

論文の内容の要旨

論文題目: 放射光分光による酸化物ヘテロ界面の電荷分布と
界面強磁性に関する研究

Charge distribution and ferromagnetism at oxide heterointerfaces
studied by synchrotron radiation spectroscopy

氏名 北村 未歩

本論文は、遷移金属酸化物ヘテロ界面の電荷分布と界面強磁性との相関関係について、放射光分光による電子状態、磁化状態観測の観点から述べたものである。ペロブスカイト型遷移金属酸化物からなるヘテロ接合では、その界面において特異な磁気特性が発現する。その界面磁性発現要因の1つとして界面における電荷移動が挙げられる。このような界面磁性を理解、制御するためには、価数変化とその深さ分布を決定し、その電荷移動と界面強磁性との相関関係を明らかにする必要がある。本研究では、界面電荷移動の発現の有無が予想される2種類の対照的な界面 (LaNiO_3 (LNO) / LaMnO_3 (LMO) ヘテロ界面、 LaMnO_3 (LMO) / Nb:SrTiO_3 (STO)ヘテロ界面) を中心に据え、放射光の持つ元素選択性と界面(表面) 感性を利用して、界面における電荷分布と界面磁化状態を実験的に直接決定した。

本論文は、以下の8章に大別して論じている。

第1章では、本研究の背景を述べている。遷移金属酸化物ヘテロ接合とその界面で発現する特異な磁気特性を例示し、界面強磁性の起源解明のための界面電荷移動の理解の重要性について述べている。

第2章では、本研究で用いた実験手法とその原理について述べている。本研究は、パルスレーザー堆積法 (PLD) による酸化物ヘテロ界面の作製と高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設 (PF) アンジュレータービームライン BL-2C、MUSASHI (BL-2A)、及び BL-16A を用いた放射光光電子分光 (PES)、X線吸収分光 (XAS)、X線磁気円二色性 (XMCD)により行った。作製した薄膜は、反射高速電子線回折 (RHEED)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、透過率-反射率測定、電気抵抗測定、超伝導量子干渉計 (SQUID)を用いて評価を行った。

第3章では、ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) の作製条件最適化について述べている。LNMO は約 280 K という室温に近い強磁性転移温度 (T_C) を有す

る強磁性半導体である。LNMO の強磁性の起源は Ni-O-Mn の強磁性的超交換相互作用とされている。LNMO の薄膜作製条件と、その結晶性及び強磁性特性との関係を調べることで、良好な強磁性特性を有する LNMO 薄膜の作製条件を確立した。低酸素分圧 (700 °C, 190 mTorr) で作製した LNMO 薄膜は、酸素欠損による超交換相互作用の阻害が原因と考えられる非常に小さな磁化を示した。また、低温成長(600 °C, 500 mTorr) では、2 種類の強磁性秩序の存在を示す 2 つの異なる T_c が観察された。これは、成長温度の不十分さに起因した局所的な Disorder が原因であると考えられる。さらに、高温・高酸素分圧成長 (700 °C, 1100 mTorr) では、過剰酸素由来の La 欠損が原因と考えられる異相の発生が確認された。異相や酸素欠損の発生を防ぎ、Ni イオンと Mn イオンの秩序構造を促進する適切な酸素分圧、成長温度 (700 °C, 500 mTorr) に制御することで、バルクに匹敵する強磁性特性を有する LNMO 薄膜の作製に成功した。

第 4 章では、LNMO の電子状態と磁化状態について述べている。LNMO の強磁性の起源を検証するために、Ni イオン及び Mn イオンの価数とその磁化状態について評価を行った。Ni、Mn $L_{2,3}$ XAS スペクトルにより、LNO、LMO 中では Ni イオン、Mn イオンは共に 3 価で存在するのに対し、LNMO 中では B サイトイオン間の電荷移動が ($\text{Ni}^{3+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$) が起こり、Ni イオンはほぼ 2 価、Mn イオンはほぼ 4 価に価数変化していることが明らかとなった。また、Ni、Mn $L_{2,3}$ XMCD による磁化状態の評価から、 Ni^{2+} と Mn^{4+} は強磁性的に結合していることが分かった。このことから、LNMO の強磁性の起源は、 $\text{Ni}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ の強磁性的超交換相互作用であり、Ni イオンと Mn イオン間の電荷移動が強磁性発現に大きく寄与していると結論付けた。さらに、LNMO の価電子帯、伝導帯の電子構造についても評価を行った。価電子帯光電子スペクトル、共鳴光電子スペクトル、及び O K XAS スペクトルから、LNMO の価電子帯上端と伝導帯下端は共に Mn 3d 由来の状態で構成されていることが明らかとなった。光学伝導度測定からバンドギャップは約 1.5 eV と見積もられた。価電子帯上端がフェルミ準位まで約 0.3 eV 離れていることを考慮すると、LNMO 薄膜は p 型半導体であると考えられ、Mn 由来のホールが多数キャリアとして伝導していることが示唆された。

第 5 章では、LNO/LMO ヘテロ構造における界面の電荷移動とその空間分布について述べている。「自然超格子」LNMO では、LNO と LMO 層が (111) 方向に 1 層ずつ交互に積層していると見なせるため、移動した電荷の空間分布を評価することができない。そこで、界面を厳密に定義した LNO/LMO ヘテロ構造での評価を行った。Ni、Mn $L_{2,3}$ XAS スペクトルにより、LNMO と同様にヘテロ界面においても Ni イオンと Mn イオンの価数がバルクの 3+ からそれぞれ Ni^{2+} と Mn^{4+} に変化しており、界面を通じて Mn イオンから Ni イオンに電子が移動していることが裏付けられた。また、その膜厚依存性が

ら、移動した電荷の空間分布について評価した。その結果、移動した電荷の空間分布は LNO 側と LMO 側で差があり、LNO では界面 1 ML に閉じ込められているのに対し、LMO では 3-4 ML の領域に広がっていることが明らかとなった。この差を記述するのに、電荷のホッピングを表すトランスファー積分とクーロン相互作用を扱った微視的なモデルが妥当であると結論付けた。

第 6 章では、XMCD による LNO/LMO ヘテロ界面における界面強磁性の観測と、界面強磁性と界面電荷移動との相関関係について述べている。Ni $L_{2,3}$ XMCD 測定では、常磁性の LNO 薄膜には XMCD 信号が観測されないのに対し、LNO/LMO サンドイッチ構造では明瞭な XMCD シグナルが観察されることから、LMO と接合することで Ni イオンに磁化が誘起されることが明らかになった。また、その LNO 膜厚の増加に伴い、XMCD 信号形状は変化せず、XMCD 信号強度、即ち Ni イオン当たりの平均磁化の大きさが減少することが分かった。このことから、Ni イオンに誘起された強磁性成分は界面の Ni^{2+} 由来であると結論付けた。一方で、LMO 側では、その界面において Mn^{4+} 由来の XMCD 信号が観測された。これらの XMCD 信号の方向を比較することで、界面において Ni^{2+} と Mn^{4+} が強磁性的に結合していることが明らかとなった。第 5 章の結果から、電荷移動により界面の Ni イオンと Mn イオンの価数が変化していると考えられ、この価数変化したイオン同士が強磁性的に結合していることから、LNO/LMO ヘテロ構造においては、界面電荷移動が界面強磁性を誘起する鍵であると結論付けた。

第 7 章では、モット絶縁体 LMO/バンド絶縁体 Nb:STO p - n 接合界面のバンドダイアグラム決定について述べている。LMO-STO 超格子で報告されている特異な強磁性と界面電荷移動との関係を明らかにするため、まず、XAS により電荷移動の有無について評価を行った。Ti $L_{2,3}$ XAS スペクトルから、接合前後で Ti の価数は共に 4 価であり、Mn イオンと Ti イオンの間で電荷移動が生じていないことが明らかとなった。そこで、特異な強磁性の知見を得るため、界面の電子状態を解明することを目的として PES を用いてバンドダイアグラムの決定を行った。Nb:STO 基板に LMO 薄膜を堆積して接合を形成すると、Ti $2p$ 内殻光電子スペクトルは低結合エネルギー側にシフトした。このシフト量は Nb:STO 側に形成されるビルトインポテンシャルに対応していると考えられ、Nb:STO 基板の 0.1 at. % から 1.0 at. % への Nb ドープ量増加に伴うキャリア量の増加に応じて、 0.55 ± 0.05 eV から 0.25 ± 0.05 eV へと減少した。このシフト量から半導体の p - n 接合理論を用いて界面に生じるビルトインポテンシャル (V_b) は 0.66 ± 0.12 eV と算出され、LMO/Nb:STO 接合のバンドダイアグラムを描くことに成功した。これらの結果から、LMO/Nb:STO の接合は、 V_b を B サイトイオン間の電荷移動によって遮蔽するのではなく伝導キャリアの空乏化によって遮蔽する、通常の半導体における p - n 接合理論の

枠内で記述できると結論付けた。このことから、LMO-STO 超格子における特異な強磁性は、電荷移動以外の要因で発現していることが示唆された。

第 8 章では、本論文のまとめ及び今後の展開を述べている。

以上のように本論文は、2 種類の異なるヘテロ界面に対して、界面における電荷分布と界面磁化状態の相関関係を放射光の元素選択性を用いて明らかにしたものである。本研究で得られた知見に基づき適切な界面を作製して界面電荷分布を制御することで、界面強磁性の設計・制御につながると考えられる。