

## 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

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1  
放射光施設フォトンファクトリー (PF)

(2017 年 7 月 12 日受付; 2017 年 7 月 31 日掲載決定)

Novel Two-Dimensional Electron Liquid States in Quantum Well Structures  
of Strongly Correlated Oxides

Hiroshi KUMIGASHIRA

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,  
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

(Received July 12, 2017; Accepted July 31, 2017)

The quantum confinement of strongly correlated electrons in artificial structures has heralded the possibility of creating the novel quantum materials with extraordinary physical properties. By optimally combining sophisticated oxide growth techniques and advanced analysis techniques using synchrotron radiation, we have designed and controlled the novel quantum phenomena emerging in oxide artificial structures. The observed metallic quantum-well states in digitally controlled ultrathin films of strongly correlated oxide  $\text{SrVO}_3$  exhibit characteristic features reflecting their strongly correlated nature. Furthermore, the structural controllability of the quantum-well structures enables us to investigate how the electronic structure changes as a function of dimensionality. The present study demonstrates that the quantum-well structure of strongly correlated oxides will provide a new strategy for both investigating the behavior of correlated electrons under varying interactions among their spin, charge, and orbital degrees of freedom and for manipulating novel quantum phenomena in reduced dimensions.

KEYWORDS: quantum well, strongly correlated oxide, molecular beam epitaxy, synchrotron radiation, angle-resolved photoemission spectroscopy

## 1. はじめに

強相関酸化物と呼ばれる遷移金属酸化物は、銅酸化物における高温超伝導、Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果・金属絶縁体転移、Ti 酸化物における量子常誘電状態や光触媒作用に代表される類い希な機能の宝庫である。これらの機能は、電子同士がお互いに強く作用し合う「強相関電子」にその起源を持ち、強相関電子の持つ電荷・スピン・軌道の自由度が複雑に絡み合っている<sup>1)</sup>。これらの自由度をヘテロ接合や超格子といった「超構造化」により制御し、バルクでは発現しないような量子物性や機能を示す新規量子物質の開拓を目指す

のは自然な流れである。そのため、強相関酸化物の研究領域においても、バルク体の物性研究から超構造による物性制御へと研究の舞台が急速に移行している<sup>2)</sup>。この移行はこれまでの半導体における研究経緯を顧みれば歴史的必然であり、「酸化物超構造研究」は物性研究における大きな潮流となっている。半導体研究のアナロジーでいえば、強相関酸化物の多彩な機能を、電界効果トランジスタ構造<sup>3-5)</sup>、 $\delta$ ドープ<sup>6-8)</sup>、量子井戸構造<sup>9,10)</sup>などの手法により制御する試みが盛んに行われている。これらの研究を通して、強相関酸化物ならではの新しい物理現象も多々報告されつつある。

その中でも、酸化物量子井戸構造やヘテロ界面を用いた強相関電子の量子閉じ込めは、次元性の低下に伴った強相関電子の振る舞いを調べるうえで非常に有効な手法

として注目されている。特筆すべき報告として、1. バンド絶縁体である  $\text{LaAlO}_3$  と  $\text{SrTiO}_3$  との界面における高移動度 2 次元電子ガス状態の出現<sup>7)</sup>、2.  $\delta$  ドープした  $\text{SrTiO}_3$  における超伝導状態の 3 次元—2 次元制御<sup>8)</sup>、3. 量子常誘電体  $\text{SrTiO}_3$  および  $\text{KTaO}_3$  における表面 2 次元電子ガス状態の形成<sup>11,12)</sup>とその異常ラッシュバ効果<sup>13)</sup>、4.  $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$  酸化物量子井戸構造における奇妙な強相関量子化状態<sup>10)</sup>、等があげられる。これらの特異な量子物性の出現は、これまでの半導体・金属の界面設計の常識を覆すものであり、遷移金属酸化物に特有の新しい量子化現象と考えられる。本稿では、その一つの例として、筆者等のグループが世界に先駆けて成功した酸化物量子井戸構造を用いた強相関電子の 2 次元閉じこめとそれを用いた最近の新奇な 2 次元電子液体状態の観測について解説したい。

## 2. *in situ* 光電子分光+Laser MBE 複合装置

酸化物量子井戸構造において発現する 2 次元電子状態の機能を探索するためには、強相関電子の量子化状態における電荷・スピン・軌道状態をあるがままの形で正確に観測し、その知見に基づいて新たな量子機能を設計することがきわめて重要である。このような背景のもと、当研究室では、分子線エピタキシー (MBE) 法を用いて原子レベルで構造を制御した酸化物量子井戸を作製し、その量子井戸構造中で発現する 2 次元電子状態をその場 (*in situ*) で高輝度放射光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) により調べることのできる「*in-situ* ARPES—レーザー MBE 複合装置」の建設・改良を進めてきた<sup>14)</sup>。Fig. 1 にその写真を示す。この装置は、「レーザー MBE 槽」、「試料評価槽」、「光電子測定槽」の主に三つの部分から構成されており、お互いが超高真空中で連結されている。これにより、レーザー MBE 装置で酸化物の量子井戸構造やヘテロ界面などを作製し、それらを超高真空中のクリーンな状態のまま光電子分光装置まで搬送し、*in situ* で電子状態を観測することができる。

さらに、本複合装置を KEK-PF の表面・界面解析ビームライン BL-2A MUSASHI (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis on Surface and HeteroInterface) に常設することで、高輝度放射光を用いてその量子化状態を可視化できるシステムを構築している<sup>15)</sup>。この BL-2A MUSASHI は、PF の長直線部を有効活用して 2 台の異なるアンジュレーター挿入光源 [真空紫外光領域 (30~300 eV) と軟 X 線領域 (250~2000 eV)] をタンデムに配置することで、高分解能・高強度を保ちながら広いエネルギー領域の光を利用できる表面・界面物性研

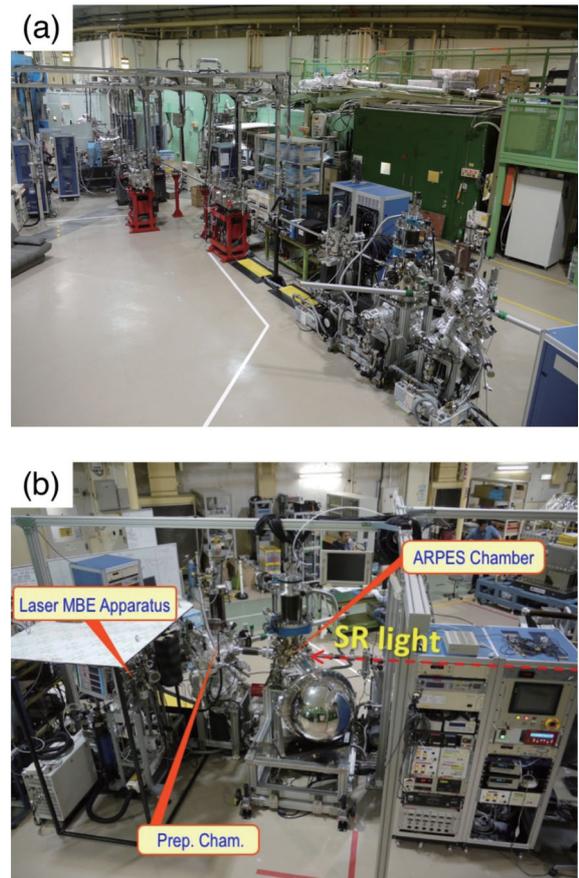


Fig. 1. (color online). Photograph of (a) BL-2A MUSASHI beamline at KEK-PF and (b) “*in-situ* ARPES—Laser MBE system” which is installed as an end station of BL-2A MUSASHI.

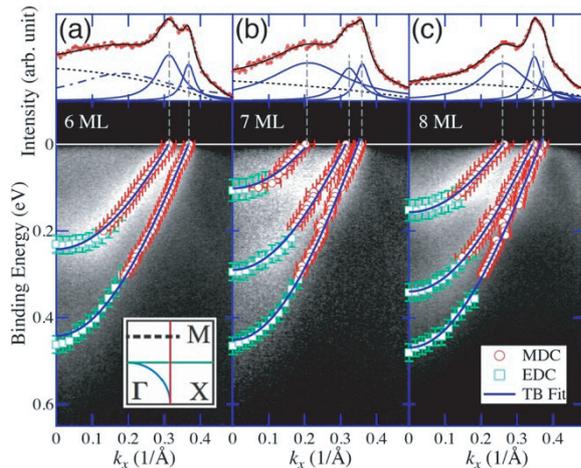
究用のビームラインとして設計している。このビームラインの特長を用いると、真空紫外光 (垂直・水平・右円・左円偏光切り替え可能) を用いた ARPES によるバンド構造の決定と、軟 X 線を用いた共鳴光電子分光や内殻準位の測定とを、同一試料表面上で行うことが可能である。そのため、たとえば、作製した量子井戸構造における表面の化学状態や界面のバンドダイアグラムなどをいわゆる X 線光電子分光や X 線内殻吸収分光で調べ、よい表面・界面が得られていることを確認してから、閉じ込めを受けた電子の量子化状態を ARPES により詳細に調べるといった実験が可能となっている。この「二刀流」という強みを最大限に活かすことで、酸化物超構造や機能性材料における表面・界面物性の研究が精力的に展開されている。さらに、放射光を用いた偏光依存 ARPES 測定を行うことで  $3d$  軌道ごとに異なる量子化状態を分離して測定することで、後で述べるように「軌道選択的量子化を軌道選択的に観測」できる。

### 3. 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

#### 3.1 SrVO<sub>3</sub> 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

我々の研究室ではこれまでに、Fig. 1の複合装置を用いて、伝導性酸化物 SrVO<sub>3</sub> を酸化物半導体 SrTiO<sub>3</sub> 基板に積み重ねることによって強相関酸化物量子井戸構造 (SrVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>) を作製し、強相関電子の2次元閉じ込めに世界に先駆けて成功している<sup>10)</sup>。さらに *in-situ* ARPES を行うことにより、閉じ込められた電子が、異方的な V-3d t<sub>2g</sub> 軌道状態を反映した「軌道選択的量子化」や量子井戸内における複雑な相互作用を反映してサブバンドごとに質量繰り込みが異なる「異常な有効質量増大」などの奇妙な量子化状態を示すことを見いだしている。これらの現象は、従来の自由電子を持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、これらの特徴的な量子化現象が、膜厚依存金属-絶縁体転移 (MIT)<sup>16)</sup> 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かかわっている可能性が指摘されていたが、そのメカニズムは明らかになっていなかった。

そのため、まず「サブバンドに依存した異常有効質量増大」の起源を調べるために、任意の構造を持つ SrVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (001) 量子井戸を作製し、BL-2A



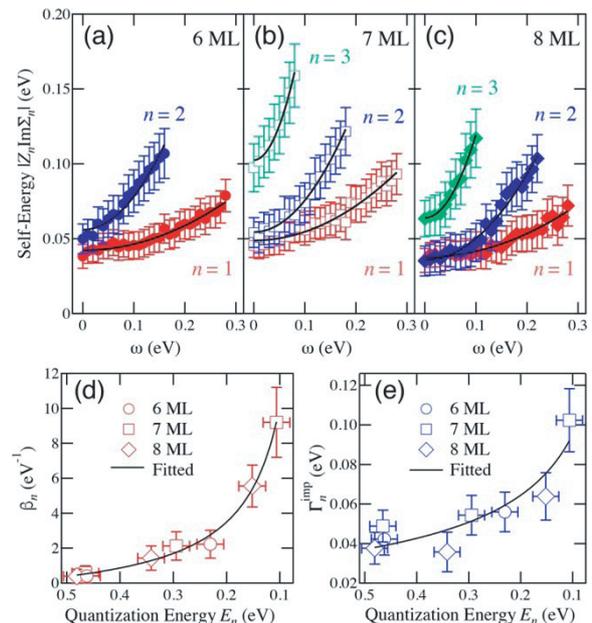
**Fig. 2.** (color online). Line-shape analysis for SrVO<sub>3</sub> quantum well (QW) states. ARPES intensity plots for the 6-ML (a), 7-ML (b), and 8-ML (c) SrVO<sub>3</sub> films. The inset shows the in-plane Fermi surface and the ARPES measured cut. The top panels show the MDCs at  $E_F$  within an energy window of 10 meV. The MDCs have been fitted to a linear combination of Lorentzian functions with a smooth background.

MUSASHI を用いて SrVO<sub>3</sub> 量子井戸内の量子化状態を偏光依存 *in-situ* ARPES より詳細に評価した。水平偏光配置で得られた結果を Fig. 2 に示す<sup>17)</sup>。

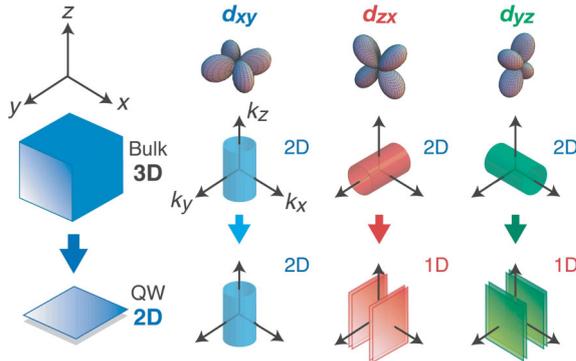
一般的に、ARPES イメージを運動量方向に切り出した運動量分布曲線 (MDC) のピーク幅  $\Delta k$  は、自己エネルギーの虚部 ( $\text{Im}\Sigma$ ) に対応する<sup>18)</sup>。そのため、実験的に  $\Delta k$  を求めることでサブバンドごとの自己エネルギーの大きさ、つまり電子相関の強さを見積もることができる。そこで、Fig. 2 に示すように  $d_{xy}$  軌道由来のサブバンド<sup>10,17)</sup> における  $\Delta k$  を求め、SrVO<sub>3</sub> 量子井戸構造におけるサブバンドごとの電子間相互作用の強さを見積もった結果を Fig. 3 に示す。量子化エネルギーに対応するサブバンドの底のエネルギー位置  $E_n$  がフェルミ準位 ( $E_F$ ) に近づくにつれ、 $\text{Im}\Sigma$  が急速に大きくなっていく様子が見て取れる。この電子相関の強さの増大を定量的に調べるために、得られた  $\text{Im}\Sigma$  の結合エネルギー依存性を、フェルミ液体を仮定した式

$$|\text{Im}\Sigma_n(\omega)| \propto \Gamma_n^{\text{imp}} + \beta_n(\omega^2 + (\pi k_B T)^2) \quad (1)$$

でフィッティング<sup>19)</sup>し、得られた係数  $\Gamma_n^{\text{imp}}$  と  $\beta_n$  とを  $E_n$  に対してプロットした結果を Fig. 3 (d), Fig. 3 (e) に示す。ここで、 $\omega$  は結合エネルギー、 $k_B$  はボルツマン係数、 $T$  は絶対温度である。なお、 $\text{Im}\Sigma$  の大きさが緩



**Fig. 3.** (color online). Self-energy for SrVO<sub>3</sub> QW states. (a)-(c)  $\text{Im}\Sigma(\omega)$  of each subband plotted as a function of  $\omega$  for 6-, 7-, and 8-ML SrVO<sub>3</sub> films. The solid curves represent the fitted curves based on Eq.(1). (d), (e) Respectively, quantization energy  $E_n$  dependences of  $\beta_n$  and  $\Gamma_n^{\text{imp}}$  estimated from the curve fits. The solid curves are the results of curve fitting assuming quasi-1D DOS.



**Fig. 4.** (color online). Schematic illustration of orbital selective quantization occurring in SrVO<sub>3</sub> QW structures. Owing to the 2D nature of each V-3d  $t_{2g}$  orbital in its respective plane, the orbital selective quantizations of 2D→2D for  $d_{xy}$  and 2D→1D for  $d_{yz}/d_{xz}$  occur.

和時間に反比例することから<sup>18)</sup>, 式(1)は ARPES 測定によって各サブバンドにおける電気抵抗率  $\rho_n \sim \Gamma_n^{\text{imp}} + \beta_n (\pi k_B T)^2$  を測定していることに対応することを示している。Fig. 3 (d), Fig. 3 (e) をみると,  $E_n$  が  $E_F$  に近づくにつれて, 明らかに両係数がともに増大していることがわかる。これに伴って有効質量も増大していること<sup>10)</sup>から, これらの係数の変化が「サブバンドに依存した有効質量増大」と密接に関連していることが考えられる。

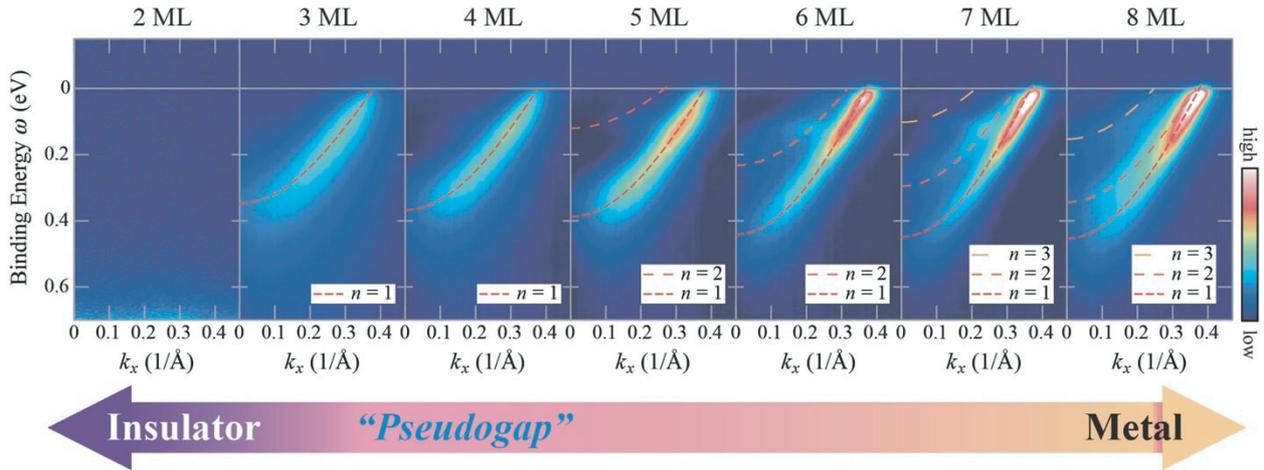
ここで, 電子相関を反映する係数  $\beta_n$  がフェルミ準位上の状態密度 ( $D(E_F)$ ) の自乗に, 不純物散乱に対応する  $\Gamma_n^{\text{imp}}$  が  $D(E_F)$  に比例することを考えると, Fig. 3 の一見奇妙な振る舞いは SrVO<sub>3</sub> 量子井戸における「軌道選択的量子化」を考えることで理解できる。**Fig. 4** に模式的に示すように, バルク (3次元) においてもともと2次元性の強い V-3d  $t_{2g}$  軌道が量子化 (2次元化) された場合, 軌道選択的量子化により量子化軸方向 ([001] 方向) に分布する  $d_{yz}/d_{xz}$  サブバンドは1次元的な性質を持つようになると考えられる。一方で, 面内に分布した  $d_{xy}$  軌道は量子化せず2次元的な状態を保つ。この特徴的な量子化を考慮すると, 観測された「サブバンドに依存した異常な質量増大」は, サブバンドの底で状態密度が増大する一次元的な量子化状態に起因していると考えられる。つまり, 「軌道選択的量子化」により, 2次元性の強い  $t_{2g}$  軌道 ( $d_{yz}/d_{xz}$ ) 由来の状態が1次元になることが, 「異常な質量増大の起源」であると考えられる。実際, Fig. 3 (d), Fig. 3 (e) に示すように,  $\Gamma_n^{\text{imp}}$  と  $\beta_n$  の振る舞いは, 一次元的な状態密度 ( $D(E_n) \propto 1/\sqrt{E}$ ) でよく説明できる。これらの結果は, SrVO<sub>3</sub> 量子井戸における二つの特徴的な振る舞い, 「軌道選択的量子化」と「サブバンドに依存した有効質量増大の起源」との間に

Fig. 4 に示すような親密な関係があることを示している<sup>17)</sup>。

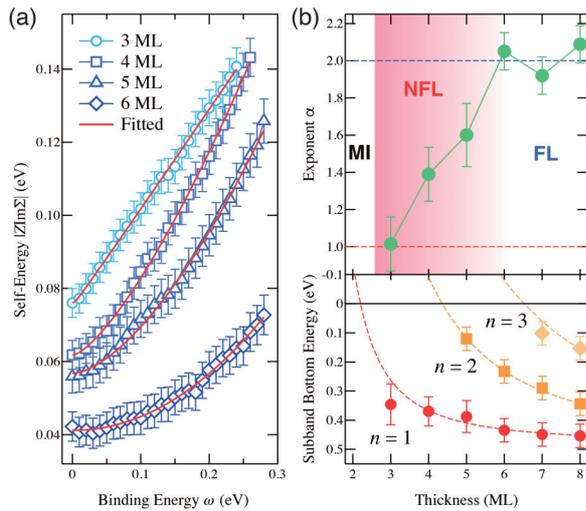
### 3.2 SrVO<sub>3</sub> 量子井戸構造の2次元金属極限における量子臨界点の出現

電子同士の相互作用 (電子相関) が強い酸化物を基本とした量子井戸構造においては, 低次元化と結びついた新奇な量子物質の探索や新機能が期待できる。ここでは, 量子井戸構造を用いた次元性制御 (3次元→2次元) によって量子ゆらぎの強さを変えることで, 量子臨界現象を作り出した例を紹介したい<sup>20)</sup>。SrVO<sub>3</sub> 量子井戸構造における金属 (フェルミ液体) 状態は, これまで角度積分の光電子分光により, SrVO<sub>3</sub> 伝導層を薄くするにつれて, 6 ML 以下の「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<sup>16)</sup>。この臨界膜厚前後で表面・界面のモホロジーに変化が見られないことから, この MIT はモット絶縁化によるものと考えられる。そのため, この膜厚 (次元性) 依存 MIT 近傍において, 量子化状態がどのように変化していくかについて調べることは非常に興味深い。特に, 定在波状態のような「遍歴」的な電子の振る舞いが, どのようにモット絶縁体として「局在」するのかといった基礎学理的な興味がある。これらを調べるために, SrVO<sub>3</sub> 量子井戸構造の膜厚依存 MIT 近傍における *in-situ* ARPES 測定を行った。その結果を **Fig. 5** に示す。Fig. 5 から明らかのように, サブバンド構造のスペクトル強度が, 6 ML 以下の「擬ギャップ」領域<sup>16)</sup>で急激に減少し始め, 2 ML では完全に消滅する。このサブバンド構造におけるスペクトル強度の減少は, 角度積分光電子分光結果における  $E_F$  近傍のコヒーレント部から結合エネルギー 1.5 eV に存在するインコヒーレント部 (下部ハーバードバンド) へのスペクトル強度の移動に対応していると考えられる<sup>16)</sup>。つまり, コヒーレント部分に対応するサブバンドは, その構造を保ったまま徐々にスペクトル強度を失っていき, 最終的にはモット絶縁化すると考えられる。

Fig. 5 で見られた異常なスペクトル変化は, SrVO<sub>3</sub> 量子井戸構造における次元クロスオーバーに伴って, 特異な2次元電子状態が形成されていることを示唆している。これらの振る舞いをより詳しく調べるために, Fig. 2 と同様の ARPES スペクトルの形状解析を行った。その結果を **Fig. 6** (a) に示す。得られた自己エネルギーの虚数部 ( $\text{Im}\Sigma(\omega)$ ) をみると, 6 ML ではその結合エネルギー依存性が2次関数的に振る舞っていることから, 系はバルク<sup>19)</sup>と同様のフェルミ液体状態であることがわかる。しかしながら, 次元性の低下とともに徐々に直線的になっていき, 2次元金属の極限である 3 ML に



**Fig. 5.** (color online). A series of *in-situ* ARPES images of SrVO<sub>3</sub>-QW structures with various layer thicknesses of 2-8 ML. The ARPES data were acquired at the photon energy of 88 eV with linear horizontal polarization along a  $k_x$  slice near the X point as shown by the dashed line in the inset of Fig. 2 (a), which includes only quantized  $d_{zx}$  bands. Note that the series of ARPES spectra are normalized to the incident photon intensity, and the ARPES intensity reflects the change in spectral weight of the quasi-particle states. The dashed lines show the results of the tight-binding fitting for each QW state.



**Fig. 6.** (color online). Self-energy  $\Sigma$  for SrVO<sub>3</sub> quantum-well states. (a)  $\text{Im}\Sigma$  for the  $n=1$  state as a function of  $\omega$  for 3-6 ML. The solid curves represent the fitted curves based on Eq.(2). (b) (Top) Plot of evaluated exponent  $\alpha$  with respect to SrVO<sub>3</sub> thickness. The value of  $\alpha$  gradually reduces from 2 to 1 in the dimensional crossover region of 4-6 ML and then reaches to 1 at the two-dimensional limit of metallic QW states (3 ML) on the borderline of a Mott insulating phase. Here, FL, NFL, and MI denote Fermi liquid, non-Fermi liquid, and Mott-insulating states, respectively. (Bottom) Structure plot of the QW states as a function of layer thickness.

おいてはほぼ直線になることが見て取れる。このことは、膜厚依存 MIT 近傍でフェルミ液体から非フェルミ液体へのクロスオーバーが発現していることを示していると考えられる。

このクロスオーバーをより定量的に評価するために、式(1)を変形した式

$$|\text{Im}\Sigma_n(\omega)| \propto \Gamma_n^{\text{imp}} + \beta'_n (\omega^2 + (\pi k_B T)^2)^{\alpha/2} \quad (2)$$

を導入して、実験結果をフィッティングすることで、臨界指数  $\alpha$  を求めた。その結果を Fig. 6 (b) に、SrVO<sub>3</sub> 量子井戸構造の Structure Plot とともに示した。図から明らかのように、膜厚を減少させるに従って 6 ML から  $\alpha$  の値が 2 から徐々に小さくなっていることが見て取れる。このことは、膜厚依存 MIT が起こる臨界膜厚近傍で、フェルミ液体 ( $\alpha=2$ ) から非フェルミ液体 ( $\alpha<2$ ) へのクロスオーバーが発現していることを示している。さらに、量子井戸構造の 2 次元金属極限 (3 ML) においては  $\alpha=1$  となる。

この結果は、膜厚依存 MIT 近傍の 2 次元金属状態における量子臨界点の存在を示している。一般的に、超伝導に代表される強相関電子系の示す異常量子物性は、量子臨界点近傍で発現することが知られている。そのため、本結果は、酸化量子井戸構造を用いた次元制御によって新奇な量子物性を設計できる可能性を示している。特に、3d 軌道に電子が一つだけ入っている SrVO<sub>3</sub> の量子井戸構造に電子をドーピングした状態 ( $d^{1+\delta}$ ) は、ホールドーピングした銅酸化物高温超伝導体 ( $d^{9-\delta}$ ) と対になっていること<sup>21)</sup>を考えると、今後この 2 次元系に電子ドーピングを施すことで超伝導を初めとする新奇量子物性の創製が期待できる。

#### 4. ま と め

酸化物 MBE という「つくる」技術と放射光分光とい

う「みる」技術の高いレベルでの融合により、酸化物量子井戸構造を用いた強相関量子化状態の設計・制御が可能になった。このことは、強相関酸化物の研究領域においても超構造による物性制御というアプローチが可能であることを示しており、強相関酸化物の機能設計・制御に向けた大きなステップであるといえる。今後、酸化物量子井戸構造で発現する新奇な2次元電子液体状態とその機能との相関関係を特定することで、強相関酸化物の低次元物性などの基礎学理構築のみならず、新奇な量子物質の創製が可能になると考えられる。

### 謝 辞

本研究は、小林正起、吉松公平、湯川龍、箕原誠人、北村未歩、坂井延寿、三橋太一、志賀大亮、堀場弘司、藤森淳、岡本敏史、石橋章司（敬称略）の諸氏および多くの方々との共同研究であり、ここに感謝いたします。本研究は、科学研究補助金（B25287095, 16H02115）および文部科学省「元素戦略プロジェクト（拠点形成型）」電子材料領域東京工業大学元素戦略拠点（TIES）の支援を得て行われた。また、放射光実験はKEKの放射光実験共同利用課題（PF-PAC 2013S2-002, 2015S2-005）として行われた。

### 文 献

- 1) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura : *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- 2) H.Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa and Y. Tokura : *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012).
- 3) A.T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich and I. Božović : *Nature* **472**, 458 (2011).
- 4) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki : *Nat. Mater.* **7**, 855, (2008).
- 5) K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H.T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa and M. Kawasaki : *Nat. Nanotechnol.* **6**, 408 (2011).
- 6) A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul and H.Y. Hwang : *Nature* **419**, 378 (2004).
- 7) A. Ohtomo and H.Y. Hwang : *Nature* **427**, 423 (2004).
- 8) Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B.G. Kim, Y. Hikita and H.Y. Hwang, *Nature* **462**, 487 (2009).
- 9) A.V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V.K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeier and B. Keimer : *Science* **332**, 937 (2011).
- 10) K. Yoshimatsu, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Yoshida, A. Fujimori and M. Oshima : *Science* **333**, 319 (2011).
- 11) A.F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, C. Bareille, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X.G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy and M.J. Rozenberg : *Nature* **469**, 189 (2011).
- 12) W. Meevasana, P.D.K. King, R.H. He, S.-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsirittitigul, F. Baumberger and Z.-X. Shen : *Nat. Mater.* **10**, 114 (2011).
- 13) A.F. Santander-Syro, F. Fortuna, C. Bareille, T.C. Rödel, G. Landolt, N.C. Plumb, J.H. Dil and M. Radović : *Nat. Mater.* **13**, 1085 (2014).
- 14) K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).
- 15) 堀場弘司, 組頭広志 : 表面科学 in press.
- 16) K. Yoshimatsu, T. Okabe, H. Kumigashira, S. Okamoto, S. Aizaki, A. Fujimori and M. Oshima : *Phys. Rev. Lett.* **104**, 147601 (2010).
- 17) M. Kobayashi, K. Yoshimatsu, E. Sakai, M. Kitamura, K. Horiba, A. Fujimori and H. Kumigashira : *Phys. Rev. Lett.* **115**, 076801 (2015).
- 18) T. Valla, A.V. Fedorov, P.D. Johnson, B.O. Wells, S.L. Hulbert, Q. Li, G.D. Gu and N. Koshizuka : *Science* **285**, 2110 (1999).
- 19) S. Aizaki, T. Yoshida, K. Yoshimatsu, M. Takizawa, M. Minohara, S. Ideta, A. Fujimori, K. Gupta, P. Mahadevan, K. Horiba, H. Kumigashira and M. Oshima : *Phys. Rev. Lett.* **109**, 056401 (2012).
- 20) M. Kobayashi, K. Yoshimatsu, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, E. Sakai, R. Yukawa, M. Minohara, A. Fujimori, K. Horiba and H. Kumigashira : *Sci. Rep.*, in press. (arXiv : 1706.02433).
- 21) R. Arita, A. Yamasaki, K. Held, J. Matsuno, K. Kuroki : *Phys. Rev. B* **75**, 174521 (2007).