

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：82118

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07442

研究課題名(和文)放射光深さ解析を用いた電荷移動制御ヘテロ界面における強磁性の起源解明

研究課題名(英文)Origin of ferromagnetism at heterointerfaces with charge transfer studied by depth profiling methods using synchrotron-radiation spectroscopy

研究代表者

北村 未歩 (Kitamura, Miho)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員

研究者番号：00783581

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化物ヘテロ構造における界面電荷移動現象と界面強磁性の関係を明らかにし、界面強磁性発現の起源を解明することを目的として研究を行った。
この目的を達成するために、酸化物単結晶基板上に、膜厚を分子層レベルで制御しながら膜厚や構造の異なる複数のペロブスカイト型遷移金属酸化物のヘテロ構造を作製し、X線磁気円二色性の測定により、元素選択的な磁気状態の深さプロファイリングを行った。それにより、ペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面における特異な磁気特性の発現には、界面電荷移動と移動した電荷の空間的広がりを理解することが必須であると結論付けた。

研究成果の概要(英文)：To investigate the relationship between the charge distribution and ferromagnetism at the heterointerface between perovskite transition metal oxides, we have evaluated magnetic depth profiles using x-ray magnetic circular dichroism measurements of various heterostructures with different stack-order and thicknesses. We have found that not only the occurrence of the charge transfer but also the charge spreading are the keys to emergence of the novel ferromagnetism at heterointerfaces.

研究分野：放射光分光に基づく酸化物物性評価

キーワード：界面磁性 酸化物 表面・界面 X線吸収分光 X線磁気二色性 放射光

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型遷移金属酸化物 ABO_3 は、電荷・スピン・軌道が複雑に絡み合った多彩な物性を示す。さらにこれらのヘテロ構造・超格子構造では、その界面において単体では起こり得ないような特異な磁気特性が発現する。近年、常磁性金属の $LaNiO_3$ (LNO) と反強磁性絶縁体の $LaMnO_3$ (LMO) からなる超格子構造において、強磁性が発現することが報告された [1]。これまで、申請者は、この $LaNiO_3/LaMnO_3$ ヘテロ界面における特異な界面磁性を理解する鍵が、界面における B サイトイオン (Ni イオンと Mn イオン) 間の電荷移動にあると考え、研究を進めてきた。具体的には、レーザー分子線エピタキシー (レーザー-MBE) 法を用いて、 $LaNiO_3/LaMnO_3$ ヘテロ界面を作製し、界面における電荷移動現象、特に価数変化とその空間分布を明らかにすることを目的として XAS 測定を行った。その結果、Mn イオンから Ni イオンに電子が移動していること、また、移動した電荷の空間分布には $LaNiO_3$ と $LaMnO_3$ で差があることを明らかにした [2]。この非対称な電荷移動を有するヘテロ界面に発現する界面強磁性の起源を解明するためには、**電荷移動現象とスピン状態についての精密な深さプロファイル**を決定することが必要であると考えられる。

そこで本研究では、放射光分光による深さプロファイリング技術と、レーザー-MBE による分子層レベルで構造を制御した酸化物ヘテロ構造の作製技術とを高いレベルで組み合わせることによって、この問題を解決できるという着想に至った。

2. 研究の目的

ペロブスカイト型酸化物電荷移動界面におけるスピン状態の深さプロファイルを実験的に決定することで、界面における電荷移動現象と界面強磁性との関係を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に示すように、X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定を用いて、非対称な電荷移動を有する $LaNiO_3/LaMnO_3$ ヘテロ界面における Ni イオンと Mn イオンのスピン及び軌道磁気モーメントやスピンの結合状態の評価を行う。スピン状態の元素選択的な深さプロファイルは、レーザー-MBE を用いて分子層レベルで構造や膜厚を任意に制御した $LaNiO_3/LaMnO_3$ ヘテロ構造の XMCD スペクトルを測定することで得ることができる。ヘテロ構造の作製には、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設内のビームライン MUSASHI (BL-2A) に常設された、*in situ* レーザー-MBE-光電子分光複合装置を用いる。スピン状態評価は、同施設内のビームライン BL-16A にて行う。これにより、非対称な空間分布を有する電

荷移動と界面強磁性発現の関係を明らかにする。

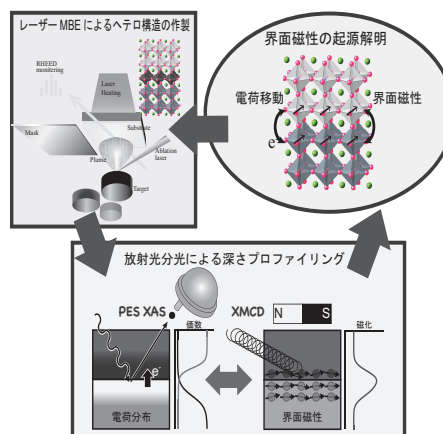


図 1 本研究の流れ

4. 研究成果

本研究では、 $LaNiO_3/LaMnO_3$ ヘテロ界面に発現する強磁性の起源を明らかにするために、レーザー分子線 MBE 法による酸化物ヘテロ構造の作製と放射光分光とを組み合わせた研究を行った。さらに、当初の予定に加えて、確立した手法を別のペロブスカイト型界面 ($LaFeO_3/LaMnO_3$ ヘテロ界面) に応用展開し、界面電荷移動と界面強磁性発現の有無を調べると共に、電荷移動発現のドライビングフォースについて共鳴光電子分光を用いて評価を行った。以下に研究成果を示す。

(1) $LaNiO_3/LaMnO_3$ ヘテロ界面における強磁性の起源解明

レーザー-MBE法を用いて膜厚を分子層レベルで制御しながら各層の膜厚が異なる複数の積層構造を作製し、膜厚変化に伴うスペクトル形状の系統的な変化を解析した。その結果、バルク体では常磁性の $LaNiO_3$ に、電荷移動で価数変化した界面1分子層の領域のみで磁化が発現していることが明らかとなった。一方で、 $LaMnO_3$ 側では、移動した正孔が空間的に広がった界面3-4分子層の領域で磁化が増大していることが分かった。さらに、XMCD信号の符号から界面領域のNiイオンとMnイオンのスピンは強磁性的に結合していることが明らかとなった。これらの結果から、界面の磁化構造を考察すると、 $LaMnO_3$ 側で移動した正孔が空間的に広がることによる強磁性の安定化とNiイオンとMnイオン間の強磁性的結合が、バルクでは常磁性の $LaNiO_3$ に磁化を誘起する鍵であることが分かった。このことから、 $LaNiO_3$ と $LaMnO_3$ のヘテロ界面における特異な磁気特性の発現には、界面電荷移動と移動した電荷の空間的広がりが必要であると結論付けた。

(2) 別のペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面への展開と電荷移動発現の起源解明

LaNiO₃とLaMnO₃のヘテロ界面で確立した価数とスピン状態の深さプロファイリング技術を別のペロブスカイト型酸化物のヘテロ界面(LaFeO₃とLaMnO₃のヘテロ界面)に応用展開した。その結果、LaFeO₃とLaMnO₃のヘテロ界面では、LaNiO₃とLaMnO₃のヘテロ界面と異なり電荷移動が起こらず、界面の磁化も誘起されないことが分かった。以上の結果から、電荷移動とその空間分布による遷移金属イオンの価数変化が引き起こす、層内及び層間の磁気的な交換相互作用の微妙なバランスによって、ペロブスカイト型酸化物の特異な界面磁性が発現していると結論付けた。さらに、当初の予定に加えて、電荷移動発現のドライビングフォースを明らかにすることを目的とし、共鳴光電子分光を用いて電荷移動に関与する価電子帯の詳細な電子構造を決定した。LaNiO₃とLaMnO₃、LaFeO₃とLaMnO₃の結果を比較検討することで、界面における電荷移動の有無が、酸素の2*p*非結合準位を基準とした遷移金属の3*d*準位の位置関係でよく記述できることを明らかにした。

以上の結果から、ペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面で発現する特異な強磁性状態を設計・制御するためには、界面電荷移動の有無とその空間分布を理解することが必須であると考えられる。この電荷移動は、接合前の酸化物における、酸素の2*p*非結合準位を基準とした遷移金属の3*d*準位の位置関係でよく予想できると結論付けた。

参考文献

[1] J. Hoffman *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 144411 (2013).

[2] M. Kitamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 111603 (2016).

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 4 件)

① G. Shibata, M. Kitamura, M. Minohara, K. Yoshimatsu, T. Kadono, K. Ishigami, T. Harano, Y. Takahashi, S. Sakamoto, Y. Nonaka, K. Ikeda, Z. Chi, M. Furuse, S. Fuchino, M. Okano, J. Fujihira, A. Uchida, K. Watanabe, H. Fujihira, S. Fujihira, A. Tanaka, H. Kumigashira, T. Koide, and A. Fujimori, “Anisotropic spin-density distribution and magnetic anisotropy of strained La_{1-x}Sr_xMnO₃ thin films: angle-dependent x-ray magnetic circular dichroism”, npj Quantum Mater. **3**, 3 (2018). 査読有り
DOI:10.1038/s41535-018-0077-4

② M. Kobayashi, K. Yoshimatsu, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, E. Sakai, R. Yukawa, M. Monohara, A. Fujimori, K. Horiba, and H. Kumigashira, “Emergence of quantum critical

behavior in metallic quantum-well states of strongly correlated oxides”, Sci. Rep. **7**, 16621 (1)-(7) (2017). 査読有り
DOI: 10.1038/s41598-017-16666-x

③ K. Horiba, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, T. Inoshita, N. Hamada, S. Otani, N. Ohashi, S. Maki, J. Yamaura, H. Hosono, Y. Murakami, and H. Kumigashira, “Semimetallic bands derived from interlayer electrons in the quasi-two dimensional electride Y₂C”, Phys. Rev. B **96**, 045101 (1)-(5) (2017). 査読有り
DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.045101

④ S. Backes, T. C. Rödel, F. Fortuna, E. Frantzeskakis, P. Le Fèvre, F. Bertran, M. Kobayashi, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, R. Saint-Martin, A. Fouchet, B. Berini, Y. Dumont, A. J. Kim, F. Lechermann, H. O. Jeschke, M. J. Rozenberg, R. Valentí, and A. F. Santander-Syro, “Hubbard band versus oxygen vacancy states in the correlated electron metal SrVO₃”, Phys. Rev. B, **94**, 241110(R) (1)-(7) (2016). 査読有り
DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.241110

[学会発表] (計 6 件)

① 北村未歩、小林正起、簀原誠人、坂井延寿、藤岡洋、堀場弘司、組頭広志、「ペロブスカイト型遷移金属酸化物ヘテロ界面における電荷移動のメカニズム」、第65回応用物理学会春季学術講演会 (2018).

② 北村未歩、堀場弘司、小林正起、坂井延寿、簀原誠人、湯川龍、志賀大亮、雨宮健太、野中洋亮、芝田悟朗、藤森淳、藤岡洋、組頭広志、「ペロブスカイト遷移金属酸化物LaNiO₃/LaMnO₃ヘテロ界面における強磁性の起源」、2017年度量子ビームサイエンスフェスタ (2018).

③ M. Kitamura, K. Horiba, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, D. Shiga, K. Amemiya, T. Nagai, Y. Nonaka, G. Shibata, A. Fujimori, H. Fujioka, and H. Kumigashira, “Charge distribution and ferromagnetism at the oxide heterointerface between perovskite oxides LaNiO₃ and LaMnO₃”, JSAP Autumn meeting 2017 (2017).

④ 北村未歩、「遷移金属酸化物の電荷移動界面に発現する強磁性の起源」、第64回応用物理学会春季学術講演会 (2017).

⑤ 北村未歩、堀場弘司、小林正起、坂井延寿、簀原誠人、湯川龍、三橋太一、雨宮健太、野中洋亮、芝田悟朗、藤森淳、藤岡洋、組頭広志、「ペロブスカイト酸化物

LaNiO₃/LaMnO₃ヘテロ界面における界面強磁性の起源解明」、第30回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2017).

()

⑥ 北村未歩、堀場弘司、小林正起、坂井延寿、簗原誠人、三橋太一、藤森淳、藤岡洋、組頭広志、「ペロブスカイト酸化物LaNiO₃/LaMnO₃ヘテロ界面における電荷移動」、第29回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2016).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 組頭研究室
<http://oxides.kek.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北村 未歩 (KITAMURA, Miho)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員
研究者番号：00783581

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者