

放射光電子分光でみる酸化物へテロ界面の電子状態 Interfacial Electronic Structures of Oxide heterojunctions Studied by Photoemission Spectroscopy

組頭 広志

Hiroshi KUMIGASHIRA

¹Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

²CREST, Japan Science Technology Agency, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

*e-mail: kumigashira@sr.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

遷移金属酸化物は、超巨大磁気抵抗効果や高温超伝導といった異常物性を示すことから精力的な研究が進められている。これらは、電荷・スピン・軌道の自由度の競合により生じている。つまり、この自由度をヘテロ接合や超格子といった「超構造化」により制御できれば、バルクでは発現しないような物性を示す新規物質の開拓が可能となる。近年、レーザー分子線エピタキシー（レーザー-MBE）法の発展により、構造を原子レベルで制御した酸化物超格子・ヘテロ接合の作製が可能になってきており、ヘテロ界面におけるスピン相互作用、エピタキシャル応力、電荷移動等を巧みに利用してバルクでは発現しないような機能の開拓が行われている。これにより、抵抗変化型不揮発性メモリー効果やバンド絶縁体間での金属層発現など、酸化物ヘテロ界面においては従来の半導体における界面設計の常識を覆す現象が次々と報告されている。当然の事ながら、これらの物質開発においては、酸化物ヘテロ界面の電子状

態に関する情報を正しく得ることが必要不可欠となっている。

2. *in-situ* 放射光電子分光 - LaserMBE複合装置

ヘテロ界面電子状態の観測のためには、成長を原子レベルで制御し、かつ製作した薄膜・超格子をその場 (*in-situ*) で光電子分光測定することが必要不可欠である。そのため、図1の様にレーザー-MBE装置と光電子分光装置を超高真空下で連結した「レーザー-MBE-光電子分光複合装置」の開発を行ってきた [1]。現在、「元素選択性」等の優れた特徴をもつ放射光を駆使し、酸化物ヘテロ界面における電子状態についての研究を進めている。

3. 酸化物ヘテロ界面電子状態

放射光光電子分光によるヘテロ界面電子状態観測の例として、 LaAlO_3 (LAO)/ SrTiO_3 (STO) 界面の結果を図2に示す。ともにバンド絶縁体である LAO と STO のヘテロ接合では、

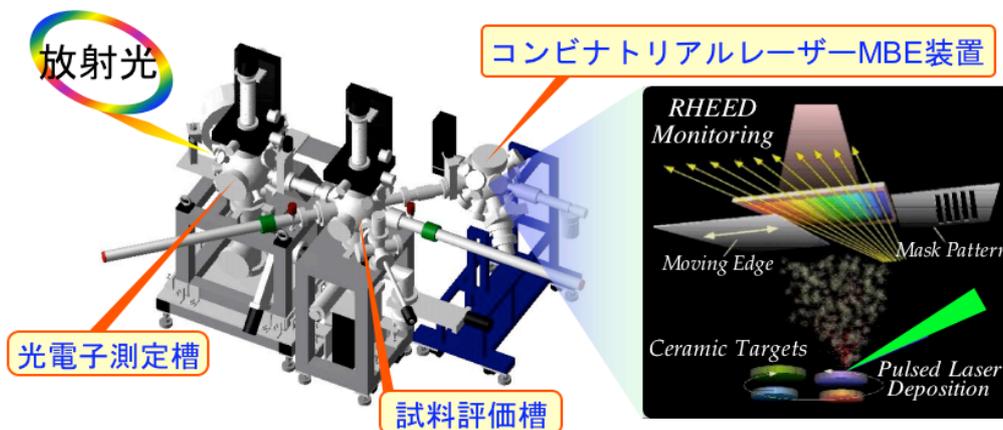


図1、「レーザー MBE- *in-situ* 光電子分光複合装置」の概略図

(LaO)⁺-TiO₂ 界面では金属的、(AlO₂)⁻-SrO 界面では絶縁体的な振る舞いをすることが報告されている [2]。この界面金属層の発現は、遷移金属酸化物へテロ界面特有の物理現象と考えられる。この「金属状態」の起源を明らかにするために *in situ* 放射光光電子分光を行った。図 2 (a) に示す TiO₂ 終端のフェルミ準位近傍のスペクトルでは、Ti 3d 部分状態密度に対する光励起断面積が共鳴増大する Ti 2p-3d 共鳴光電子分光測定においても、Ti³⁺ の存在を示す状態密度はフェルミ準位上に観測することはできなかった。このことは、界面極近傍での LaO 層から TiO₂ 層への短距離的な電荷移動が起きていないことを示している [3]。一方で、図 2 (b) に示すように、LAO/STO 界面の Ti 2p 内殻光電子分光測定では、LAO 薄膜堆積により、(LaO)⁺-TiO₂ 界面においては Ti 2p 内殻準位の高結合エネルギー側へのシフトが見られたのに対し、(AlO₂)⁻-SrO 界面においてはシフトが観測されなかった。このことは、(LaO)⁺-TiO₂ 界面では STO のバンドが高結合エネルギー側にバンドし、(AlO₂)⁻-SrO 界面ではフラットバンドの状態を保っていることを示している。これらの結果から、(LaO)⁺-TiO₂ 界面における金属層の発現は、STO の酸素欠損により生じたキャリアが、LAO/STO 界面の電荷不整合による電位発散を防ぐために界面に「長距離的に」集まることがその起源であると考えられる [3]。

4. まとめ

レーザー-MBE 酸化物薄膜作製装置と *in situ* 放射光光電子分光装置を組み合わせることによって、機能性酸化物界面における電子・化学状態の高精度分析が可能となった。特に、放射光ならではの解析技術を駆使することにより、これまで未知の領域であったテロ界

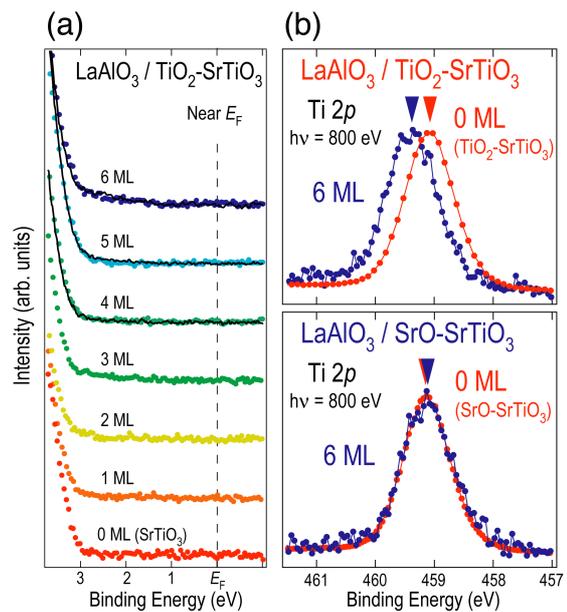


図 1. (a) LAO/TiO₂-STO 界面のフェルミ準位近傍のスペクトル。実線は Ti 2p-3d 共鳴光電子分光の結果を示す。図中の膜厚は全て LAO である。(b) LAO/TiO₂-STO 界面（金属）と LAO/SrO-SrTiO₃ 界面（絶縁体）の Ti 2p 内殻スペクトル。

面の状態が明らかになりつつある。組成・膜厚（次元性）・テロ構造依存性といった電子論的パラメータを変化させた時の電子状態の変化と物性変化との相関関係を特定し、物質設計にフィードバックすることは酸化物界面を用いた新機能開発には極めて有効な手法であり、高輝度放射光の利用と相まって今後の展開が期待される。

この研究は、吉松公平、安原隆太郎、簗原誠人、堀場弘司、尾嶋正治（東大工）、Mikk Lippmaa（東大物性研）、藤森淳（東大理）、川崎雅司（東北大金研）の各氏との共同研究である。

References (参考文献)

- [1] K. Horiba *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3406 (2003).
- [2] A. Ohtomo *et al.*, Nature **427**, 423 (2004).
- [3] K. Yoshimatsu *et al.*, **101**, 026802 (2008).

