

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14130

研究課題名（和文）酸化物電荷移動界面におけるバンド構造の元素選択的 direct 観測

研究課題名（英文）Observation of element-selective band structures at the charge-transfer interfaces of oxides

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・助教

研究者番号：00783581

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、遷移金属酸化物ヘテロ界面で発現する特異な電気・磁気特性の起源に対する知見を得ることを目的として研究を行った。元素の吸収端のエネルギーの放射光を励起光とした酸化物ヘテロ薄膜の共鳴角度分解光電子分光により、構成元素毎の界面バンド構造を決定した。具体的には、ペロブスカイト型遷移金属酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と LaNiO_3 を用いてヘテロ構造を作製し、MnとNiそれぞれのL吸収端のエネルギーの光で共鳴角度分解光電子分光を測定することにより、ヘテロ構造における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 由来のバンドと LaNiO_3 由来のバンドを分離して直接観測することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物ヘテロ界面は、構成物質単体とは異なる特異な物性を発現するため次世代デバイスへの応用が期待されている。酸化物界面に特有の物性を設計・制御するためには、この発現メカニズムを理解することが非常に重要となる。今回の研究では、界面の磁気特性や伝導特性を決める価電子帯のバンド構造を元素選択的に直接決定することに成功した。これにより得られた知見を元に新奇な物性の設計指針を構築することで、酸化物ヘテロ構造における界面物性の設計・制御に大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to understand the origin of the unique electric and/or magnetic properties observed at heterointerfaces of transition-metal oxides, we have performed resonant angle-resolved photoemission spectroscopy of heterostructures. By using synchrotron-radiation light at the energy of the absorption-edge of the elements, the element-selective band structure at the interface can be determined. Resonant angle-resolved photoemission spectroscopy of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - LaNiO_3 heterostructures has been performed using synchrotron-radiation light at the energy of the Ni and Mn-L absorption edges. Then we have observed band structures derived from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ and LaNiO_3 separately.

研究分野：放射光分光

キーワード：酸化物界面 光電子分光 角度分解光電子分光 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電気・磁気特性が発現する [1,2]。このような特異な界面物性発現の要因の1つとして、界面における遷移金属イオン間の電荷移動が挙げられる。例えば、LaNiO₃ と LaMnO₃ からなる超格子構造においては、バルクでは常磁性金属の LaNiO₃ の Ni イオンに磁化が誘起されることが報告されている [3-5]。このような特異な磁気特性の発現には、界面における Ni イオンと Mn イオン間の電荷移動が大きく影響を与えていると考えられている [4,5] が、詳細には分かっていない。

この背景のもと、申請者は、この LaNiO₃/LaMnO₃ ヘテロ界面における界面の電子状態を明らかにすることが、特異な磁気特性を理解する鍵であると考え、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) 法によって膜厚をデジタル制御した酸化物ヘテロ界面を作製し、X線吸収分光 (XAS) を用いて界面電子状態評価を行うことで、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してきた。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 LaNiO₃ と LaMnO₃ で差があること、を明らかにした [6]。しかしながら、XAS では、価数の評価はできるものの、界面特有の電子状態変化や、LaNiO₃ と LaMnO₃ が有する強い電子相関に起因した電子状態変化を知ることができない。酸化物電荷移動界面における特異物性の起源を解明するためには、より詳細な界面特有の電子状態、即ち波数分解したバンド構造を元素選択的に直接決定することが必要不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

上記の背景に基づき、本研究では、酸化物電荷移動界面におけるバンド構造の変化を元素選択的に直接決定することで界面特有の詳細な電子状態を明らかにし、酸化物ヘテロ界面に発現する特異な物性の起源を決定することを目的とする。

3. 研究の方法

複数の元素が含まれるヘテロ界面における電子状態を明らかにするためには、異なる元素で構成される界面のバンド構造をまとめて評価するだけでは不十分であり、構成元素毎に分解したバンド構造を直接観測することが必須であると考えられる。

本研究では、レーザー-MBE を用いて、分子層レベルで構造を制御した酸化物ヘテロ構造を作製し、共鳴角度分解光電子分光 (共鳴 ARPES) による元素選択的なバンド状態の直接決定を行う。従来、伝導や磁性を担う価電子帯のバンド構造の直接決定には ARPES が非常に強力なツールとして用いられて来た。この ARPES の励起光源として、軟 X 線を用いることで、光電子の脱出深さが数 nm に延びてバルク敏感性が高まり、埋もれた界面からの信号を検出することが可能になる。さらに、軟 X 線のエネルギー領域には、遷移金属の L 吸収端、ランタノイド金属の M 吸収端が存在し、これらの吸収端の光をうまく利用することで、強相関酸化物特有の物性を担う d 電子及び f 電子由来のバンドを元素選択的、及び化学状態選択的に共鳴増大させて検出することができるという特長がある。

本研究では、図1に示すように、共鳴 ARPES を用いて、LaNiO₃/LaMnO₃ ヘテロ界面において未知だった構成元素 (Mn と Ni) 毎の詳細なバンド構造を明らかにする。これにより、界面における特異物性の起源の理解が飛躍的に進むと期待できる。

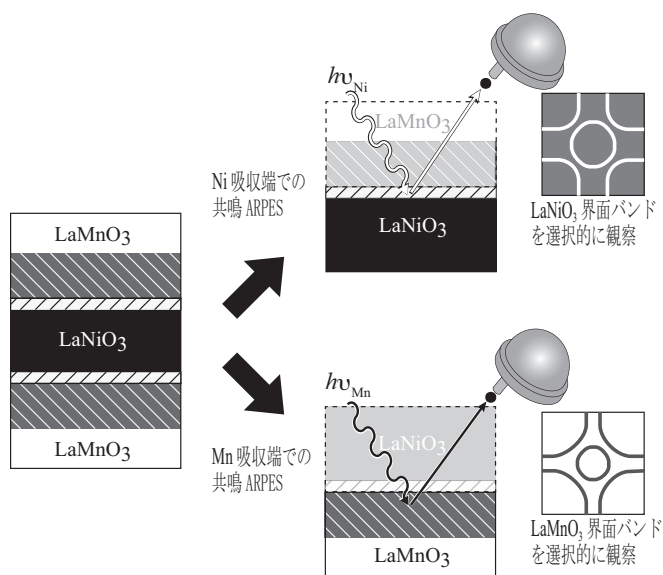


図1 共鳴 ARPES を用いた元素選択的なバンド評価。

4. 研究成果

(1) $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ ヘテロ界面

レーザーMBE法を用いて $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ ヘテロ構造を作製し、XAS測定を行うことで、これまでの研究 [6]と同様に、界面において Mn イオンから Ni イオンに電子が移動する電荷移動が起こっていることを確認した。

次に、界面作製前のバンド構造を明らかにするために、それぞれの構成材料単体の薄膜 (LaNiO_3 薄膜と LaMnO_3 薄膜) において、それぞれ Ni L 吸収端と Mn L 吸収端のエネルギーを励起光とした共鳴 ARPES 測定を行った。その結果、 LaNiO_3 薄膜では明瞭な金属バンドを観測できたが、 LaMnO_3 薄膜ではバンドが非常に観測困難であった。加えて、 $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ ヘテロ構造を作製して界面の共鳴 ARPES 測定を行ったが、単膜の場合と同様に LaMnO_3 由来のバンドを捉えることができなかった。

(2) $\text{LaNiO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ヘテロ界面

(1)の結果を受けて、 LaMnO_3 にホールをドーピングすることで伝導性を上げ、よりバンド構造の観測しやすい $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ にターゲットを変更し、 $\text{LaNiO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ヘテロ界面において同様の実験を行った。Mn L 吸収端のエネルギーを励起光とした共鳴 ARPES 測定の結果、伝導率の低い LaMnO_3 とは異なり、金属である $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ではヘテロ構造作製前の金属バンドを明瞭に観測できた。

また、XAS 測定の結果から、 $\text{LaNiO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ヘテロ界面においても $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ ヘテロ界面と同様の電荷移動が起こっていることが分かった。この $\text{LaNiO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ヘテロ界面の Ni L 吸収端と Mn L 吸収端のエネルギーを励起光とした共鳴 ARPES 測定の結果、 LaNiO_3 由来のバンドと $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 由来のバンドを分離して観測することに成功した。今後は界面電荷移動によるバンド変調の有無に関して解析を進める。

(参考文献)

- [1] H. Hwang *et al.*, Nat. Mater. **11**, 103 (2012). [2] P. Zubko *et al.*, Annu. Rev. Condens. Matter. Phys. **2**, 141 (2011). [3] M. Gibert *et al.*, Nat. Mater. **11**, 195 (2012). [4] H. Wei *et al.*, Appl. Phys. Lett. **110**, 102403 (2017). [5] J. Hoffman *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 144411 (2013). [6] M. Kitamura *et al.*, Appl. Phys. Lett. **108**, 111603 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitamura Miho, Kobayashi Masaki, Sakai Enju, Minohara Makoto, Yukawa Ryu, Shiga Daisuke, Amemiya Kenta, Nonaka Yosuke, Shibata Goro, Fujimori Atsushi, Fujioka Hiroshi, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi	4. 巻 100
2. 論文標題 Relationship between charge redistribution and ferromagnetism at the heterointerface between the perovskite oxides LaNiO3 and LaMnO3	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 245132 (1)-(8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.245132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishio Kazunori, Nakamura Naoto, Horiba Koji, Kitamura Miho, Kumigashira Hiroshi, Shimizu Ryota, Hitosugi Taro	4. 巻 116
2. 論文標題 Low resistance at LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 and Li3PO4 interfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 053901 ~ 053901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5133879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chikamatsu Akira, Maruyama Takahiro, Katayama Tsukasa, Su Yu, Tsujimoto Yoshihiro, Yamaura Kazunari, Kitamura Miho, Horiba Koji, Kumigashira Hiroshi, Hasegawa Tetsuya	4. 巻 4
2. 論文標題 Electronic properties of perovskite strontium chromium oxyfluoride epitaxial thin films fabricated via low-temperature topotactic reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 055004 (1)-(6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.025004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Harada T., Sugawara K., Fujiwara K., Kitamura M., Ito S., Nojima T., Horiba K., Kumigashira H., Takahashi T., Sato T., Tsukazaki A.	4. 巻 2
2. 論文標題 Anomalous Hall effect at the spontaneously electron-doped polar surface of PdCoO2 ultrathin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 013282 (1)-(6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.013282	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yukawa R., Minohara M., Shiga D., Kitamura M., Mitsuhashi T., Kobayashi M., Horiba K., Kumigashira H.	4. 巻 97
2. 論文標題 Control of two-dimensional electronic states at anatase TiO ₂ (001) surface by K adsorption	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165428 (1)-(8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.165428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rodel T. C., Dai J., Fortuna F., Frantzeskakis E., Le Fevre P., Bertran F., Kobayashi M., Yukawa R., Mitsuhashi T., Kitamura M., Horiba K., Kumigashira H., Santander-Syro A. F.	4. 巻 2
2. 論文標題 High-density two-dimensional electron system induced by oxygen vacancies in ZnO	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 051601(R)1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.051601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Anada Masato, Kowa Kazuhiro, Maeda Hiroki, Sakai Enju, Kitamura Miho, Kumigashira Hiroshi, Sakata Osami, Nakanishi-Ohno Yoshinori, Okada Masato, Kimura Tsuyoshi, Wakabayashi Yusuke	4. 巻 98
2. 論文標題 Spatial coherence of the insulating phase in quasi-two-dimensional LaNiO ₃ films	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 014105 (1)-(8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.014105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Minohara Makoto, Yukawa Ryu, Kitamura Miho, Kumai Reiji, Murakami Youichi, Kumigashira Hiroshi	4. 巻 500
2. 論文標題 Growth of antiperovskite oxide Ca ₃ SnO films by pulsed laser deposition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 33 ~ 37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2018.08.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagao Masanori, Tanaka Masashi, Miura Akira, Kitamura Miho, Horiba Koji, Watauchi Satoshi, Takano Yoshihiko, Kumigashira Hiroshi, Tanaka Isao	4. 巻 289
2. 論文標題 Growth and physical properties of Ce(O,F)Sb(S,Se) ₂ single crystals with site-selected chalcogen atoms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Communications	6. 最初と最後の頁 38 ~ 42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssc.2018.12.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishio Kazunori, Horiba Koji, Nakamura Naoto, Kitamura Miho, Kumigashira Hiroshi, Shimizu Ryota, Hitosugi Taro	4. 巻 416
2. 論文標題 Bottom-current-collector-free thin-film batteries using LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂ epitaxial thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 56 ~ 61
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2019.01.067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiga D., Minohara M., Kitamura M., Yukawa R., Horiba K., Kumigashira H.	4. 巻 99
2. 論文標題 Emergence of metallic monoclinic states of VO ₂ films induced by K deposition	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125120 (1)-(7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.125120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 M. Kitamura, M. Kobayashi, M. Minohara, E. Sakai, H. Fujioka, K. Horiba, and H. Kumigashira
2. 発表標題 Mechanism of charge transfer at heterointerfaces between perovskite transition-metal oxides
3. 学会等名 The 40th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Kitamura, M. Kobayashi, M. Minohara, E. Sakai, R. Yukawa, H. Fujioka, K. Horiba, and H. Kumigashira
2 . 発表標題 Mechanism of charge transfer phenomena in perovskite-oxide interfaces
3 . 学会等名 26th International Workshop on Oxide Electronics (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Kitamura, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, K. Amemiya, Y. Nonaka, G. Shibata, A. Fujimori, H. Fujioka, K. Horiba, and H. Kumigashira
2 . 発表標題 Ferromagnetism induced by the charge redistribution at the interface between perovskite oxides LaNiO ₃ and LaMnO ₃
3 . 学会等名 The IMR + MAX IV 2020 International Workshop (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 M. Kitamura, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, K. Amemiya, Y. Nonaka, G. Shibata, A. Fujimori, H. Fujioka, K. Horiba, and H. Kumigashira
2 . 発表標題 Relationship between charge redistribution and ferromagnetism at the heterointerface between LaNiO ₃ and LaMnO ₃
3 . 学会等名 The 3rd Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics (国際学会)
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 北村未歩、小林正起、簗原誠人、坂井延寿、湯川龍、藤岡洋、堀場弘司、組頭広志
2 . 発表標題 ペロブスカイト酸化物ヘテロ界面における電荷移動の発現機構
3 . 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4 . 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Kitamura, K. Horiba, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, A. Toyoshima, H. Tanaka, Y. Nagatani, T. Kosuge, K. Amemiya, and H. Kumigashira
2. 発表標題 Present Status of wide-energy-range VUV-SX beamline BL-2 MUSASHI at KEK-PF
3. 学会等名 International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kitamura, K. Horiba, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, K. Amemiya, Y. Nonaka, G. Shibata, A. Fujimori, H. Fujioka, and H. Kumigashira
2. 発表標題 Origin of Interfacial Ferromagnetism Between Perovskite Oxides LaNiO ₃ and LaMnO ₃
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村未歩、小林正起、簗原誠人、坂井延寿、藤岡洋、堀場弘司、組頭広志
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村未歩、小林正起、坂井延寿、簗原誠人、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、堀場弘司、組頭広志
2. 発表標題 ペロブスカイト型遷移金属酸化物LaNiO ₃ /LaMnO ₃ ヘテロ構造における界面強磁性の起源
3. 学会等名 第10回放射光学会若手研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kitamura, K. Horiba, M. Kobayashi, E. Sakai, M. Minohara, R. Yukawa, D. Shiga, K. Ameniya, T. Nagai, Y. Nonaka, G. Shibata, A. Fujimori, H. Fujioka, and H. Kumigashira
2. 発表標題 Origin of interfacial ferromagnetism between perovskite transition-metal oxides LaNiO ₃ and LaMnO ₃
3. 学会等名 The 42nd Annual Conference on MAGNETICS in Japan (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北村未歩、小林正起、籾原誠人、坂井延寿、湯川龍、藤岡洋、堀場弘司、組頭広志
2. 発表標題 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発現機構
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関