

■第18回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

放射光光電子分光による強相関量子井戸状態の観測

吉松公平 (東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻)

1. はじめに

Cu 酸化物の高温超伝導や Mn 酸化物の巨大磁気抵抗効果に代表されるように、3d 遷移金属酸化物は多彩な物性を示すことから盛んに研究が行われている¹⁾。これら特徴的な物性を示す物質の多くは、Fig. 1(a)のような層状酸化物と呼ばれる結晶構造を持ち、強相関電子が二次元の伝導層に閉じ込められた自然量子井戸構造を取る。加えて伝導層の枚数は物性に影響を与え、例えば Cu 酸化物高温超伝導体では、伝導層の枚数が1から3枚へと増加するに従い超伝導転移温度が上昇する。すなわち、構造制御が物性制御に直接的に繋がることを意味する。しかしながら、層状酸化物は熱力学的な平衡によるバルク合成で作製されており、構造の自由度は高いとはいえない。一方で、パルスレーザー堆積法を用いた薄膜形状では、速度論的な合成により準安定構造が作製可能である。そこで本研究では、Fig. 1(b)のように三次元物質のペロブスカイト酸化物の極薄膜化により層状酸化物に類似した金属量子井戸構造を作製し、強相関電子の二次元閉じ込めを試みるとともに、放射光光電子分光により電子状態を明らかにすることを目的とした。

2. Laser MBE & *in-situ* 光電子分光複合装置

実際の実験結果を解説する前に、本研究を遂行する上で重要な役割を果たすレーザー分子線エピタキシー (Laser MBE) & *in-situ* 光電子分光複合装置を紹介する。この装置の概略図を Fig. 2 に示す²⁾。光電子アナライザを設置した測定槽と薄膜を作製する Laser MBE 装置が準備槽を介して超高真下でつながっており、作製した薄膜を大気に曝すことなく測定槽まで搬送し、光電子分光測定が可能な装

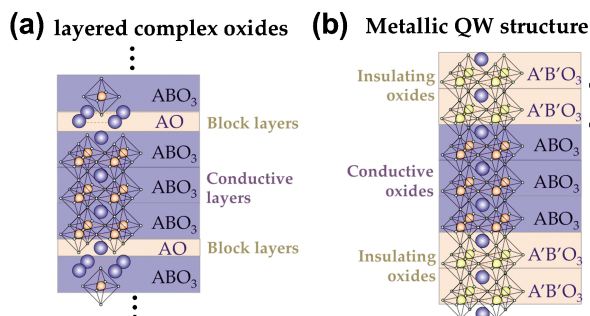


Fig. 1 (Color online) (a) Crystal structure of layered-complex oxides. (b) Metallic quantum well structure of perovskite oxides.

置である。Laser MBE 装置には高速電子線回折装置が付いており、作製中の薄膜の膜厚をリアルタイムで観測できる。そのため、薄膜の膜厚を原子レベルで制御でき、金属量子井戸構造の作製が可能となる。本研究では、この装置を KEK-PF の BL-2C や BL-28A に接続し、軟 X 線や真空紫外光を用いた放射光光電子分光測定を行なった。

3. SrVO₃ 極薄膜の次元性制御金属絶縁体転移

強相関電子の二次元閉じ込めを実現するにあたり、大きな問題となるのが膜厚依存の金属絶縁体転移である。バルク層状酸化物では Sr₂RuO₄ のように伝導層一層での金属状態が実現している物質も存在するが、伝導性ペロブスカイト酸化物を極薄膜化すると、物質固有の臨界膜厚で絶縁化する³⁾。酸化物薄膜を用いた強相関電子の二次元閉じ込めでは、臨界膜厚が薄い物質を用いることが望まれる。そこで本研究では伝導性酸化物として、SrVO₃ (SVO) に着目した。ここでは、SVO の極薄膜化に伴う電子状態変化を明らかにするため、KEK-PF の BL2C において膜厚依存光電子分光測定を行なった。

Fig. 3(a) に SVO 薄膜の V 3d 状態の膜厚依存光電子スペクトルを示す。ここでは理論計算との比較のため、得られたスペクトルを対称化している。バルクと同様に、薄膜でもその膜厚が十分に厚い時には、V 3d 状態はフェルミ準

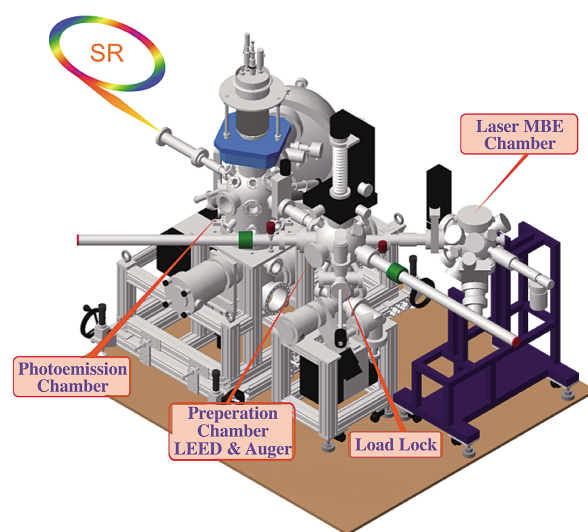


Fig. 2 (Color online) Overview of the Laser MBE and *in-situ* photoemission system connected at the synchrotron radiation beam lines of KEK-PF.

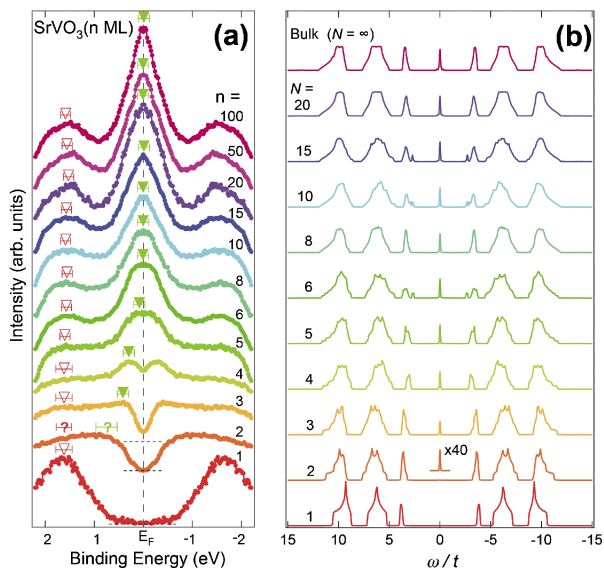


Fig. 3 (Color online) (a) Photoemission spectra of the symmetrized V 3d states for SVO ultrathin films as a function of film thickness. (b) Simulation of the V 3d states based on the layer-dynamical mean field theory.

位上に鋭いコヒーレントピークを持つ。また、結合エネルギー1.5 eV 辺りに幅の広いインコヒーレントピークも観測されており、SVOにおいて電子相関が重要な役割を果たしていることがわかる。薄膜の膜厚を薄くしていくと、スペクトル形状が変化する様子が見て取れる。具体的にはコヒーレントピークの強度が大きく減少し、4 MLのSVOにおいては擬ギャップ構造が観測され、2 ML以下ではフェルミ準位上の状態密度が消失し、絶縁化する。このSVO薄膜における膜厚依存金属絶縁体転移の起源を明らかにするため、スラブ数 N のみを変化させた動的平均場近似⁴⁾による理論計算との比較を行なった。計算結果を **Fig. 3(b)** に示す。バルク ($N = \infty$) では $\omega/t = 0$ のコヒーレントピークと、その他のインコヒーレントピークがともに存在していることが見て取れる。スラブ数を減らしていくと、コヒーレントピークの強度が減少し、 $N=1$ で完全に消失する。この結果は、動的平均場近似を用いた計算により、膜厚依存光電子スペクトルが定性的に再現できたことを示している。理論計算ではクーロン反発 U はスラブ数1の二次元状態では絶縁体に、三次元状態では金属になる値を用いたことから、SVO薄膜で観測された金属絶縁体転移は、極薄膜化に伴い三次元から二次元へと物質の次元性の変化によるものと結論づけた⁵⁾。

4. SVOにおける量子井戸状態の観測

第三章の結果は、SVO薄膜で二次元の絶縁体から三次元の金属状態へ転移の間に「擬二次元的な金属状態」が存在することを示唆しており、量子化状態実現の可能性を秘めている。そこで、SVO極薄膜を用いて金属量子井戸構造を作製し、角度分解光電子分光 (ARPES) 測定により、

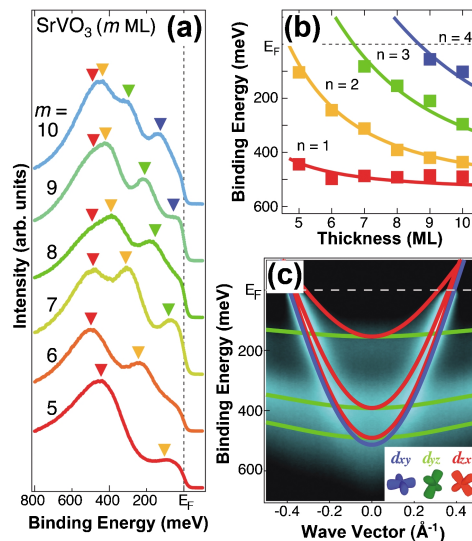


Fig. 4 (Color online) Metallic quantum well states of SVO ultrathin films. (a) Thickness dependent ARPES spectra. (b) Structure plot. (c) In-plane band dispersions of 8 ML SVO ultrathin films along Γ -X direction. The solid lines indicate the band dispersions of the subbands expected from the tight-binding approximation. The inset shows the 3d t_{2g} orbitals.

強相関量子化状態の直接観測を試みた。

Fig. 4(a) に $h\nu = 88$ eV における SVO 膜厚が 5~10 ML の V 3d 状態の垂直放出方向 ARPES スペクトルを示す。SVO 膜厚に応じて様々な位置にピーク構造が観測されている。ピーク位置の膜厚依存性を定量的に評価するため、横軸を SVO 膜厚、縦軸をピーク位置とした structure plot を **Fig. 4(b)** に示す。SVO 膜厚の増加に伴いピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしていること、ピーク位置が V 3d バンドの底である約 500 meV に収束していること、が見て取れる。これらは Ag などの単体金属による金属量子井戸状態で報告されている典型的な振る舞いである⁶⁾。そこで、観測されたピーク構造が量子化準位由来かを判断するため、「位相シフト量子化則」を用いて structure plot の解析を行なった。その結果、**Fig. 4(b)** の実線で示されるように、位相シフト量子化則によるピーク位置のシミュレーションは実験値を非常によく再現することが明らかとなった。これは SVO 極薄膜で量子化状態が実現していることを示しており、人工的な金属量子井戸構造により強相関電子の二次元閉じ込めに成功したことを意味している⁷⁾。

さらに量子化状態の面内分散から、従来の量子井戸状態では報告されていない 3d 電子系ならではの特異な現象が明らかとなった。**Fig. 4(c)** に 8 ML の SVO 極薄膜における Γ -X 方向のバンド分散を示す。ほとんど分散のないフラットなバンドと、フェルミ準位をよぎるバンドの二種類が観測されている。ここで、バルクの tight-binding パラメータ⁸⁾を用いてサブバンドの分散を予測し、実験結果と比較することで観測されたバンドの帰属を行なった。する

と実験的に観測されたフラットなバンドは d_{yz} 軌道由来のサブバンドであり、フェルミ準位をよぎるバンドは d_{zx} 軌道由来のサブバンドであることが明らかとなった。一方で、 d_{xy} 軌道由来のバンドは量子化しておらず、 d_{zx} 軌道由来の $n=1$ のサブバンドとほとんど縮退している。以上のように SVO の量子化状態においては、フェルミ面を構成する 3 つのバンドのうち $d_{yz/zx}$ 軌道由来のバンドが量子化し、 d_{xy} 軌道由来のバンドは量子化しない「軌道選択的な量子化」を起していることが明らかとなった。この軌道選択的な量子化は $3d t_{2g}$ 軌道の量子化軸に対する異方性を起源としていると考えられる。SVO 薄膜の金属量子井戸構造は SrTiO₃ (STO) (001) 基板上に作製されており、エピタキシャル成長した SVO 極薄膜の量子化は (001) 方向である。Fig. 4(c) 挿入図に示す t_{2g} 軌道で、 $d_{yz/zx}$ 軌道は量子化軸である z 方向に伸びており、(001) 方向の量子化の影響を受ける。一方で、 d_{xy} 軌道は xy 平面に広がっており、 z 方向には軌道が伸びていない。実際に d_{xy} 軌道由来のバンドは三次元構造のバルク体でも z 方向にはほとんど分散を持たない⁸⁾。そのため、 d_{xy} 軌道由来のバンドは量子化の影響を受けないものと考えられる。

5. 構造制御による位相シフトの決定

最後に、エピタキシャル薄膜による金属量子井戸構造ならではの結果を紹介したい。伝導性酸化物である SVO と基板の STO はともにペロブスカイト構造である。そのため、同じ結晶構造の物質であれば SVO 上にもエピタキシャル成長が可能である。ここで、SVO 上に STO 薄膜をキャップ層として堆積すれば、上下の界面が共に STO/SVO になる対称な量子井戸構造となる。従来の真空/SVO/STO の非対称な量子井戸構造の結果と比較することで、実験的に真空/SVO 界面 (SVO 表面) と SVO/STO 界面の量子閉じ込めの違いを議論できる。Fig. 5(a) に対称・非対称量子井戸構造における SVO の V 3d 状態の垂直放出方向 ARPES スペクトルを示す。STO キャップ層の有無により観測される量子化状態のピーク位置が異なっており、フェルミ準位近傍の量子化状態では対称構造で観測されるピーク位置が高結合エネルギー側にシフトしている。この違いが量子閉じ込めの度合いを表す位相シフトの違いを反映していると考えられる。そこで、対称な量子井戸構造の量子化状態においても位相シフト量子化則を適用して解析を行ない、位相シフトのエネルギー依存性を求めた。この結果と非対称量子井戸構造での位相シフトのエネルギー依存性を用い、簡単な連立方程式から界面及び表面の位相シフトを見積もった。その結果を Fig. 5(b) に示す。界面と表面では位相シフトが大きく異なっており、表面の位相シフトが界面よりもエネルギー依存性が大きく、表面ではフェルミ準位に近づくにつれて位相シフトが 0 からはずれていく。ここで Fig. 5(c) に示す SVO/STO 界面のバンドダイアグラムを用いて、表面・界面での位相シフトの

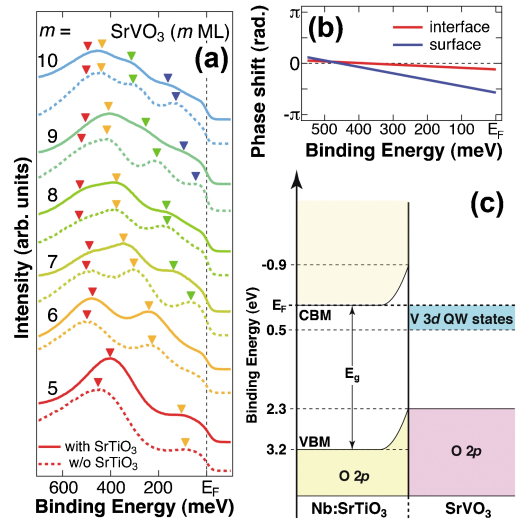


Fig. 5 (Color online) Metallic QW states of symmetric and asymmetric QW structures. (a) Thickness dependent ARPES results (b) Phase shift at the surface and interface (c) Band diagram at the SVO/STO interface.

違いを考えてみたい。STO はバンドギャップが 3.2 eV の n 型半導体であり、SVO との界面ではショットキー接合により 0.9 eV ほどの障壁高さを持った空乏層を形成している⁷⁾。SVO の V 3d 状態は界面近傍では STO のバンドギャップの中心付近に位置しており、SVO/STO 界面では理想的な量子閉じ込めに近い状態が実現しているため、位相シフトがゼロで波動関数のしみ出しがほとんどない。一方で、SVO 表面は鏡像ポテンシャルによる閉じ込めの度合いを反映し、結合エネルギーが小さくなることに位相シフトが小さくなり、波動関数のしみ出しが起こっている¹⁰⁾。このように半定量的ではあるが、SVO を用いたエピタキシャル薄膜による量子井戸構造では理論計算に頼らずに実験的に量子化状態の表面・界面の振る舞いを議論できた。

6. まとめと今後の展望

本研究は、金属量子井戸という人工構造により強相関電子の量子閉じ込めを実現したものである。この結果は強相関電子系の低次元物理において、薄膜による金属量子井戸構造が主役となる可能性を秘めていると著者は期待している。そのためにも、LaNiO₃, SrRuO₃ や SrMoO₃^{3,11,12)} など数多くある伝導性酸化物を用いて量子化状態を実証していく必要があると思われる。また本研究の展望として、バルク層状酸化物との違い、閉じ込めの方向を任意に制御することも挙げられる。本研究では全て、層状酸化物と同じ (001) 方位への量子化であるが、(110) や (111) など他の面方位での量子化が実現できれば強相関低次元電子系に関して新たな知見が得られるものと期待できる。薄膜ならではの物質と構造の自由度を活かして、今後さらに強相関金属量子井戸の研究が発展することを期待したい。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々からのご指導・ご助言を頂きました。本研究は私が東京大学大学院の修士から博士過程時代の成果であり、指導教官でありました尾嶋正治教授・組頭広志准教授（現 KEK-PF 教授）には大変感謝しております。また、本研究は東京大学理学部物理学科の藤森研究室との共同研究であり、藤森淳教授、吉田鉄平助教（現京都大学准教授）らに多くの助言を頂きました。動的平均場理論を用いた計算に関してはオークリッジ国立研の岡本敏史博士にお願い致しました。量子井戸の光電子スペクトルの解析に関しては、東大物性研の松田巖准教授と何度も議論させて頂きました。その他にも実験の遂行にあたり、尾嶋研・藤森研の学生や KEK-PF のスタッフの方達にはご協力を頂きました。この場を借りて皆様に心より感謝致します。

参考文献

- 1) M. Imada *et al.*: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- 2) 豊田智史他：表面科学 **31**, 441 (2010).
- 3) R. Scherwitzl *et al.*: Phys. Rev. Lett. **106**, 246403 (2011).
- 4) S. Okamoto *et al.*: Phys. Rev. B **70**, 241104 (2004).
- 5) K. Yoshimatsu *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 147601 (2010).
- 6) T.-C. Chang *et al.*: Surf. Sci. Rep. **39**, 181 (2000).
- 7) K. Yoshimatsu *et al.*: Science **333**, 319 (2011).
- 8) E. Pavarini *et al.*: N. J. Phys. **7**, 188 (2005).
- 9) I. H. Inoue *et al.*: Phys. Rev. Lett. **88**, 236403 (2002).
- 10) K. Yoshimatsu *et al.*: Phys. Rev. B **88**, 115308 (2013).
- 11) Y. J. Chang *et al.*: Phys. Rev. Lett. **103**, 057201 (2009).
- 12) A. Radetnac *et al.*: Appl. Phys. Express **3**, 073003 (2010).

● 著者紹介 ●



吉松公平

東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻 助教

E-mail: k-yoshi@apc.titech.ac.jp

専門：固体物理学，特にパルスレーザー堆積法を用いた強相関酸化物薄膜の作製と光電子分光，X線吸収分光，X線磁気円二色性を用いた電子状態解析に関する研究。

【略歴】

2012年3月，東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻修了，博士（工学）。
2012年4月～2013年3月日本学術振興会特別研究員（PD），2013年4月より現職。