

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K13872

研究課題名（和文）モット絶縁体への表面ドーパント吸着による新規強相関電子状態の開拓

研究課題名（英文）Exploration of novel strongly correlated electronic states by dopant adsorption on Mott insulators

研究代表者

堀尾 眞史（HORIO, MASAFUMI）

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：80897025

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、モット絶縁体へのドーパント表面吸着による新奇モット転移の探索に取り組んだ。特に、アルカリ金属やC60をモット絶縁体Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>に吸着させてその表面電子状態を光電子分光で観測することで、バルクへのキャリアドーピングでは到達できない金属状態が実現することを見出した。さらに、元素置換によるキャリアドーピングが不可能もしくはその効果が不明な強相関物質一般に対して同手法の対象を拡げて研究を展開した。その結果、Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>における金属-半金属転移を抑制して新たな金属状態に到達した他、銅酸化物高温超伝導体（Pr,La,Ce）<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>における反強磁性相関が電子濃度に直接的な相関を持つことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体にキャリアをドーピングする方法として、結晶中の元素の一部を価数の異なる元素で置換するという手法が広く用いられてきたが、イオン半径の違いにより元素置換が施せず、キャリアをドーピングできないような場合が多く存在した。本研究では、自由度の高い固体表面を土台にすることで、元素置換に依らない原子・分子表面吸着によりキャリアドーピングを実現し、それを表面敏感な光電子分光を用いて直接観測することで、固体内部では実現できないような新たな強相関金属状態を見出した。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we explored novel Mott transitions by dopant adsorption on the surface of Mott insulators. In particular, we deposited alkali metals and C60 on Mott-insulating Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and found, by observing the surface electronic states using photoemission spectroscopy, a metallic state which cannot be realized by carrier doping to the bulk of the sample. Furthermore, we extended the target to strongly correlated materials in general which do not accept carrier doping by chemical substitutions and/or where the influence of carrier doping remains unclear. It was found that, by alkali-metal dosing, that the metal-semimetal transition in Ca<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is suppressed and a new metallic state is realized. We also revealed that the antiferromagnetic correlation in the high-temperature superconductor (Pr,La,Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> varies depending directly on the electron concentration.

研究分野：強相関電子系

キーワード：モット転移 光電子分光 強相関電子系 表面吸着 キャリアドーピング

### 1. 研究開始当初の背景

モット絶縁体が外力により金属化するモット転移の近傍は、多彩な創発物性の舞台となる。例えばモット絶縁体である銅酸化物に、元素置換によりキャリアをドーピングすることで、高温超伝導相や擬ギャップ相、電荷秩序相など、多様な量子相が現れる。またルテニウム酸化物  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  は、元素置換によるキャリアドーピングや化学圧力、物理的な静水・一軸圧力、さらに電流・電圧といった様々な外力に対して巨大な応答を示しモット転移を起こすことが知られる。興味深いのは、これらの多様なモット転移後に実現する電子状態が、物質だけではなく外力の種類や方向によっても大きく異なるということであり、制御パラメータ空間の拡大自体が、モット絶縁体を舞台とした新規物性開拓のための有効な指針となることを示している。

その中で注目すべき制御手法として、固体表面へのキャリアドーパントの吸着がある。例えばアルカリ金属原子を真空中で吸着させると電子を、また電子受容体である  $\text{C}_{60}$  を吸着させるとホールを固体表面に供給できる。この方法を用いると、表面のみではあるものの元素置換の困難な試料にもキャリアを供給できるため、表面敏感な角度分解光電子分光 (ARPES) や内殻光電子分光と組み合わせることで、バルクでは実現不可能な表面ドーピング状態の観測が可能である。しかし、今までの適用例の多くは、半導体や既にフェルミ面が存在する金属状態に対してキャリア量を変化させるというものであり、モット絶縁体への適用は限定的であった。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、表面ドーパントを用いたモット絶縁体に対する制御パラメータ空間の拡大と新たな電子状態の実現・観測を目指した。表面ドーパントを用いることで強相関電子系の相関空間上で前人未到のドーピング領域に到達し、その電子構造を明らかにすることを第一の目的とした。研究開始当初はモット絶縁体のみを対象とする予定だったが、研究を進める中で、金属状態であっても強い電子相関によりキャリアドーピングに敏感に反応して電子状態が変調し得ることがわかったため、強相関電子系一般に対象を広げた。また、元素置換を用いた従来のキャリアドーピングでは結晶構造にも変化を与えるため、純粋なキャリアドーピングの効果を抽出し難かったが、表面吸着を用いることで電子系のみの変化を論じることが可能となる。この利点を用いて、強相関電子系における真のキャリアドーピング効果を明らかにすることを第二の目的とした。

### 3. 研究の方法

表面ドーピングされた電子状態を観測する手法として、表面敏感な光電子分光、特に真空紫外光による高分解能 ARPES と軟 X 線による内殻光電子分光を用いた。真空紫外光を用いた ARPES ではフェルミ準位近傍のバンド構造を測定することでモット転移を直接観測し、転移後の金属状態の性質を明らかにする。一方、軟 X 線光電子分光で検出できる内殻光電子スペクトルは、価電子帯のバンド構造や電子相関の強さに敏感に反応してその形状を変化させる。内殻準位は元素に固有であるため、ドーパントのみが形成し得る表面状態の影響を除いた、元素選択的な議論が可能となる。これらの手法を相補的に使用することで、モット転移した表面電子状態とその起源の徹底解明を目指した。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ における新奇モット転移の観測

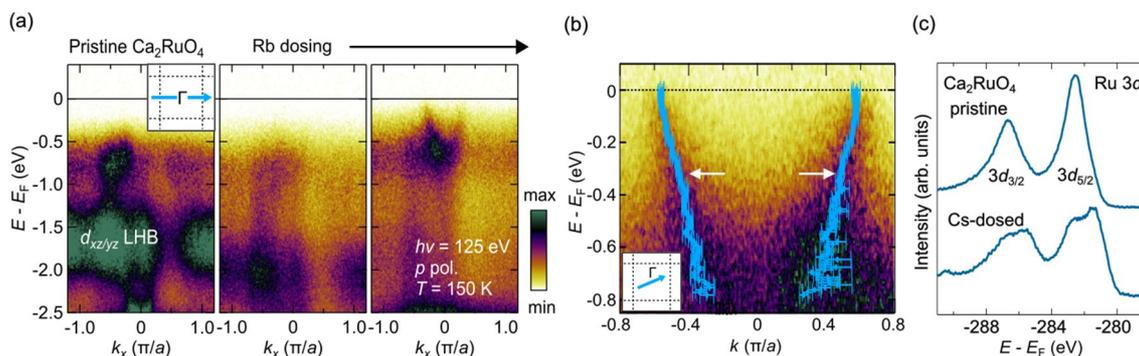


図 1: アルカリ金属吸着による  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電子状態変化。(a) ARPES で捉えた Rb 吸着による  $\Gamma$  点近傍のバンド構造の変化。(c) Cs 吸着後に出現した金属バンドのエネルギー分散。矢印の位置にキックが見られる。(b) Cs 吸着前後の Ru 3d 内殻スペクトル。

モット絶縁体  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  にアルカリ金属を吸着させながら ARPES によりバンド構造の変化を観測した結果を図 1(a) に示す。清浄表面では下部ハバードバンドが形成されてフェルミ準位近傍にギャップが開き、モット絶縁状態にあるが、アルカリ金属を蒸着させることで下部ハバードバンドの強度が抑制され、金属的なバンドが出現している。このバンドのエネルギー分散と運動量方向の線幅を詳細に解析したところ、0.3-0.4eV ほどの束縛エネルギーで、どちらにも自己エネルギーの異常を示唆するキックが現れることが判明した[図 1(b)]。キックのエネルギースケールは典型的な光学フォノンのもよりも遥かに大きいため、このキックは強相関電子系で見られる電子相関に由来したものと考えられる。したがって、アルカリ金属吸着により出現した金属バンドは強い電子相関を纏っていることが推測される。また、Ru 3d 内殻準位は清浄表面ではスピン軌道相互作用による分裂のみが見られるが、アルカリ金属を吸着させることで低束縛エネルギー側に新たなピークが出現した[図 1(c)]。この低エネルギー側のピークは、光電子放出によって生成される内殻ホールが Ru の金属状態によって遮蔽されることで形成されるものであり、強相関 Ru 金属に普遍的に見られるものである。内殻準位は元素固有のものであることから、ARPES で観測された金属状態は Ru 電子の寄与を含んだものであることがわかる。

以上のことから、アルカリ金属吸着により  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  表面でモット転移が起こり、Ru 電子の寄与を持った強相関的な金属状態が発現することがわかった。動的平均場近似(DMFT)を用いて電子ドーピングされた  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の金属状態を計算したところ、複数の Ru 4d 軌道が複雑なフェルミ面を形成する結果が得られた。これは、実験で観測された単一バンドのフェルミ面と整合しない。したがって、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  に対するアルカリ金属吸着の効果は単純な電子ドーピングでは説明のつかないものである。我々は、アルカリ金属が形成した不純物準位と Ru の 4d 軌道が共有結合的な混成を起こすという描像に立ち、クラスター摂動法(CPT)を用いて結果を単一バンドによるフェルミ面を再現することに成功した。Ru 4d 軌道のアルカリ金属準位との混成は軌道選択的であるため、この描像に立てば単一のバンドのみがフェルミ面を形成することは自然な帰結である。以上のように、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  へアルカリ金属を吸着させることにより、バルクへのキャリアドーピングとは異なる新奇な金属状態を実現、観測することに成功した。

さらに、 $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  への  $\text{C}_{60}$  吸着による電子状態の変化を Ru 3d 内殻光電子分光により調べた結果を図 2 に示す。アルカリ金属の蒸着時[図 1(c)]と同様、低エネルギー側でのピークの発達を観測し、フェルミ準位近傍に新たな Ru の状態が形成されていることを示唆する結果が得られた。ARPES を用いた  $\text{C}_{60}$  吸着によるバンド構造変化の観測は今後の課題である。

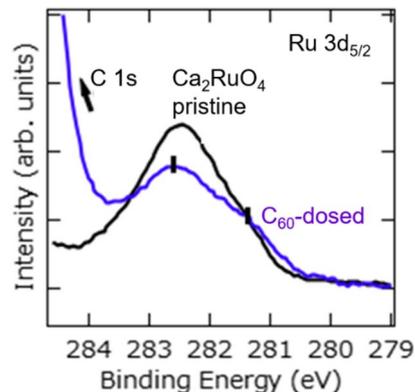


図 2:  $\text{C}_{60}$  吸着による  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の電子状態変化。アルカリ金属の吸着時[図 1(b)]と同様、Ru 3d ピークの低エネルギー側にピークが出現し、フェルミ準位近傍に新たな状態が形成されていることが伺える。

## (2) $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ における金属-Dirac 半金属転移の抑制

$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  の姉妹物質である  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  では、モット絶縁性が抑制され金属状態が実現する一方で、 $T=48\text{K}$  で格子・スピン・電荷の自由度が結合した相転移が起こり、Dirac 半金属へと転移することが知られている[M. Horio *et al.*, npj Quantum Materials 6, 29 (2021)]。0.3%の Ru を Ti で置換することによりモット転移が復活することが示されており、わずかな摂動で劇的に電子状態が変調することが期待されるが、元素置換による電子ドーピングはなされてこなかった。そこで我々は  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  にアルカリ金属吸着を行い、電子ドーピングによる電子状態の変化を調べた。

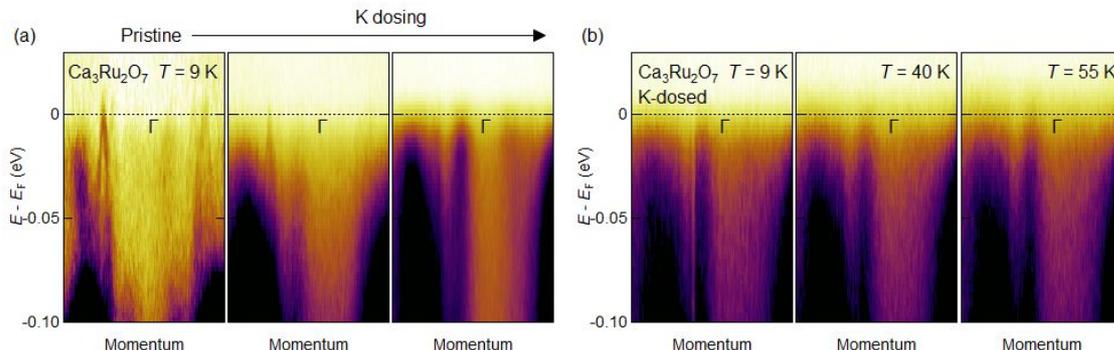


図 3: アルカリ金属吸着による  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の電子状態変化。(a)  $\Gamma$  点近傍のバンド構造の変化。K の吸着により  $\Gamma$  点の周りにホールバンドが形成され、Dirac 半金属状態から金属状態へ転移している。(b) K 吸着後のバンド構造の温度依存性。元来の相転移温度である  $T=48\text{K}$  を跨いでもバンド構造の変化が見られない。

図 3(a)左に示すように、清浄表面の  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  は  $T=9\text{K}$  において Dirac cone 状の分散のみがフェルミ準位を横切る Dirac 半金属である。一方、アルカリ金属吸着により、点周りにホールバンドが形成され金属的な状態になる様子が観測された。その状態で昇温したところ、元来の金属-Dirac 半金属転移温度である  $T=48\text{K}$  を跨いでもバンド構造の変化が観測されなかった[図 3(b)]。アルカリ金属吸着により相転移が抑制され、広い温度領域に渡って新たな金属状態が実現していることがわかる。特筆すべきは、アルカリ金属吸着により、フェルミ準位近傍のスペクトル強度が大幅に増強されていることである。これは準粒子留数の上昇を意味し、アルカリ金属吸着に伴うバンド占有度の変化によって、系がモット絶縁体とは反対方向へ変化していることが伺える。この変化が相転移の抑制と同時に見られることから、金属-Dirac 半金属転移自体がモット転移と関係した電子相関に由来するものであることが示唆される。このように、アルカリ金属吸着により新たな金属相を実現したことに加え、 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  における複雑な相転移の起源に関する知見が得られた。

### (3) 高温超伝導体 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ における反強磁性相関とキャリア量の関係

電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体では、反強磁性モット絶縁体である母物質に電子をドーパし、反強磁性秩序を抑制することで超伝導が発現するという描像が広く受け入れられてきた。しかし超伝導発現には、Ce 置換による電子ドーパのみならず、還元アニールによる不純物酸素の除去が必須であることが知られる。不純物酸素量は結晶中に含まれる Ce 量にも依存することから、電子ドーパと不純物酸素除去のどちらが反強磁性秩序を抑制しているのが不明であった。

そこで、我々は電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体  $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.08$ ) にアルカリ金属を吸着させながら ARPES 測定を

を行い、反強磁性相関の変化を調べた。図 4 にブリルアンゾーン対角(ノード)方向のフェルミ波数におけるエネルギースペクトルを示す。清浄表面で反強磁性秩序によって開いているギャップが、K 吸着により縮小していることが見て取れる。K 吸着は結晶中の不純物酸素量に影響を与えないことから、電子ドーパ量の変化のみによって反強磁性相関が変化し得ることを示している。この結果は、電子ドーパ型銅酸化物高温超伝導体の超伝導の発現機構を探るうえで重要な手がかりを与える。

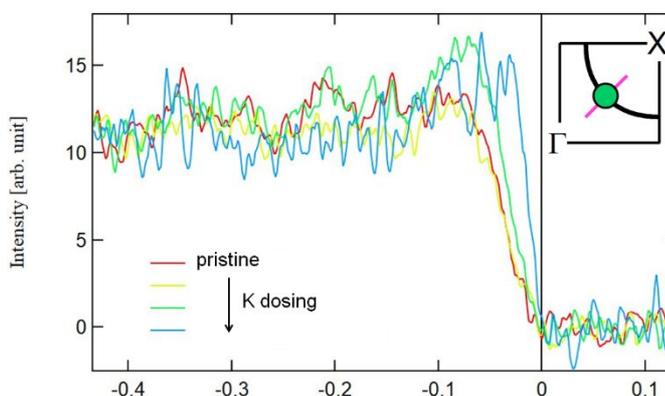


図 4:  $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  におけるノードのエネルギー スペクトルの K 吸着による変化。反強磁性秩序によって開いているギャップが、K 吸着によって縮小している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Masafumi Horio
2. 発表標題 Photoemission study of single-layer cuprates with different oxygen coordinations and carrier types
3. 学会等名 International workshop on Microscopic Properties of Quantum Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀尾眞史, Xie Peiao, 宮本将成, 和田哲弥, Jacek Osiecki, Balasubramanian Thiagarajan, Craig Polley, 田中清尚, 北村未歩, 堀場弘司, 小澤健一, 谷口貴紀, 藤田全基, 松田巖
2. 発表標題 角度分解光電子分光によるT*型銅酸化物高温超伝導体の電子構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮本将成, 堀尾眞史, 森谷要, 高橋晶, Malik Anjelh Baqiya, 辻川夕貴, 和田哲弥, Jacek Osiecki, Balasubramanian Thiagarajan, Craig Polley, 田中清尚, 小池洋二, 足立匡, 溝川貴司, 松田巖
2. 発表標題 角度分解光電子分光を用いたT'型銅酸化物高温超伝導体における不均一な還元アニール効果の研究
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀尾眞史, D. Sutter, F. Forte, C. G. Fatuzzo, S. Moser, 和田哲弥, R. Fittipaldi, A. Vecchione, V. Granata, Y. Sassa, G. Gatti, M. Grioni, H. M. Ronnow, M. Hoesch, T. K. Kim, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, 松田巖, M. Cuoco, J. Chang
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> への表面キャリアドーピングによるモット転移: 角度分解光電子分光による研究
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和田哲弥, 堀尾眞史, 工藤佳生, V. Granata, R. Fittipaldi, A. Vecchione, J. Chang, 松田巖
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> への表面キャリアドーブによるモット転移: X線内殻光電子分光法による研究
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Horio, D. Sutter, F. Forte, C. G. Fatuzzo, S. Moser, T. Wada, R. Fittipaldi, A. Vecchione, V. Granata, Y. Sassa, G. Gatti, M. Grioni, H. M. Ronnow, M. Hoesch, T. K. Kim, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, I. Matsuda, M. Cuoco, J. Chang
2. 発表標題 Alkali-metal induced surface metallization of the Mott insulator Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> studied by angle-resolved photoemission spectroscopy
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Horio, D. Sutter, F. Forte, C. G. Fatuzzo, S. Moser, T. Wada, R. Fittipaldi, A. Vecchione, V. Granata, Y. Sassa, G. Gatti, M. Grioni, H. M. Ronnow, M. Hoesch, T. K. Kim, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, I. Matsuda, M. Cuoco, J. Chang
2. 発表標題 Surface-doping induced Mott breakdown in Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>
3. 学会等名 Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-X) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀尾眞史
2. 発表標題 放射光施設における新規物質作製とその場電子状態評価
3. 学会等名 NanospecFY2021mini (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Wada, M. Horio, Y. Kudo, V. Granata, R. Fittipaldi, A. Vecchione, J. Chang, I. Matsuda
2. 発表標題 Mott transition in Ca <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> driven by surface carrier doping: an x-ray photoelectron spectroscopy study
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関