

# その場放射光光電子分光によるマンガ氧化物薄膜の電子状態解明の研究 ～新しい強相関エレクトロニクス素子開発をめざして～

東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 博士課程3年  
近松 彰

## 1. 緒言

現在の情報化社会を支えているのは、シリコンを中心とした半導体エレクトロニクスであるが、将来さらなる高集積化、高密度化に対する要望に応えるためには半導体エレクトロニクスを超える新たな電子技術が必要となってくる。その新たな電子技術として注目を集めているのが強相関エレクトロニクスである。強相関エレクトロニクスは強相関遷移金属酸化物の示す高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、巨大非線形光学効果等の特異物性を巧みに利用する。従来の半導体エレクトロニクスは、半導体中の独立した1電子の動きを制御する技術であるが、強相関エレクトロニクスでは電荷、スピン、軌道がそれぞれ強い相関効果を受けているので、温度、圧力、磁場、光など外部からのわずかな刺激によって、量子液体、液晶、固体としての強相関電子系が相変化を起こし、その結果として電氣的、磁氣的、光学的物性の劇的かつ超高速の変化が起こる[1]。このような物性・機能を制御するためには、これらを支配している電子状態を解明することが必要不可欠である。しかしながら、強相関エレクトロニクスで用いられる遷移金属酸化物はそれ自体の電子状態に関する理論的理解が不十分であり、今のところ理論的予測に基づいたデバイス設計がほとんど不可能となっている。したがって、これらの電子状態、とりわけバンド構造・フェルミ面を実験的に明らかにする必要がある。これにより新しい機能デバイスの設計指針が得られる。

物質のバンド構造・フェルミ面を実験的に明らかにする唯一の手法として、角度分解光電子分光法が挙げられる。これまで、層状化合物である銅氧化物高温超伝導体の角度分解光電子分光測定において、フェルミ準位極近傍の折れ曲がり構造など超伝導機構の起源に迫る実に様々な知見が得られてきた[2]。しかしながら、超巨大磁気抵抗効果を示す3次元構造を持つペロブスカイト型マンガ氧化物 ( $R_{1-x}A_xMnO_3$ ;  $R =$  希土類イオン、 $A =$  アルカリ土類イオン) に関しては、清浄単結晶面(へき開面)が存在しないためバルク結晶の角度分解光電子分光測定は不可能であり、実験的にバンド構造は決定されていなかった。さらに、MRAM(磁気ランダムアクセスメモリ)などの磁気デバイスとして利用するためには強磁性体とトンネル絶縁膜との界面での電子状態を解析し、A. Fert(2007年ノーベル物理学賞)らが指摘しているトンネル磁気抵抗効果の素子特性劣化原因を解明して理想的な界面特性を実現させる手法を開発する必要がある。

そこで本研究では、ペロブスカイト型マンガ氧化物  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSMO) 単結晶薄膜のその場 (*in situ*) 角度分解光電子分光測定を行うことにより、LSMO 薄膜のバンド構造・フェルミ面を実験的に直接決定し、LSMO 薄膜のバンド構造のホールドープ量・温度・圧力依存性とその特異な物性発現との相関関係を明らかにすることを目的とした。図1に本研究の位置づけを示す。

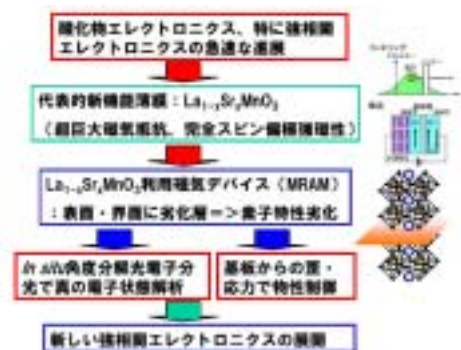


図1.本研究の位置づけ

## 2. 実験方法

実験は、高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー-BL-1C、BL-28B (真空紫外線領域) 及び BL-2C (軟X線領域) に設置した *in situ* レーザー分子線エピタキシー (レーザー-MBE)・光電子分光複合装置 (図2) [3] を用いて行った。レーザー-MBE 法により原子レベルで平坦な LSMO 単結晶薄膜を作製し、表面を汚染することなく超高真空下で光電子測定槽まで搬送して、*in situ* 光電子分光および *in situ* 角度分解光電子分光測定を行った。LSMO 単結晶薄膜は、SrTiO<sub>3</sub> (STO) (100) 及び LaAlO<sub>3</sub> (LAO) (100) 基板上にエピタキシャル成長させた。薄膜評価は、原子間力顕微鏡 (AFM)、反射高速電子線回折、低速電子線回折 (LEED)、X線回折 (XRD)、電気抵抗率測定、及び超伝導量子干渉計 (SQUID) を用いて行った。光電子スペクトルの全エネルギー分解能は、 $h\nu = 88 \text{ eV}$  で約 150 meV、 $h\nu = 600 \text{ eV}$  で約 200 meV である。

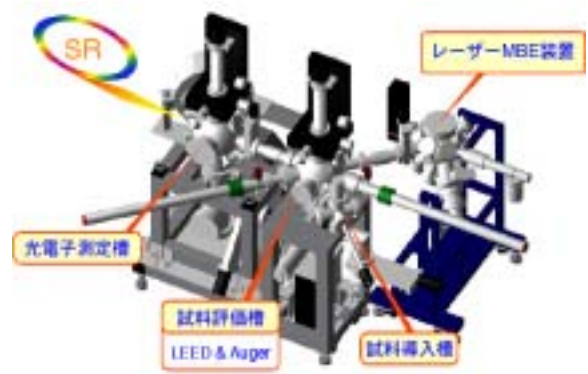


図2. 「*in situ* レーザー-MBE・光電子分光複合装置」の鳥瞰図[3]

## 3. 結果と考察

### 3-1. LSMO 単結晶薄膜の作製及び評価

図3に、STO (100)基板上にエピタキシャル成長させた LSMO ( $x = 0.4$ )単結晶薄膜の AFM 像を示す。LSMO の 1 ユニットセルに対応する高さ 4 のステップと幅 50 nm のテラスからなるステップ&テラス構造が明確に観測されている。このことは、作製した薄膜が原子レベルで平坦な表面をもつことを示している。また、堆積させた LSMO が STO 基板に対してコヒーレント成長していることを4軸 XRD によって確認した。同様に、組成の異なる STO 基板上的 LSMO ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.55, 0.7$ )単結晶薄膜、LAO 基板上的 LSMO ( $x = 0.4$ )単結晶薄膜についても成長条件最適化を行い、上記の条件を満たす薄膜を作製した。図4に電気抵抗測定、SQUID で得られた STO (100)基板上的 LSMO エピタキシャル薄膜の相図を示す。この薄膜の相図と LSMO バルク結晶の相図[4]とを比較することにより、STO (100)基板上的 LSMO 薄膜がバルク結晶とほぼ同じ特性を示すことが明らかになった。一方、LAO (100)基板上的 LSMO ( $x = 0.4$ )薄膜は、LSMO ( $x = 0.4$ )バルク結晶とは異なり、C 型反強磁性絶縁体であることが分かった。

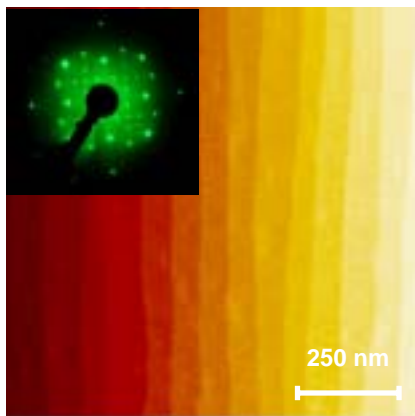


図3. LSMO ( $x = 0.4$ )/STO 単結晶薄膜の AFM 像と LEED パターン(挿入図)

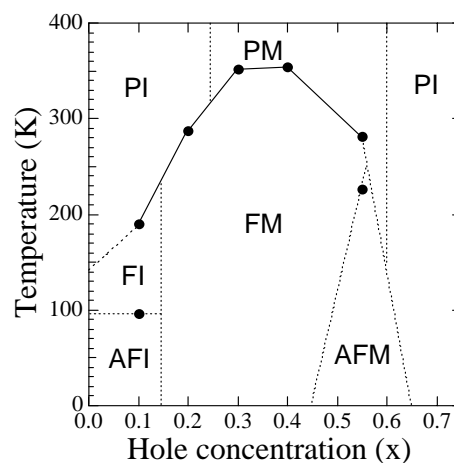


図4. STO (100) 基板に成長させた LSMO 薄膜の相図

### 3-2. LSMO ( $x = 0.4$ ) 薄膜の *in situ* 角度分解光電子分光: バンド構造の決定

図5に励起光88 eVで測定した $\Gamma$  X方向のLSMO ( $x = 0.4$ ) /STO薄膜の角度分解光電子分光スペクトルを示す。いくつかの分散する構造が明瞭に観測されている。この角度分解光電子分光スペクトルからバンド構造を得るために、角度分解光電子分光スペクトルを2階微分して、その強度を波数と結合エネルギーの関数でプロットしたものを図6 (a)に示す。色の濃い部分が「エネルギーバンド」に対応する。つまり、この図は実験的に得られたLSMO ( $x = 0.4$ )薄膜のバンド構造を示している。得られたバンド構造から、約0.5 eVに底を持つ $\Gamma$ 点を中心としたエレクトロンポケットが存在することが見て取れる。局所密度近似(LDA)+ $U$ バンド計算(図6 (b))と比較することにより、観測された電子ポケットは、「完全にスピン偏極した理想的な強磁性」伝導を担っているMn  $3d(3x^2-r^2)$ 軌道majority bandにより形成されていると結論づけた。さらに、1.5 eV近傍に存在するフラットなバンドはMn  $3d$ 状態、2.0 ~ 6 eVにある大きな分散を示すバンドはO  $2p$ 状態に基づくバンドであることを初めて明らかにした[5]。

さらに、実験で得られた電子ポケットと LDA+ $U$  バンド計算で予測された Mn  $3d(3x^2-r^2)$ 軌道 majority band を比較すると、電子フェルミ面の大きさは実験結果とバンド計算の結果と良い一致を示した。しかしながら、電子ポケットの底が実験結果では約0.5 eVにあるのに対してバンド計算では約1.3 eVにあり、両者は一致していない。この実験結果とバンド計算との不一致は、LSMO の強い電子相関の影響を受けた「バンドの繰り込み効果」であると考えられる。これらの結果から LSMO ( $x = 0.4$ )の質量増大係数が約2.6であることが分かり、比熱測定[6]で得られた質量増大係数約2.8 と良い一致をすることを見出した。さらに、フェルミ準位極近傍のスペクトル強度が弱いことから、2つの特徴的なエネルギースケール(電子-電子相互作用と電子-格子相互作用)が存在する可能性が示唆された[5]。

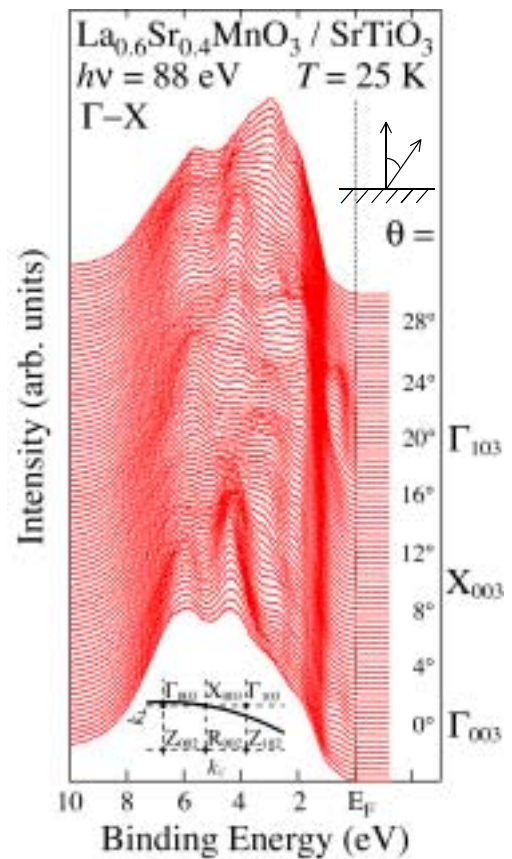


図5.88 eVで測定した $\Gamma$  X方向における LSMO ( $x = 0.4$ ) /STO 薄膜の角度分解光電子分光スペクトル

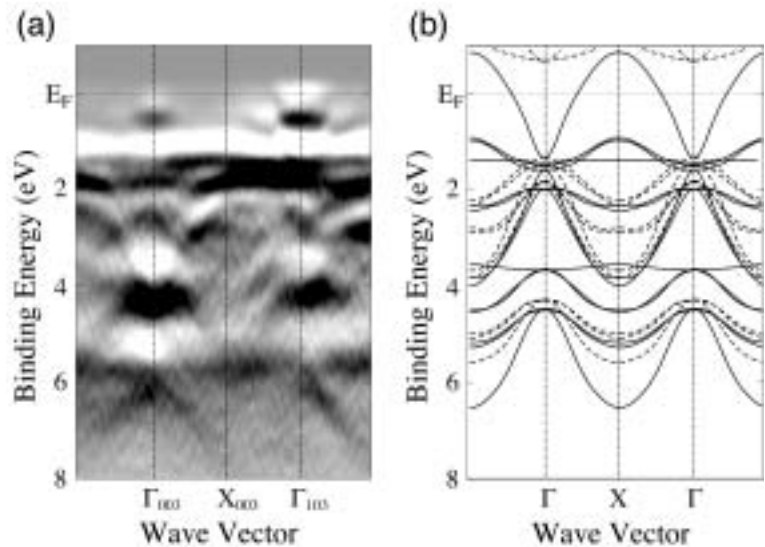


図6.(a) *In situ* 角度分解光電子分光スペクトルより決定した LSMO ( $x = 0.4$ )薄膜のバンド構造( $\Gamma$  - X 方向)。図の黒い部分がエネルギーバンドに対応する。(b) LSMO ( $x = 0.4$ )の LDA+ $U$  バンド計算。実線、点線はそれぞれ majority band、minority band を示す。



### 3-3. *In situ* 角度分解光電子分光によるLSMO薄膜のバンド構造:ホール濃度依存性

LSMOはSr置換に伴うホールドーピングにより強磁性金属・反強磁性絶縁体転移を示す。そこで、ホールドーピングに伴うLSMO薄膜のバンド構造の変化を調べるために、STO基板上的LSMO ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )薄膜のバンド構造を角度分解光電子分光によって測定した。その結果を図7に示す。ホールドーピング量の減少に伴って(図7(d) (a))、結合エネルギーが2 eV以上のバンド構造がその形状を保ったまま徐々に高結合エネルギー側へ「Rigid」にシフトしている様子が見て取れる。この変化は角度積分光電子分光で観測された化学ポテンシャルシフト量[7]と一致する。しかしながら、フェルミ準位近傍の $\Gamma$ 点を中心としたMn  $3d(3x^2-r^2)$  majority bandに基づく電子ポケットは、ホールの減少に伴って徐々に消失していく様子を明瞭に観測した。このことは、Mn  $3de_g$ 状態が空間的に広がった励起を表すコヒーレント部分から局在した励起を表す非コヒーレント部分へのスペクトル強度移動を示していると考えられる。すなわち、このMn  $3de_g$ 状態の擬ギャップあるいはギャップ形成が、LSMOのホールドーピングに伴う金属・絶縁体転移の起源であることを示している[8]。これは本研究によって初めて得られた知見である。

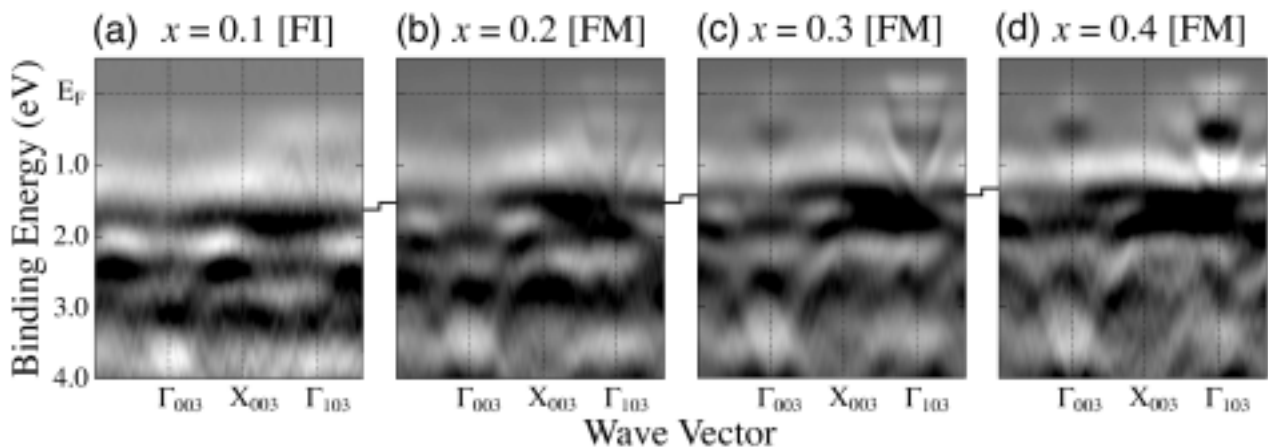


図7. *In situ* 角度分解光電子分光スペクトルより決定したLSMO ((a)  $x = 0.1$  [強磁性絶縁体 (FI)], (b)  $x = 0.2$  [強磁性金属 (FM)], (c)  $x = 0.3$  [FM], (d)  $x = 0.4$  [FM])薄膜のバンド構造( $\Gamma$ -X方向)。図の黒い部分がエネルギーバンドに対応する。実線は角度積分光電子分光[7]で観測された化学ポテンシャルシフトを表す。

### 3-4. LSMO ( $x = 0.2$ ) 薄膜の*in situ* 光電子分光:温度依存性

LSMO ( $x = 0.2$ )/STO薄膜は約285 Kを境に金属・絶縁体転移を示し、低温領域では強磁性金属、高温領域では常磁性絶縁体である。このLSMO ( $x = 0.2$ )における金属—絶縁体転移に伴う電子状態変化について明らかにするために、転移点前後における*in situ* 軟X線光電子分光および*in situ* 角度分解光電子分光測定を行った。図8にそれぞれの温度で測定したLSMO ( $x = 0.2$ )のフェルミ準位近傍の*in situ* 軟X線光電子分光スペクトルを示す。*in situ* 軟X線光電子分光において、温度の降下に伴ってMn  $3de_g$ 状態の非コヒーレント部分と考えられる約1.3 eVのスペクトル強度がコヒーレント部分と考えられるフェルミ準

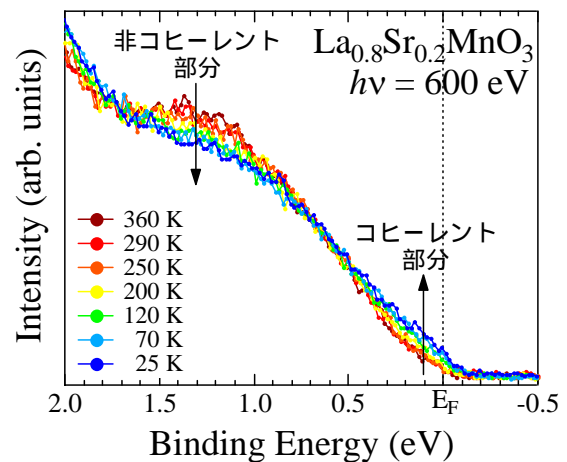


図8: LSMO ( $x = 0.2$ )/STO薄膜のフェルミ準位近傍の*in situ* 軟X線光電子分光スペクトル

位上に徐々に移動する様子を明瞭に観測した。この結果から、温度に伴う強磁性秩序の安定化と動的ヤーン・テラー歪みに関連する電子・格子相互作用の存在が示唆された。さらに、フェルミ波数上の *in situ* 角度分解光電子分光スペクトルにおいて、転移点以上の温度でもフェルミ準位上に有限の強度が残っていることが明らかになり、LSMO ( $x = 0.2$ )の常磁性絶縁相に強磁性金属状態を伴う磁気揺らぎが存在していることが示唆された。

### 3-5. 基板応力により物性を制御したLSMO ( $x = 0.4$ )薄膜の *in situ* 光電子分光

LSMO は STO (+0.9 %)、LAO (-2.0 %) の格子定数のそれぞれ異なる基板に堆積させると (括弧内は LSMO ( $x = 0.4$ ) と基板とのミスマッチ)、前者は強磁性金属、後者は C 型反強磁性絶縁体を示す[9]。そこで、LSMO の物理圧力による物性変化とその電子状態との相関関係を明らかにするために、これら薄膜の *in situ* 軟 X 線光電子分光および *in situ* 角度分解光電子分光を行った。その結果、*in situ* 軟 X 線光電子分光において、圧縮応力を受けた LSMO ( $x = 0.4$ )/LAO の Mn  $3d_{eg}$  状態のリーディングエッジが、LSMO ( $x = 0.4$ )/STO のものよりも約 200 meV 高結合エネルギー側にシフトする様子が観測された。また、LSMO ( $x = 0.4$ )/LAO の Mn  $3d_{eg}$  状態バンド幅は LSMO ( $x = 0.4$ )/STO のものに比べ減少した。図 8 に、*in situ* 角度分解光電子分光 ( $h\nu = 88$  eV) 測定により決定した (a) LSMO/STO 薄膜及び (b) LSMO/LAO 薄膜のバンド構造 ( $\Gamma$  - X 方向) を示す。LSMO ( $x = 0.4$ )/STO で観測された  $\Gamma$  点を中心とした電子ポケットが、LSMO ( $x = 0.4$ )/LAO で消失する様子が明瞭に観測された。これらの結果から、エピタキシャル応力による強磁性金属 - C 型反強磁性絶縁体転移は、圧縮応力に伴うヤーン・テラー歪みとバンド幅の減少により、Mn  $3d_{eg}$  状態コヒーレント部分のスペクトル強度が非コヒーレント部分へ移動することで生じると結論づけた。

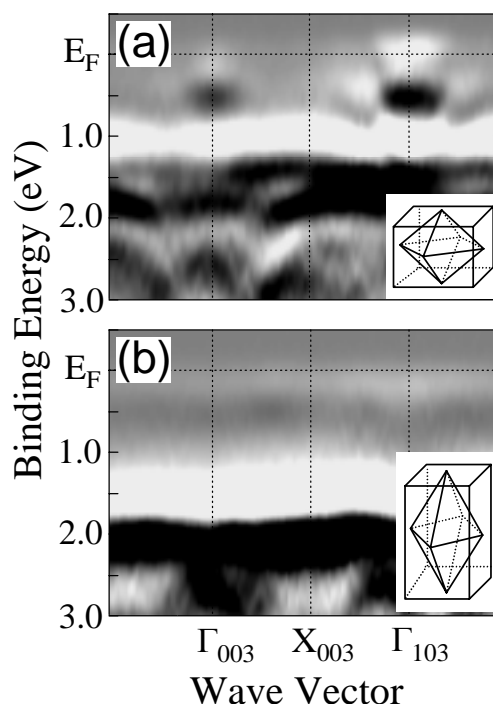


図 9 . *In situ* 角度分解光電子分光 ( $h\nu = 88$  eV) 測定により決定した (a) LSMO ( $x = 0.4$ ) /STO 薄膜、(b) LSMO ( $x = 0.4$ ) /LAO 薄膜のバンド構造 ( $\Gamma$  - X 方向)

### 3-6. STO/LSMO ( $x = 0.4$ ) 及び LAO/LSMO ( $x = 0.4$ ) ヘテロ接合の界面電子構造の解明

STO/LSMO ( $x = 0.4$ )/STO ヘテロ接合は、格子整合性、結晶性等の点から最も期待されている強磁性トンネル接合の一つである。しかしながら、室温で完全スピン偏極強磁性伝導を示す LSMO ( $x = 0.4$ ) できさえ、トンネル磁気抵抗比は予測されている値にほど遠く、デバイス応用は不可能である[10]。この原因として、絶縁層と強磁性層の界面で強磁性層の磁化が大幅に減少していることが示唆されている。最近、STO/LSMO ( $x = 0.4$ ) 界面を LAO/LSMO ( $x = 0.4$ ) とすることで、界面磁化の向上が報告されている [11]。この理由として、界面における電荷移動及び価数不整合層の違いによるものと考えられている。そこで、この界面の電子構造を明らかにするために、STO (3 ML)/LSMO ( $x = 0.4$ )/STO、LAO (3 ML)/LSMO ( $x$

= 0.4)/STO ヘテロ構造をレーザー-MBE 法で作製し、*in situ* 角度分解光電子分光測定を行った。図 10 に、*in situ* 角度分解光電子分光 ( $h\nu = 88$  eV)測定により決定した(a) LSMO ( $x = 0.4$ )/STO、(b) STO (3 ML)/LSMO ( $x = 0.4$ )/STO、(c) LAO (3 ML)/LSMO ( $x = 0.4$ )/STO のバンド構造を示す。(a)の LSMO ( $x = 0.4$ )/Nb-STO で $\Gamma$ 点を中心に明瞭に観測されている電子ポケットが、(b) STO キャップでは消失し、(c)の LAO キャップでは高結合エネルギー側にシフトすることが明らかになった。このことは、界面において、キャップ層の違いにより Mn  $3d_{e_g}$  状態のコヒーレント部分が変化していることを示しており、界面磁化と Mn  $3d_{e_g}$  状態コヒーレント部分の密接な関係が示唆された。すなわち、トンネル磁気抵抗素子の開発には界面での歪のデリケートな制御が不可欠であり、良好な特性を得るには Mn  $3d_{e_g}$  状態のコヒーレント部分を強くするような界面を形成すれば良いことを示唆している。

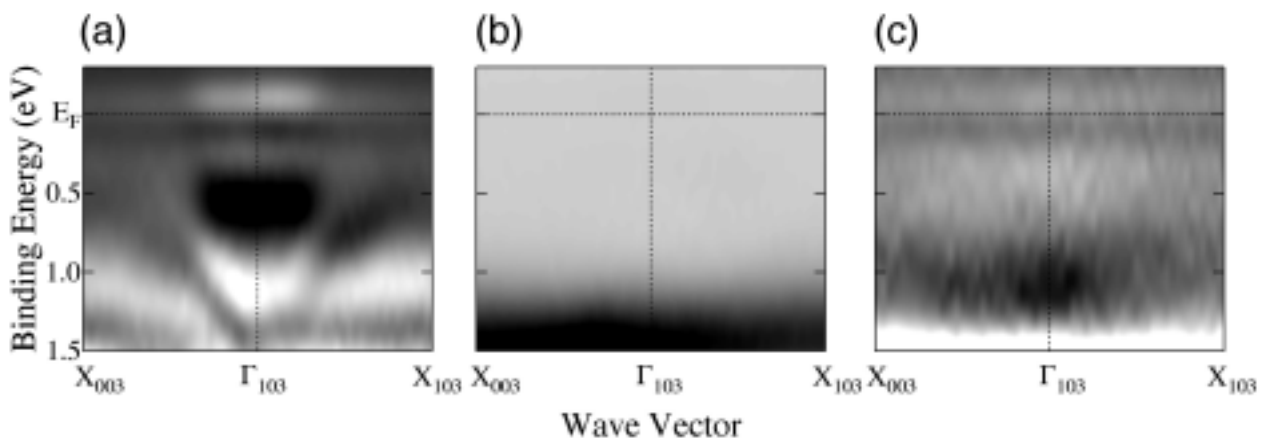


図 10. *in situ* 角度分解光電子分光 ( $h\nu = 88$  eV)により決定した(a) LSMO ( $x = 0.4$ )/STO、(b) STO (3 ML)/LSMO ( $x = 0.4$ )/STO、(c) LAO (3 ML)/LSMO ( $x = 0.4$ )/STO のバンド構造

#### 4. まとめと今後の展望

強相関酸化物エレクトロニクス用素子開発には半導体エレクトロニクスとは異なったアプローチが不可欠であり、本研究で用いた「結晶成長 + *in situ* 角度分解光電子分光」は強相関酸化物の真の電子状態・物性を解明する極めて有力な手法であることを実証した。具体的には、ペロプスカイト Mn 酸化物 LSMO のバンド構造に決定に初めて成功し、さらに電子状態がドーピング量、温度あるいは圧力によってどのように変化し制御可能か、について重要な知見を得た。

その結果、LSMO ( $x = 0.4$ )/STO 薄膜でフェルミ準位近傍に明瞭に観測された Mn  $3d(3x^2-r^2)$  majority band に基づく電子ポケットが、ホール数の減少に伴って徐々に消失していくことが明らかになった。このことは、フェルミ準位近傍のスペクトル強度移動による擬ギャップあるいはギャップ形成が、LSMO のホールドーピングに伴う金属-絶縁体転移の起源であることを示している。また、LSMO ( $x = 0.2$ ) 薄膜の温度変化において、強磁性金属-常磁性絶縁体転移に基づくスペクトル強度の移動を明瞭に観測し、温度に伴う強磁性秩序の安定化と動的ヤーン・テラー歪みに関連する電子-フォノン相互作用の存在が示唆された。さらに、圧縮応力を受けた LSMO ( $x = 0.4$ )/LAO 薄膜において電子ポケットが消失していたことから、基板応力による強磁性金属-C型反強磁性絶縁体転移は、圧縮応力に伴うヤーン・テラー歪みとバンド幅の減少により、Mn  $3d_{e_g}$  状態コヒーレント部分のスペクトル強度が非コヒーレント部分へ移動することで生じると結論づけた。

以上のように本研究は、LSMO のドーピング量・温度・圧力に伴う特異物性の起源が Mn  $3d$  電子の強い電

子・電子相互作用と電子・格子相互作用に密接に関わっていることを実験的に明らかにしたものである。本研究で得られた知見は、今後強相関遷移金属酸化物の理論構築やデバイス設計に対して重要な指針を与えるものと考えられる。さらに、STO/LSMO ( $x = 0.4$ )、LAO/LSMO ( $x = 0.4$ )超格子ヘテロ界面におけるバンド構造を決定するには、*in situ* 角度分解光電子分光測定が有効な手法であることを示した。従来の材料研究・素子開発はともすれば電子論的な理解よりプロセス改良による素子特性の向上に重点を置いたものが多かったが、強相関エレクトロニクスにおいては、本研究のような *in situ* 角度分解光電子分光による電子状態解析などの深い知見を着実に押さえ、表面・界面電子状態を制御する、という正攻法が不可欠であることを実証した。ますます高輝度化する放射光を活用し、人工格子構造などの新しい強相関遷移金属酸化物の界面バンド構造を明らかにすることで、新規物性探索に指針を与え、斬新なコンセプトに基づく素子構造の提案が可能になるものと確信している。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導を賜りました東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻の尾嶋正治教授、組頭広志准教授、同大学院理学系研究科物理学専攻の藤森淳教授に心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- [3] K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3406 (2003).
- [4] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).
- [5] A. Chikamatsu *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 195105 (2006).
- [6] T. Okuda, A. Asamitsu, Y. Tomioka, T. Kimura, Y. Taguchi, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **81**, 3203 (1998).
- [7] K. Horiba, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. B **71**, 155420 (2005).
- [8] A. Chikamatsu, H. Wadati, H. Kumigashira, M. Oshima, A. Fujimori, M. Lippmaa, K. Ono, M. Kawasaki, and H. Koinuma, Phys. Rev. B **76**, 201103(R) (2007).
- [9] Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 3790 (1999).
- [10] Y. Ogimoto, M. Izumi, A. Sawa, T. Manako, H. Sato, H. Akoh, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L369 (2003).
- [11] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, Science **305**, 646 (2004).