

論文の内容の要旨

Photoemission and X-ray magnetic dichroism study of the transition-metal oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and SrRuO_3 thin films

(光電子分光と X 線磁気円二色性を用いた遷移金属酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ および SrRuO_3 薄膜の研究)

石上啓介

平成 25 年 3 月 14 日

1 *In situ* 軟 X 線光電子分光による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 薄膜の研究

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (LSTO) はペロブスカイト型の結晶構造を持つ典型的なフィリング制御型の金属絶縁体転移系である。電子配置 d^0 のバンド絶縁体 SrTiO_3 (STO) から電子数の増加に伴い、常磁性金属相、反強磁性金属相、反強磁性絶縁体相を経て、 d^1 で Mott-Hubbard 型絶縁体 LaTiO_3 に変化する。これまでに、バルク試料の LSTO について、金属絶縁体転移点近傍における電子状態の臨界的振る舞いが研究されてきた^[1]。しかし、バルク試料では表面状態が非コヒーレント成分に与える影響は無視できないほど大きく、フィリング制御に伴う光電子スペクトル強度の変化を、定量的に議論することが難しかった。そこで今回、我々は STO 基板の上に LSTO ($x = 1.0, 0.9, 0.8, 0.7$) の単結晶薄膜をレーザー分子線エピタキシー (Laser-MBE) 法で作製して、シンクロトロン放射光を用いた XPS スペクトル測定を行った。

フェルミ準位近傍の XPS スペクトルでは、バルク試料に比べて明瞭なコヒーレント部分と弱い非コヒーレント部分が観測された。これは薄膜試料の表面がバルク試料の表面に比べて清浄であることを示している。Ti 3d のスペクトル強度は La 組成比の増加に伴い系統的に増加した。La 組成比の増加に伴うフェルミ準位の状態密度、La 内殻準位、 Ti^{3+} の強度の増加はバルク試料の挙動と一致している。しかしながら、 Ti^{3+} の強度はバルク試料の場合と比較して非常に弱い。

以上のような La 4d 濃度と電子数 (Ti^{3+} 濃度) が大きく違う原因を説明する候補の一つとして電子の再構成が考えられる。STO の (001) 面は交互に積み上げられた $(\text{SrO})^0$ 層と $(\text{TiO}_2)^0$

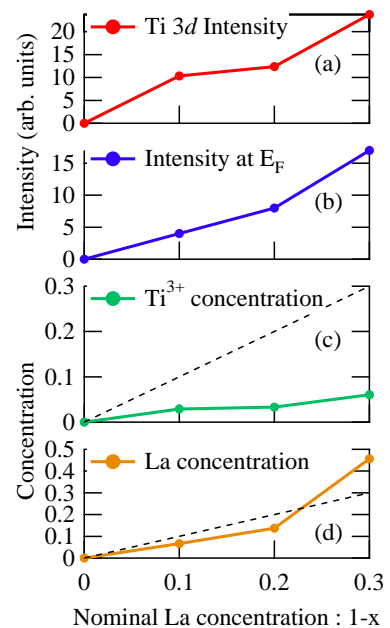


図 1: LSTO における光電子スペクトル強度の組成依存性。(a) Ti 3d バンド強度、(b) フェルミ準位の強度、(c) 内殻準位強度から推定した Ti^{3+} 濃度、(d) 内殻準位強度から推定した La 濃度。(c) と (d) 内の点線はバルクの化学組成から予想される振る舞い。

層から成り、極性を持たない。これに対して、LSTO の (001)

面は交互に積み上げられた $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})^{(1-x)+}$ 層と $(\text{TiO}_2)^{(1-x)-}$ 層から成り、極性を持つ。極性層では層の枚数の増加に伴い静電気ポテンシャルが増加し、発散すると考えられる。「極性の崩壊」として知られるこのようなエネルギー的に不安定な状態は電荷再分配によって安定化する。今回の場合、LSTO は TiO_2 を除去した STO 基板 ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})^{(1-x)+}/(\text{TiO}_2)^0$ 界面 (n 型界面)) 上に成長させているため、 $(1-x)/2$ 個の電子が表面領域から界面近傍領域に移動することでポテンシャルの発散が抑えられる。この結果、 $\text{Ti}^{(x+3)+}$ が $\text{Ti}^{(x/2+3.5)+}$ に変化する。軟 X 線に対する光電子の平均自由行程 (400-800eV の場合 0.5-1.0nm) と試料の膜厚 (200ML。1ML は 0.3905nm) を考慮すると、1-2 層目から放出された光電子が主に検出され、スペクトルは 1-2 層目の状態を主に反映する。これらの理由から、スペクトルから推定される電子数はバルクの電子数の半分よりも少なくなる。 Ti^{3+} 濃度 (電子数) は La 4d 濃度よりも少なくなり、極性層の枚数の増加 (LTO 側に近づくにつれて) に伴い電子欠陥数が増加する。

2 軟 X 線磁気円二色性による SrRuO_3 薄膜の研究

ペロブスカイト型結晶構造を持つ 4d 遷移金属酸化物の SrRuO_3 (SRO) は、比較的高い強磁性転移温度 ($T_c \approx 160\text{K}$) を持つ強磁性金属で、電気抵抗は 500K でも飽和しない不良金属の性質を示す。このことから、強い電子相関を示す遍歴強磁性体として知られている。近年、Laser-MBE 法を用いて酸化物薄膜の膜厚を制御することで物性を制御することが可能になってきた。強磁性金属酸化物である SRO 系は化学的に安定であり、他の多くの機能性酸化物材料と同じペロブスカイト型の結晶構造を持つことから、その薄膜の酸化物電子デバイスへの応用が期待されている。

エピタキシャル成長させた SRO などのペロブスカイト型酸化物薄膜の電子状態や磁気状態は、ヘテロエピタキシャル界面の構造に敏感であるということが広く知られている。例えば電気抵抗は、膜厚を薄くすることでバルクよりも大きくなり、基板と薄膜間の界面や構造欠陥による散乱のためと考えられている。Laser-MBE 法を用いて Nb ドープした STO 基板上に SRO をエピタキシャル成長させた試料に対して電気伝導度の温度依存性と XPS の測定が行われ、電子構造の膜厚依存性が報告された^[2]。SRO 薄膜は膜厚の減少に伴いフェルミ準位のスペクトル強度が減少し、4ML と 5ML の間で金属絶縁体転移を示した。この結果は抵抗の温度依存性と一致する振る舞いである。この膜厚に依存した金属絶縁体転移の機構を理解する

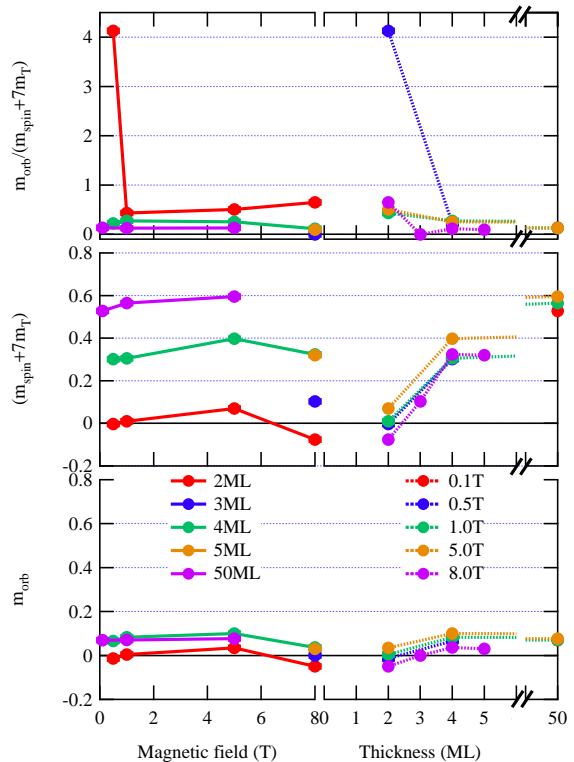


図 2: SrRuO_3 薄膜の軌道磁気モーメント (m_{orb})、スピン磁気モーメント (m_{spin})、およびそれらの比 ($m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$) の膜厚と磁場依存性。

ためには、磁気状態の直接的な測定、さらに実験的な電子構造と磁気状態の関係の比較が必要である。そこで今回、我々は Nb ドープした STO 基板上に膜厚の異なる SRO の単結晶薄膜 (2, 3, 4, 5ML) を Laser-MBE 法で作製し、シンクロトロン放射光を用いて XAS、XMCD スペクトルを測定した。

SRO 薄膜に対して XMCD の膜厚依存性測定を行った。膜厚の減少に伴い XMCD スペクトルの強度が減少し、膜厚が 2ML 以下の試料では XMCD 信号が観測されなかった。膜厚が 2ML の試料は 8.0T の磁場中でも XMCD 信号が観測されなかったのに対して、膜厚が 4ML 以上の試料は巨視的な磁化測定と矛盾の無い強磁性的振る舞いを示した。この結果から強磁性 SRO 薄膜の磁気相転移膜厚は 3ML であることがわかった。密度汎関数理論 (密度勾配近似 (GGA)+U) の計算結果によれば、磁気転移が生じると予想される膜厚 3ML では、強磁性状態と反強磁性状態が共存する。軌道とスピンの総和則から求めた軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの磁場依存性は、4ML で強磁性的、2ML で非磁性的振る舞いを示し、膜厚の増加に伴い軌道磁気モーメントが減少した。これは膜厚が増加することで物性がバルク的になることに対応している。

膜厚依存の XPS 測定^[2]では、膜厚の減少に伴い Ru 4d 由来のコヒーレントピーク強度 (状態密度) が減少し、フェルミ準位近傍にコヒーレントピーク強度がなくなる膜厚は SRO 薄膜が強磁性的振る舞いを示さなくなる膜厚と同じだった。つまり、強磁性転移は金属絶縁体転移と同時に起こっていることが示された。電子相関が強くなることとコヒーレントピーク強度の減少の対応関係は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ (CSRO) の XMCD と XPS の研究でも報告されている。CSRO の場合、フェルミ準位近傍の 4d 由来のコヒーレントピーク強度は Ca のドープ量が増加するにつれ減少し、同様に磁化も減少していた^[3]。CSRO では電子相関が強くなることで磁化が減少した事実を考慮すると、SRO の膜厚の減少に伴う強磁性の消失は強い電子相関により引き起こされたと考えられる。

参考文献

- [1] T. Yoshida, A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, Y. Taguchi, T. Katsufuji, and Y. Tokura, *EPL (Europhysics Letters)* **59**, 258 (2002).
- [2] D. Toyota, I. Ohkubo, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Takizawa, A. Fujimori, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Applied Physics Letters* **87**, 162508 (2005).
- [3] J. Okamoto, T. Okane, Y. Saitoh, K. Terai, S.-I. Fujimori, Y. Muramatsu, K. Yoshii, K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, Z. Fang, Y. Takeda, and M. Takano, *Physical Review B* **76**, 184441 (2007).