

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25887021

研究課題名(和文) 強相関金属量子井戸構造による低次元伝導制御

研究課題名(英文) Controlling low-dimensional physical properties in metallic quantum well structures of strongly correlated oxides

研究代表者

吉松 公平 (Yoshimatsu, Kohei)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30711030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、薄膜人工構造を用いた強相関量子井戸を作製し、低次元電子状態が生み出す新奇物性の探索を行なった。SrVO₃を用いた強相関金属量子井戸においては、角度分解光電子分光を用いた詳細な解析から量子閉じ込めの違いを定量的に明らかにした。また、人工超格子構造を持つダブルペロブスカイト酸化物を合成し、薄膜中の異種遷移金属イオンの秩序度に依存した物性の違いを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have fabricated quantum well structures of strongly correlated oxides, and investigated unique physical properties induced by low-dimensional electronic states. For the SrVO₃ quantum well structure, we have revealed difference in degree of quantum confinement at the surface and interface by using angle-resolved photoemission spectroscopy. In addition, we have grown various double-perovskite oxides with the artificial superstructure, and found that their physical properties strongly depended on the degree of B-site order.

研究分野：酸化物物性

キーワード：量子井戸 酸化物エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

1980年代後半にCu酸化物高温超伝導体が発見されて以降、超伝導転移温度の上昇を目的として数多くの研究が行われてきた。しかしながら、ここ20年ほど転移温度の上昇は報告されておらず、限界が指摘されている。この現状を打破する手段として、人工構造による強相関量子井戸が有効である。薄膜による構造の自由度を活かすことで、熱力学的平行に支配されたバルクではなし得ない新奇物質を合成できる。これまで、我々は伝導性酸化物SrVO₃を用いた金属量子井戸構造を作製し、強相関低次元電子状態の創製を行ってきた。また、光電子分光測定から創製した強相関低次元電子状態を明らかにしてきた。その結果、軌道選択的な量子化や有効質量の増大の特異な電子状態を明らかにしてきた。これら特異な電子状態を利用することで低次元強相関電子系に特有の新奇物性を開拓できるものと期待される。

2. 研究の目的

二次元伝導層を薄膜人工構造により実現し、薄膜の自由度を活かして様々な構造、面方位の量子井戸構造を形成する。人工構造に閉じ込められた強相関電子が生み出す特異な電気・磁気物性を明らかにする。

3. 研究の方法

パルスレーザー堆積法を用いて種々の遷移金属酸化物薄膜を合成する。SrVO₃極薄膜を(100)および(110)Nb-SrTiO₃基板上に堆積し金属量子井戸構造を作製する。創製した強相関低次元電子状態を、角度分解光電子分光により測定する。ダブルペロブスカイト酸化物Sr₂TiRuO₆とLa₂MnFeO₆薄膜はSrTiO₃(111)基板上に作製する。構造評価から秩序相形成を明らかにし、電気伝導および磁気特性測定から強相関低次元状態に由来する新奇物性を探索する。

4. 研究成果

(1) SrVO₃ 強相関金属量子井戸

SrVO₃表面およびSrVO₃/SrTiO₃界面での強相関電子の閉じ込め

SrVO₃はV⁴⁺が持つ1つの3d電子により金属伝導を示す。SrVO₃量子井戸においては、このV 3d電子が真空表面および基板との界面の間に閉じ込められる。電子の閉じ込めにはエネルギー障壁が必要であるが、これは表面では鏡像ポテンシャル、界面では基板のバンドギャップが相当する。

通常の金属量子井戸では閉じ込めの度合いは量子井戸構造全体でしか評価できない。しかしながら、SrVO₃量子井戸では、全体が同一結晶系のエピタキシャル薄膜により構成されており、量子井戸表面へのキャップ層堆積により表面および界面での量子閉じ込めの程度が定量的に分離可能である。そこで、表面のSrTiO₃キャップ層の有無を変えた

SrVO₃量子井戸構造を作製し、角度分解光電子分光により量子化状態の比較を行なった。

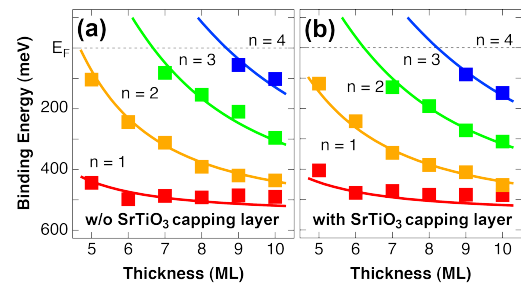


図1. SrVO₃金属量子井戸のstructure plot。(a) 真空表面(SrTiO₃キャップ無)。(b) SrTiO₃キャップ有。

図1に観測されたピークのstructure plotを示す。SrTiO₃キャップ層の有無による定性的な違いは見られないが、僅かにSrTiO₃キャップ有りの方が、同一のピークで比較した時に高結合エネルギー側にシフトしていることがわかる。

このstructure plotの違いから、位相シフト量子化則の式 $2k_{env}L + \Phi = 2np$ を用いることで表面及び界面の位相シフトを求めた。その結果を図2に示す。界面では表面と比較し、位相シフトのエネルギー依存性が少なくほぼ0である。一方で表面ではフェルミ準位に近づくに連れて位相シフトが減少する傾向が見られるとの結果となった。この結果は、界面の方が表面に比べてV 3d電子が良く閉じ込められていることを意味している。表面と界面での量子閉じ込めの違いは、SrVO₃/SrTiO₃界面のバンドダイヤグラムから理解できる。金属のSrVO₃とn型半導体の

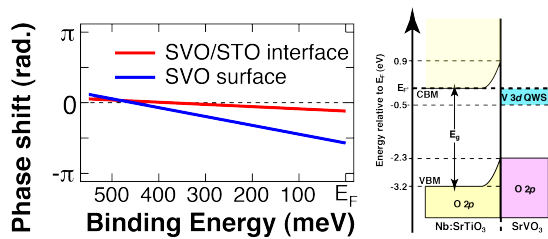


図2. 表面および界面の位相シフト(左)とSrVO₃/SrTiO₃界面のバンドダイヤグラム。

SrTiO₃ではショットキー界面が形成され、SrTiO₃側には空乏層が形成される。その結果、V 3d状態はSrTiO₃が持つ3.2 eVのワイドギャップの中央付近に位置することになる。そのため、V 3d電子は大きなポテンシャル障壁を超える必要があるため、界面へのしみ出しはほとんど起こらない。よって、SrVO₃/SrTiO₃界面は理想的な量子閉じ込めが起こっていると考えられる。

SrVO₃ 金属量子井戸における(110)面方位への量子閉じ込め

バルクの層状酸化物や、我々がこれまで明らかにしてきた強相関電子の閉じ込めは全て(100)方向である。人工構造による金属量子井戸では、作製する基板の面方位を変えることで、バルクでは実現不可能な他の面方位にも強相関電子の量子閉じ込めが可能である。そこで、(110)方位への量子閉じ込めを試み、SrTiO₃(110)基板上にSrVO₃極薄膜を堆積した(110)金属量子井戸構造の作製を行なった。その結果、角度分解光電子分光測定から、SrVO₃(110)においても(100)方位と同様に量子化状態の観測に成功した。軌道選択的量子化や有効質量の増大については今後、詳細な解析により明らかにする予定である。

(2) 新奇ダブルペロブスカイト酸化物薄膜合成

ダブルペロブスカイト酸化物 A₂B'B''O₆ は、異種遷移金属 BO₆ 八面体が岩塩型に規則配列した自然超格子構造を持つ。この物質を(111)面方位から見ると、B サイトが一原子層の厚さを持つ自然超格子構造と見なすことができる。(図3)

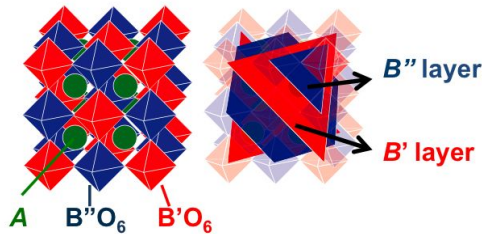


図3. ダブルペロブスカイト A₂B'B''O₆ の結晶構造。

そこで、(111)方向への強相関電子の量子閉じ込めを目的とし、ダブルペロブスカイト酸化物薄膜を合成しその低次元物性を明らかにした。

Sr₂TiRuO₆ 薄膜の合成と物性

典型的なペロブスカイト酸化物である SrRuO₃ と SrTiO₃ を用いたダブルペロブスカイト酸化物 Sr₂TiRuO₆ は、強磁性金属の SrRuO₃ をワイドギャップ絶縁体の SrTiO₃ で挟んだ金属量子井戸構造と見なせる。この Sr₂TiRuO₆ 薄膜をパルスレーザー堆積法により作製し、その電気特性を明らかにした。図4に作製した Sr₂TiRuO₆ 薄膜の断面 TEM 像を示す。原子番号の小さな Ti が暗いコントラストで周期的に配列していることから、Ti/Ru 層が秩序配列したダブルペロブスカイト構造を持つことがわかる。この Sr₂TiRuO₆ 薄膜の輸送特性を明らかにするため、電気抵抗率の温度依存性を測定した。その結果を図5に示す。Ti/Ru 秩序度の違いに関わらず、Sr₂TiRuO₆ 薄膜は絶縁体的挙動を示している

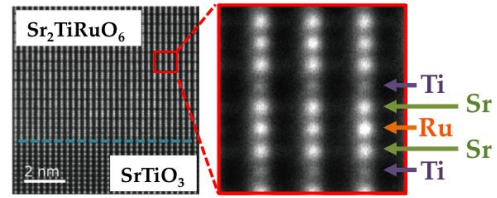


図4. Sr₂TiRuO₆ 薄膜の TEM 像。

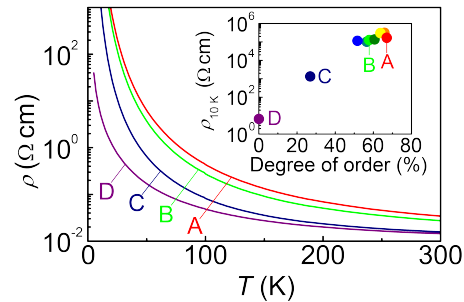


図5. Sr₂TiRuO₆ 薄膜の抵抗率の温度依存性。

ことが見て取れる。一方で、その抵抗率には秩序度依存性が見られ、Ti/Ru 秩序度が高いサンプルほど高い抵抗率を示し、10 K の極低温においては4桁もの高い抵抗率になることが明らかとなった。これは、Ti/Ru 秩序度の増大により電気伝導が二次元に限定されるためと考えられる。

La₂MnFeO₆ 薄膜の合成と物性

LaMnO₃ と LaFeO₃ はともに反強磁性絶縁体であり、これらの混晶である La₂MnFeO₆ は Mn と Fe 層の(111)方向の交互積層に由来する特異な磁気特性が期待できる。Kanamori-Goodenough 則では、Mn³⁺(d⁴) と Fe³⁺(d⁵) は強磁性を示し、単位格子当たり 9μ_B との高い磁化が予測される。そこで、このダブルペロブスカイト La₂MnFeO₆ 薄膜を合成し、その磁気物性を明らかにした。

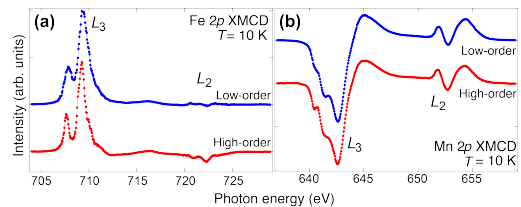


図6. La₂MnFeO₆ 薄膜の(a)Fe 2p および(b)Mn 2p XMCD スペクトル。

その結果、La₂MnFeO₆ 薄膜は Mn/Fe 秩序度に関わらず磁気ヒステリシスを示すことが明らかとなった。また、Mn/Fe 秩序度が大きくなると飽和磁化の大きさが小さくなる傾向が見られた。そこで、元素選択的な磁化情

報が得られる X 線磁気円二色性測定を行なった。その結果を図 6 に示す。Mn および Fe 2p XMCD スペクトルより Mn と Fe の磁化の向きが反平行のフェリ磁性であることが明らかとなった。La₂MnFeO₆ において Kanamori-Goodenough 則による磁気基底状態の予測とは異なっていることを見いだした。

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 10 件)

1. K. Yoshimatsu et al., Direct growth of metallic TiH₂ thin films by pulsed-laser deposition, Appl. Phys. Express **8**, 035801 (2015).

DOI: 10.7567/APEX.8.035801 査読有

2. K. Yoshimatsu et al., Synthesis and magnetic properties of double-perovskite oxides La₂MnFeO₆ thin films, Phys. Rev. B **91**, 054421 (2015).

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.054421 査読有

3. G. Shibata, K. Yoshimatsu et al., Thickness-dependent ferromagnetic metal-to-paramagnetic insulator transition in La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ thin films studied by x-ray magnetic circular dichroism, Phys. Rev. B **89**, 235123 (2014).

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.235123 査読有

4. E. Sakai, K. Yoshimatsu et al., Bandwidth-controlled metal-insulator transition in epitaxial PrNiO₃ ultrathin films induced by dimensional crossover, Appl. Phys. Lett. **104**, 171060 (2014). DOI: 10.1063/1.4874980 査読有

5. K. Yoshimatsu et al., Determination of the surface and interface phase shifts in metallic quantum well structures of perovskite oxides, Phys. Rev. B **88**, 155308 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.155308 査読有

6. K. Yoshimatsu et al., Spectroscopic studies on the electronic and magnetic states of Co-doped perovskite manganite Pr_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{1-y}Co_yO₃ thin films, Phys. Rev. B **88**, 174423 (2013).

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.174423 査読有

7. K. Nogami, K. Yoshimatsu et al., Epitaxial synthesis and electronic properties of double-perovskite Sr₂TiRuO₆ films, Appl. Phys. Express **6**, 105502 (2013).

DOI:10.7567/APEX.6.105502 査読有

他 3 件

[学会発表](計 12 件)

1. 吉松 公平, “低原子価 Ti 系薄膜の合成と超伝導物性制御” 第 52 回化合物磁性材料研

究会 薄膜新材料の合成・分光・理論、東京大学、東京都文京区、2015/2/20. 招待講演

2. K. Yoshimatsu et al., Synthesis and spectroscopic study on double-perovskite oxide thin films, Energy Materials Nanotechnology, Chengdu, China 2014/9/23. Invited.

3. 吉松 公平他、TiO_x 薄膜の合成と物性、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、北海道札幌市、2014/9/17.

4. 吉松 公平、放射光光電子分光による強相関量子化状態の観測、第 27 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場、広島県広島市、2014/1/10. 招待講演

5. K. Yoshimatsu et al., Electronic and magnetic states of Co-doped Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ thin films studied by x-ray magnetic circular dichroism, JPS-MRS joint symposia, Doshisha-University, Kyoto, 2013/9/22.

他 7 件

[図書](計 0 件)

[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://www.apc.titech.ac.jp/~aohtomo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉松 公平 (Yoshimatsu Kohei)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：30711030

(2) 研究分担者

該当無し