

レーザー励起光電子顕微鏡を用いたチタン酸化物表面の強磁性に関する研究

物質系専攻 47-156051 両角 海里

指導教員：辛 埴（教授）

キーワード：酸化物、表面、二次元電子ガス、強磁性、光電子顕微鏡

【研究背景と目的】

ペロブスカイト型酸化物である SrTiO_3 は反磁性をもつバンド絶縁体であるが、 LaAlO_3 と SrTiO_3 の界面に生じる二次元電子ガス (2DEG) では、金属絶縁体転移、超伝導や磁性などの興味深い現象が知られている。2011年に、Santander-Syro らは、角度分解光電子分光によって SrTiO_3 表面にも同様に 2DEG が生じていることを発見した[1]。2DEG は、元々 d^0 状態であった Ti^{4+} に酸素欠損が電子を供給することで作られる。 SrTiO_3 表面の 2DEG は(001)面以外にも、(111)面と(110)面で発見されている[2][3][4]。図1のように面内の原子配置は面方位によって異なるため、2DEG の軌道もそれぞれ異なる。

驚くべきことに、本来は反磁性である SrTiO_3 のバルク結晶が、室温で強磁性を示したという報告がある[5][6][7]。しかし、このような磁性が本質的であるか確かめることは難しかった。一方の主張では、室温強磁性は基板表面に付着した直接検出できない微量の Fe が原因だとされ、また一方では、磁性不純物のない基板においても、酸素欠損のある SrTiO_3 は室温強磁性を示すと主張された。いずれにしても、これらの先行研究では磁性を測定するために超伝導量子干渉計 (SQUID) が用いられたことが問題である。SQUID は高い測定感度を持つが、測定する試料基板の全体を一まとめに検出するために、希薄な不純物を区別できない。そのために、 SrTiO_3 における強磁性の存在は議論の中にあつた。そこで、我々はレーザー励起光電子顕微鏡 (レーザー-PEEM) を用いた磁気顕微イメージングをすることで、室温の SrTiO_3 (001) 表面にある 2DEG が、試料表面全体にわたって一様に分散した強磁性磁区構造を持つことを発見した[8]。しかし、強磁性の直接的な測定に成功したものの、その発現するメカニズムは解明されていない。

強磁性起源の仮説の一つとして、酸素欠損に関連した Ti $3d$ 軌道のスピン分裂がある[9]。酸素欠損によって伝導帯にドーピングされた 2DEG は、面方位によって異なる、エネルギーの低い軌道に収まる。(001)面では d_{xy} 軌道、(111)面では縮退した d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 軌道、(110)面は縮退した d_{yz} 、 d_{xz} 軌道である。スピン偏極した $3d$ 電子が磁性を担っているとすると、面方位ごとにそれぞれ軌道の対称性と縮退数が異なるため、磁気異方性や磁化の大きさに違いが出るはずである。磁気異方性の違いがあればドメイン形成に影響し、面内方向の磁気異方性は磁気イメージングによる磁区の形状評価によって、面直方向の磁気異方性は面直磁化の変化として、面方位依存性を検証することが期待できる。そこで本研究では、レーザー-PEEM を用いた磁気イメージングによって、 SrTiO_3 表面 2DEG の磁気構造と面方位の関係を調べることで、室温強磁性のメカニズムを解明することを目的として実験を行った。

また、新しく開発した低温測定レーザー-PEEM を用いて、低温における SrTiO_3 表面 2DEG の磁

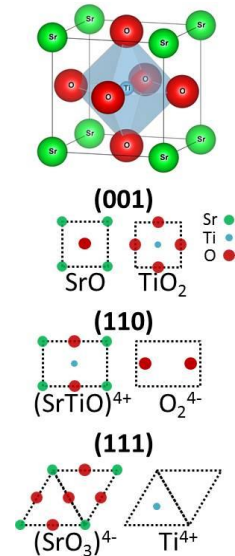


図1 SrTiO_3 の単位格子と各面方位での原子配置

気イメージングを行った。

【実験方法】

本研究に用いたレーザーPEEMは、 SrTiO_3 のような絶縁体バルク結晶の表面にある2DEGの磁性を調べるには最適な装置である。磁気不純物を排除するために十分な空間分解能を持った磁気顕微手法であることに加えて、4.66 eVというエネルギーの連続波紫外レーザーを励起光に選んだことで、バルクの価電子帯は励起せず、フェルミ準位に近い表面2DEGのみを検出することが可能である。これにより、二次元という狭い領域にしか存在しない2DEGの磁性を高感度でとらえて、それが表面に一樣に存在することを直接観測することができる。

測定には信光社から購入したドーパなしの SrTiO_3 単結晶基板を用いた。(001)基板の表面は、バッファードフッ酸(BHF)処理により、 TiO_2 終端面を持ったステップ&テラス構造となっている。(111)基板及び(110)基板は、研磨による面出しと洗浄のみされている。 SrTiO_3 表面に酸素欠損を作るために、超高真空中で700°C、1分間のアニーリングを行った。

PEEMでは、試料から放出された光電子を、電子レンズ系によって拡大・結像することで、試料表面の電子状態の実空間イメージを得る。磁気イメージングには、磁気円二色性(MCD)を利用する。本測定では、励起光を試料面に対して垂直に入射したため、MCDイメージのコントラストは試料の面直磁化に対応する。

レーザーPEEM測定によって得られたMCD画像の「ランダムな形をした多数の強磁性磁区」から磁気異方性の情報を取り出すために、個々の磁区の平均的な形状を求める手法を開発した。この手法では、画像の自己相関関数の広がり磁区の平均的な大きさに対応することを利用して

いる。低温レーザーPEEMで測定する試料は、装置の都合により、アニーリングで酸素欠損を作った後で一度大気中に取り出し、再び超高真空中で室温、低温の順に測定した。冷却には液体ヘリウムを利用しており、測定温度は20 K以下である。

【結果と考察】

図3は SrTiO_3 (001)面、(111)面、(110)面の各面方位のMCD画像とそれに対応する自己相関画像である。MCD画像からわかるように、 SrTiO_3 の2DEGが、(111)面、(110)面においても、室温で、全体に一樣に分散した強磁性磁区構造を持つことを発見した。自己相関画像からは、どの面方位においても、磁区の大きさはおよそ100 nmで、それぞれの軌道の対称性を反

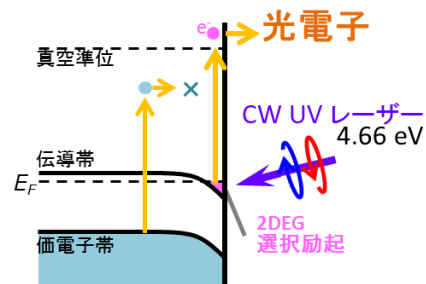


図2 紫外レーザーによる2DEGの選択励起

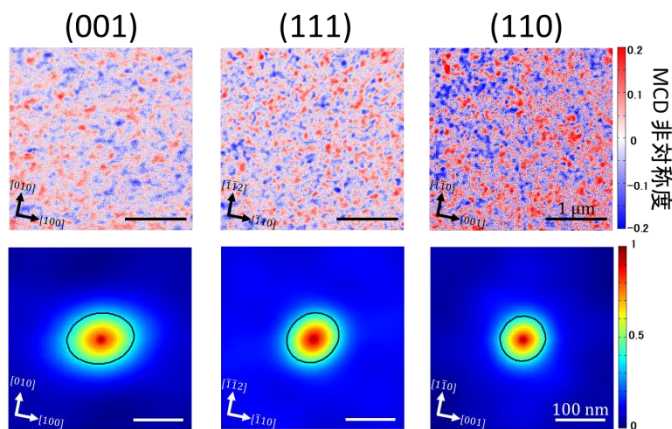


図3 MCD画像(上段)と自己相関画像(下段)。MCD非対称度の赤青は面直上か下向き磁化を表す。自己相関画像の黒線が磁区サイズに対応する。

映するような異方性は見られなかった。これらの結果は、強磁性の起源がスピン分裂した d 軌道とは異なることを示唆している。どの面方位でも同様に強磁性が観測されたことから、2DEG が一般的に持つ強磁性相が SrTiO_3 表面で実現している可能性を考えられる。電子ガス理論では、金属のような高密度状態は常磁性であり、低密度領域では強磁性になることが予想されている。実際に PEEM で測定した試料の電子密度は、ARPES による見積もりでは $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ほどであり、0 K の 2DEG が $1.7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以下の電子密度で強磁性相をとるという計算の報告と近い値であった[10]。

図4は $\text{SrTiO}_3(001)$ 面の室温と低温における MCD 画像である。それぞれ同じ試料で測定しているが、画像の領域は同じではない。室温では図3と同じように MCD 非対称度が 0.25%前後であったが、20 K 以下の低温では 0.5%程度と 2 倍近く大きくなった。この結果は測定中に磁場が印加されていないにも関わらず、磁化の面直成分が増大したことを表している。室温において、磁化は完全に面直を向いてはおらず、いくらかの面内成分を持っているため、温度が低くなることで面直を向かせる磁気異方性が強くなれば、このような現象が起こりうる。また、低温になるほど SrTiO_3 の TiO_6 八面体は c 軸を中心に回転することがわかっており、それに伴い電子構造が変化することで磁気モーメントが大きくなるという可能性も考えられる[11]。

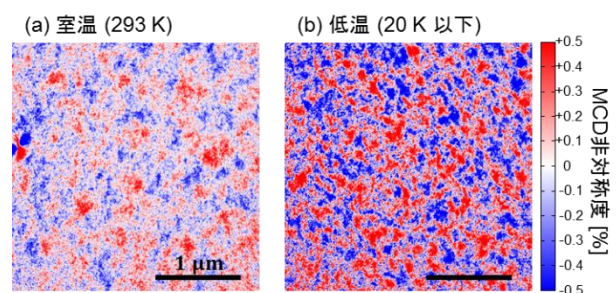


図4 室温(左)と低温(右)での MCD 画像。 $\text{SrTiO}_3(001)$ 面で同一試料だが測定位置は異なる。

【結論】

SrTiO_3 の酸素欠損により生じる表面二次元電子ガスは、異なる面方位(001)面、(111)面、(110)面のいずれにおいても強磁性を示し、磁区のサイズや異方性に面方位で異なる軌道の対称性との関連はなかった。二次元電子ガスの磁化の面直成分は、20 K 以下の低温では、室温と比べて増加した。

【参考文献】

- | | |
|---|---|
| [1] A. F. Santander-Syro <i>et al.</i> , <i>Nature</i> 469 , 189 (2011). | [7] S. S. Rao <i>et al.</i> , <i>Appl. Phys. Lett.</i> 105 , 042403 (2014). |
| [2] T. C. Rödel <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Applied</i> 1 , 051002 (2014). | [8] T. Taniuchi <i>et al.</i> , <i>Nat. Commun.</i> 7 :11781 (2016). |
| [3] Z. Wang <i>et al.</i> , <i>Proc. Natl. Acad. Sci. USA</i> 111 , 3933 (2014). | [9] H. Choi <i>et al.</i> , <i>Inorg. Chem.</i> 54 , 3759 (2015). |
| [4] S. M. Walker <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> 113 , 177601 (2014). | [10] C. Attacalite <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. Lett.</i> 88 , 256601 (2002). |
| [5] D. A. Crandles <i>et al.</i> , <i>J. Appl. Phys.</i> 108 , 053908 (2010). | [11] Y. Jun Chang <i>et al.</i> , <i>Phys. Rev. B</i> 81 , 235109 (2010). |
| [6] K. Potzger <i>et al.</i> , <i>J. Magn. Magn. Mater.</i> 323 , 1551 (2011). | |

【論文・学会発表】

1. *Nat. Commun.* **7**:11781 (2016). T. Taniuchi, Y. Motoyui, K. Morozumi, T.C. Rödel, F. Fortuna, A.F. Santander-Syro & S. Shin
2. 第 63 回応用物理学会春季学術講演会「 SrTiO_3 表面の 2 次元電子ガスにおける強磁性ドメインの面方位依存性」。
3. The 10th LEEM/PEEM workshop “Ferromagnetic Domain Formation in Two-Dimensional Electron Gases at Various Surface Orientations of SrTiO_3 ”