

# 研究ノート

重い電子系の超格子構造 -新たな2次元量子臨界系-

## Superlattice Structure in Heavy Fermions – A New Two-Dimensional Quantum Critical System –

宍戸寛明<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>京都大学低温物質科学研究中心

<sup>2</sup>京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻

H. Shishido<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

<sup>2</sup>Department of Physics, Kyoto University

Confinement of the heavy-fermions to reduced dimensions is expected to provide a novel physical system with ultimately strong correlations and enhanced quantum fluctuations. We have grown artificial superlattices of  $\text{CeIn}_3(m)/\text{LaIn}_3(n)$ , in which  $m$ -layers of heavy-fermion antiferromagnet  $\text{CeIn}_3$  and  $n$ -layers of a non-magnetic isostructural compound  $\text{LaIn}_3$  are stacked alternately, by a molecular beam epitaxy. By reducing the thickness of  $\text{CeIn}_3$ , we observe a suppression of antiferromagnetic order, a deviation of the Fermi liquid behavior and an enhancement of effective mass inferred from the resistivity coefficient, which imply new 'dimensional tuning' towards a quantum critical point.

### 1. はじめに

4f軌道に電子を持つ希土類元素を含むある種の金属間化合物では、強い電子相関により伝導電子の有効質量が自由電子の1000倍にも達するような「重い電子」状態が形成される。重い電子系は今まで知られている中で最も強い電子相関を持つ系である。4f軌道に電子を1個持つCeの化合物では高温で4f電子は局在しており、大きな磁気モーメントを持つが、降温とともに伝導電子と4f電子の混成が起こり、スピン一重項を形成して磁性が消失していく(Kondo効果)。4f電子と伝導電子が混成した状態はKondo電子雲と呼ばれ、Ce原子が周期的に配列した系では低温においてKondo電子雲同士がつながり、結晶全体にわたってコヒーレントな状態が形成される(Kondo格子系)。そこでは、局在モーメントが持っていた磁気的なエントロピーは電子系に移り、電子比熱係数が増大、すなわち状態密度が増大する[1]。

一方、伝導電子を媒介として局在モーメント間に相互作用が働き、磁気秩序が安定化される場合がある。この相互作用はRuderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)相互作用と呼ばれる。Ce化合物の基底状態はKondo効果とRKKY相互作用の競合によって決まり、f電子の運動エネルギーがRKKY相互作用に打ち勝てば低温まで非磁性の状態が続き、逆の場合はf電子が局在した磁気秩序状態が生じる。圧力、磁場、置換効果の様な外部パラメータにより、RKKY相互作用の優勢な状態からKondo効果の優勢な状態に変化させることができる。外部パラメータの制御により2次相転移(磁気秩序転移)の温度が0Kまで下がったとき、熱揺らぎではなく量子ゆらぎが重要になる。この場合相転移は量子

相転移であり、その点は量子臨界点と呼ばれる。電子間に相互作用のある金属では一般に Landau のフェルミ液体論が良く成り立つが量子臨界点近傍では磁気揺らぎが発達し、電子系の振る舞いはフェルミ液体的描像から逸脱したものとなる。さらに伝導電子の有効質量の顕著な増大や、磁気揺らぎを媒介とした異方的超伝導など様々な異常な物理現象が現れる。このように近藤効果と RKKY 相互作用の競合によってもたらされる量子相転移は重い電子系の研究における中心的課題の一つである。[2, 3]。

さて、これまで知られている重い電子系の物質の電子構造はすべて 3 次元的である。重い電子系物質を薄膜化し、その厚さを薄くしていくことができれば次元性を 3 次元から 2 次元に変化させざることが出来る。一般に 2 次元物質では揺らぎの効果が顕著となり、様々な異常な振る舞いが期待される。銅酸化物高温超伝導体は超伝導を担う CuO<sub>2</sub> 面が絶縁体層に挟まれた擬 2 次元的な構造を持ち、その 2 次元性が高い転移温度や常伝導状態での異常物性の原因であると考えられている。もし重い電子を低次元空間に閉じこめることができれば、新しい強相関電子の舞台を提供するのではないかと期待できる。我々は分子線エピタキシー法を用いて重い電子系化合物の人工超格子を作製することにより、自然界には存在しない 2 次元の重い電子系をつくり出すことを試みている。本稿では超格子薄膜の作製による人工の重い電子系の研究の第一歩として、次元性制御による電子状態の変化について報告する[4, 5]。

## 2. 重い電子系超格子 CeIn<sub>3</sub>/LaIn<sub>3</sub>

本研究では Ce あたり 4f 電子を 1 個持つ CeIn<sub>3</sub> と f 電子を持たない LaIn<sub>3</sub> を交互に積層した人工超格子の作製を行った（図 1）。CeIn<sub>3</sub> と LaIn<sub>3</sub> はともに立方晶の Cu<sub>3</sub>Au 構造を取り、格子のミスマッチが約 1% と超格子を作製する組み合わせとしては適した系である。CeIn<sub>3</sub> はネール温度  $T_N = 10\text{ K}$  以下で反強磁性秩序を示す重い電子系反強磁性体である[6, 7]。加圧により磁気秩序は抑制され、2.5 GPa 付近で反強磁性が完全に消失し、異方的超伝導が現れることが知られている。常圧では電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性は通常のフェルミ液体的な振る舞い  $\rho = \rho_0 + AT^2$  を示すが、反強磁性が消失する 2.5 GPa 付近では  $\rho \propto T^{1.6}$  の振る舞いを示し、フェルミ液体から逸脱する[7-8]。この温度依存性は 3 次元的な反強磁性揺らぎが存在する場合に理論的に予測されている  $\rho \propto T^{1.5}$  の振る舞いに近く[9]、高圧下の CeIn<sub>3</sub> における磁気秩序の抑制に伴う 3 次元的な反強磁性揺らぎの発達を示唆している。

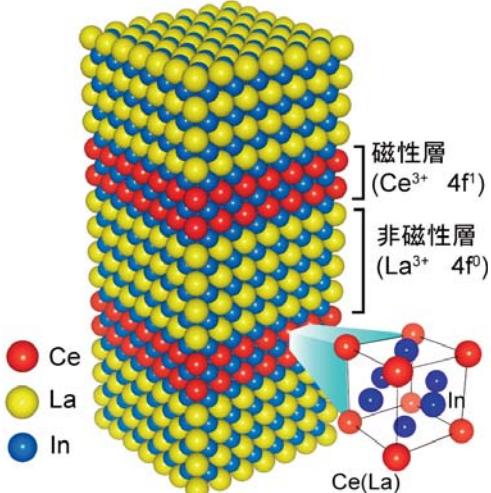


図 1 人工超格子と Ce(La)In<sub>3</sub> の結晶構造.

## 3. 超格子の成長

薄膜の結晶方位が単結晶基板と一定の関係を持って全体で揃って成長しているとき、これをエピタキシャル成長と言い、このような成長をした薄膜をエピタキシャル薄膜と呼ぶ。重い電子化合物のエピタキシャル薄膜の作製に成功した例は UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>[10], UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>[11] が報告されているのみで、多くのグループで試みられてきた[10-15]にも関わらず少ない。Ce を含む重い電子系化合物のエピタキシャル薄膜については、その難易度の高さからこれまでに前例がない。この大きな理由は Ce が極めて酸化しやすいことと、適切な基板をなかなか見つけることができなかったことであった。本研究では分子線エピタキシー(MBE) 法を用いて Ce 系の重い電子化合物のエピタキシャル薄膜の作製を行った。MBE

法は真空蒸着法の一種であり  $10^7$  Pa 程度の超高真空化で原料を加熱蒸発させ、原子が他の気体分子に散乱されることはなく、ビーム状の分子線となり基板に到達し、基板上で結晶成長する。超高真空であることは Ce の酸化を防ぐのに極めて有効である。基板には  $\text{CeIn}_3$ ,  $\text{LaIn}_3$  と格子定数のマッチングの良い  $\text{MgF}_2$  の(001)面を用いた。 $\text{MgF}_2$  は正方晶の結晶構造を持ち格子定数はそれぞれ  $a = 0.462 \text{ nm}$ ,  $c = 0.305 \text{ nm}$  であり  $a$  軸では  $\text{Ce}(\text{La})\text{In}_3$  の格子定数  $a = 0.4689(0.4736) \text{ nm}$  とかなり近い。また  $\text{MgF}_2$  基板表面の平坦性を向上させるため、 $\text{Ce}(\text{La})\text{In}_3$  の蒸着を行う前に  $\text{MgF}_2$  を蒸着させ、基板の平坦性の向上を図った。図 2 に MBE 装置の模式図を示す。MBE 法では一般に膜の成長速度は基板上への原子の供給速度により制限される。原料の加熱温度を精密に制御することにより原子の供給速度、すなわち膜の成長速度を低く抑えることができ、 $\text{CeIn}_3$  層と  $\text{LaIn}_3$  層を交互に積層させるような操作が実現できる。今回の人工超格子の作製では成長速度を  $0.02 \text{ nm/sec}$  程度とし、 $\text{CeIn}_3$  が  $m$  層、 $\text{LaIn}_3$  が  $n$  層、交互に積層した  $\text{CeIn}_3(m)/\text{LaIn}_3(n)$  を作製した。人工超格子では  $\text{LaIn}_3$  層の厚みを十分に大きくとることで  $\text{CeIn}_3$  層間の相互作用を無くすことが出来る。この状況でそれぞれの  $\text{CeIn}_3$  層の厚みを薄くすることにより重い電子の 2 次元閉じ込めが可能となる。

#### 4. 超格子の構造

作製した人工超格子では RHEED でシャープなストリークパターンが観測された（図 3(a)）。これは薄膜が原子層レベルでフラットであり、結晶軸の方位が良く揃っていることを示している。単結晶基板の結晶軸の方位と薄膜の面内方向の方位の関係を調べるために、逆格子空間における 2 次元スキャンによるマッピングを行ったのが図 4 である。 $\text{MgF}_2$  基板の(112)ピークと人工超格子膜からの(113)ピークが示されている。両者の位置関係は  $\text{MgF}_2$  基板の[100]軸と人工超格子膜の[100]軸の方位が揃っているとしてよく説明できる。以上の結果から Ce 化合物薄膜のエピタキシャル成長に成功し、基板の[100]と薄膜の[100]軸が揃っていることが明らかとなった。

次に人工超格子構造が実際に形成されていることを述べる。

図 4 に示した逆格子マッピングに再度注目していただきたい。(113)ピークの横に赤い矢印で示した小さなピークが現れている。これはサテライトピークと呼ばれ、超格子構造を反映したものである。薄膜に垂直方向の X 線回折についても、最も強度の強い(002)反射とその周りのサテライトピークを拡大して図 5 に示す。 $\text{CeIn}_3$  層の厚みが  $m = 1 - 8$  ユニットセルのそれについて、黒線が実験データを、

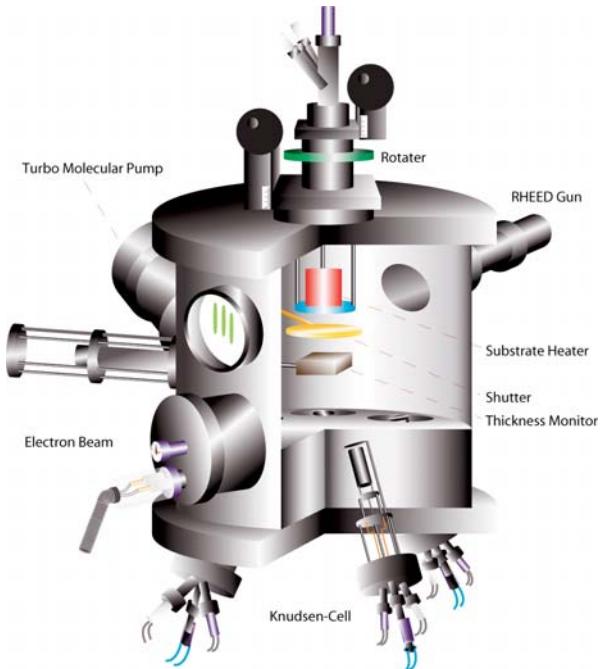


図 2 MBE 装置の略図。

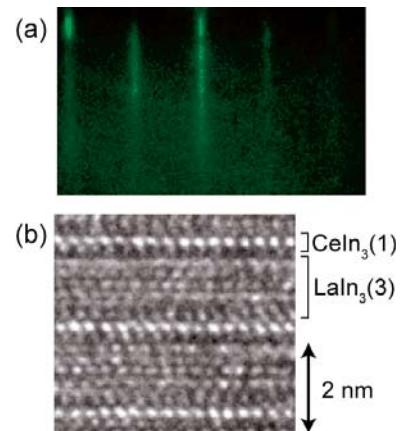


図 3 (a) 典型的な RHEED 像と(b) TEM による超格子の断面のイメージ。

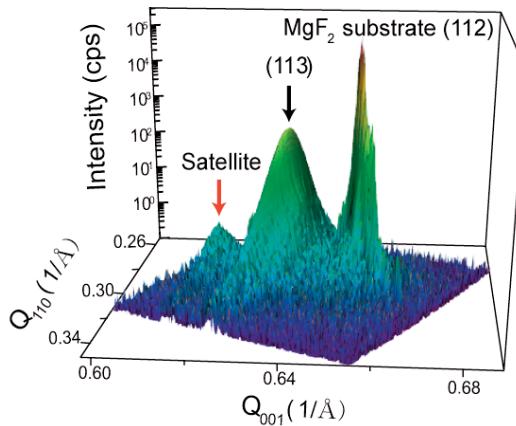


図 4 CeIn<sub>3</sub>(8)/LaIn<sub>3</sub>(4)の逆格子空間におけるマッピング.

強度共に良く再現しており、特に  $m = 8$  の場合は 2 次のサテライトピークまで確認することができる。更に薄い CeIn<sub>3</sub>(1)/LaIn<sub>3</sub>(3)においては透過型電子顕微鏡(TEM)による観測で直接的に超格子構造を観測できた。その結果を図 2(b)に示す。図 2(b)で明るいスポットが Ce 原子に対応しており、Ce 原子が乱れることなく一直線に並んでいるのが分かる。このように X 線回折におけるサテライトピークと TEM による観測から図 1 に示したような超格子構造が設計通りに出来ていることを確認できた。このように初めてエピタキシャル成長した重い電子系人工超格子の作製に成功し、Ce 化合物層を 1 層まで薄くすることが出来た。このことは f 電子が Ce 化合物からなる 2 次元平面に閉じ込められたことを意味している。

## 5. 輸送係数測定

構造解析から人工超格子構造が実現していることを確認することができた。次にその電子状態を明らかにするために低温までの輸送係数測定を行った。図 6 に人工超格子 CeIn<sub>3</sub>(1)/LaIn<sub>3</sub>(4)の横磁気抵抗の磁場角度依存性を示す。横磁気抵抗は明確な 2 回対称性を示している。2 回対称性の起源は超格子構造以外には在り得ず、この結果は輸送係数測定に超格子構造からの寄与が反映されていることを示している。

図 7(a)に CeIn<sub>3</sub> 薄膜と人工超格子 CeIn<sub>3</sub>( $m$ )/LaIn<sub>3</sub>(4) ( $m = 8, 6, 3, 2, 1$ ) の電気抵抗率の温度依存性を示す。

人工超格子の LaIn<sub>3</sub> 層の厚みは 4 ユニットセルに固定した。4 ユニットセルはなれた Ce 原子間に働く RKKY 相互作用は隣り合う場合に比べて 1 % 以下まで減少する。そのため CeIn<sub>3</sub>( $m$ )/LaIn<sub>3</sub>(4) ではそれぞれの CeIn<sub>3</sub> 層の間の相互作用はほぼ無いと考えることが出来る。CeIn<sub>3</sub> の抵抗率は 50 K 付近まで Kondo

赤線が対応したシミュレーションを示している。シミュレーションは Fullerton ら[16]の手法で行い、各層の厚みのばらつきと層間の拡散を無視している。サテライトピークの位置は超格子構造の大きさで決まり、大きくなるほどメインピークに近づく。人工超格子 CeIn<sub>3</sub>( $m$ )/LaIn<sub>3</sub>(4) では CeIn<sub>3</sub> と LaIn<sub>3</sub> が同じ結晶構造を持ち、Ce と La の原子散乱因子がかなり近いためサテライトピークの強度はかなり弱くなる。また  $m$  が小さくなるほど弱くなる。すべての場合においてシミュレーションはサテライトピークの位置・

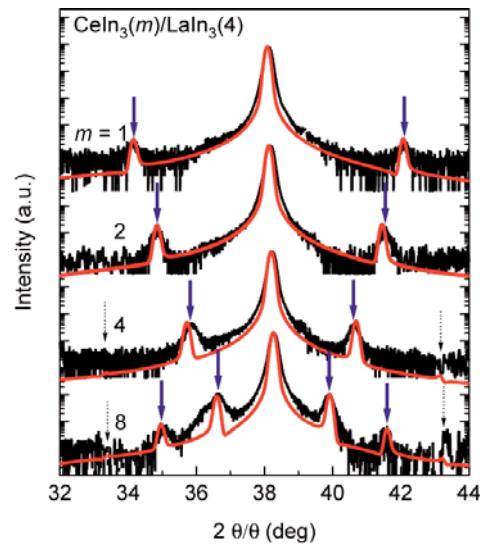


図 5 CeIn<sub>3</sub>( $m$ )/LaIn<sub>3</sub>(4) の(002)ピーク周りの X 線回折。赤い実線は対応したシミュレーションを示す。

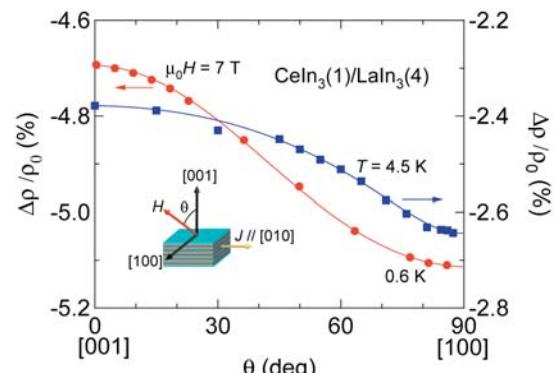


図 6 横磁気抵抗  $\Delta\rho/\rho_0 = \rho - \rho_0/\rho_0$  の角度依存性。電流・磁場・結晶軸の関係を内挿図に示す。

効果により降温と共に増大し、コヒーレントな状態を形成した後は減少する。 $T_N = 10$  Kにおいて反強磁性秩序を反映した折れ曲りが現れ、抵抗率は急速に減少する。これは重い電子系反強磁性体において典型的な振る舞いであり、バルク単結晶を良く再現している。人工超格子でも 50 K付近に現れる極大は  $m$  の値に関わらず確認できるが、それに加えて 10 K以下の低温で再び電気抵抗率の増大が見られる。この増大は矢印に示す温度で減少に転ずる。これはおそらく降温と共に Kondo 効果による抵抗の増大が起き、極大値を示す前に反強磁性転移が起こり、抵抗率は減少に転じていると考えられる。詳しくは述べないが、結晶場分裂の効果により抵抗率に 2 つの極大が現れることが知られている[17]。CeIn<sub>3</sub> も本来ならば電気抵抗率に 2 つの極大を持つが、磁気秩序によって低温側の抵抗率の極大は隠されていた。ところが人工超格子において  $T_N$  が減少し、低温の極大が顕になったものと考えられる。図 7(a)に矢印で示したように  $T_N$  は  $m = 8, 6, 3$  と CeIn<sub>3</sub> 層が薄くなるにつれて減少し、 $m = 2, 1$  ではもはや見られない。また残留抵抗率  $\rho_0$  は CeIn<sub>3</sub> 層が薄くなるにつれて大きく増大する。

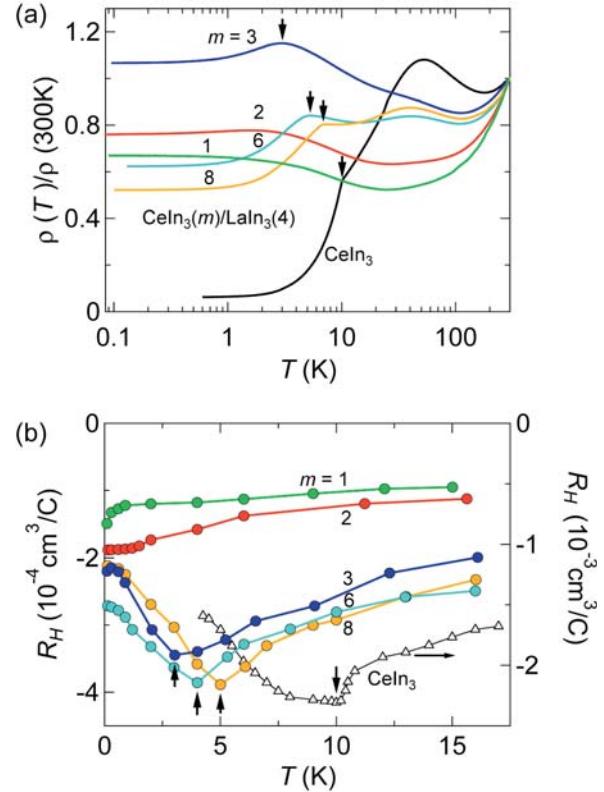


図 7 CeIn<sub>3</sub> と CeIn<sub>3</sub>( $m$ )/LaIn<sub>3</sub>(4) の(a)電気抵抗率と(b)ホール係数の温度依存性。 $T_N$  を矢印で示す。

これは CeIn<sub>3</sub> 層と LaIn<sub>3</sub> 層の層境界における Ce と La の置き換わりなどの乱れが大きな散乱をもたらす効果と、反強磁性が抑制されるにつれて増大した磁気揺らぎが  $\rho_0$  を押し上げる効果[18, 19]の両方が効いていると考えられる。

ホール係数においても同様に  $T_N$  の減少が観測された。図 7(b)にホール係数の温度依存性を示す。CeIn<sub>3</sub> で見られるようにホール係数は負であり、矢印で示すように  $T_N$  において明瞭な折れ曲りが現れる。 $T_N$  に対応した同様の折れ曲りは  $m = 8, 6, 3$  でも見られ、CeIn<sub>3</sub> 層が薄くなるにつれて減少していく、 $m = 2, 1$  ではもはや観測されない。

CeIn<sub>3</sub> 層の厚み  $m$  の逆数  $1/m$  に対して電気抵抗率から決定した  $T_N$  をプロットしたものが図 8(a)である。CeIn<sub>3</sub> 層が薄くなり、系の 2 次元性が高まるにつれて  $T_N$  は減少し、 $m = 2$  付近で消失している。同時に低温での電気抵抗率をフェルミ液体で成り立つ  $\rho = \rho_0 + AT^2$  でフィットしたときの  $A$  値の  $1/m$  依存性を示す。ここで  $A$  値は状態密度の 2 乗に比例することが知られている。CeIn<sub>3</sub> 層が薄く

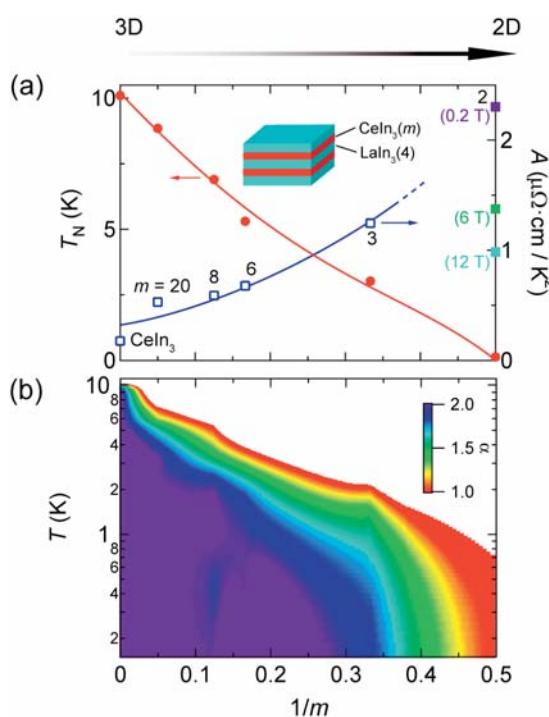


図 8 (a) CeIn<sub>3</sub> 層の厚みの逆数  $1/m$  に対する  $T_N$  と  $A$  値の依存性。 $m = 2$  においては各磁場での  $A$  値を示す。(b) 電気抵抗率の温度のベキ  $\alpha$  の  $1/m$  と温度に対するイメージプロット。

なるにつれて  $A$  値の顕著な増大が見られること、 $T_N$  が  $m = 2$  付近で消失していることから、次元性制御による量子臨界点が  $m = 2$  付近で実現しているのではないかと考えられる。そのことを確かめるため、低温での電気抵抗率を  $\rho = \rho_0 + A'T^\alpha$  でフィットし、 $\alpha$  の温度と  $1/m$  に対する変化をイメージプロットしたものが図 8(b)である。CeIn<sub>3</sub> では広い温度範囲でフェルミ液体の  $\rho \propto T^2$  がよく成り立っているが、Ce 層が薄くなるにつれてフェルミ液体で記述できる温度範囲は狭まり、 $m = 2$  においては広い温度範囲で  $\rho \propto T$  が成り立ち、フェルミ液体の振る舞いが破れている。図 9(a)に CeIn<sub>3</sub>(2)/LaIn<sub>3</sub>(4)の低温における抵抗率を示す。実線は直線によるフィットであり  $\rho \propto T$  でよくフィットされることがわかる。ここで加圧により磁気秩序が消失した場合は 3 次元の反強磁性ゆらぎに特徴的な  $\rho \propto T^{1.5}$  に近い振る舞いが現れていたことに注意されたい[7, 8]。これに対して CeIn<sub>3</sub>(2)/LaIn<sub>3</sub>(4)では 2 次元反強磁性ゆらぎに特徴的な  $\rho \propto T$  の温度依存性となっている。更に低温では矢印で示すように  $T_N = 0.14$  K にかすかな折れ曲りが現れており、反強磁性秩序がわずかに残っていると考えられる。フェルミ液体的振る舞いが破れた重い電子系化合物に磁場を印加するとフェルミ液体の振る舞いが復活することが知られている[2, 18, 20]。CeIn<sub>3</sub>(2)/LaIn<sub>3</sub>(4)に磁場を印加したときの抵抗率の温度依存性を  $T^2$  に対してプロットしたものが図 9(b)である。人工超格子においても磁場の増大と共にフェルミ液体の振る舞いが復活し、 $A$  値は減少するという通常の重い電子系化合物と同じ振る舞いを示す。それぞれの磁場における  $A$  値を図 8(a)に示す。磁場によるフェルミ液体の復活は特徴的な  $\rho \propto T$  の温度依存性が 2 次元反強磁性ゆらぎによるものであることを示している。

このように重い電子系化合物の人工超格子を用いて、次元性制御による量子臨界点と 2 次元 Kondo 格子の実現に成功した。

## 6. 終わりに

本研究では MBE 法による希土類化合物のエピタキシャル薄膜の製膜手法を開発し、重い電子系反強磁性体 CeIn<sub>3</sub> と通常の非磁性金属である LaIn<sub>3</sub> を積層成長させた人工超格子の作製に成功した。また作製した人工超格子において f 電子の次元性を 3 次元から 2 次元に制御できることを示した。系の次元性が 2 次元に近づくにつれ反強磁性秩序は抑制され、伝導電子の有効質量は大きく増大した。反強磁性秩序が完全に消失する付近では、その電子状態は通常のフェルミ液体から外れ、2 次元反強磁性ゆらぎが大きい場合に期待される振る舞いが見られるなど量子臨界的な現象も観測された。このような 2 次元に閉じこめられた重い電子系がどのような振る舞いを示すかを詳細に調べることは今後の課題である。類似した 2 次元系での量子臨界的な振る舞いはグラファイト上に吸着された 2 次元の <sup>3</sup>He においても観測されており興味が持たれる[21]。今後は半導体薄膜の分野で発達した微細加工技術を応用した重い電子系のナノ加工、異方的超伝導を示す重い電子系物質の薄膜化/人工超格子化による新

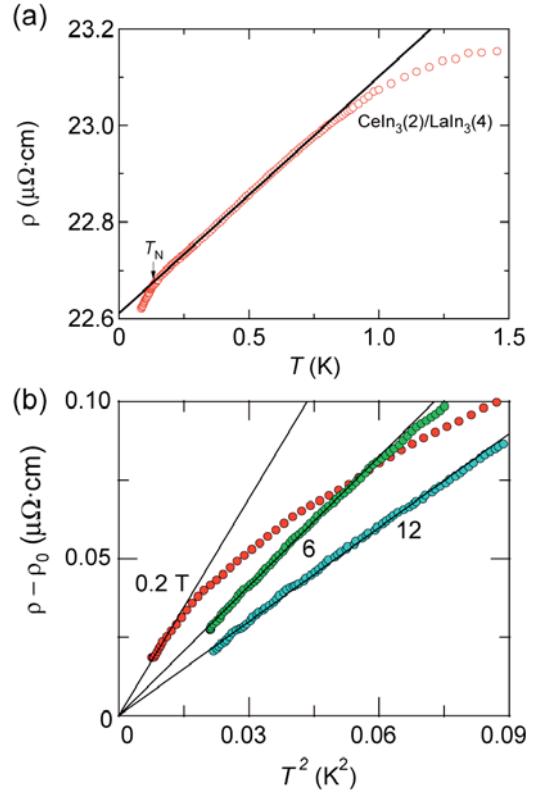


図 9 (a) CeIn<sub>3</sub>(2)/LaIn<sub>3</sub>(4)のゼロ磁場での電気抵抗率と (b) 磁場下での電気抵抗率。

しい異方的超伝導の実現など、新たな発展を目指したい。

この研究は本学低温物質科学研究センター 寺嶋孝仁教授、理学研究科物理学第一教室 松田祐司教授、芝内孝禎准教授、名古屋大学大学院理学研究科物理学教室 紺谷浩准教授、ならびに本学理学研究科物理学第一教室 水上雄太氏、安一樹氏、加藤智成氏との共同研究です。ここに感謝の意を表します。この研究は科学研究費補助金とグローバル COE プログラム「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」の援助を受けて行わされました。

### 参考文献

- [1] 上田和夫、大貫惇睦: 『重い電子系の物理』(裳華房, 1998).
- [2] P. Gegenwart, Q. Si, F. Steglich, Nat. Phys. **4**, 186 (2008).
- [3] S. Sachdev, Quantum Phase Transition (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000).
- [4] H. Shishido *et al.*, Science, **327**, 980 (2010).
- [5] P. Coleman, Science **327**, 969 (2010).
- [5] J. M. Lawrence, S. M. Shapiro, Phys. Rev. B **22**, 4379 (1980).
- [6] N. D. Mathur *et al.*, Nature **394**, 39 (1998).
- [7] G. Knebel, D. Braithwaite, P. C. Canfield, G. Lapertot, J. Flouquet, Phys. Rev. B **65**, 024425 (2001).
- [8] S. Kawasaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1647 (2004).
- [9] T. Moriya, K. Ueda, Adv. Phys. **49**, 555 (2000).
- [10] M. Jourdan, M. Huth and H. Adrian, Nature **398**, 47 (1999).
- [11] A. Zakharov *et al.*, Physica B **359-361**, 1108 (2005).
- [12] D. Grotten *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 144425 (2001).
- [13] M. Huth *et al.*, J. Cryst. Growth **231**, 203 (2001).
- [14] M. Izaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 122507 (2007).
- [15] A. G. Zaitsev *et al.*, Physica C **469**, 52 (2009).
- [16] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraege, Phys. Rev. B **45**, 9292 (1992).
- [17] S. Kashiba, S. Maekawa, S. Takahashi, M. Tachiki, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1341 (1986).
- [18] A. Bianchi, R. Movshovich, I. Vekhter, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, Phys. Rev. Lett. **91**, 257001 (2003).
- [19] H. Kontani, Rep. Prog. Phys. **71**, 026501 (2008).
- [20] T. Shibauchi *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **105**, 7120 (2008).
- [21] M. Neumann, J. Nyéki, B. Cowan, J. Saunders: Science **317**, 1356 (2007).

### 著者略歴



宍戸 寛明 (Hiroaki Shishido)  
京都大学低温物質科学研究センター 特任助教  
1978 年 島根県生まれ  
2000 年 広島大学理学部物性学科卒  
2002 年 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程修了  
2005 年 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了  
2005 年 日本学術振興会特別研究員(PD)  
2009 年 京都大学低温物質科学研究センター特任助教 (現職)