDC) を示すが、Mn0% や Mn2.5% で観測された d_{xy} 軌道が Mn5% 以上のドーピング領域において消失していることがわかる。この結果は、Mn5% において軌道選択的な絶縁体転移が起きていることを示している。

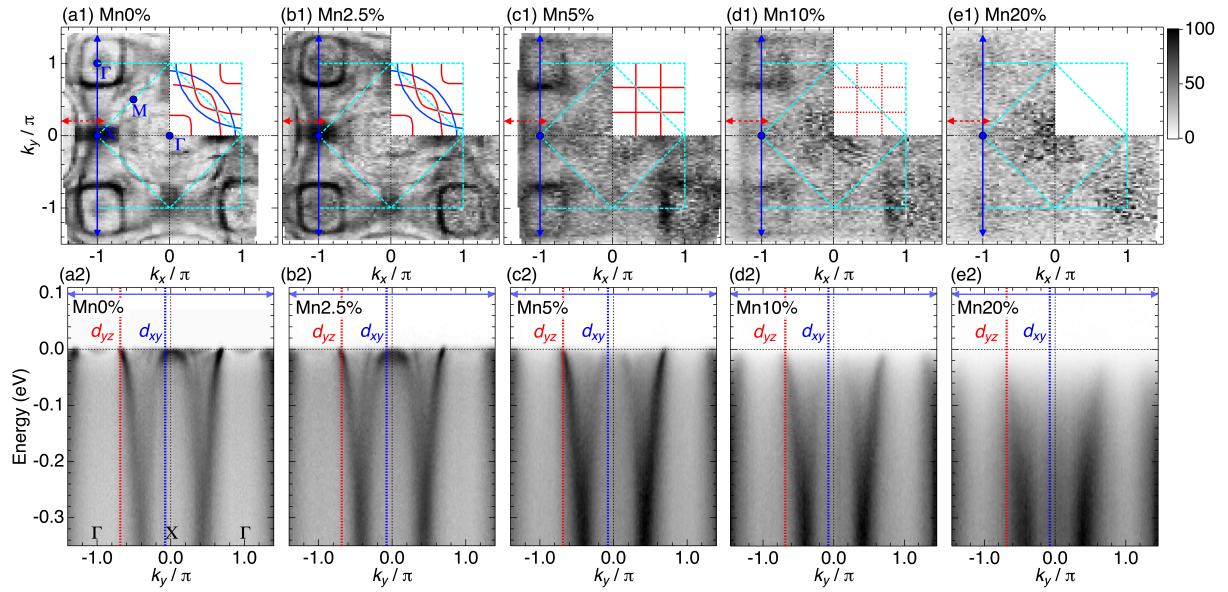


図 5.1: $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ の Mn ドーピング依存性。(a1-e1) フェルミ面の Mn ドーピング依存性。(a2-e2) Γ -X- Γ 方向におけるバンド分散の Mn ドーピング依存性。赤線と青線は、それぞれ d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道の k_F 。

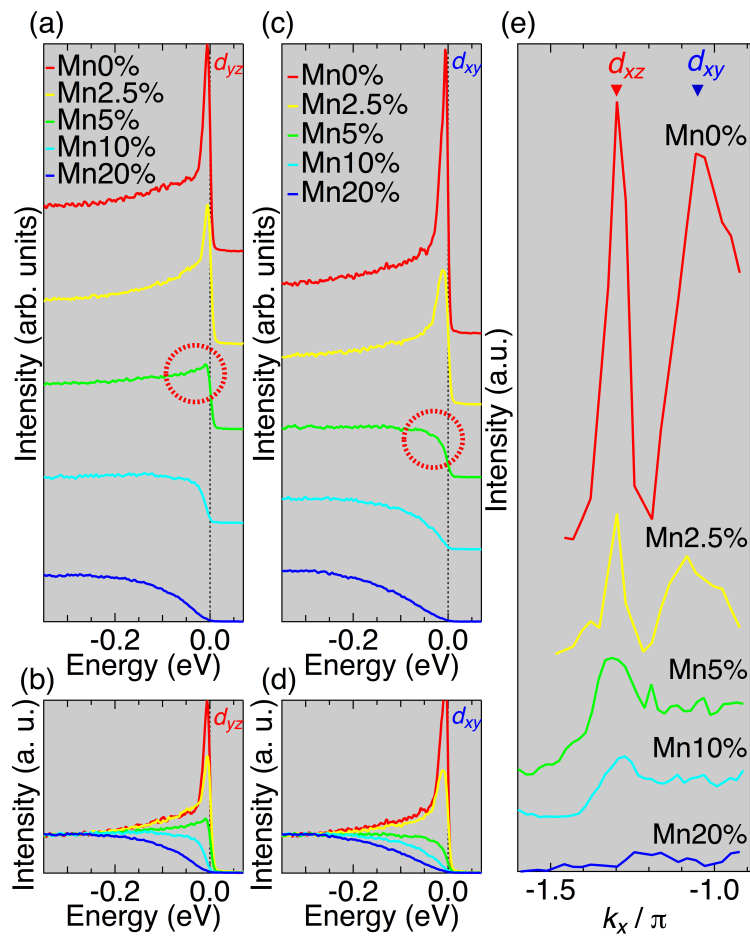


図 5.2: k_F における EDC の Mn ドープ依存性。(a,b) d_{yz} の Mn ドープ依存性。図 5.1(a2-e2) で示した赤い点線の波数位置に対応した EDC。(c,d) d_{xy} の Mn ドープ依存性。図 5.1(a2-e2) で示した青い点線の波数位置に対応した EDC。(e) 図 5.1(a1-e1) で示した赤線の矢印位置の MDC。

5.2.2 Mn5%で観測した軌道選択的金属絶縁体転移

そこで、軌道選択的モット転移を示す Mn5%の温度依存性を図 5.3 で測定した。Mn5%は、 $T_{MI} = 45\text{K}$ で金属絶縁体転移を引き起こすことが知られている。図 5.3(a,b) に示す $T = 5\text{K}$ と $T = 60\text{K}$ で測定した Γ -X- Γ 方向のバンド分散を比べると、 d_{xy} 軌道の E_F 付近のみにスペクトル強度の変化が見られる。図 5.3(c,d) において、 d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道の k_F を通る EDC を各温度ごとにオフセットをかけて並べてみると、擬一次元軌道 d_{yz} は温度変化でスペクトル形状が全く変わらないのに対して、擬二次元軌道 d_{xy} は温度が上昇するにつれて、ギャップを開いた絶縁体から準粒子ピークのある金属へと変化していることがわかる。このことから、Mn5%では軌道選択的な金属絶縁体転移が起きていることを直接的に実証できた。この結果は、図 2.59 に示した電気抵抗率の振る舞いとも一致しており、Mn5%の金属絶縁体転移が $T_{MI} = 45\text{K}$ で発現する様子が確認できるが、最低温では絶縁体になりきっていない振る舞いを示している。今回の結果と比べると、その起源は $d_{xz,yz}$ 軌道が基底状態まで金属状態を保ち続けるからであることが明らかになった。一般に、ルテニウム酸化物や鉄系超伝導体などでは、 d_{xy} 軌道における電子相関の繰り込み効果が最も大きくなることが知られている。よって、本実験において d_{xy} 軌道のみがモット転移する起源として、三つの t_{2g} 軌道の中で最も電子相関が大きいことが関与していると考えられる。

次に、軌道選択的な金属絶縁体転移が起こった際に、フェルミ面がどのように再構成されるか図 5.6 で調べた。図 5.6(a1,b1,c1) は、それぞれ Mn5%の金属相 $T = 60\text{K}$ と反強磁性相 $T = 10\text{K}$ 、Mn10%の反強磁性相 $T = 10\text{K}$ で測定したフェルミ面を示している。Mn5%の金属相 $T = 60\text{K}$ では、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} から構成されるフェルミ面が確認できるが、Mn5%の絶縁相 $T = 10\text{K}$ では、 d_{xy} 軌道由来の強度が消失する結果、 $d_{yz,zx}$ 軌道由来のみによる一次元的なフェルミ面が現れる。フェルミ面の下図には、赤の破線位置における MDC スペクトルを示しているが、Mn5%の金属相 $T = 60\text{K}$ と Mn5%の金属相 $T = 10\text{K}$ を比較すると、 d_{xy} の軌道由来の MDC ピークが低温で消失していることが確認できる。また、図 5.6(a2,b2,c2) は、それぞれ図 5.6(a1,b1,c1) のフェルミ面における MDC ピークをフィッティングした結果である。Mn5%の金属相 $T = 60\text{K}$ のフィッティング結果を見ると、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} 全ての軌道が混成する結果、 (π, π) 方向のフェルミ面が丸みを帯びた二次元的な形状となることがわかる。一方、Mn5%の絶縁相 $T = 10\text{K}$ や Mn10%の絶縁相 $T = 10\text{K}$ のフィッティング結果では、 d_{xy} 軌道がフェルミ面から脱落する結果、 (π, π) 方向のフェルミ面が直交しあった一次元的な形状となることがわかる。このように、 d_{xy} 軌道のモット転移によって一次元的なフェルミ面が得られる理由として、スピン軌道相互作用の大きさが変化することが挙げられる。 (π, π) 方向では、 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} の三つの軌道が互いに縮退している。軌道が縮退する領域では、小さなスピン軌道相互作用によってもバンド分散の変調を受けることが知られている。例えば、図 5.4 に Haverkort らによる Sr_2RuO_4 の LDA 計算を示すが、スピン軌道相互作用によってバンドが縮退する (π, π) 方向のフェルミ面が変化の様子が確認できる [119]。実際に、ARPES による k_z 分散 [120] やスピン分解 ARPES による (π, π) 方向を測定した先行研究 [121] では、スピン軌道相互作用を考慮した図 5.4(b,e,f) に整合する結果が得られており、軌道選択的金属絶縁体転移によってスピン軌道相互作用の大きさも変化していることが考えられる。さらに、図 5.6(a2,b2) に示したフェルミ面における一次元軌道間の散乱ベクトルの

長さについて、4倍周期を持つ Mn5% の反強磁性秩序と比べてみると $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の散乱ベクトルが見事に一致することがわかる。これは、反磁気秩序が一次元軌道のネステイングによって発現していることを示唆している。つまり、Mn5% における金属絶縁体転移の起源は d_{xy} 軌道のモット転移であるが、それと同時にフェルミ面が一次元的な形状へ変化するため、4倍周期を持った反強磁性転移を起こすと考えられる。

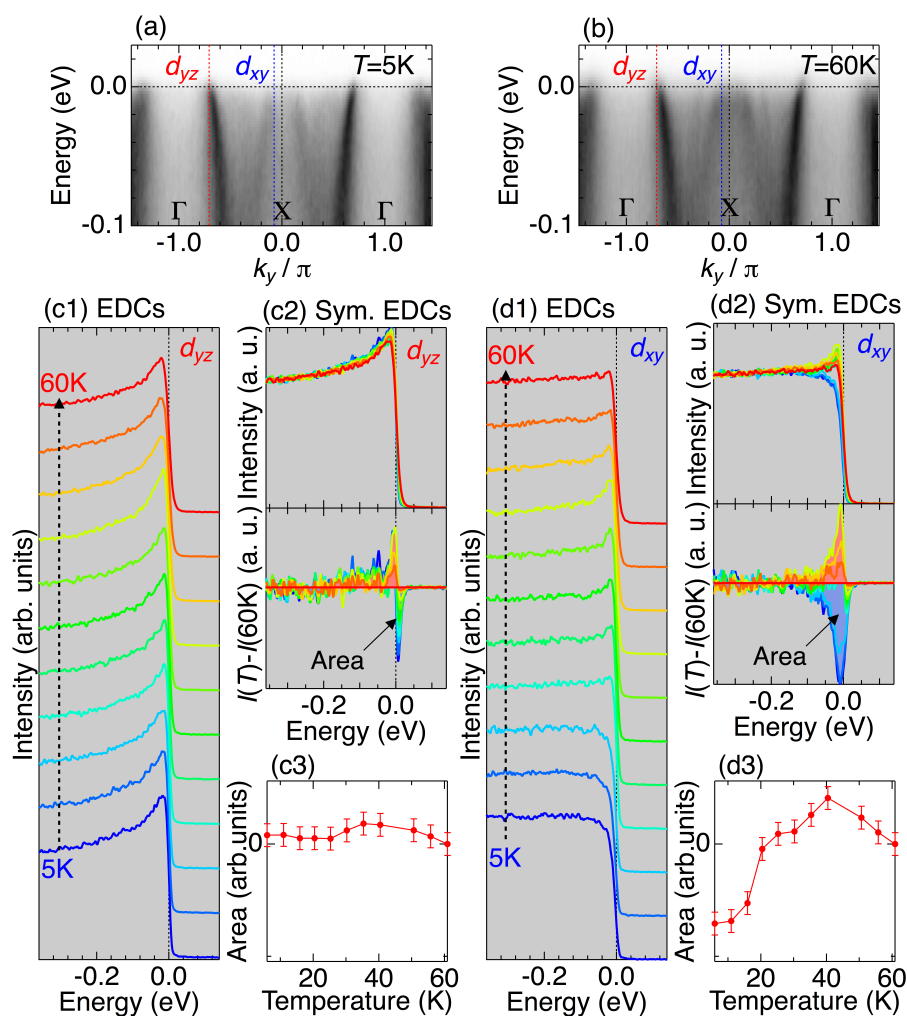


図 5.3: $\text{Sr}_3\text{Ru}_{1.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_7$ における d_{xy} 軌道と d_{yz} 軌道の温度依存性。(a,b) それぞれ $T = 5\text{K}$ と $T = 60\text{K}$ で測定した Γ -X- Γ 方向のバンド分散。(c1,d1) それぞれ d_{yz} 軌道と d_{xy} 軌道の k_F における EDC の温度依存性。(c2,d2)(上図) それぞれ (c1) と (d2) についてオフセットをかけずに表した図。(下図) 各温度の EDC スペクトルから $T = 60\text{K}$ の EDC スペクトルを差し引いた図。(c3,d3) それぞれ (c2,d2) 下図のスペクトル面積を温度ごとにプロットした図。

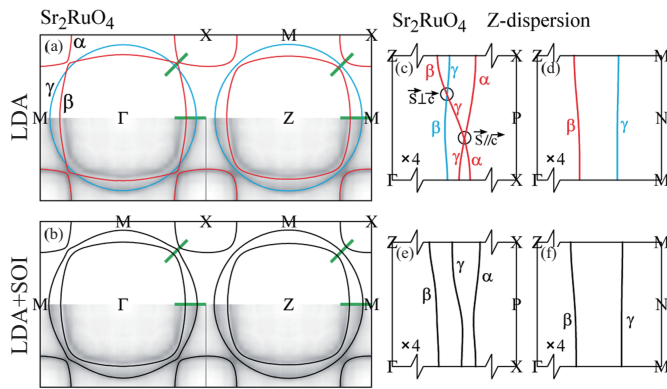


図 5.4: LDA 計算による Sr_2RuO_4 のフェルミ面と k_z 分散 [119]。それぞれ (a,c,d) スピン軌道相互作用なし (b,e,f) スピン軌道相互作用ありの場合の計算結果。

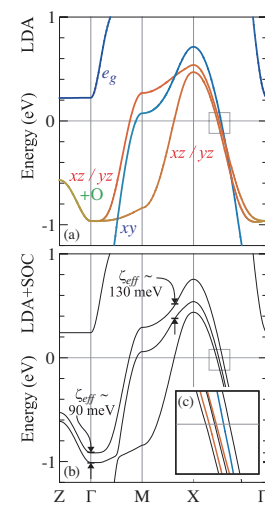


図 5.5: LDA 計算による Sr_2RuO_4 のバンド分散 [119]。それぞれ (a) スピン軌道相互作用なし (b) スピン軌道相互作用ありの場合の計算結果。(c)a,b の拡大図。

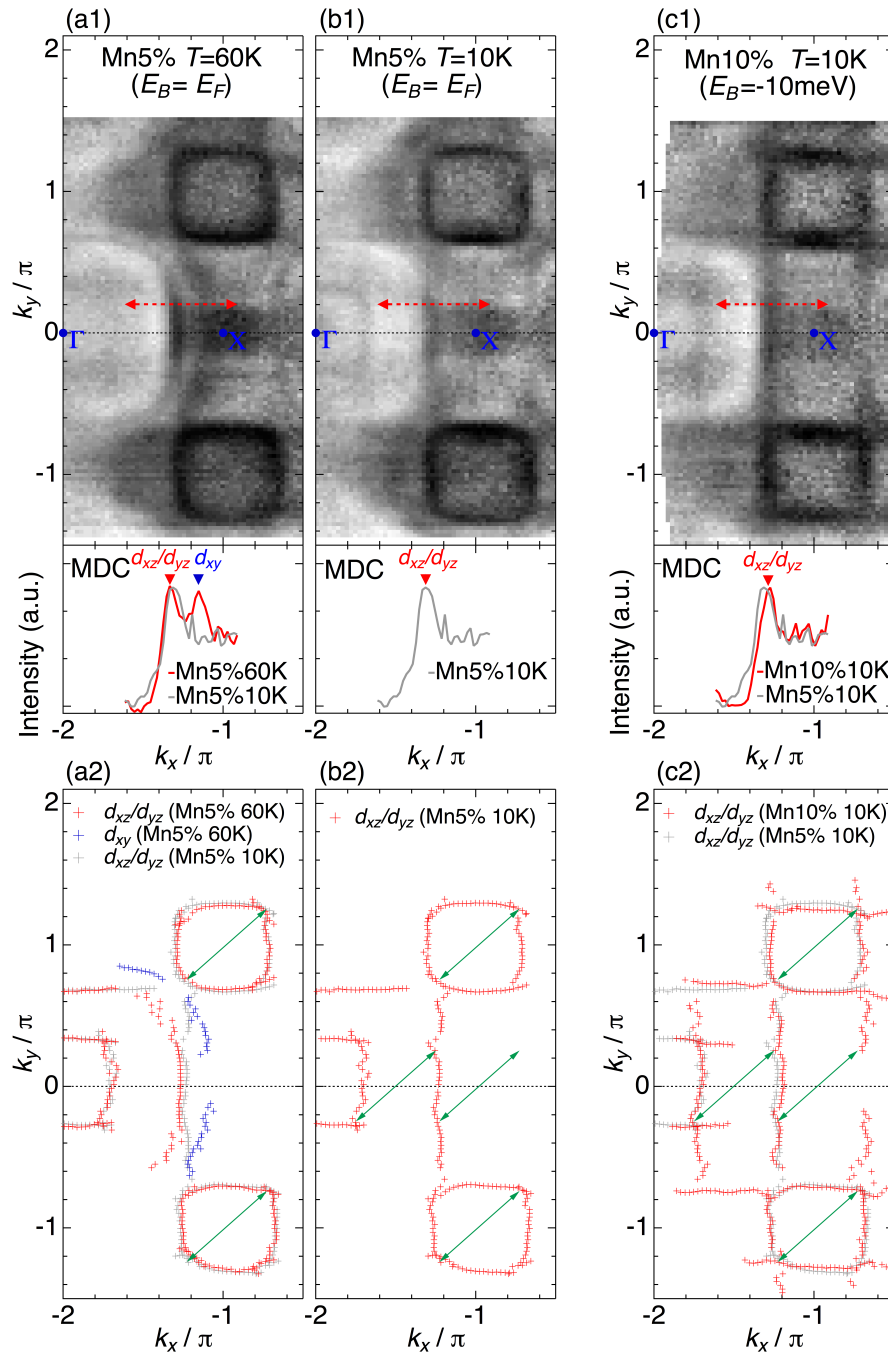


図 5.6: (a1-c1)(上図) $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ の等エネルギー面。(下図) 赤線の波数位置に対応する MDC。(a2-c2)(a1-c1) の等エネルギー面について MDC ピーク位置をフィッティングして得た図。緑の矢印は $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の散乱ベクトルを示している。

5.2.3 軌道選択的モット転移の起源に関する考察

XASの先行研究によれば、Mnは3価となって e_g 軌道にある $3d_{x^2-y^2}$ 軌道を占有することが明らかとなっている[98]。この結果から、Mn5%における軌道選択的金属絶縁体転移の起源として幾つかの可能性が考えられる。まず一つ目に、キャリア置換によるモット転移の可能性が挙げられる。Ruは4価をとるのに対してMnは3価となるため、Mnを置換していくにつれてホールドーピングされていることになる。しかしながら、Mnを5%置換しただけでは t_{2g} 軌道をhalf fillingの状態にすることができないため、キャリア置換がモット転移の起源であるとは考えにくい。そこで二つ目に、 $Ru4d_{xy}$ と $Mn3d_{x^2-y^2}$ の混成によって $4d_{xy}$ 軌道の軌道選択的モット転移が起きている可能性を考えることができる。図5.7に示すように、ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 ではRuO面内の回転効果によって d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の混成が強くなるのが先行研究によって指摘されている。そして混成が強くなっていくと、 d_{xy} 軌道のバンド幅のみが縮小されることが明らかとなっている[122]。本研究で扱ったMn5%は、Mnサイトが3価をとり $d_{x^2-y^2}$ 軌道を占有するため、 $Ru4d_{xy}$ と $Mn3d_{x^2-y^2}$ は強く相関し合っていると考えられる。Mnを含んでいない母物質 $Sr_3Ru_2O_7$ であれば、 $Ru4d_{xy}$ と $4d_{x^2-y^2}$ が混成し合うが、RuをMnに置換された系では $Ru4d_{x^2-y^2}$ の代わりに置換された $Mn3d_{x^2-y^2}$ が $Ru4d_{xy}$ とも混成し合うはずである。3d軌道は4d軌道よりもクーロン相互作用が強いため、 $Ru4d_{xy}$ と $Mn3d_{x^2-y^2}$ の混成によって $4d_{xy}$ 軌道のみが電子相関を強める可能性がある。実際に、図5.3(d)に示すMn5%の実験結果を見ると、 k_F におけるEDCは準粒子を消失させることによって絶縁体化している。これは、バンド分散のコヒーレント成分の割合を表すくりこみ因子 z_k がゼロになることによってギャップを開くモット絶縁体の特徴を表している。よって、Mn5%における d_{xy} 軌道の金属絶縁体転移は、 $Ru4d_{xy}$ と $Mn3d_{x^2-y^2}$ の混成による軌道選択的モット転移であると考えられる。

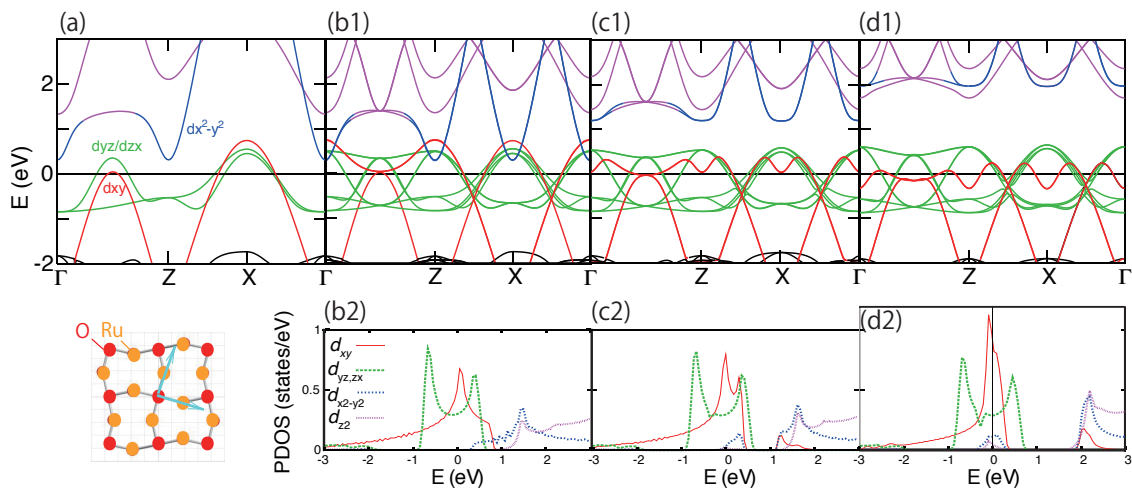


図 5.7: RuO 面内の回転角度が (a)0 度、(b)0 度+バンドの折り返し、(c)6 度、(d)12.8 度の場合における Sr_2RuO_4 のバンド分散と状態密度 [122]。RuO 面内が回転していくにつれて、 d_{xy} 軌道と $d_{x^2-y^2}$ 軌道の混成が強くなって d_{xy} 軌道のバンド幅のみが小さくなる傾向が確認できる。

次に、 d_{xy} 軌道がモット転移する結果として発現する反強磁性秩序の起源について考える。Mn5%の基底状態は、 $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の4倍周期を持った *E*-type の反強磁性秩序を有する [88]。本研究による ARPES 測定から得られた図 5.6(a,b) に示す Mn5% のフェルミ面を見ると、常磁性相から反強磁性相へ転移するに際して、二次元的なフェルミ面は一次元的なフェルミ面へと変化することが確認できる。この時、反強磁性相のフェルミ面における一次元軌道間の長さは反強磁性秩序の周期と同じ長さを有する。つまり、 d_{xy} 軌道のモット転移によってフェルミ面が一次元的な形状へ変化すると $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の散乱ベクトルが秩序化しやすい状況が実現し、4倍周期を持った反強磁性へと転移したと考えられる。実際に、図 5.6(c) に示す Mn10% における等エネルギー面を見ると、Mn5% の反強磁性相で観測されたフェルミ面よりも一次元性が増しており、それに伴って一次元軌道もパイヤルズ転移によって絶縁体化していることが確認できる。これらの結果から、 $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の周期を持つ反強磁性秩序の起源は一次元軌道間のネスティングであると考えられる。ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 では、 $\mathbf{q}=(1/5,0,0)$ の強磁性揺らぎと $\mathbf{q}=(2/3,2/3,0)$ の反強磁性揺らぎが共存していることが以前から中性子散乱で観測されていたが、どの軌道が反強磁性揺らぎを発達させるのか直接的に観測されていなかった [123][124][125]。本研究結果によって、一次元軌道がネスティングによって反強磁性秩序を発現させたことが明らかとなり、ルテニウム酸化物の対角方向に発達した反強磁性揺らぎは一次元軌道由来であることが初めて実証された。

5.2.4 まとめ

本実験では、角度分解光電子分光法を用いて $\text{Sr}_3\text{Ru}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_7$ (Mn=0%,2.5%,5%,10%,20%) の電子状態を系統的に観測した。Mn を置換していくにつれて、徐々に電子相関が強まっていく様子が観測され、Mn5%置換の系において d_{xy} 軌道のみがモット転移の様子を捉えた。このような $4d_{xy}$ の軌道選択的モット転移が起きる起源としては、 $\text{Ru}4d_{xy}$ と $\text{Mn}3d_{x^2-y^2}$ の混成による影響が考えられる。このような不純物置換によって軌道選択的にモット転移する結果は初めてであり、不純物置換によって軌道選択的に物性を制御できることを実験的に実証した。

さらに、Mn5%置換で温度依存性を測定すると、基底状態で軌道選択的モット転移していた d_{xy} 軌道が温度を上げるにつれて準粒子描像を有する金属状態へと転移する様子を観測し、再低温で絶縁体に転移しきらない電気抵抗率の振る舞いとも一致する振る舞いを観測した。それと同時に、Mn5%置換における金属相と絶縁相、Mn10%置換の絶縁相における等エネルギー面を測定すると、 $4d_{xy}$ の軌道選択的モット転移による影響で二次元的なフェルミ面が一次元的なフェルミ面へと再構成される様子を観測した。本実験結果から得られた一次元的なフェルミ面は、 $\mathbf{q}=(1/4,1/4,0)$ の散乱ベクトルを秩序化させやすい状況が実現しており、4倍周期を持った反強磁性秩序が発達する起源が一次元軌道間のネスティングであることを明らかにした。今後の展望としては、de Haas - van Alphen 測定を用いて、本研究で観測された軌道選択的モット転移をサポートする結果を得ることなどが望まれる。

第6章 総括

6.1 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属絶縁体転移

6.1.1 研究目的

イリジウム酸化物では、電子の飛び移り積分 t 、電子相関 U 、スピン軌道相互作用 λ の競合によって発現する新奇な電子状態が数多く提案されている。パイロクロア型イリジウム酸化物では、金属絶縁体転移とともに発現する all-in all-out の反強磁性秩序によって、時間反転対称性の破れたワイル半金属の出現が理論予測されていた。しかしながら、イリジウム酸化物はモット絶縁体近傍の電子状態を有しており、強い電子相関を内在する系でワイル半金属が発現し得るのか定かではなかった。そこで我々は、 $\text{Ln}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のトポロジカル量子相を明らかにする目的で、角度分解光電子分光による電子状態の観測を行った。

6.1.2 実験結果のまとめ

- $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、放物線状の価電子帯と伝導帯がフェルミ準位において Γ 点一点で接するフェルミノードを実証した。第一原理計算と比較した結果、 Γ 点の有効質量は計算結果をよく再現するものの、バンド幅は強い電子相関によって 300meV 程度から 40meV 程度に狭くなることを明らかにした。
- $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の金属相において、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と同様のフェルミノードを実証した。また、その金属相から温度を下げて all-in all-out の反強磁性相へ転移すると、そのフェルミノードを形成した Γ 点のバンド分散がギャップを開いて絶縁体へと変化する様子を観測した。また、この変化の過程を詳細に観測することで、バンド幅がゼロに近づくとともに準粒子描像が破綻することを明らかにした。これらの実験結果から、スレーター絶縁体からモット絶縁体へとクロスオーバーしていることを結論づけた。
- $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ は、 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ や $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ と比べて強い電子相関を有することから、その電子状態は準粒子描像を失ったモット絶縁体であることを明らかにした。また、 Eu^{3+} と Ir^{4+} の組成比ずれによる試料を系統的に測定することによって、 $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ がモット転移点境界に位置する電子状態を有することを明らかにした。

6.1.3 金属絶縁体起源とワイル半金属の発現可能性についての考察

現在までに数多くのワイル半金属が発見されてきたが、強い電子相関を有する系で発現するワイル半金属の報告例はなかった。本研究によるパイロクロア型イリジウム酸化物の

電子状態の研究成果は、強い電子相関によって準粒子描像が破綻したモット絶縁体領域ではワイル半金属は出現しないことを明らかにした。そして、仮にワイル半金属が現れるならば、準粒子描像が成り立つ Nd₂Ir₂O₇ の金属絶縁体転移温度直下か金属絶縁体転移温度が低い Pr_(2+y)Nd_(2-y)Ir₂O₇ などの可能性を見出した。

6.2 Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ の金属絶縁体転移の観測

6.2.1 研究目的

多軌道電子系では、電子の飛び移り積分 t と電子相関 U の他に、フントカップリング J_H が物性に大きな影響を与える。特に、 J_H が強くなると軌道選択的モット転移が起こることが理論的に提案されていた。そこで本研究では、角度分解光電子分光法を用いて多軌道電子系 Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ (Mn=0%, 2.5%, 5%, 10%, 20%) の電子状態を系統的に観測し、軌道選択的モット転移の有無を確かめた。

6.2.2 実験結果のまとめ

- Mn を置換していくにつれて、徐々に電子相関が強まっていく様子が観測され、Mn5% 置換の系で d_{xy} 軌道のみがモット転移し、Mn10% 置換の系で全ての軌道がモット転移することを明らかにした。
- Mn5% 置換の系で温度依存性を測定すると、基底状態でモット転移していた d_{xy} 軌道が温度を上げると準粒子描像を有する金属へと転移する様子を観測した。この結果は、最低温で絶縁体に転移しきらない電気抵抗率の振る舞いとも一致する。
- Mn5% 置換における金属相と絶縁相、Mn10% 置換の絶縁相における等エネルギー面を測定した結果、 d_{xy} 軌道のみがモット転移することによって、二次元的なフェルミ面が一次元的なフェルミ面へと再構成する様子を観測した。

6.2.3 軌道選択的金属絶縁体転移についての考察

Sr₃Ru_{2-x}Mn_xO₇ において、電気抵抗率の振る舞いとも一致する軌道選択的モット転移を直接観測することができた。Mn5% 置換の系で d_{xy} 軌道が軌道選択的にモット転移する起源として、Ru $4d_{xy}$ と Mn $3d_{x^2-y^2}$ の混成による可能性を指摘した。また、Mn 置換の低温相で観測される $\mathbf{q}=(1/4, 1/4, 0)$ の周期を持つ反強磁性秩序の起源は、 d_{xy} 軌道のモット転移によってフェルミ面が一次元的な形状へ変化することによって、 $\mathbf{q}=(1/4, 1/4, 0)$ の散乱ベクトルが秩序化しやすい状況を形成するからであることを明らかにした。

第7章 発表論文

- Takeshi Kondo, M. Nakayama, R. Chen, J. J. Ishikawa, E. G. Moon, T. Yamamoto, Y. Ota, W. Malaeb, H. Kanai, Y. Nakashima, Y. Ishida, R. Yoshida, H. Yamamoto, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, S. Nakatsuji, L. Balents, S. Shin, “Quadratic Fermi node in a 3D strongly correlated semimetal” Nat. Comm. **6**,10042 (2015).
- M. Nakayama, Takeshi Kondo, Z. Tian, J.J. Ishikawa, M. Halim, C. Bareille, W. Malaeb, K. Kuroda, T. Tomita, S. Ideta, K. Tanaka, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, L. Balents, S. Nakatsuji, and S. Shin, “Slater to Mott crossover in the metal to insulator transition of $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_2$ ” Phys. Rev. Lett. **117**, 056403 (2016). (Editors’ suggestion)
- K. Yaji, A. Harasawa, K. Kuroda, S. Toyohisa, M. Nakayama, Y. Ishida, A. Fukushima, S. Watanabe, C. Chen, F. Komori, S. Shin, “High-resolution three-dimensional spin- and angle-resolved photoelectron spectrometer using vacuum ultraviolet laser light” Rev. Sci. Ins. **87**, 053111 (2016).
- Kenta Kuroda, Koichiro Yaji, M. Nakayama, A. Harasawa, Y. Ishida, S. Watanabe, C.-T. Chen, T. Kondo, F. Komori, and S. Shin ”Coherent control over three-dimensional spin polarization for the spin-orbit coupled surface state of Bi_2Se_3 ” Phys. Rev. B **94**, 165162 (2016).
- Takeshi Kondo, M. Ochi, M. Nakayama, H. Taniguchi, S. Akebi, K. Kuroda, M. Arita, S. Sakai, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Maeno, R. Arita, and S. Shin, “Orbital-Dependent Band Narrowing Revealed in an Extremely Correlated Hund’s Metal Emerging on the Topmost Layer of Sr_2RuO_4 ” Phys. Rev. Lett. **117**, 247001 (2016).
- Hirotaka Mizushima, Harunobu Koike, Kenta Kuroda, Yukiaki Ishida, Mitsuhiro Nakayama, Kazuhiko Mase, Takeshi Kondo, Shik Shin and Kaname Kanai, “Effect of physisorption of inert organic molecules on Au(111) surface electronic states” Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 18646 (2017).
- K. Kuroda, T. Tomita, M.-T. Suzuki, C. Bareille, A. A. Nugroho, P. Goswami, M. Ochi, M. Ikhlal, M. Nakayama, S. Akebi, R. Noguchi, R. Ishii, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, A. Varykhalov, T. Muro, T. Koretsune, R. Arita, S. Shin, Takeshi

Kondo and S. Nakatsuji, “Evidence for magnetic Weyl fermions in a correlated metal” Nat. mat. 5, 031013 (2017).

- So Kunisada, Shintaro Adachi, Shiro Sakai, Nae Sasaki, **Mitsuhiro Nakayama**, Shuntaro Akebi, Kenta Kuroda, Takao Sasagawa, Takao Watanabe, Shik Shin, and Takeshi Kondo, “Observation of Bogoliubov Band Hybridization in the Optimally Doped Trilayer $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\sigma}$ ” Phys. Rev. Lett. 119, 217001 (2017). (Editors’ suggestion)
- Cédric Bareille, Shintaro Suzuki, **Mitsuhiro Nakayama**, Kenta Kuroda, Andriy H. Nevidomsky, Yosuke Matsumoto, Satoru Nakatsuji, Takeshi Kondo, and Shik Shin, “Kondo hybridization and quantum criticality in β -YbAlB₄ by laser ARPES” Phys. Rev. B 97, 045112 (2018).
- Kenta Kuroda, M. Ochi, H. S. Suzuki, M. Hirayama, **M. Nakayama**, R. Noguchi, C. Bareille, S. Akebi, S. Kunisada, T. Muro, M. D. Watson, H. Kitazawa, Y. Haga, T. K. Kim, M. Hoesch, S. Shin, R. Arita, Takeshi Kondo, “Experimental determination of the topological phase diagram in Cerium monopnictides.” Phys. Rev. Lett. in press.
- **M. Nakayama**, Takeshi Kondo, Y. Yoshida, K. Kuroda, C. Bareille, S. Kunisada, R. Noguchi, and S. Shin, “The orbital selective Mott transition in $\text{Sr}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_7$ observed by ARPES”, in preparation.
- **M. Nakayama**, Takeshi Kondo, Z. Tian, J.J. Ishikawa, M. Halim, C. Bareille, K. Kuroda, S. Akebi, S. Kunisada, R. Noguchi, T. Tomita, S. Ideta, K. Tanaka, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, L. Balents, S. Nakatsuji, and S. Shin, “Mott insulating ground state in $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ observed by ARPES”, in preparation.

参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039 (1998).
- [2] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and C. Niedermayer, *Physical Review B* **45**, 8209 (1992).
- [3] K. Iwaya *et al.*, *Physical Review B* **70**, 16 (2004).
- [4] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Reviews of Modern Physics* **75**, 473 (2003).
- [5] M. B. Salamon and M. Jaime, *Reviews of Modern Physics* **73**, 583 (2001).
- [6] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, and T. M. Rice, *Physical Review B* **7**, 1920 (1973).
- [7] I. H. Inoue *et al.*, *Physical Review Letters* **74**, 2539 (1995).
- [8] X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg, and G. Kotliar, *Physical Review Letters* **70**, 1666 (1993).
- [9] B. Kim *et al.*, *Physical Review Letters* **101**, 076402 (2008).
- [10] A. Kitaev, *Annals of Physics* **321**, 2 (2006).
- [11] G. Jackeli and G. Khaliullin, *Physical Review Letters* **102**, 017205 (2009).
- [12] Y. Singh and P. Gegenwart, *Physical Review B* **82**, 064412 (2010).
- [13] J. Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliullin, *Physical Review Letters* **105**, 027204 (2010).
- [14] R. Comin *et al.*, *Physical Review Letters* **109**, 266406 (2012).
- [15] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, and S. Y. Savrasov, *Physical Review B* **83**, 205101 (2011).
- [16] D. Pesin and L. Balents, *Nature Physics* **6**, 376 (2010).
- [17] B.-J. Yang and Y. B. Kim, *Physical Review B* **82**, 085111 (2010).
- [18] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim, and L. Balents, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **5**, 57 (2014).

-
- [19] R. Arita, J. Kuneš, A. V. Kozhevnikov, A. G. Eguiluz, and M. Imada, *Physical Review Letters* **108**, 086403 (2012).
- [20] C. Martins, M. Aichhorn, L. Vaugier, and S. Biermann, *Physical Review Letters* **107**, 266404 (2011).
- [21] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, and J. E. Crow, *Physical Review B* **57**, R11039 (1998).
- [22] F. Baumberger *et al.*, *Physical Review Letters* **96**, 246402 (2006).
- [23] B. J. Kim *et al.*, *Science* **323**, 1327 (2009).
- [24] S. Chikara *et al.*, *Physical Review B* **80**, 140407 (2009).
- [25] Q. Li *et al.*, *Scientific Reports* **3**, 1 (2013).
- [26] H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, *Physical Review B* **89**, 165115 (2014).
- [27] M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Reviews of Modern Physics* **82**, 3045 (2010).
- [28] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S. C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [29] M. König *et al.*, *Science* **318**, 766 (2007).
- [30] Y. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 102001 (2013).
- [31] Y. L. Chen *et al.*, *Science* **329**, 659 (2010).
- [32] L. Balents, *Physics* **4**, 205101 (2011).
- [33] Z. K. Liu *et al.*, *Science* **343**, 864 (2014).
- [34] M. Neupane *et al.*, *Nature Communications* **5**, 386 (2014).
- [35] S. Borisenko *et al.*, *Physical Review Letters* **113**, 027603 (2014).
- [36] Z. Wang *et al.*, *Physical Review B* **85**, 323 (2012).
- [37] S.-Y. Xu *et al.*, *Science* **349**, 606 (2015).
- [38] L. X. Yang *et al.*, *Nature Physics* **11**, 728 (2015).
- [39] C. Shekhar *et al.*, *Nature Physics* **11**, 645 (2015).
- [40] S.-Y. Xu *et al.*, *Science Advances* **1**, e1501092 (2015).
- [41] H. Inoue *et al.*, *Science* **351**, 1184 (2016).
- [42] K. Kuroda *et al.*, *Nature Materials* **5**, 031013 (2017).
- [43] I. Belopolski *et al.*, *Physical Review B* **94**, 085127 (2016).

-
- [44] F. Y. Bruno *et al.*, Physical Review B **94**, 121112 (2016).
- [45] A. Tamai *et al.*, Physical Review X **6**, 031021 (2016).
- [46] Y. Wu *et al.*, Physical Review B **94**, 121113 (2016).
- [47] K. Deng *et al.*, Nature Physics **12**, 1105 (2016).
- [48] W. Witczak-Krempa and Y. B. Kim, Physical Review B **85**, 045124 (2012).
- [49] E.-G. Moon, C. Xu, Y. B. Kim, and L. Balents, Physical Review Letters **111**, 206401 (2013).
- [50] L. Savary, E.-G. Moon, and L. Balents, Physical Review X **4**, 041027 (2014).
- [51] L. Fu, C. Kane, and E. Mele, Physical Review Letters **98**, 106803 (2007).
- [52] S. Zaheer *et al.*, Physical Review B **87**, 045202 (2013).
- [53] C. Brune *et al.*, Physical Review Letters **106**, 126803 (2011).
- [54] T. Kondo *et al.*, Nature Communications **6**, 10042 (2015).
- [55] H. Shinaoka, S. Hoshino, M. Troyer, and P. Werner, Physical Review Letters **115**, 156401 (2015).
- [56] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, Reviews of Modern Physics **82**, 53 (2010).
- [57] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. S. Rao, Progress in Solid State Chemistry **15**, 55 (1983).
- [58] S. Nakatsuji *et al.*, Physical Review Letters **96**, 087204 (2006).
- [59] K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, and S. Takagi, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 094701 (2011).
- [60] T. Hasegawa *et al.*, Journal of Physics: Conference Series **200**, 012054 (2010).
- [61] K. Tomiyasu *et al.*, Journal of the Physical Society of Japan **81**, 034709 (2012).
- [62] H. Sagayama *et al.*, Physical Review B **87**, 100403 (2013).
- [63] J. Yamaura *et al.*, Physical Review Letters **108**, 247205 (2012).
- [64] K. Ueda, J. Fujioka, and Y. Tokura, Physical Review B **93**, 245120 (2016).
- [65] A. B. Sushkov *et al.*, Physical Review B **92**, 241108 (2015).
- [66] A. Georges, L. d. Medici, and J. Mravlje, Annual Review of Condensed Matter Physics **4**, 137 (2013).

-
- [67] Y. Maeno *et al.*, Nature **372**, 532 (1994).
- [68] A. Damascelli *et al.*, Physical Review Letters **85**, 5194 (2000).
- [69] T. Vogt and D. J. Buttrey, Physical Review B **52**, R9843 (1995).
- [70] K. Ishida *et al.*, Nature **396**, 658 (1998).
- [71] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, Reviews of Modern Physics **75**, 657 (2003).
- [72] C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi, Advances in Physics **52**, 639 (2003).
- [73] J. Mravlje *et al.*, Physical Review Letters **106**, 096401 (2011).
- [74] N. E. Hussey *et al.*, Physical Review B **57**, 5505 (1998).
- [75] S. Nakatsuji *et al.*, Physical Review Letters **90**, 137202 (2003).
- [76] M. Neupane *et al.*, Physical Review Letters **103**, 097001 (2009).
- [77] A. Shimoyamada *et al.*, Physical Review Letters **102**, 086401 (2009).
- [78] G. Li *et al.*, Scientific Reports **3**, 257 (2013).
- [79] A. Tamai *et al.*, Physical Review Letters **101**, 026407 (2008).
- [80] K. Pucher *et al.*, Physical Review B **65**, 2629 (2002).
- [81] P. Steffens *et al.*, Physical Review B **79**, 054422 (2009).
- [82] M. Zhu *et al.*, Physical Review B **95**, 054413 (2017).
- [83] M. Zhu *et al.*, Physical Review B **95**, 174430 (2017).
- [84] J. E. Ortmann *et al.*, Scientific Reports **3**, 2950 (2013).
- [85] R. Mathieu *et al.*, Physical Review B **72**, 092404 (2005).
- [86] M. A. Hossain *et al.*, Physical Review B **86**, 041102 (2012).
- [87] M. A. Hossain *et al.*, Scientific Reports **3**, 1 (2013).
- [88] D. Mesa *et al.*, Physical Review B **85**, 180410 (2012).
- [89] H. Guo *et al.*, Physical Review B **81**, 155121 (2010).
- [90] B. Hu *et al.*, Physical Review B **84**, 174411 (2011).
- [91] R. Borzi *et al.*, Physical Review Letters **92**, 216403 (2004).

-
- [92] S.-I. Ikeda, Y. Maeno, S. Nakatsuji, M. Kosaka, and Y. Uwatoko, *Physical Review B* **62**, R6089 (2000).
- [93] R. S. Perry *et al.*, *Physical Review Letters* **86**, 2661 (2001).
- [94] R. A. Borzi *et al.*, *Science* **315**, 214 (2007).
- [95] P. Haen, J. Flouquet, F. Lapierre, P. Lejay, and G. Remenyi, *Journal of Low Temperature Physics* **67**, 391 (1987).
- [96] M. J. Besnus, J. P. Kappler, P. Lehmann, and A. Meyer, *Solid State Communications* **55**, 779 (1985).
- [97] L. Capogna *et al.*, *Physical Review B* **67**, 012504 (2003).
- [98] M. A. Hossain *et al.*, *Physical Review Letters* **101**, 016404 (2008).
- [99] S. Hufner, *Springer* 1 (2003).
- [100] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and interface analysis* **1**, 2 (1979).
- [101] T. Togashi *et al.*, *Optics Letters* **28**, 254 (2003).
- [102] T. Kiss *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **79**, 023106 (2008).
- [103] S.-I. Kimura *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **81**, 053104 (2010).
- [104] P. D. C. King *et al.*, *Physical Review B* **87**, 241106 (2013).
- [105] Y. F. Nie *et al.*, *Physical Review Letters* **114**, 016401 (2015).
- [106] B. J. Kennedy, *Physica B: Condensed Matter* **241-243**, 303 (1997).
- [107] K. Ueda, J. Fujioka, C. Terakura, and Y. Tokura, *Physical Review B* **92**, 121110 (2015).
- [108] M. Sakata *et al.*, *Physical Review B* **83**, 041102 (2011).
- [109] J. J. Ishikawa, E. C. T. O'Farrell, and S. Nakatsuji, *Physical Review B* **85**, 245109 (2012).
- [110] J. C. Slater, *Physical review ...* **84**, 179 (1951).
- [111] D. Hsieh, F. Mahmood, D. H. Torchinsky, G. Cao, and N. Gedik, *Physical Review B* **86**, 035128 (2012).
- [112] A. Yamasaki *et al.*, *Physical Review B* **89**, 121111 (2014).
- [113] S. M. Disseler *et al.*, *Physical Review B* **85**, 174441 (2012).
- [114] Z. Tian *et al.*, *Nature Physics* **12**, 134 (2015).

-
- [115] K. Ueda *et al.*, Physical Review Letters **115**, 056402 (2015).
- [116] K. Ueda *et al.*, Physical Review Letters **109**, 136402 (2012).
- [117] K. Yaji *et al.*, Review of Scientific Instruments **87**, 053111 (2016).
- [118] T. Morimoto and N. Nagaosa, Scientific Reports **6**, 19853 (2016).
- [119] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, and A. Damascelli, Physical Review Letters **101**, 026406 (2008).
- [120] H. Iwasawa *et al.*, Physical Review Letters **105**, 123702 (2010).
- [121] C. N. Veenstra *et al.*, Physical Review Letters **112**, 127002 (2014).
- [122] E. Ko, B. J. Kim, C. Kim, and H. J. Choi, Physical Review Letters **98**, 226401 (2007).
- [123] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, and F. C. Chou, Physical Review Letters **81**, 3006 (1998).
- [124] I. I. Mazin and D. J. Singh, Physical Review Letters **82**, 4324 (1999).
- [125] M. Braden *et al.*, Physical Review B **66**, 532 (2002).

第8章 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。本研究は、筆者一人の力では到底なし得るものではなく、多くの方々のご指導、ご協力が不可欠でした。ここに深く感謝いたします。

辛埴教授には、研究に打ち込める素晴らしい環境を提供していただきました。また、近藤猛准教授には、5年間親身になって研究を指導していただきました。さらには、放射光施設のマシンタイムを確保していただいたり、海外の国際学会に参加するチャンスも与えていただきました。本研究を最後までやり遂げることができたのは先生方のおかげです。心より感謝致します。

本論文の審査委員を務めていただいた中辻知教授、廣井善二教授、芝内孝禎教授、佐々木裕次教授には、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。

中辻研究室の Zhaoming Tian 博士、富田崇弘博士、石川洵氏、Halim Mario 氏にはパイロクロア型イリジウム酸化物の単結晶を提供していただきました。また、産業総合研究所の吉田良行グループ長にはルテニウム酸化物の単結晶を提供していただきました。良質な試料を提供してくださった皆様のおかげで本研究を行えました。深く感謝致します。

近藤研究室の黒田健太助教、國定聡氏、野口亮氏、石坂研究室の坂野昌人助教、辛研究室の Bareille Cédric 博士、明比俊太郎氏には、多くの放射光実験で協力していただきました。皆様の協力のおかげで苦しい時も乗り越えることができました。深く感謝致します。

大阪大学の木村 真一教授、豊田工業大学の松波雅治准教授、自然科学研究機構分子科学研究所の田中清尚准教授、出田真一郎助教、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の組頭広志教授、小野寛太准教授、井波暢人博士、Diamond Light Source の Moritz Hoesch 博士、Timur Kim 博士、Watson Matthew 博士、Helmholtz Zentrum Berlin の Emile Rienks 博士には、それぞれ UVSOR BL7U、PF BL28A、Diamond i05、Bessy One-cube で実験する際にサポートしていただきました。感謝致します。

辛研究室の石田行章助教、谷内敏之博士、大田由一博士、Zhang Peng 博士、福島昭子技術専門員、元結啓仁氏、橋本嵩広氏、川北純平氏、都築章宏氏、王浩氏、松丸大樹氏、渡邊真莉氏、岡崎研究室の岡崎浩三准教授、鈴木剛博士、道前翔矢氏、長島椿氏、軌道放射物性研究施設の矢治光一郎助教、原沢あゆみ技術専門員、辛グループ秘書の新榮幸子氏、辛グループOBの吉田力矢博士、Malaeb Walid 博士、小泉健二博士、山本貴士博士、山本遇哲博士、阿部真之介氏、金井洋貴氏、小林正和氏、小川優氏、両角海里氏には、普段の研究室でのディスカッションや日常生活全般で大変お世話になりました。感謝致します。

この他にも、物性研究所職員の皆様や物質系専攻の同期など沢山のみなさんに支えられてきました。ここに並んで感謝致します。

最後に、長い学生生活を支えてくれた家族に改めて感謝致します。