

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82118

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2011～2015

課題番号：23108004

研究課題名（和文）表面－バルク境界領域のヘテロ電子相関

研究課題名（英文）Heterogeneous electron correlation in the surface-bulk boundary and across thin layered structures

研究代表者

門野 良典（Kadono, Ryoosuke）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：10194870

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 162,700,000円

研究成果の概要（和文）：物質の表面は、その内部を様々な方法で調べるための窓となるが、一方で内部とは違った特有の性質を持ち、両者をつなぐ情報が得られることで、新しい物質理解の学理を構築できる可能性がある。そこで、そのような情報を得ることが初めて可能になる超低速ミュオンという新しい実験手法を用い、遷移金属酸化物などの表面と内部の境目、あるいは異なる物質の界面での未知の現象を探索することを試みた。その結果、様々な予備的研究によりこれら物質の表面、内部で新たな性質が明らかになり、今後超低速ミュオンによる成果が期待出来るレベルに達した。

研究成果の概要（英文）：While surfaces serves as windows through which materials properties are studied, they exhibit properties often distinct from those as bulk. This points to the possibility that information connecting surface and bulk would help establishing a new science for understanding the state of matter. The ultra slow muon microscope was expected to be the first means to be available for such purpose, and research was planned to study the surface-bulk boundary regions of transition metal oxides and related compounds to seek for relevant information including hints for unprecedented phenomena (heterogeneous electronic correlation). The researches led to the revelation of interesting properties for these compounds in a series of preliminary studies that will be further investigated using the ultra slow muon.

研究分野：物性物理

キーワード：表面・界面 ミュオンスピン回転 遷移金属化合物 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

物質の表面は、一様な三次元空間(バルク)と結晶対称性が異なる故に特有の性質をもち、学術的のみならず応用(例えば触媒等)においても極めて重要であることから、角度分解光電子分光(ARPES)、走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)をはじめ様々な表面敏感プローブにより調べられている。しかしながら、バルクへの「窓」として期待される清浄表面においても、そこから得られる情報はバルクからのそれとしばしば大きな乖離があり、両者を繋ぐ深さ方向1~10²ナノメートル(nm)という境界領域の情報、およびそれに基づく物質の理解が不可欠であることを示している。また、バルクの中に埋もれた状態である界面についても、上記のような従来の表面敏感な実験手法では微視的な情報を得ることが困難な状況である(図1)。

さらに、遷移金属化合物の表面近傍や界面(=「表面-バルクの境界領域」)では、バルクで既に働いている強い電子相関(クーロン相互作用)に加えて擬二次元的な電子相関が持ち込まれることから、これら重畳する電子相関(=「ヘテロ電子相関」)による新奇な物性(例えば絶縁体同士の界面に現れる超伝導)が発現する舞台にもなっている。従って、このようなヘテロ電子相関を理解することは、バルクへの窓としての表面を正しく理解するための必要条件でもある。

我々は、これまでポール・シェラー研究所[PSI、スイス]で利用可能な「低エネルギーミュオンビーム」(深さ分解能~20 nm)によるミュオンスピン回転緩和法(μ SR)等を用い、銅酸化物超伝導体の予備的な研究を行った結果、表面近傍が大きな体積分率を持つ薄膜試料においては、バルクとは大きく異なる電子状態が出現していること、さらにはそこで「ヘテロ電子相関」が大きな役割を果たしている可能性を見いだすとともに、これを理解するには深さ方向にもう一桁高い空間分解能を持つ μ SR法を必要とすることを痛感するに至った。

2. 研究の目的

物質の表面・界面やその近傍では並進(鏡映)対称性が破れており、電子の運動に対する空間的制約から擬二次元性が増大する。特に、遷移金属化合物の表面近傍や界面(=表面-バルクの境界領域)では、一様な三次元空間(バルク)で既に働いている強い電子相関(クーロン相互作用)に加えて擬二次元的(幾何学的)な電子相関が持ち込まれることにより、新奇な物性が発現すると予想される。そこで我々は、このようなクーロン相互作用と幾何学的制約が重畳した電子相関を「ヘテロ電子相関」と呼び、それがもたらす効果を解明することで、物質の「窓」としての表面からバルクまでを連続的に理解する学理を構築するとともに、表面-バルクの境界領域に特徴的な物性現象の発見とその微視的な起

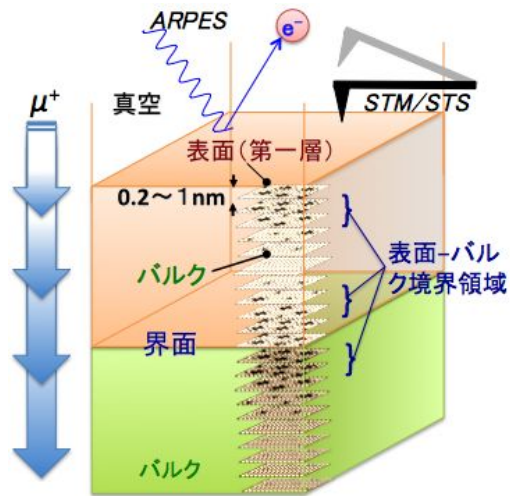


図1. 物質の表面近傍、界面の模式図。従来の微視的実験手法では表面(STM/STS、ARPES等)あるいはバルクいずれかの性質のみを知ることができる。

源の解明を目指した。この目的のために、新たに表面・界面近傍からバルク領域まで深さ方向に数ナノメートル(nm)の分解能で電子状態を連続的にプローブできる超低速ミュオン-ミュオンスピン回転緩和法(=「USM- μ SR法」)を確立し、(1)薄膜で現れる銅酸化物の新しい超伝導相の解明、(2)金属酸化物界面における擬二次元電子状態の新規物性、(3)分子カイル磁性体におけるメソスコピックな新規秩序の解明、(4)異方的超伝導の境界効果/トポロジカル絶縁体表面金属状態の新規物性、および(5)超伝導薄膜における量子渦糸の動的秩序の解明という5つの課題に取り組むこととした。超低速ミュオン発生技術は既に確立しており、深さ方向に数nmのビーム位置分解能も本領域計画研究A01班により達成されると予想された。本研究の成果は、表面・界面をデザイン・制御する基礎となる情報をもたらし、高品質薄膜や超格子、微細加工技術をベースにした磁性・超伝導応用研究にも新たな分野を拓くとも期待された。

3. 研究の方法

A01班のUSM- μ SR装置が完成する24年度までの一年は、PSIの低エネルギーミュオンビーム(LEM) μ SRを用いた予備実験、および超低速ミュオンビームラインに設置する装置の設計・製作を行った。また、研究対象である遷移金属酸化物、分子カイル磁性体等の純良単結晶薄膜の表面の制御法、絶縁体単結晶表面への強磁性金属生成、擬二次元超伝導薄膜作成等の準備を行なった。LEM- μ SRを用いた予備実験(深さ分解能>20ナノメートル)として、T'相銅酸化物薄膜超伝導体に関する実験研究を行った。表面と表面近傍をつなぐ情報として、バルクで得られたT'相銅酸化物試料の光電子分光による電子状態観察を行ない、LEM- μ SRで得られる知見と合

わせて、超伝導を引き起こしている電子状態についての知見を得た。超伝導に伴う渦糸状態についても、STM、電気伝導測定による渦糸運動測定、異方的超伝導体のSTS測定等を行い、超低速 μ SR実験を考慮しながら必要なデータを得た。

平成 24,25,26 年度には、USM- μ SR 装置を用い、深さ方向空間分解能 1~3 ナノメートルで電子状態測定を行い、界面磁性、超伝導境界効果、超伝導薄膜渦糸ダイナミクス実験を行う予定であった。平成 23 年超伝導薄膜形成・その場観察装置、24 年磁性体/絶縁体・その場形成装置、25 年表面励起レーザー装置の導入を予定していた。

なお、方法の核心であった USM による実験研究は、施設側の様々なトラブルもあり、残念ながら実現には至っていない。

4. 研究成果

(1) 薄膜で現れる銅酸化物の新しい超伝導相の解明:

銅酸化物研究では、電子ドーピング系銅酸化物 T' 相 La214 系母物質の薄膜で、頂点酸素の原子レベルでの制御によりキャリアドーピングなしで現れるとされる超伝導について、USM- μ SR によりその実相を微視的に明らかにすることを大きな目標の一つとしていたが、USM ビーム利用への準備として LEM- μ SR 測定を当該物質(厚さ~300 nm)について行い、非ドーピングの母物質薄膜で現れる超伝導が本質的でバルクな性質であることを示す結果を得るとともに(図 2)、薄膜表面付近に超伝導とは異なる電子状態が現れる証拠をも得られており、USM- μ SR のより高い深さ分解能によりさらなる解明が期待される。

また、これに触発されてバルク試料合成も見直された結果、プロテクトアニール法による T' 相 La214 系単結晶においても非ドーピング超伝導を示唆する研究結果が得られ、光電子分光による電子状態研究も進展するなど、T' 相の研究に大きなインパクトを与えている。

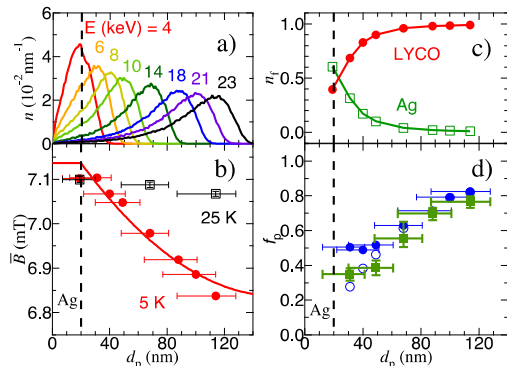


図 2. 非ドーピング超伝導体 T'-La(Y)₂CuO₄ 薄膜の LEM- μ SR による研究結果. a) LEM の注入深さ分布、b) 膜内磁場の深さ分布、c) Ag キャップ層と試料に注入されたミュオンの相対比、d) 超伝導を示す相の体積分率の深さ分布。

(2) 金属酸化物界面における擬二次元電子状態の新規物性:

表面・界面に現れる磁性の研究では、USM- μ SR を用いた深さ方向空間分解によるスピン相関の研究を目標としていたが、LaAlO₃/SrTiO₃ 等の界面を含む遷移金属酸化物複合構造の製膜手法の開発、および走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定などによる表面の評価が行われ、これまで知られていなかった表面の原子構造や電子状態を明らかにし(図 3) USM- μ SR による表面-バルク境界領域の研究に向けて試料サイズ、製膜条件等の最適化が進化した。

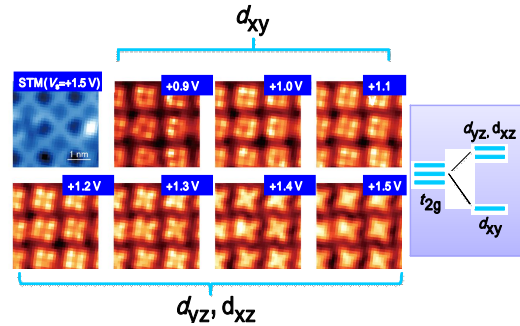


図 3. SrTiO₃ (001) (13x 13)表面の STM 像 (試料バイアス+1.5 V) および、微分コンダクタンスマッピング (dI/dV, 試料バイアス+0.9~+1.5 V)。

(3) 分子カイラル磁性体におけるメソスコピックな新規秩序の解明:

キラル磁性体におけるカイラルスピソリトン格子の実現と USM- μ SR によるそのダイナミクス解明を目標としていたが、本研究で育成に成功したカイラル磁性体 CrNb₃S₆-(Cr_{1/3}NbS₂)の単結晶について、ローレンツ電子顕微鏡を用いた実空間および電子線回折実験を行うことにより、らせん軸に垂直方向への磁場印加によるカイラルスピソリトン格子発生を観測に成功するとともに、ソリトン格子の間隔の磁場依存性が理論計算と

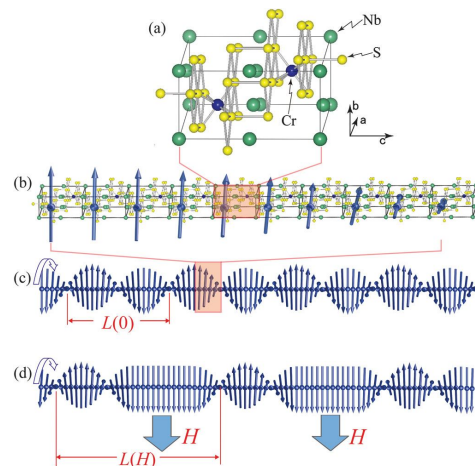


図 4: (a)CrNb₃S₆ の構造.(b)および(c)ゼロ磁場での磁気構造の概念図.(d)横磁場印可下でのキラルスピソリトン格子磁気構造の概念図。

完全に一致することを明らかにした(図4)。さらに、CsCuCl₃の新規不斉合成手法の開発により cm オーダーの単結晶試料を得ることを可能にし、得られた単結晶試料についてのミュオン測定、偏極中性子回折測定から、右手系(空間群 P6122)の結晶は右巻のらせん磁気構造、左手系(空間群 P6522)の結晶は左巻のらせん磁気構造であることを実証した。今後 USM- μ SR 測定を行うことで、当該物質中でのソリトンダイナミクス解明が期待される。

(4)異方的超伝導の境界効果/トポロジカル絶縁体表面金属状態の新規物性、および(5)超伝導薄膜における量子渦系の動的秩序の解明:

第2種超伝導体の表面近傍における磁束格子のダイナミクスの研究では、USMと相補的な時空スケールを持つ走査トンネル分光(STS)により磁束格子の測定を高速で行えるような新手法を開発することが目標の一つであったが、本研究により今までの1000倍の速さの渦系運動のSTS測定が可能となり(図5)これによって磁束格子における刃状転位の振る舞いを明らかにした。今後STSとUSMの相補利用による広い時空でのダイナミクス解明が期待される。

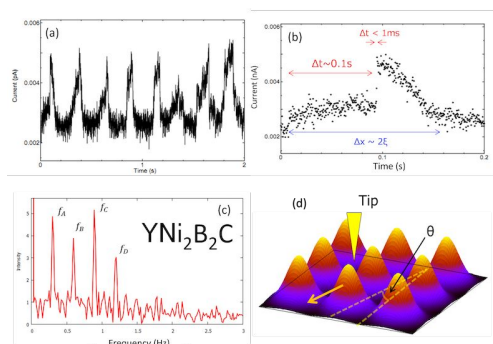


図5: (a),(b)ある点におけるSTMトンネル電流時間スペクトルとその拡大図。(c)定点STM測定のためのフーリエスペクトル(d)渦系格子の準粒子状態密度の空間分布。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 82 件)

M. Horio, T. Adachi, Y. Mori, A. Takahashi, T. Yoshida, H. Suzuki, L. C. C. Ambolode II, K. Okazaki, K. Ono, H. Kumigashira, H. Anzaki, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, D. Ootsuki, K. Sawada, M. Takahashi, T. Mizokawa, Y. Koike and A. Fujimori, Suppression of the antiferromagnetic pseudogap in the electron-doped high-temperature superconductor by protect annealing,

Nature Communications, 査読有, 7, 2016, 10567/1-8

DOI: 10.1038/ncomms10567

Li Li, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Mohamedally Kurmoo, Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a Chiral Cyanide-Bridged Bimetallic Framework

$K_3[Mn^{II}(L-asp)]_6[Cr^{III}(CN)_6] \cdot 2H_2O$, Inorganic Chemistry, 査読有, 55, 2016, 300-306

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02399

K. M. Kojima, Y. Krockenberger, I. Yamauchi, M. Miyazaki, M. Hiraishi, A. Koda, R. Kadono, R. Kumai, H. Yamamoto, Bulk superconductivity in

sundoped $T' - La_{1.9}Y_{0.1}CuO_4$ probed by muon spin rotation, Physical Review B, 査読有, 89, 2014 180508/1-5

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.180508

S. Yoshizawa, T. Koseki, K. Matsuba, T. Mochiku, K. Hirata and N. Nishida, High-Resolution Scanning Tunneling Spectroscopy of Vortex Cores in Inhomogeneous Electronic States of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 82, 2013, 083706/1-5

DOI: 10.7566/JPSJ.82.083706

M. Mito, T. Nagano, K. Tsuruta, H. Deguchi, S. Takagi, J. Kishine, Y. Yoshida and K. Inoue, Multiple spectra of electron spin resonance in chiral molecule-based magnets networked by a single chiral ligand, Journal of Applied Physics, 査読有, 114, 2013, 133901/1-5

DOI: 10.1063/1.4821245

[学会発表](計 97 件)

K. Kurashima, T. Adachi, K. M. Suzuki, Y. Fukunaga, T. Kawamata, T. Noji, H. Miyasaka, I. Watanabe, M. Miyazaki, A. Koda, R. Kadono and Y. Koike, Possible Ferromagnetic Fluctuations in the Heavily Overdoped Bi-2201 Cuprate, International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016, 2016/3/17, 「東北大学(宮城県・仙台市)」

T. Hashizume, H. Yoshino, S. Nagata, S. Heike, K. Saito, T. Oka, and H. Koizumi, Development of a local hydration probe microscope using tip-enhanced sum frequency generation (SFG), ICSPM23, 2015/12/10-12, 「ヒルトンニセコビレッジホテル(北海道・ニセコ町)」

K. Kurashima, T. Adachi, T. Kawamata, T. Noji, I. Watanabe, M. Miyazaki, A. Koda, R. Kadono and Y. Koike, Possible Ferromagnetic Fluctuations in the Heavily Overdoped Bi-2201 Cuprate, 28th International Symposium on Superconductivity, 2015/11/16-18, 「タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)」

Tomihiko Hashizume, Electric field enhancement by a metal tip of scanning probe microscope, IWQD2015, 2015/10/13-14, 「国立情報学研究所 (東京都・千代田区)」

Tadashi Adachi, Novel electronic state in the electron-doped high-Tc T'-superconductors observed by transport properties and muon spin relaxation, University of Zurich seminar, 2015/9/28, 「チューリッヒ (スイス)」

〔その他〕

(1)報道関連情報

二杉太郎、(発表論文に関する記事) 2013/9/24、日本経済新聞

井上克也、“Selected as APS's very best papers and APS Spot Lighting Exceptional Research on March 5, 2012” 2012/2/28、日経産業新聞

(2)プレスリリース情報

足立匡、藤森淳、2016/2/5、KEK プレスリリース
<http://www.kek.jp/ja/NewsRoom/Release/20160205093000/>

足立匡、藤森淳、小池洋二、2016/2/4、上智大学プレスリリース
http://www.sophia.ac.jp/jpn/info/news/2015/2/globalnews_1789/pressrelease20160202

足立匡、藤森淳、小池洋二、2016/2/4、日経プレスリリース
<http://release.nikkei.co.jp/detail.cfm?relID=406113&lindID=5>

井上克也、秋光純、岸根順一郎、2015/12/15、広島大学プレスリリース
http://www.hiroshima-u.ac.jp/top/koho_press/press/h2701-12/p_b0p1om.html

(3)アウトリーチ活動情報

井上克也、(発表論文に関する記事) 2016/2/11、EurekAlert!Web
http://www.eurekalert.org/pub_releases/

2016-02/hu-tme021116.php

井上克也、秋光純、岸根順一郎、(発表論文に関する記事) 2015/12/18、マイナビニュース
<http://news.mynavi.jp/news/2015/12/18/195/>

井上克也、秋光純、岸根順一郎、(発表論文に関する記事) 2015/12/17、JST
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20151217-2/>

(4)ホームページ等

<http://msl.kek.jp/a03/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

門野 良典 (KADONO, Ryosuke)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号: 10194870

(2)研究分担者

西田 信彦 (NISHIDA, Nobuhiko)
公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー
研究者番号: 50126140

橋詰 富博 (HASHIZUME, Tomihiko)
東京工業大学・理工学研究科・連携教授
研究者番号: 70198662

小池 洋二 (KOIKE, Yoji)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70134038

井上 克也 (INOUE, Katsuya)
広島大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 40265731

小嶋 健児 (KOJIMA, Kenji)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号: 60302759

幸田 章宏 (KODA, Akihiro)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・研究機関講師
研究者番号: 10415044

足立 匡 (ADACHI, Tadashi)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号: 40333843
(平成25年度より研究分担者)

(3)連携研究者

永長 直人 (NAGAOSA, Naoto)

東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：60164406

内藤 方夫 (NAITO, Michio)
東京農工大学・工学部・教授
研究者番号：40155643

秋光 純 (AKIMITSU, Jun))
岡山大学・理学部・特任教授
研究者番号：80013522

藤森 淳 (FUJIMORI, Atsushi)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：10209108

平田 和人 (HIRATA, Kazuto)
物質・材料研究機構・環境・エネルギー材
料部門・グループリーダー
研究者番号：30354294

竹屋 浩幸 (TAKEYA, Hiroyuki)
物質・材料研究機構・ナノフロンティア超
伝導材料グループ・主席研究員
研究者番号：80197342

大熊 哲 (OKUMA, Satoshi)
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号：50194105

井澤 公一 (IZAWA, Koichi)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教
授
研究者番号：90302637

金子 真一 (KANEKO, Shin-ichi)
東京工業大学・理学部・助教
研究者番号：40301171

壬生 攻 (MIBU, Ko)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40222327
(平成26年度より連携研究者)

岸根 順一郎 (KISHINE, Junichiro)
放送大学・教養学部・教授
研究者番号：80290906
(平成26年度より連携研究者)

山本 秀樹 (YAMAMOTO, Hideki)
NTT 物性科学基礎研究所・機能物質科学研究
部・部長
研究者番号：70393733
(平成25年度より連携研究者)