

強相関酸化物の金属量子井戸における量子臨界的挙動

小林正起¹, 吉松公平^{1,2}, 三橋太一^{1,3}, 北村未歩¹, 坂井延寿¹, 湯川龍¹, 簗原誠人¹,
藤森淳², 堀場弘司¹, 組頭広志^{1,3}

¹物質構造科学研究所, ²東京大学理学系研究科, ³東北大学理学研究科

Quantum Critical Behavior in Metallic Quantum Well of Strongly Correlated Oxides

Masaki KOBAYASHI¹, Kohei YOSHIMATSU^{1,2}, Taichi MITSUHASHI^{1,3}, Miho KITAMURA¹, Enju SAKAI¹,
Ryu Yukawa¹, Makoto MINOHARA¹, Atsushi FUJIMORI², Koji HORIBA¹, Hiroshi KUMIGASHIRA^{1,3}

¹Institute of Materials Structure Science, ²Department of Physics, University of Tokyo, ³Department of Physics, Tohoku University

Abstract

強相関電子系において量子相転移の近傍に現れる量子臨界現象の制御は、近代の凝縮系物理における一つの大きな挑戦である。これまでに、量子相転移の起源は磁場や圧力といった限られた外場の変化によって研究されてきた。我々は、強相関酸化物の金属量子井戸構造における次元性制御により量子揺らぎの大きさを変えることで、量子臨界現象を調べることができる新しい方法を開発した。この結果は、人工制御可能な量子井戸構造が強相関酸化物における量子現象を調べるための理想的な舞台を提供することを示唆する。

1. はじめに

強相関電子系における特異な物性の制御に関して、次元性の一つの鍵となる変数である [1-7]。次元性の低下は、電荷・スピン・軌道自由度間に働く複雑な相互作用を変え、物性の変化を引き起こす [3,4]。特に三次元(3D)から二次元(2D)への次元性転遷は、量子臨界現象の研究において特別な意味を持つ：3D系では秩序変数の量子揺らぎが弱いために、低エネルギーの電子物性は準粒子の振る舞いで決まる、つまり Fermi 液体の枠組みによりよく記述される。一方で、一次元系では量子揺らぎが強すぎるために長距離秩序が生じない。これらの中間である 2D 系では、長距離秩序と量子揺らぎの微妙な平衡によって特異な量子臨界現象が引き起こされる [7]。よって、3D から 2D への次元性転遷は量子揺らぎを増大させるので、次元性制御は量子相転移近傍に現れる量子臨界現象を系統的に調べるための理想的な舞台となりえる。

単結晶物質における 3D から 2D への制御は、ペロブスカイト酸化物の Ruddlesden-Popper (RP) 系に代表される層状酸化物で研究されてきた。RP 系は $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A はアルカリ土類, B は遷移金属) の化学式で表され、一層以上の ABO_3 伝導層が AO 絶縁的遮断層によって挟まれた構造をしている [5,6]。これらの層状酸化物は低次元性と強相関の両方を有し、しばしば、銅酸化物における高温超伝導 [1] やルチル化合物における三重項超伝導 [8] などの、量子揺らぎに由来する特異な物性を示す。しかしながら、伝導層の数を変えた層状化合物を系統的に精製することは非常に難しい。そのために、ある基礎的な電子構造変数を固定した条件下での 3D から 2D への次元性の系統的な制御

は非常に挑戦的であり、これまでに報告がなかった。

そこで、我々は、量子臨界現象の研究に対して、強相関酸化物の量子井戸 (QW) における 3D から 2D への次元性転遷を用いた新しい手法を提案する。QW 構造は、膜厚が非常に薄い薄膜であり、層状酸化物と構造的に類似しているが、層状酸化物に存在する層間の複雑な相互作用は存在しない。我々は QW 構造において強相関酸化物の伝導層の数を分子層 (ML) 単位で制御し、長距離秩序と量子揺らぎの間の競合が次元性 (膜厚 t) の関数として正確に調べられることを見出した。

ここで、強相関酸化物として、極薄膜で量子井戸状態を発現する $SrVO_3$ (SVO) 薄膜を選択した [9-12]。単結晶 SVO は単純な電子配置 $3d(t_{2g})^1$ を持った典型的な Fermi 液体 (FL) 金属である [13]。その場合角度分解光電子分光 (*in situ* ARPES) によって、SVO QW 構造に閉じ込められた強相関電子の FL 状態は $t = 6$ ML まで観測された。この結果は、量子化したサブバンドの ARPES スペクトルの形状が FL 描像の枠組みで良く記述されることを示唆する [9,11]。それに加えて、我々が以前に報告した角度積分光電子分光 (AIPES) 研究から、SVO-QW 状態は、3-5 ML の次元性転遷領域を経て、臨界膜厚 (t_c) 2-3 ML において、FL 金属から Mott 絶縁体への膜厚依存金属絶縁体転移 (MIT) を示すことが明らかとなっている [10]。つまり、SVO-QW 構造は、Mott 絶縁体相と二次元的な FL 状態 (QW 状態) の境界における電子構造変化を調べるだけでなく、次元性転遷に由来する量子揺らぎが増大することによって誘起される量子臨界現象を調べるための理想的な舞台となりえる。

2. In situ APRES + Laser MBE 複合装置

SVO QW 構造で現れる二次元電子状態を調べるには、清浄表面を持つ単結晶薄膜試料における電子状態をあるがままの形で正確に観測する必要がある。この目的を達成するために、我々は、分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて超高真空中で表面が原子レベルで制御された SVO QW 構造を作製し、その表面を大気に曝すことなく *in situ* で高輝度放射光を用いた APRES スペクトルを測定した。この実験は、Photon Factory の表面・界面解析ビームライン BL-2A MUSASHI (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis on Surface and Heterointerface) (図 1(a)) に常設されている「*in situ* ARPES-Laser MBE 複合装置」(図 1(b)) で行なった [14,15]。図 1(a) に示した、BL-2A MUSASHI の大きな特徴は、異なる 2 台のアンジュレータ挿入光源 [真空紫外光領域 30~300 eV と軟 X 線領域 250~2000 eV] を直列に配置しており、実験に応じてアンジュレータを切り替えることで、非常に広いエネルギー範囲の放射光を利用することが可能となっている点である。このビームラインの特徴を用いると、真空紫外光を用いた APRES によるバンド構造の決定と、軟 X 線を用いた内殻準位測定による元素選択的な化学状態評価とを、同一試料表面において行うことが可能である。図 1(b) に示した、*in*

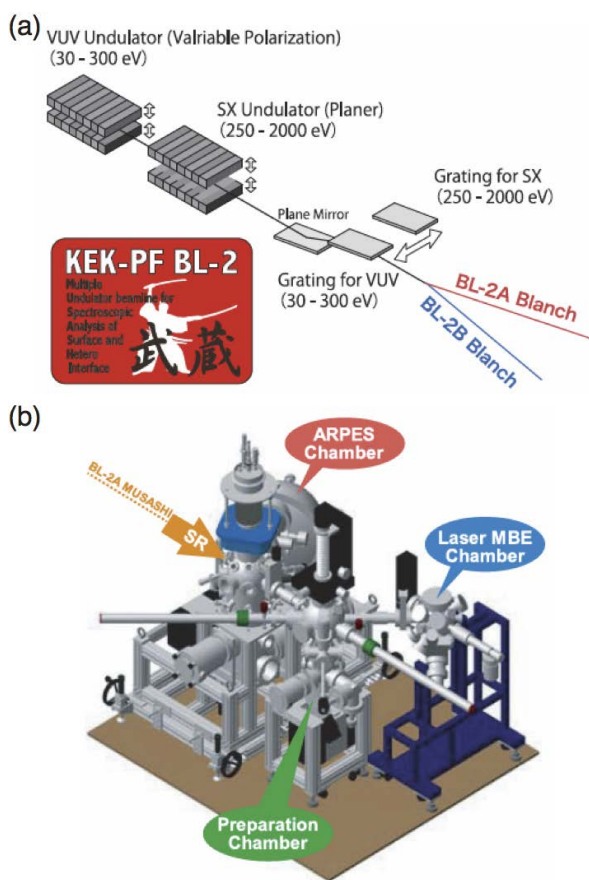


Figure 1 *In situ* ARPES-Laser MBE hybrid system at BL-2A MUSASHI beamline of Photon Factory [14,15]. (a) Schematic layout of the BL-2 MUSASHI beamline. (b) Schematic Illustration of “*in situ* ARPES-Laser MBE system” at the BL-2 MUSASHI beamline.

situ ARPES-Laser MBE 複合装置は、「Laser MBE 槽」、「試料評価槽」、「光電子測定槽」の主に三つの部分から構成されており、互いに超高真空中で連結されている。これにより、Laser MBE 装置で SVO QW 構造を作製し、それを超高真空中で清浄表面を保ったまま光電子分光装置まで搬送し、*in situ* で電子状態を観測することができる。

3. 結果と考察

3-1. 膜厚依存 MIT における QW 状態の変化

図 2 は膜厚 $t = 2-8$ ML の SVO 極薄膜で測定された一連の ARPES イメージを示す。これらのスペクトルは d_{xx} バンドのみを含むカット (挿入図参照) に沿って観測されたもので、ARPES イメージは $V3d_{t_g}$ 状態の中で量子化した d_{xx} バンドのみから構成される。バンドの本数は膜厚に依存して変化しており、量子数 $n = 1, 2, 3$ に対応するサブバンド構造が見て取れる。ここで、一連の ARPES イメー

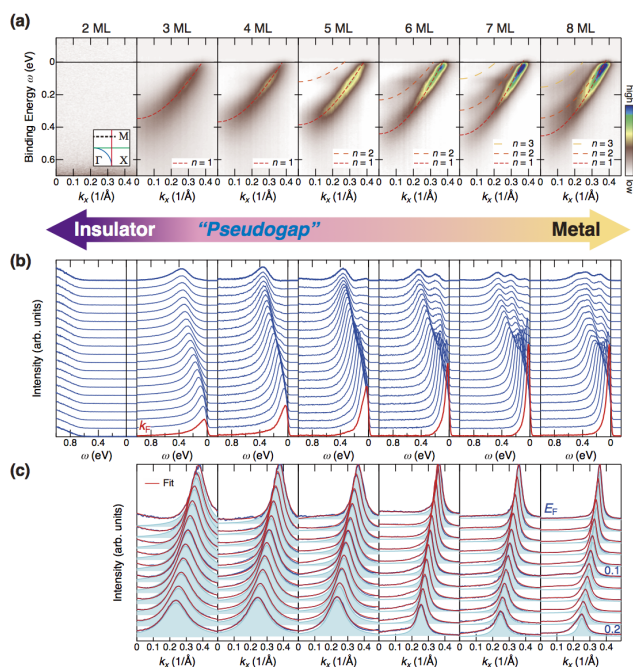


Figure 2 A series of ARPES spectra of SrVO₃ quantum-well structures with various layer thicknesses. (a) Respective ARPES images of ultrathin SVO films with $t = 2-8$ ML. The ARPES data were acquired with the present photon energy of $h\nu = 88$ eV along a k_x slice near the X point ($k_y = 0.75\pi/a$) as shown by the dashed line in the inset, which includes only the quantized d_{xx} band. The intensity after subtracting the momentum-independent backgrounds at any point is given by a false color scale. Note that the series of ARPES spectra are normalized to the incident photon intensity, and the normalized intensity reflects the change in spectral weight of the QP states with changing t . The dashed lines show the results of the tight-binding fitting for each QW state. The inset shows the in-plane Fermi surface and the ARPES measured cut. (b) Corresponding EDCs to the respective ARPES images. The momentum-independent backgrounds have been subtracted from all the spectra. (c) Line-shape analysis for the MDCs at various ω . The shaded areas indicate the Lorentzian functions for the $n = 1$ states. The $n = 1$ subband is prominent in comparison with the other subbands owing to the strong $h\nu$ -dependent intensity modulation [9,11].

ジの強度は入射光面密度で規格化され、カラースケールは t を変えた時のスペクトル強度の変化を反映している。図 2(b) のエネルギー分布曲線 (EDC) に示したように、2 ML での QW サブバンドの消失という形で $t_c = 2\text{--}3\text{ML}$ における膜厚依存 MIT が明確に観測された。以前の AIPES の結果と合わせると [10], t_c に近づくにつれて Fermi 準位近傍のコヒーレント状態 (サブバンド) から 1.5 eV に位置するインコヒーレント状態へとスペクトル強度が移動していると理解できる。つまり、SVO QW 構造において t_c へ向かって膜厚が減少していくと、バンド分散そのものは保たれている一方で、Fermi 準位におけるサブバンド強度が段階的に消失して MIT が生じている。ここで、Fermi 準位におけるコヒーレント状態の強度は準粒子強度を表しており、電子相関を反映した繰り込み因子 Z に比例した量である [1]。よって、サブバンド強度の段階的な消失は電子相関が増大していることを意味し、SVO QW 構造における MIT は電子相関に起因していると考えられる。

3-2. 二次元極限における量子臨界的挙動

ARPES スペクトルを運動量方向に切り出した運動量分布曲線 (MDC) を見ると (図 2(c)), 膜厚が減少するにつれてピーク幅が増加している傾向が見取れる。MDC のピーク幅 Δk は、伝導電子の平均自由行程の逆数や自己エネルギーの虚部 $\text{Im}\Sigma$ に比例し、次の式で表される [16] ;

$$\hbar v_k \Delta k = \hbar v_k / l \approx |\text{Im}\Sigma(\mathbf{k}, \omega)|. \quad (1)$$

ここで、 \hbar はプランク定数、 v_k は群速度、 l は平均自由行程である。Lorentz 関数を用いたフィッティングにより、 $t = 2$ を除いた全ての膜厚に共通に存在する $n = 1$ の量子化状態の MDC 幅 Δk を見積もった。図 3(a) は、各 QW 構造において見積もられた Δk を用いて、式 (1) により求められた自己エネルギーの虚部を結合エネルギーに対して描画したものである。以前の SVO QW 構造の ARPES 研究で異なる Fermi 波数 k_F における $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ の間でほとんど違いが見られなかったことから [12], 今回の解析では Σ は運動量 \mathbf{k} に依存しないと仮定した。図 3(a) に示されたように、6 ML 試料の $\text{Im}\Sigma(\omega)$ は放物線的であり、これはこれまでに報告されているように [11,12], SVO QW 構造における FL 基底状態を反映している。ここで注目すべきは、単結晶 SVO で電子 - 格子相互作用に起因する 60 meV における kink 構造が観測されているにもかかわらず [12], このエネルギー領域において実験精度の範囲で検出可能な kink 構造は見られなかったことである。この結果はおそらく、SVO における強力な金属遮蔽効果のため、相対的に強度が弱い kink 構造が他の量子化状態 ($n = 2, 3$) のスペクトル強度によって埋もれてしまったためと考えられる。これらの $\text{Im}\Sigma(\omega)$ の ω^2 依存性は、 $t \geq 6\text{ ML}$ の領域において単結晶 SVO の FL 基底状態 [12,13] が保たれていることを示唆する。しかしながら、薄膜の膜厚が t_c に近づくにつれて、 $\text{Im}\Sigma(\omega)$ の勾配は放物線から線形へと系統的に変化してい

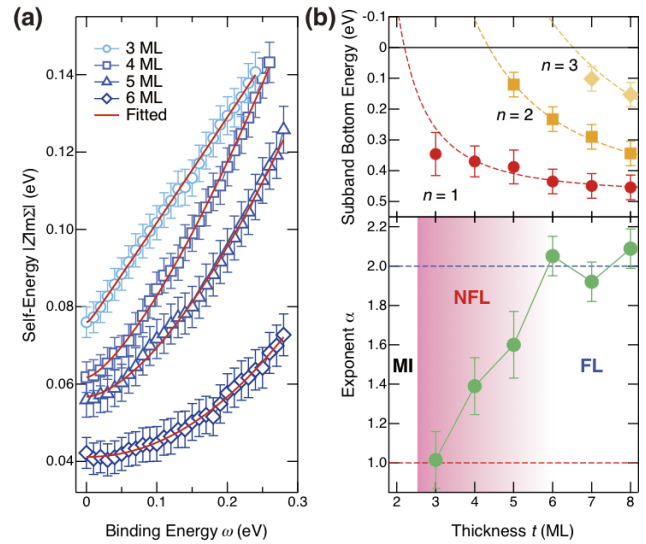


Figure 3 Self-energy Σ for SrVO₃ quantum-well states. (a) Imaginary part of the self-energy $\text{Im}\Sigma$ for the $n = 1$ state as a function of ω for 3–6 ML. The solid curves represent the fitted curves based on Eq. (2). (b) (Top) Structure plot of the QW states as a function of t . With decreasing t , the number of subbands decreases, and eventually only a single QW subband appears in the two-dimensional limit of metallic SVO-QW structures (3 ML). The dashed lines represent the simulation results based on the phase shift quantization rule [9]. The number of subbands in the QW states decreases with decreasing t in SVO-QW structures, and eventually only a single QW subband appears in the 3- or 4-ML SVO-QW structures. (Bottom) Plot of evaluated exponent α with respect to t . The value of α gradually reduces from 2 to 1 in the dimensional crossover region of 4–6 ML and then reaches to 1 at the two-dimensional limit of metallic QW states (3 ML) on the borderline of a Mott insulating phase. Here, FL, NFL, and MI denote Fermi liquid, non-Fermi liquid, and Mott-insulating states, respectively.

き、遂には、金属 SVO QW 構造の二次元極限である 3 ML において $\text{Im}\Sigma(\omega)$ は線形になる。

これらの結果は、MIT 近傍において FL から非 Fermi 液体 (NFL) 基底状態への転遷が生じたことを示唆する。基底状態の変化を定性的に評価するために、 $\text{Im}\Sigma(\omega)$ 曲線を次の現象論的な形式でフィッティングを行なった :

$$|\text{Im}\Sigma(\omega)| = \Gamma^{\text{imp}} + \beta' (\omega^2 + (\pi k_B T)^2)^{\alpha}, \quad (2)$$

ここで、 Z は繰り込み因子、 β' は電子相関の強さを反映した係数、 k_B は Boltzmann 定数、 Γ^{imp} は不純物散乱による準粒子寿命の逆数、 α は臨界指数である。図 3(a) に示すように、式 (2) によるフィッティングは実験的な $\text{Im}\Sigma(\omega)$ 曲線をよく再現した。式 (2) によるフィッティングから見積もられた α の値を膜厚に対して描画したものを図 3(b) に示す。6 ML 以上の膜厚においては $\alpha = 2$ の FL 状態であることが分かる。4–6 ML の“次元性転遷”領域では、膜厚 t が t_c へ近づくにつれて α の値は 2 から徐々に減少しており、FL から NFL への基底状態の転遷が生じている。そして、3 ML において α の値は 1 に達する。 $\alpha = 1$ の NFL は高温超伝導銅酸化物における marginal FL [16] と類似している。

SVO QW 構造で観測された次元性低下に伴う NFL 状態の出現は、系が二次元極限に近くことで、MIT に伴う秩序状態に関する量子揺らぎが増大したことが原因と考えられる。これらの結果は、SVO QW において MIT の t_c 近傍に量子臨界点 (QCP) が存在していることを示唆するものである。

3-3. MIT 近傍における量子臨界点の存在

図 3(b) に示した SVO QW 構造における Structure plot (量子化準位に対応するサブバンド底のエネルギーを膜厚に対して描画したもの) から、3 ML (と 4 ML) の金属量子井戸では占有準位に一本だけのサブバンドが存在しており、サブバンド間相互作用のない最も二次元的な状態になっていることが見て取れる。さらに、占有側 $n = 1$ 状態と非占有側 $n = 2$ 状態の間の干渉は、それらのエネルギー差がもっとも大きくなる 3 ML においては無視できるほど小さくなると期待される。つまり、金属 SVO QW 構造の二次元極限において、QW 状態は理想的な二次元状態へ近づいたと考えられる。これらの議論から、2D における量子揺らぎの増大の結果として、金属 FL と Mott 絶縁体相の間にある境界で QCP が存在していることが示唆される。QCP の存在と QW 状態の相図間の近い関係性は、QW 構造を変調することで量子揺らぎの大きさを制御可能なことを示す。

今回の実験結果は膜厚依存 Mott 転移近傍における QCP の存在を強く示唆するものである。QCP に関連する秩序変数が現時点では明らかではないが、これらの観測結果は金属 QW 構造を用いた新規な量子臨界現象への調査において重要な関連性を示す。強相関電子系では特異な物性が QCP 近傍に現れる、例えば、型破りな高温超伝導体の相図における QCP 周辺の超伝導ドームの偏在的な形成が挙げられる [1,8,17]。変調可能な物理次元を持つ強相関酸化物量子井戸構造を人工的に制御することは、QCP 近傍で現れる量子臨界現象を設計・制御するための新たな舞台を提供する。金属的な SVO QW 構造の二次元極限において観測された量子臨界的挙動から、SVO QW 構造が正孔ドープ高温超伝導銅酸化物と鏡面的な電子配置を持つため、今後の展開として SVO QW 構造に対する適切な電子ドープによる超伝導発現の可能性 [18] に期待が寄せられる。

4. まとめ

強相関電子系で現れる特異な量子物性を制御するには、電荷・スピン・軌道自由度間に働く複雑な相互作用を制御する必要があり、次元性は量子揺らぎと結びついている一つの重要な変数である。今回、我々は、強相関酸化物 SrVO₃ を用いた金属量子井戸構造においてその膜厚を原子層単位で人工制御し、次元性を変化させた時に量子井戸状態がどのように変わるかを、角度分解光電子分光を用いて調べた。膜厚が 6 分子層以上ではバルク単結晶 SrVO₃ と同様の Fermi 液体状態であったが、3-5 分子層の次元性転遷領域では非 Fermi 液体状態となり、2 分子層に達すると

Mott 転移を起こし絶縁化した。この観測結果は、強相関金属量子井戸構造における二次元極限で量子臨界的挙動が生じたことを示し、その Mott 転移近傍における量子臨界点の存在を示唆する。これまでに量子臨界的挙動は電場や温度といった限られた外場によって調べられてきた。今回の結果は、強相関金属量子井戸構造における次元性制御が量子揺らぎによって誘起される量子臨界現象を調べるための理想的な舞台となることを示唆する。強相関金属量子井戸構造では、膜厚の制御に加えて、キャリアのドープによる電子数制御や基板との格子整合による歪みの影響を変化させることが可能であり、例えば、系統的な測定により強相関電子系の特異な量子物性を制御するための知見を得ることが期待される。

引用文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [2] T. Valla *et al.*, *Nature* **417**, 627 (2002).
- [3] P. D. C. King *et al.*, *Na. Nanotech.* **9**, 443 (2014).
- [4] H. Y. Hwang *et al.*, *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012).
- [5] A. Nozaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **43**, 181 (1991).
- [6] S. Moon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 226402 (2008).
- [7] S. Sachdev, *Science* **288**, 475 (2000).
- [8] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 657 (2003).
- [9] K. Yoshimatsu *et al.*, *Science* **333**, 319 (2011).
- [10] K. Yoshimatsu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 147601 (2010).
- [11] M. Kobayashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 076801 (2015).
- [12] S. Aizaki *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 056401 (2012).
- [13] I. H. Inoue *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 4372 (1998).
- [14] 堀場弘司, 組頭広志, *表面科学* **38**, 553 (2017).
- [15] 組頭広志, *表面科学* **38**, 596 (2017).
- [16] T. Valla *et al.*, *Science* **285**, 2110 (1999).
- [17] S. Sachdev, *Phys. Status Solidi B* **247**, 537 (2010).
- [18] R. Arita *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 174521 (2007).

(原稿受付日: 2018 年 1 月 24 日)

著者紹介

小林正起 Masaki KOBAYASHI

東京大学 大学院工学系研究科 准教授

〒 113-8656 東京都文京区本郷

TEL: 03-5841-6692

e-mail: masaki.kobayashi@ee.t.u-tokyo.ac.jp

最近の研究: スピントロニクスに関連する機能性材料の放射光を用いた電子構造解析。

吉松公平 Kohei YOSHIMATSU

東京工業大学 物質理工学院応用化学系 助教

〒 152-8552 目黒区大岡山 2-12-1 S1-1 南 1 号館 617 号室

TEL: 03-5734-2146

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

三橋太一 Taichi MITSUHASHI
東北大学大学院 理学研究科 博士課程
物質構造科学研究所 連携大学院生
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5586
e-mail: mitsuha@post.kek.jp

北村未歩 Miho KITAMURA
物質構造科学研究所 博士研究員
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-879-6196
e-mail: mkita@post.kek.jp

坂井延寿 Enju SAKAI
東京大学 環境安全研究センター 特任助教
〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
環境安全研究センターアネックス 3-4
TEL 03-5841-2324
e-mail: e_sakai@esc.u-tokyo.ac.jp

湯川龍 Ryu YUKAWA
物質構造科学研究所 特任助教
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-864-5586
e-mail: ryukawa@post.kek.jp

襲原誠人 Makoto MINOHARA
物質構造科学研究所 特別助教
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-879-6196
e-mail: mihonara@post.kek.jp

藤森淳 Atsushi FUJIMORI
東京大学 大学院理学系研究科 教授
〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
TEL: 03-5841-4126
e-mail: fujimori@wyvern.phys.s.u-tokyo.ac.jp

堀場弘司 Koji HORIBA
物質構造科学研究所 准教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 029-879-6196
e-mail: horiba@post.kek.jp

組頭広志 Hiroshi KUMIGASHIRA
物質構造科学研究所 教授
〒 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 0298-64-5584
FAX: 0298-64-5586
e-mail: hkumi@post.kek.jp