

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287095

研究課題名(和文) 酸化物量子井戸構造を用いた強相関電子の量子化状態の研究

研究課題名(英文) Anomalous quantization behavior of strongly correlated electrons in oxide quantum-well structures

研究代表者

組頭 広志 (KUMIGASHIRA, Hiroshi)

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：00345092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子論的パラメータを制御した強相関酸化物量子井戸構造を設計・作製し、その量子化状態を角度分解光電子分光(ARPES)により直接観測することで、量子閉じ込めを受けた強相関電子の新奇な振る舞いを明らかにした。具体的には、放射光を用いた偏光依存ARPESにより量子化状態を軌道毎に分離して特定することで、強相関酸化物量子井戸構造で観測された「サブバンドに依存した有効質量増大」や「軌道選択的量子化」現象の起源を明らかにした。また、得られて知見を元に、量子井戸構造を用いた強相関低次元電子状態の設計・制御方針を確立した。

研究成果の概要(英文)：Quantum confinement of strongly correlated electrons in oxide artificial structures has attracted considerable interest for its potential application in future oxide electronics, and also for providing the opportunity to better understand the fundamental low-dimensional physics of strongly correlated electron systems. In this study, in order to clarify the anomalous behavior of the strongly correlated electrons confined in SrVO<sub>3</sub> quantum well (QW) structures, we have investigated their quantized states in terms of in-situ angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES). The detailed analysis of ARPES data has revealed the close relationship between the orbital-selective quantization characteristic of the oxide QW and the anomalous quantum phenomena such as subband-dependent mass enhancements. The present study demonstrates that the QW structure of strongly correlated oxide will provide a platform for manipulating novel quantum phenomena in reduced dimensions.

研究分野：酸化物界面物性

キーワード：量子井戸構造 強相関エレクトロニクス 角度分解光電子分光 強相関電子系 機能性酸化物 フェルミオロジー バンド構造 酸化物エレクトロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

層状構造をもつ伝導性酸化物は、銅酸化物の高温超伝導に代表される異常物性を示す。これらは、低次元性と結び付いた強相関電子状態にその起源をもつ。層状酸化物を絶縁層で2次元伝導層を挟み込んだ構造を持つ自然量子井戸構造ととらえると、低次元強相関電子状態への最も直接的なアプローチとして、絶縁層(真空)/伝導層/絶縁層といった量子井戸構造を用いて低次元電子状態を人工的に制御し、その物性変化を調べるといふ研究に行き着く。

半導体(絶縁体)上に極薄膜の金属を成長させると表面と界面のポテンシャル障壁内に電子が閉じ込められ、金属の電子状態が垂直方向に量子化される。この現象は、これまでAg/Siなどの自由電子系において角度分解光電子分光(ARPES)により詳しく調べられてきた。強相関酸化物においても、同様の手法で強相関電子の2次元閉じ込めが可能である。申請者のグループでは、レーザー分子線エピタキシー(MBE)法を用いて伝導性酸化物SrVO<sub>3</sub>を酸化物絶縁体(半導体)SrTiO<sub>3</sub>基板上に積み重ねることによって強相関量子井戸構造を作製し、強相関電子の量子化に初めて成功している。さらに、観測された強相関量子化状態が、1. 量子井戸における複雑な相互作用を反映した「サブバンドに依存した有効質量増大」と、2. 異方的な3d軌道を反映した「軌道選択的量子化」といった特徴を持つことを見出している。これらの現象は、従来の自由電子をもつ金属の量子井戸構造では報告されておらず、強相関電子の特徴と考えられるが、その起源は未だ明らかになっていない。さらに、これらの量子化現象が、膜厚依存金属-絶縁体転移などの酸化物量子井戸構造に特有の異常物性発現と密接に関わっている可能性が指摘されていたが、その詳細なメカニズムは明らかになっていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、強相関電子の量子化状態に関して解明されていない「サブバンドに依存した有効質量増大の起源」、および「軌道選択的量子化と膜厚依存金属-絶縁体転移との相関関係」を明らかにすることを目的とした。そのために、電子論的パラメータを制御した強相関酸化物量子井戸を設計・作製し、その量子化状態を角度分解光電子分光(ARPES)により直接観測することで、量子閉じ込めを受けた強相関電子の新奇な振る舞いを明らかにする。さらに、得られて知見を元に、酸化物量子井戸構造を用いた強相関低次元電子状態の設計・制御方針の確立を目指した。

## 3. 研究の方法

酸化物量子井戸構造を作製し、その場(*in-situ*)でのARPES測定を行うためには、レーザーMBE装置と光電子分光装置を超高真空中で連結した複合装置が必要である。そのため、本研究ではこれを可能とする「*in-situ* ARPES+レーザーMBE複合装置」の建設・改良を行い、さらには放射光を用いた偏光依存測定を行うための5軸マニピレーターを設計して導入した。この装置を用いて、原子レベルで構造を設計・制御した強相関酸化物量子井戸構造を作製し、その電子状態を*in-situ*で解析した。特に、本研究においては、「起動選択的量子化を軌道選択的に測定」するために、放射光を用いた偏光依存ARPES測定を行うことで3d軌道毎に異なる量子化状態を分離して測定可能な基盤整備を行った。具体的には、高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光施設Photon Factory(PF)の表面・界面解析ビームラインBL2A MUSASHI(Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis on Surface and HeteroInterface)の建設・調整を行い、エンドステーションとして本複合装置を設置することで、偏光(垂直、水平、右円、左円)切り替えのARPES測定を可能にした。

## 4. 研究成果

本研究では、レーザーMBE法を駆使することにより原子レベルで構造を制御した「強相関酸化物量子井戸構造」を設計・作製し、量子井戸内に閉じ込められた強相関電子の振る舞いをARPESにより可視化することで、新奇な低次元電子状態をデザインすることにある。本研究課題では、伝導性酸化物SrVO<sub>3</sub>と酸化物半導体であるSrTiO<sub>3</sub>をベースとした量子井戸構造にターゲットを絞って研究を行い、下記の成果を得た。

(1) 酸化物量子井戸構造における電子的に急峻な界面の設計指針：酸化物量子井戸構造を用いたデバイスを設計するにあたって、電子が量子井戸内に完全に閉じ込められた(定在波が井戸壁で完全に反射する)「電子的に急峻な界面」を設計する必要がある。その指針を得るために、金属量子井戸状態が観測されているSrVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>量子井戸構造に注目し、その表面・界面における定在波の反射率を実験的に決定した。具体的には、同一結晶構造を有するペロブスカイト酸化物(伝導性酸化物SrVO<sub>3</sub>および酸化物半導体SrTiO<sub>3</sub>)を用いてSrTiO<sub>3</sub>/SrVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(界面-界面)対称量子井戸構造と真空/SrVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(表面-界面)非対称量子井戸構造を作製し、それらの量子化状態を角度分解光電子分光で

決定することで、表面と界面の反射率をそれぞれ決定する事に成功した。その結果、 $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面において理想的な量子閉じ込めが起こっていることを明らかにした。さらに、内殻光電子分光法を用いて  $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面のバンドダイアグラムを決定し、この理想的な量子閉じ込めが、1. 両者のバンド lineup、2.  $\text{SrTiO}_3$  の高い誘電率、から生じていることを突き止めた。これらの放射光解析による知見を元に、酸化物量子井戸構造における電子の閉じ込め率を向上させる材料の組み合わせを提案した。

(2)  $\text{SrVO}_3$  量子井戸構造におけるサブバンドに依存した有効質量増大の起源解明：伝導性強相関酸化物  $\text{SrVO}_3$  を用いた量子井戸構造において、強相関電子の量子閉じ込めによる金属量子井戸状態が発見され、新奇量子物性開拓の舞台として注目されている。この  $\text{SrVO}_3$  量子井戸構造内に閉じ込められた電子は、従来の金属量子井戸状態では見られない、二つの特徴的な振る舞いを示すことが知られている。一つは、 $3d$  軌道の異方性を反映した「軌道選択的量子化」であり、もう一つは量子井戸内の複雑な相互作用により生じていると思われる「サブバンドに依存した異常質量増大」である。そのため、この「異常質量増大」の起源を調べるために、レーザー MBE により任意の構造を持つ  $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  量子井戸を作製し、BL2A MUSASHI を用いて  $\text{SrVO}_3$  量子井戸内の量子化状態を偏光依存 ARPES より詳細に評価した。具体的には、ARPES イメージを運動量方向に切り出した運動量分布曲線 (MDC) のピーク幅  $\Delta k$  が自己エネルギーの虚部 ( $\text{Im}\Sigma$ ) に対応することから、実験的に  $\Delta k$  を求めることでサブバンド毎の自己エネルギーの大きさを見積った。その結果、サブバンドの量子化エネルギーが高くなるにつれて電子間相互作用が大きくなることを見出した。さらに、得られた ARPES スペクトルの詳細な解析の結果、「軌道選択的量子化」による低次元化により、もともと二次元性の強い  $t_{2g}$  軌道 ( $d_{yz}/d_{zx}$ ) 由来の状態が量子閉じ込めを受けることで擬一次的になることが、異常な質量増大の起源であることを明らかにした。このことは、量子井戸構造による低次元化 (3次元から2次元) と2次元的な  $3d t_{2g}$  軌道の軌道選択的量子化 ([001]が量子化軸の場合、 $d_{yz}/d_{zx}$  軌道由来のサブバンドは2次元から1次元、 $d_{xy}$  軌道由来の状態は2次元のまま) を用いることで、新奇な低次元量子物質を設計できることを示している。

(3)  $\text{SrVO}_3$  量子井戸構造に誘起される量子臨界現象の制御：酸化物における強相関電子

のナノスケールでの量子閉じ込めは、超伝導を初めとする新たな量子現象の探索に繋がることが期待される。近年、強相関伝導性酸化物  $\text{SrVO}_3$  を用いた量子井戸構造において金属量子井戸状態が発見され、新たな低次元量子物性の舞台として注目されている。この量子化された金属状態は、 $\text{SrVO}_3$  層を薄くするにつれて、6分子層 (ML) 以降の擬ギャップ領域を経て、臨界膜厚 2-3 ML で絶縁体に転移することが報告されている。そのため、金属-絶縁体転移 (MIT) 膜厚近傍でこの金属量子井戸状態がどのように変化するかについて調べるために、 $\text{SrVO}_3$  量子井戸構造の *in situ* ARPES を行い、その詳細な ARPES スペクトル解析を行った。一般に、 $\Delta k$  は自己エネルギーの虚部 ( $\text{Im}\Sigma(\omega)$ )、つまり準粒子の寿命の逆数 ( $1/\tau$ ) に比例する。そのため、サブバンド構造における  $\Delta k$  の結合エネルギー ( $\omega$ ) 依存性  $\Delta k(\omega)$  を決定した (図1)。この  $\Delta k(\omega)$  の  $\text{SrVO}_3$  膜厚依存性を調べたところ、MIT を示す臨界膜厚近傍に近づくにつれて、 $\text{SrVO}_3$  膜厚 3-6 ML の間で金属量子井戸状態の振る舞いが、Fermi 流体的 (臨界指数  $\alpha = 2$ ) から非 Fermi 流体的 ( $\alpha < 2$ ) になることが明らかになった。さらに、金属量子井戸状態の2次元極限 (3 ML) において、 $\alpha$  が1になる、つまり量子臨界点が存在する可能性を見いだした。これらの結果は、膜厚依存 MIT 近傍における量子臨界点の存在を示しているものと考えられ、酸化物量子井戸構造を用いて、超伝導等の新たな量子物性を創製・制御する足がかりを得た。

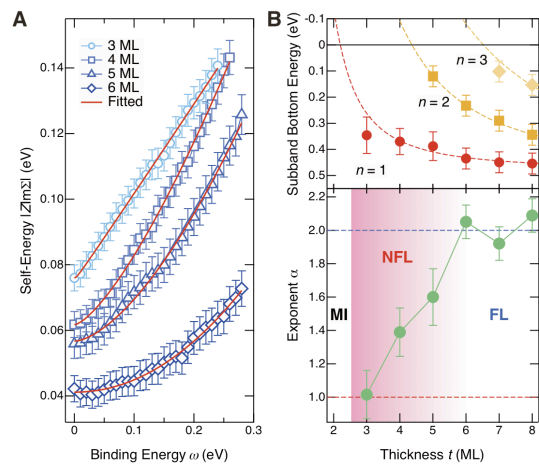


図1. A) ARPES から求めた自己エネルギーの虚部 ( $\text{Im}\Sigma(\omega)$ ) の  $\text{SrVO}_3$  膜厚依存性。B)  $\text{SrVO}_3$  膜厚に対する量子化準位と臨界指数の関係。二次元極限 (3 ML) において、量子臨界点 ( $\alpha = 1$ ) が存在していることを示している。

## 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 88 件)

**1) Influence of  $k_{\perp}$ -broadening on ARPES spectra of the (110) and (001) surfaces of SrVO<sub>3</sub> films;** T. Mitsuhashi, M. Minohara, R. Yukawa, M. Kitamura, K. Horiba, M. Kobayashi, and H. Kumigashira  
*Phys. Rev. B* **94**, 125148[1-8] (2016).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.125148

**2) Thickness-dependent physical properties of La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub> (001) and (111) substrates**  
M. Minohara, M. Kitamura, H. Wadati, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, and H. Kumigashira  
*J. Appl. Phys.* **120**, 025303[1-6] (2016).  
DOI: 10.1063/1.4958670

**3) Spatial distribution of transferred charges across the heterointerface between perovskite transition metal oxides LaNiO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub>;**  
M. Kitamura, K. Horiba, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, T. Mitsuhashi, A. Fujimori, H. Fujioka, and H. Kumigashira  
*Appl. Phys. Lett.* **108**, 111603[1-5] (2016).  
DOI: 10.1063/1.4944418

**4) Isotropic Kink and Quasiparticle Excitations in the Three-Dimensional Perovskite Manganite La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>;** K. Horiba, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, M. Minohara, E. Sakai, M. Kobayashi, A. Fujimori, and H. Kumigashira  
*Phys. Rev. Lett.* **116**, 076401[1-5] (2016).  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.076401

**5) Determination of band diagram for a  $p$ - $n$  junction between Mott insulator LaMnO<sub>3</sub> and band insulator Nb:SrTiO<sub>3</sub>;** M. Kitamura, M. Kobayashi, E. Sakai, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Horiba, H. Fujioka, and H. Kumigashira  
*Appl. Phys. Lett.* **106**, 061605[1-5] (2015).  
DOI: 10.1063/1.4908570

**6) Origin of the Anomalous Mass Renormalization in Metallic Quantum Well States of Strongly Correlated Oxide SrVO<sub>3</sub>;**  
M. Kobayashi, K. Yoshimatsu, E. Sakai, M. Kitamura, K. Horiba, A. Fujimori, and H. Kumigashira  
*Phys. Rev. Lett.* **115**, 076801[1-5] (2015).  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.076801

**7) Bandwidth-controlled metal-insulator transition in epitaxial PrNiO<sub>3</sub> ultrathin films induced by dimensional crossover;** E. Sakai, K. Yoshimatsu, M. Tamamitsu, K. Horiba, A.

Fujimori, M. Oshima, and H. Kumigashira  
*Appl. Phys. Lett.* **104**, 171609[1-4] (2014).  
DOI: 10.1063/1.4874980

**8) Determination of the surface and interface phase shifts in metallic quantum well structures of perovskite oxides;** K. Yoshimatsu, E. Sakai, M. Kobayashi, K. Horiba, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Oshima, and H. Kumigashira  
*Phys. Rev. B* **88**, 115308[1-5] (2013).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.88.115308

[学会発表] (計 12 件)

**1) Novel two-dimensional electron liquid states in quantum well structures of strongly correlated oxides**  
Hiroshi KUMIGASHIRA (招待講演)  
International symposium on revolutionary atomic-layer materials, *WPI-AIMR Tohoku Univ. Sendai, Japan*, 22<sup>nd</sup> (21-22<sup>th</sup>) October, 2016.

**2) 「酸化物量子井戸構造に誘起される新奇な 2 次元電子液体状態」**  
組頭 広志 (招待講演)  
日本物理学会 (2016年秋季大会)、金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市)、2016年9月14日 (13-16日)

**3) Novel Two-Dimensional Electron Liquid States in Quantum Well Structures of Strongly Correlated Oxides**  
Hiroshi KUMIGASHIRA (招待講演)  
Discussion Workshop on “*New horizons on redox processes on oxide surfaces – Advanced spectroscopies and beyond*”, *Yosemite, California, USA*, July 15<sup>th</sup> (12-15<sup>th</sup>), 2016.

**4) Observation and control of novel quantum phenomena in artificial structures of strongly correlated oxides; “Materials by design” using synchrotron-radiation analysis**  
Hiroshi KUMIGASHIRA (招待講演)  
12th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2015), *Marriott Marquis (Times Square), New York, USA*, 7<sup>th</sup> July (6<sup>th</sup> – 10<sup>th</sup> July), 2015.

**5) Materials by design” using synchrotron analysis: Application to oxide quantum well structures**  
Hiroshi KUMIGASHIRA (招待講演)  
8<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies of The Materials Research Society of Singapore & 16<sup>th</sup> IUMRS – International Conference in Asia (ICMAT2015 & IUMRS-ICA2015), *Suntec Singapore, Singapore*, June 30<sup>th</sup> (June 28<sup>th</sup> to July 3<sup>rd</sup>) 2015.

**6) 「元素戦略ビームラインBL-2Aにおけ**

## る”Materials by design”」

組頭 広志 (招待講演)

第28回日本放射光学会年回・放射光科学合同シンポジウム、立命館大学草津キャンパス(滋賀県・草津市)、2015年1月12日(10-12日)

### 7) Unusual Behavior of the Subbands in Strongly-Correlated Oxide Quantum Well Structures

Hiroshi KUMIGASHIRA (招待講演)

Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014, *Songdo Convensia, Incheon/Seoul, South Korea*, June 25th (23-27th) 2014.

### 8) Unusual behavior of the subbands in strongly-correlated oxide quantum well structures

Hiroshi KUMIGASHIRA (招待講演)

The 12<sup>th</sup> Asia Pacific Physics Conference (APPC12), *Makuhari Messe, Chiba, Japan*, July 15th (14-19th) 2013

[図書] (計 1件)

#### 1) 「酸化物量子井戸構造を用いた強相関電子の2次元閉じこめ」

組頭 広志

「超伝導現象と高温超伝導体」第三編 新しい高温超伝導体現象の研究最前線、第三章 その他新しい発現機構、第二節 pp. 482-489、株式会社エヌ・ティー・エス (2013).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://oxides.kek.jp>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

組頭 広志 (KUMIGASHIRA, Hiroshi)

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：00345092

(2) 研究分担者

該当者なし

(3) 連携研究者

該当者なし

(4) 研究協力者

該当者なし