

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19740199

研究課題名 (和文) 硬 X 線光電子分光を用いた強相関酸化物界面の直接電子状態観察

研究課題名 (英文) Direct observation of electronic structure at the hetero-interface of strongly-correlated oxides studied by hard x-ray photoemission spectroscopy

研究代表者

堀場 弘司 (HORIBA KOJI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10415292

研究成果の概要 (和文) : 強相関物質の人工超格子やデバイス構造における埋もれた界面の電子状態を直接観察し、その界面に誘起される特有の物性の起源を解明していくことを目的として、検出深さの大きい硬 X 線光電子分光を強相関酸化物薄膜に適用した。硬 X 線光電子分光による電子状態の深さ方向依存性を測定する手法を確立し、その手法を様々な強相関酸化物薄膜・ヘテロ界面に適用することにより、薄膜の電子状態解明やヘテロ界面の界面電子状態の抽出に成功した。

研究成果の概要 (英文) : In order to clarify the origin of unusual physical properties at hetero-interfaces of strongly-correlated oxides, we have performed the direct observation of electronic structure at the oxide hetero-interfaces using hard x-ray photoemission spectroscopy. We have succeeded in obtaining the depth-dependence of the electronic structure using hard x-ray photoemission spectroscopy, and clarified the electronic structures of several strongly-correlated oxide thin films and hetero-structures.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,500,000 | 0 | 1,500,000 |
| 2008年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2009年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,200,000 | 510,000 | 3,710,000 |

研究分野：放射光、光電子分光

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関系

1. 研究開始当初の背景

近年、銅酸化物における高温超伝導体や Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗 (CMR) といった、強相関電子系が引き起こす興味深い物性

が次々に発見され、これらを利用した「強相関エレクトロニクス」が半導体デバイスに替わる次世代の基幹エレクトロニクスとして注目を集めている。デバイス応用に向けて必

要不可欠となる、これらの物質の薄膜化技術については、近年のレーザー-MBE法の進歩により原子レベルでの制御が可能となってきた。最近では全く異なる物性を示す化合物を1原子層ずつ積層することにより、自然界には存在しない人工格子を作製することさえ実現可能な段階へと進んでいる。

一方で、このような強相関電子系が引き起こす特異な物性を自在に設計・制御するには、その薄膜・集積化と共に、電子状態の精確な理解が重要である。しかしながら、電荷・スピン・軌道の自由度が複雑に絡み合い、一電子近似描像が破綻する強相関電子系においては、半導体のようにその電子状態を予測することは困難であり、そのために電子状態の直接観察が必要不可欠となる。

光電子分光法は電子状態を直接観測する非常に強力なツールであるが、試料の表面状態に非常に敏感であるという原理的な弱点があった。そのため、高温超伝導体のように劈開により簡単に清浄表面が得られる物質に関してはその威力を十分に発揮してきたものの、多元系酸化物薄膜のような表面清浄化法の確立していない物質については、信頼性のある光電子スペクトルを得ることが困難であった。酸化物薄膜の清浄表面を測定するために、超高真空中で作製した試料の、その場光電子分光測定を行う研究がなされているが、非常に大がかりな装置と膨大な時間を要し、限られた系のみしか適用出来ないという不便性があり、電子状態評価のツールとしての地位を確立するまでには至っていない。

光電子分光法における表面敏感性の弱点を克服するための一つの手段として、励起光のエネルギーを上げることで光電子の運動エネルギーを増加させるという方法がある。一般的に励起光のエネルギーが大きくなればなるほど、電子との相互作用は小さくなり、光電子の励起確率は小さくなるため、従来のX線源と分析器ではこのようなアプローチは困難であった。しかしながら、ごく最近になって、SPring-8の超高輝度X線放射光を用い、図1に示すような光学系によってX線の高分解能と高輝度を両立させることにより、励起光エネルギー8 keVにおいても高エネルギー分解能・高スループットでの光電子測定を行うことが可能になった。励起光エネルギー8 keVでは、光電子の脱出深さは10 nmを超えるようになり、もはや試料の表面状態に気を遣う必要はなくなる。更に、検出深さが大きくなったことにより、様々な強相関物質において、従来の光電子分光では観察することの出来なかった本来の電子状態が観測されるということがわかり、国内外を問わず注目を集めている。

2. 研究の目的

硬X線光電子分光の特長を最大限に生かすことにより、単に表面汚染を気にしない物質の電子状態観察という研究のみにとどまらず、従来の光電子分光法では検出することが不可能であった、物質の内部深くに埋もれた構造の電子状態を解明するという展開が可能になると考えられる。そこで本研究では、強相関エレクトロニクス実現の鍵となる強相関物質の人工超格子やデバイス構造における埋もれた界面の電子状態を、硬X線光電子分光法を用いて直接観察し、その界面に誘起される特有の物性の起源を解明していくことを目的とし、様々なヘテロ界面における硬X線光電子分光実験を行った。

3. 研究の方法

強相関酸化物ヘテロ構造を有した試料の光電子スペクトルは、上部層・界面・下部層の全ての電子状態の情報を含んでいる。ここから界面に誘起された電子状態の情報のみを抽出するためには、測定試料・測定方法・解析方法を工夫することが必要となる。

測定試料としての工夫としては、ヘテロ構造の膜厚を系統的に変化させた薄膜を作製し、その電子状態の変化を観察するという手法が考えられる。例えばサンドイッチ構造における中間層の膜厚を変化させることにより、膜厚が薄い領域では中間層に占める界面の割合が増大し、逆に厚くなると界面の寄与が減少する。それに伴い光電子スペクトルにおける界面電子状態の寄与も相対的に変化するため、スペクトルの膜厚依存性を調べることで、界面の電子状態の寄与を抽出することができる。

測定方法としての工夫は、光電子スペクトルの放出角度依存性を取得することである。検出する光電子の放出角度を変化させることにより、実効的に検出深さを連続的に変化させることができる。検出深さが大きくなればスペクトルにおける下部層の寄与が大きくなり、逆に検出深さが小さくなれば上部層の寄与が大きくなるため、中間的な放出角度依存性を示す部分が界面からの寄与として抽出できる。

光電子の放出角度依存性を測定する際には装置の配置を工夫する必要がある。従来の測定配置では、検出する光電子の放出角度を変化させる際に、同時にX線の入射角も必然的に変化してしまう。これは光電子強度の点で著しく不利になるため、特に斜出射の光電子を測定する際にもX線が斜入射を保持するように試料ホルダーの改良を行う。

光電子分光装置の改造・調整と並行して、測定試料の作製を行う。レーザー-MBE装置は、東京大学及び高エネルギー加速器研究機構にて現有する装置を利用する。測定の目的に

応じて、組成・ヘテロ構造・及び膜厚の異なる酸化物薄膜界面を、成長条件をその都度微調整して最適化し、作製する。また自身の研究室にて作製した試料のみならず、作製が困難な物質・ヘテロ界面の試料については、東北大や東工大、理化学研究所等との共同研究により、既に作製に成功した試料を持ち込み、測定を行う。このような外部持ち込みの試料でも、特別な表面処理等を行うことなく測定可能であるということも、硬 X 線光電子分光の大きな特長であるので、そのメリットを生かした研究を行う。

4. 研究成果

(1) 今後界面電子状態測定を行う上で重要となる、斜入射・斜出射配置での光電子測定の実験を行った。その結果、従来の直入射・斜出射配置での測定と比較して、10 倍以上の信号強度の向上が確認された。これにより、斜入射・斜出射配置での角度走査が可能になれば、迅速に角度依存性測定を行うことが可能となった。

(2) 界面の電子状態を測定する前段階として、まず酸化物薄膜自体の電子状態を精確に理解する必要があるため、格子定数の異なる基板上に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜を成長し、薄膜化した際の基板からのエピタキシャル歪みが電子状態に与える影響について調べた。LSMO 薄膜においては、基板からのエピタキシャル応力により薄膜に物理的圧力を加えることで、その物性を変化させるというユニークな制御法が報告されている。バルク物質、および格子定数の近い $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}-(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) 基板上に作製した $\text{LSMO}_{x=0.5}$ 薄膜は、強磁性金属状態を示すのに対し、引っ張り応力を与える SrTiO_3 (STO) 基板上では、A 型反強磁性金属状態、また圧縮応力を与える LaAlO_3 (LAO) 基板上に作製した薄膜は、C 型反強磁性絶縁体状態となる。一方、 $\text{LSMO}_{x=0.4}$ 薄膜においては、STO 基板上で引っ張り応力を受けた状態でも、基板応力の生じない LSAT 基板上に作製した薄膜と同様の、強磁性金属状態を保持している。本研究では、この基板応力と物性がそれぞれ電子状態とどのような相関があるのかを解明するために、エピタキシャル歪みにより物性を制御した LSMO 薄膜の電子状態を直接観察して比較することを目的として、硬 X 線光電子分光測定を行った。Mn $2p$ 内殻の硬 X 線光電子スペクトルは、メインピークの低結合エネルギー側、639 eV 付近に肩構造が存在し、これは伝導電子からのスクリーニングによる準位であり、その強度と LSMO の強磁性金属的な物性と密接に関連していることが知られている。LSMO $x=0.5$ においては、強磁性金属状態の LSMO $x=0.5$ /LSAT と比

較して、A 型反強磁性状態の LSMO $x=0.5$ /STO ではこの肩構造が強く抑制されており、C 型反強磁性絶縁体状態の LSMO $x=0.5$ /LAO では、ほとんど消失していた。一方で、LSMO $x=0.4$ については、C 型反強磁性絶縁体状態の LSMO $x=0.4$ /LAO では、LSMO $x=0.5$ /LAO と同様に肩構造が消失している様子が観測されたが、ともに強磁性金属状態の LSMO $x=0.4$ /LSAT と LSMO $x=0.4$ /STO は、そのスペクトル形状がほとんど変化していないことがわかった。これらの結果から、LSMO 薄膜が基板からの格子歪みのみを受けて、物性が変化していない状態では、電子状態もほとんど変化しておらず、格子歪みにより物性が強磁性体から反強磁性体へと変化する段階で、初めて電子状態にもその変化が現れるということが明らかになった。(発表論文⑦、及び学会発表①、③)

(3) トンネル磁気抵抗 (TMR) 素子としての応用が期待される、強相関ペロブスカイト Mn 酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) と SrTiO_3 (STO) 絶縁層の界面におけるデッドレイヤー形成のメカニズムを解明するために、STO/LSMO/STO の超構造を作製し、その硬 X 線光電子分光測定を行った。ペロブスカイト (100) 面の LSMO/STO 界面には、 MnO_2/SrO 界面と $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}/\text{TiO}_2$ 界面の 2 種類の異なる界面構造が存在し、通常的手法で STO/LSMO/STO 超構造を積層した場合には、上部界面と下部界面で異なる界面構造をとる。そのため、上部界面に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ を 1 層だけ挿入することにより、両界面を同一の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O}/\text{TiO}_2$ 界面に制御した。この超構造において、LSMO 膜厚を変化させ、光電子スペクトルにおける界面状態の寄与を変化させることにより、界面電子状態を抽出することに成功した。光電子スペクトルを詳細に解析することにより、界面からおよそ 3 層にわたって、フェルミ準位上に状態密度がない絶縁層が存在していることが明らかになった。この起源については、LSMO の Mn イオンに対する過剰ホールドープや、格子ミスマッチによるイオンの変位などが考えられるが、界面構造を反転させた超構造や、基板を変えて格子ミスマッチの状態を変化させた超構造などを作製し、同様の測定・解析を行っていくことにより、明らかにすることが出来ると考えられる。(発表論文⑥)

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 8 件)

- ①. Koji Horiba, Ritsuko Eguchi, Munetaka Taguchi, Ashish Chainani, Akiko

- Kikkawa, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Shik Shin, Electronic structure of LaNiO_{3-x} : An *in situ* soft x-ray photoemission and absorption study, Physical Review B, 査読有、76巻、2007、155104-1 - 155104-6
- ②. 堀場弘司、固体内部の電子状態を探る硬X線光電子分光、表面科学、査読有、28巻、2007、698 - 703
- ③. 堀場弘司、軟X線、硬X線光電子分光による強相関化合物の電子状態の研究、放射光、査読有、21巻、2008、121 - 124
- ④. Yasushi Toyoshima, Koji Horiba, Masaharu Oshima, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, Hisayuki Miki, Shigenori Ueda, Yoshiyuki Yamashita, Hideki Yoshikawa, Keisuke Kobayashi, Analysis of ITO/Mg:GaN interfaces by synchrotron radiation hard X-ray photoemission spectroscopy and their electrical characteristics, Applied Surface Science, 査読有、255巻、2008、2149 - 2152
- ⑤. Tomoaki Fujii, Kazuma Shimamoto, Reiko Ohba, Yasushi Toyoshima, Koji Horiba, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, Masaharu Oshima, Shigenori Ueda, Hideki Yoshikawa, Keisuke Kobayashi, Fabrication and Characterization of AlN/InN Heterostructures, Applied Physics Express, 査読有、2巻、2009、011002-1 - 011001-3
- ⑥. Kohei Yoshimatsu, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Eiji Ikenaga, Masaharu Oshima, Thickness dependent electronic structure of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ layer in $\text{SrTiO}_3 / \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3$ heterostructures studied by hard x-ray photoemission spectroscopy, Applied Physics Letters, 査読有、94巻、2009、71901-1 - 71901-3
- ⑦. Koji Horiba, Atsushi Maniwa, Akira Chikamatsu, Kohei Yoshimatsu, Hiroshi Kumigashira, Hiroki Wadati, Atsushi Fujimori, Shigenori Ueda, Hideki Yoshikawa, Eiji Ikenaga, J. J. Kim, Keisuke Kobayashi, Masaharu Oshima, Pressure-induced change in the electronic structure of epitaxially strained $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films, Physical Review B, 査読有、80巻、2009、132406-1 - 132406-4
- ⑧. Masaru Takizawa, Yasushi Hotta, Tomofumi Susaki, Yukiaki Ishida, Hiroki Wadati, Yasutaka Takata, Koji Horiba, Masaharu Matsunami, Shik Shin,

Makina Yabashi, Kenji Tamasaku, Yoshinori Nishino, Tetsuya Ishikawa, Atsushi Fujimori, Harold Y. Hwang, Spectroscopic Evidence for Competing Reconstructions in Polar Multilayers $\text{LaAlO}_3/\text{LaVO}_3/\text{LaAlO}_3$, Physical Review Letters, 査読有、102巻、2009、236401-1 - 236401-4

[学会発表] (計3件)

- ①. Koji Horiba, Atsushi Maniwa, Akira Chikamatsu, Hiroshi Kumigashira, Masaharu Oshima, Daisuke Nomoto, Shigenori Ueda, Hideki Yoshikawa, Eiji Ikenaga, J. J. Kim, Keisuke Kobayashi, Hard X-Ray Photoemission Study of Epitaxial-Strain-Controlled $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Thin Films, The 15th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, 2nd August 2007, Berlin, Germany
- ②. 堀場弘司、軟X線、硬X線光電子分光による強相関化合物の電子状態の研究、第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2008年1月12日、立命館大学
- ③. Koji Horiba, Atsushi Maniwa, Akira Chikamatsu, Kohei Yoshimatsu, Hiroshi Kumigashira, Hiroki Wadati, Atsushi Fujimori, Shigenori Ueda, Hideki Yoshikawa, Eiji Ikenaga, J. J. Kim, Keisuke Kobayashi, Masaharu Oshima, Pressure-Induced Change in Electronic Structure of Epitaxially Strained $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Thin Films, The AIST-RIKEN Joint Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", 5th March 2009, Okinawa, Japan

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀場 弘司 (HORIBA KOJI)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：10415292