

LiNbO₂の電子状態評価：強相関二次元透明超伝導体の起源 Characterization of the electronic state of LiNbO₂: The origins of a strongly correlated two-dimensional transparent superconductor

相馬 拓人¹, 吉松 公平^{2,3}, 大友 明^{1,3}

¹ 東京工業大学 物質理工学院, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

² 東北大学 多元物質科学研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

³ 東工大元素戦略, 〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

Takuto SOMA^{1,*}, Kohei YOSHIMATSU^{2,3}, and Akira OHTOMO^{1,3,**}

¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Tech., 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

²IMRAM, Tohoku Univ., 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

³MCES, Tokyo Tech., 4259 Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8503, Japan

1 はじめに

層状銅酸化物のように二次元的な伝導層を有する超伝導体は珍しくない。その母体である Mott 絶縁体相では、電子相関によりキャリアは CuO₂ 面に局在化する。2 価の Cu イオンは 3d⁹ の電子配置を持つ Jahn-Teller イオンであり、八面体結晶場で二重縮退している e_g 軌道の縮退が解け、単一の 3d_{x₂-y₂} 軌道あたり一つの電子が収容される。このいわゆるシングルバンドに関してバンド幅 W が狭い場合、Mott-Hubbard 理論で説明される $W < \text{電子相関 } U$ の関係が満たされ、系は強い反強磁性秩序を示す Mott 絶縁体となる。このような電子相関はドーピングした超伝導相においても完全には失われない。そのことから、銅酸化物超伝導体は本質的に“強相関超伝導体”とみなされている [1]。既に述べた通り二次元的な伝導層を有する超伝導体は他にも数多く報告されている。対照的に電子相関の制御に有利なシングルバンドを有する超伝導体は多くない。強相関超伝導に着目した研究では、シングルバンド超伝導体の探索とその基礎物性の解明が極めて重要である [2]。

Li_{1-x}NbO₂ は臨界温度が 5 K の超伝導体であり、NbO₂ 面が伝導層となる。その発見は 1990 年に遡る [3]。大気中で不安定な 3~4 価の Nb イオンと Li イオンの組成制御が容易ではないため、単結晶のバルク体の合成は困難である。我々は最近、独自の合成法を開発することにより超伝導を示すエピタキシャル薄膜の合成に初めて成功した。超伝導体であるにもかかわらず可視光に対する高い透明性を示し、*p* 型透明導電体として優れた性能を有することを見出した。高い透明性は、NbO₂ 面内の強い電子相関によって著しく増大したホールの有効質量に起因することを明らかにした。

以上の理由から Li_{1-x}NbO₂ は強相関超伝導体といえる。一方で、4d 電子系は 3d 電子系に比べて広いバンド幅を有するため、一般的には電子相関が弱い。そこで我々は、Li_{1-x}NbO₂ において強相関状態が発現する起源を明らかにすることを目的として、その母

体である LiNbO₂ の高品質なエピタキシャル薄膜を用いて放射光光電子分光実験を行った。電子状態を直接的に観測することで、Li_{1-x}NbO₂ がシングルバンドを有する超伝導体であることを示唆する結果が得られた。

2 実験

LiNbO₂ エピタキシャル薄膜はパルスレーザ堆積法 (PLD) を用いて MgAl₂O₄ (111) 基板上に成長した。室温で堆積させたのちに Ar/H₂ ガスを導入し、還元条件下での固相成長により LiNbO₂ エピタキシャル薄膜を得た。その後、室温で 1~2 nm のアモルファス Al₂O₃ をキャップ層として堆積した。Nb³⁺ イオンの自然酸化を防ぐため、合成プロセスは一貫して真空チャンバー内で行った。

KEK-PF BL-2A で光電子分光 (PES) と X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った。XPS には $h\nu = 600 \text{ eV}$ の軟 X 線を用い、エネルギー分解能はおおよそ 150 meV に設定した。XAS は全電子収量法で測定した。

3 結果および考察

X 線回折測定により、合成した LiNbO₂ は *c* 軸配向したエピタキシャル薄膜であった。図 1 (a) に LiNbO₂ の価電子帯スペクトルを示す。E_F 上には状態密度が観測されず絶縁体的な電気伝導性と一致した結果が得られた。一方で、E_F 直下に幅が狭く強度の弱いピークが観測された。これは Nb 4d 軌道に由来するバンドに電子が局在した状態に対応し、E_F が浅くなることで金属的な伝導バンドを形成すると考えられる。つまり、Li_{1-x}NbO₂ では Li⁺ イオンの脱離によるホールドーピングで化学ポテンシャルがシフトし、NbO₂ 面に閉じ込められたホールが強い電子相関を伴って伝導するという描像で解釈できる。4 eV から 14 eV にかけてみられるブロードなピークは、O 2p 軌道に由来するバンドに対応する。

伝導帯下端の状態密度に関する情報を得るために O 1s XAS スペクトルを測定した [図 1 (b)]。530 eV 付

近から吸収が始まり、二つの小さなピーク構造が確認された。これらは Nb 4d 軌道に由来する非占有バンドであると考えられる。価電子帯と合わせると三つの Nb 4d 軌道に由来する電子状態が観測されたことになる。価電子帯の Nb 4d バンドと O 2p バンドのエネルギー差が大きく、両者が分離していることは特筆に値する。さらに、価電子帯の Nb 4d バンドは伝導帯の Nb 4d バンドとも ~2 eV のエネルギーギャップで隔てられている。電子状態を直接的に観測することで、LiNbO₂ がこのように特徴的なバンド構造を有することが明らかになった。

室温で得られたスペクトルは、第一原理計算の結果で非常によく再現されることがわかった。各元素の部分状態密度からは、Nb 4d 軌道が三つの状態にエネルギー分離していることが見てとれ、狭いバンド幅も含めて実験で得られたスペクトルと完全に一致していることがわかる[図 1(c)]。また、バンド分散からも明瞭に観測されるように、価電子帯上端の Nb 4d バンドは他のバンドから孤立していることが明らかになった[図 1 (d)]。このバンドはその狭いバンド幅が示唆するように局在性を有し、ホールドープしたときに強い電子相関が働く状況を作り出していると考えられる。バンド幅が広い 4d 電子系にもかかわらず、特異的なバンド分裂を生じることによって強い電子相関を実現しているという観点では、LiNbO₂ は希少な物質といえる。

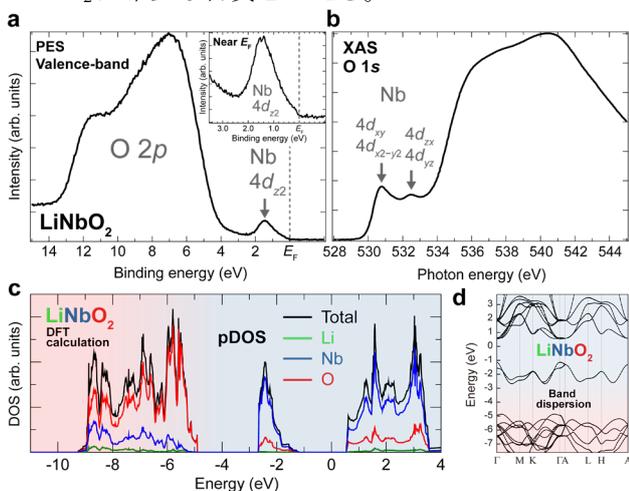


図 1 : LiNbO₂ 薄膜の(a) 価電子帯スペクトル (inset: フェルミ準位付近の拡大図) および(b) O 1s X線吸収スペクトル。(c) DFT 計算によって得られた部分状態密度。(d) バンド分散。

図 2 に示すように、この孤立バンドの形成は Nb 原子がとる配位構造によって定性的に理解できる。まず、NbO₂ 面が Li イオン層で挟まれた構造は MoS₂ に代表される 2H 型の遷移金属ダイカルコゲナイドと同じである。この構造は酸化物では極めて珍しく、層状ニオブ酸化物でしか知られていない。NbO₆ ユニットの酸化物でよくみられる八面体型ではなく三角柱型の配位構造をとる。三角柱型 NbO₆ ユニットの

がとる軌道分裂では d_{2z} 軌道が安定化する。硫化物に比べて大きなイオン結合性と xy 面内の二次元性に起因して d_{2z} 軌道のエネルギー安定化が増し、~2 eV もの広いギャップが生じると考えられる。このことは、結晶の配位化学をうまく利用することで特異な電子状態を実現できることを意味する。そして、本系では層状銅酸化物における Jahn-Teller 効果に代わって三角柱型の配位構造がシングルバンドの形成に役立っているといえる。

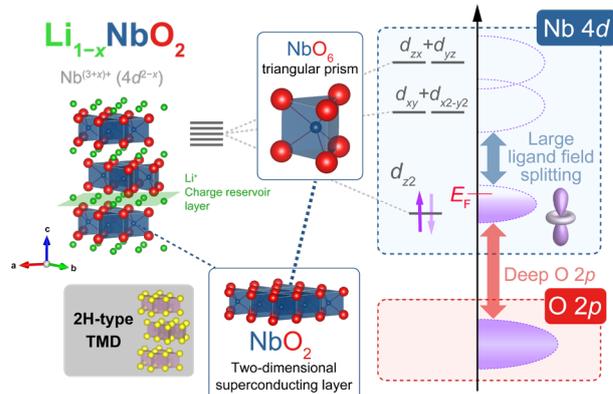


図 2 : LiNbO₂ における結晶構造とバンド構造の関係。三角柱型 NbO₆ ユニットの特異な結晶場分裂により、強相関シングルバンド構造が実現される。

4 まとめ

我々が最近見出した二次元透明超伝導体の母体である LiNbO₂ のエピタキシャル薄膜を合成し、放射光を用いた光電子分光と X 線吸収分光によりその電子状態を評価した。Nb 4d 軌道に由来する鋭いピークが特徴的な分裂を伴って E_F 近傍に観測された。このことは、4d 電子系であるにもかかわらず電子相関が強いこと、さらには Li_{1-x}NbO₂ が孤立した d_{2z} 軌道由来のシングルバンドを有する強相関超伝導体であることを示唆している。特異なバンド分裂は二次元的な三角柱型の配位構造に由来しており、第一原理計算の結果と定量的に一致した。以上より、配位化学を適用することで新たな強相関物質を設計する指針が得られた。

参考文献

- [1] B. Keimer *et al.*, *Nature* **518**, 179 (2015).
- [2] E. B. Isaacs and C. Wolverton, *Phys. Rev. X* **9**, 021042 (2019).
- [3] M. J. Gasselbracht, T. J. Richardson, and A. M. Stacy, *Nature* **345**, 324 (1990).

成果

1. T. Soma, K. Yoshimatsu, and A. Ohtomo, *Sci. Adv.* **6**, eabb8570 (2020).
2. 相馬 拓人, 吉松 公平, 堀場 弘司, 組頭 広志, 大友 明, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 18p-E311-13.

* soma.t.ab@m.titech.ac.jp ** aohtomo@apc.titech.ac.jp