

## LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> 界面における強磁性の解明

元結啓仁、侯秀一

### 【著者】

元結啓仁：物性研究所辛研究室所属。光電子顕微鏡を用いた表面・界面の磁区観察を専門とする。

侯 秀一：物性研究所リップマー研究室所属。パルスレーザー堆積法を用いた酸化物薄膜の作成を専門とする。

### 【背景】

非磁性絶縁体である LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 薄膜界面では、LaAlO<sub>3</sub> の極性による界面 TiO<sub>2</sub> 面への電荷の輸送がおこり、Ti<sup>4+</sup>の 3d<sup>0</sup> 電子から Ti<sup>3+</sup>の 3d<sup>0.5</sup> 電子配置を取り金属化することが知られている。[1] この輸送電荷量は LaAlO<sub>3</sub> 膜厚の増加に伴い増加する。近年この界面において強磁性の存在が報告[2]されていたが、界面ナノスケール磁性に対し高感度な測定が困難であるために、その直接的な証拠を得るに至っていなかった。また磁性に関するメカニズムについても議論が収束していなかった。

しかし最近、元結はレーザー励起光電子顕微鏡 (Laser-PEEM) を用いて、界面ナノスケール磁性に高感度な測定を行うことで室温下でもその強磁性が維持されている証拠を得た。今回、この磁性の制御と発現に関する更なる理解を試みた。

一般に強磁性発現の指標となるストーナーの条件  $D(E_F) \cdot I_{XC} \geq 1$  を考えてみる。ストーナーパラメーター  $I_{XC}$  は物質に固有な一定の値であるため、フェルミエネルギーにおける状態密度  $D(E_F)$  がより大きい物質において、ストーナーの条件をより満たすことが分かる。CaTiO<sub>3</sub> は疑ペロブスカイトであり、TiO<sub>6</sub> の正八面体が回転した構造をとっている。Ganguli らの報告[3]によると、LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> 界面ではこの正八面体の回転の効果によるバンド構造の変化により、LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> よりも  $D(E_F)$  がより大きくなると計算されている ( $D(E_F) \cdot I_{XC} = 1.22$ )。したがって LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> では LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ( $D(E_F) \cdot I_{XC} = 1.02$ ) より強固な強磁性が発現すると予想されている。また、LaAlO<sub>3</sub> 膜による電荷輸送は 5 unit cell (5 uc) 以上で起こり、ストーナーの条件は 15 uc 以上で満たされることが計算で示唆されている。しかしながら LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> 薄膜が作成された報告はなく、その磁性に関する実験的報告も皆無であった。

このような背景のもと、酸化物薄膜を作成してきた侯と、Laser-PEEM を用いて磁気ドメインを観測してきた元結が協力して共同研究を行うこととなった。本共同研究では侯が薄膜試料の作成を担当し、元結がその界面ナノスケール強磁性の観測を担当することで、LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> 界面における強磁性の存在を明らかにすることを目的とした。

## 【手法】

LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> 薄膜試料はすべてパルスレーザー堆積法を用いて作成した。基板には Surface net 社の CaTiO<sub>3</sub> (010) (格子定数: a= 5.44Å, b= 7.64Å, c= 5.37Å) を使用した。試料の磁性観測には Laser-PEEM を使用した。Laser-PEEM では 4.66 eV のレーザー光により物質内部の電子を励起し、光電子として検出する。この低エネルギーのレーザーでは、価電子帯からの光電子放出は起きず、伝導帯の光電子のみを選択的に励起することができる。今回の試料では、二次元界面を選択的に高感度に検出することになる。顕微モードでは、実空間での光電子イメージングを行い、円偏光を左右切り替えることで磁気円二色性 (MCD) のイメージングを行う。分光モードでは光電子のエネルギー分解と角度分解を行い、バンド分散の観測を行う。また、その他の磁性評価に SQUID を用いた。

## 【結果】

### (1) 試料作成

Laser-PEEM は測定に平坦な表面状態を必要とするため、まずは CaTiO<sub>3</sub> 基板の表面出しを行った。条件を変えながら真空チャンバー内でのプレアニール処理を試みた結果、酸素圧  $1 \times 10^{-3}$  Torr、基板温度 850° C にて 10 分間のプレアニールが最適だとわかった (Fig. 1)。LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> 薄膜の成膜条件は、酸素圧酸素圧  $1 \times 10^{-5}$  Torr、基板温度 750° C を用いた。膜厚依存性を見るために膜厚は 2 unit cell (uc)、5 uc、15 uc、30 uc と 4 種類作成した。

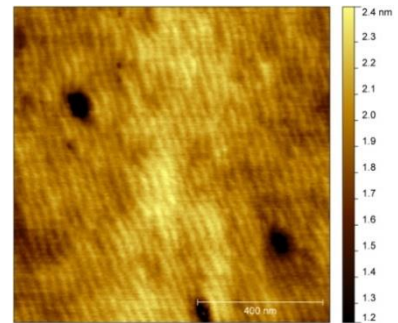


Fig. 1 プレアニール後の CaTiO<sub>3</sub> 基板表面 (1000nm × 1000nm)

### (2) 磁化測定

SQUID による磁化測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は既に CaTiO<sub>3</sub> のバルクの反磁性成分を差し引いてある。磁化曲線からは 2000 Oe 程度で飽和する  $5 \times 10^{-7}$  emu 程度の磁化成分が見られたが、膜厚依存性はなく、さらに CaTiO<sub>3</sub> 基板からも検出された。これは測定時に混入した磁性不純物、または CaTiO<sub>3</sub> 基板のカチオン欠陥に由来するバルクの強磁性成分の影響[4]の可能性が挙げられる。

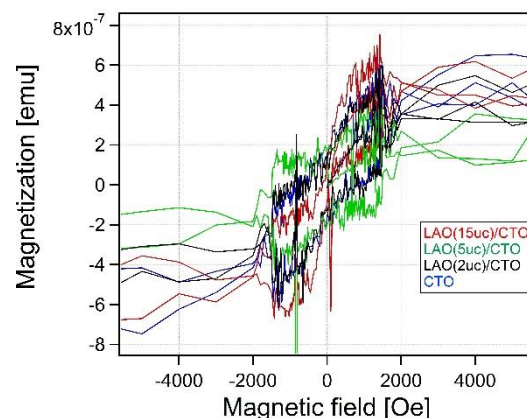


Fig. 2 SQUID による磁化測定結果

SQUID による測定では今回の研究対象である LaAlO<sub>3</sub> 薄膜の膜厚増加に伴う強磁性は見られなかった。これは輸送電荷による磁性は界面ナノスケールにしか存在しないため、バルクの磁性成分に埋もれてしまった

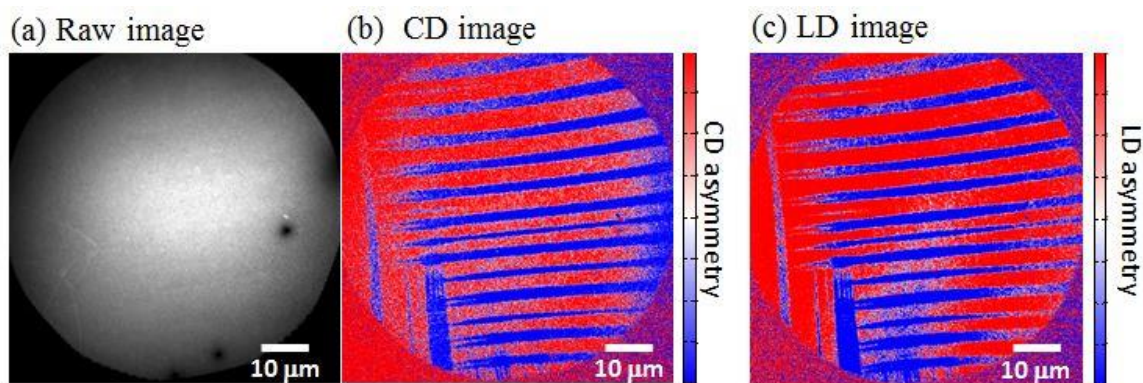


Fig. 3 LaAlO<sub>3</sub>(15 uc)/CaTiO<sub>3</sub>の(a)光電子像 (b)CD像 (c)LD像

可能性がある。そのため、界面磁性を調べるには、界面をより高感度に検出する手法が必要である。そこで次に Laser-PEEM による測定を行った。

### (3) Laser-PEEM による磁区観察

#### ツインドメイン

観測した実空間の光電子像と円二色性(CD)像を Fig. 3 (a)、(b)に示す。光電子像 (Fig. 3 (a))では見られない数ミクロンのドメインを CD 像(Fig. 3 (b))では観察した。このドメインの性質を調べるために、線二色性(LD)の測定を行ったが、円二色性同様にドメインが観察された。線二色性の結果からは、空間反転対称性の破れに起因するドメインであると考えられる。CaTiO<sub>3</sub> は斜方晶であり、構造のツインドメインが形成されていることが分かっている。確かに、Fig.3 のドメインは試料の a 軸 b 軸方向に沿って形成されていることが見てとれる。

#### 磁気イメージング

Fig. 4 に磁気イメージングの測定結果を示す。Fig. 4 (a)~(c)はそれぞれ LaAlO<sub>3</sub> の膜厚が 15、5、2 uc の試料の CD 像であり、Fig. 3 と同様のツインドメインを観察した。Fig. 4 (e)~(h)は(a)~(c)のツインドメイン内の×印の位置で拡大して取られた CD 像であり、ツインドメインによる CD 成分は差し引いてあるため、本質的な磁性成分 MCD であると考えられる。Fig. 4 (e)、(f)では、磁気ドメインがはっきりと観察されたが、Fig. 4(g)、(h)では観察されなかった。このことは Gauguli らの報告と一致する。

Fig. 5 のグラフは Fig. 4 (e)~(f)の解析結果である。MCD 非対称度の強さとドメインの大きさを評価するために、CD 像におけるコントラストの平均と自己相関長を見積もった。Fig. 5 のグラフでは LaAlO<sub>3</sub> の膜厚依存性を見るためにそれらを縦軸にプロットした。膜厚上昇に伴い、ドメインが大きくなり、MCD 非対称度が増加していることが分かる。2 uc の試料の結果については、光電子強度が弱かったために検出器のノイズとそのムラを含んでいるため、過大評価されてしまっている。15 uc の試料については、強磁性ドメインとして有意な自己相関長と MCD 非対称度であり、其々45 nm と 0.8 %となった。磁気ドメインの有無から、強磁性の存在と膜厚依存性があることが判明した。

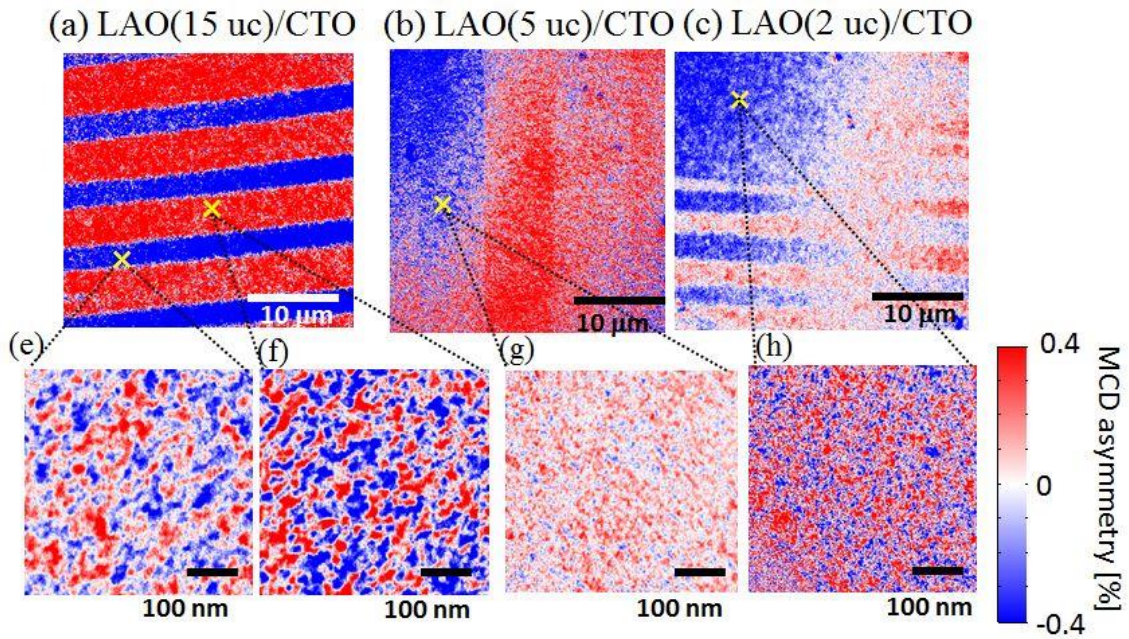


Fig. 4 LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub>の磁気イメージ  
 (a)~(c) LaAlO<sub>3</sub> (15, 5, 2 uc)/CaTiO<sub>3</sub>の視野 30 μm での CD 像。  
 (e)~(h) (a)~(c)における×印の視野 500 nm での CD 像。

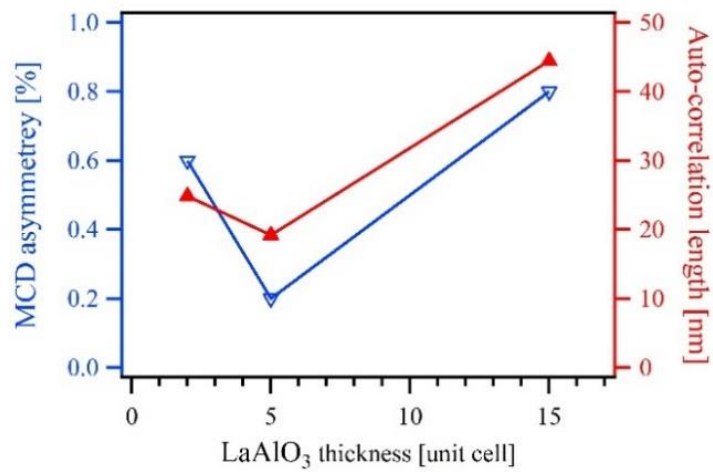


Fig. 5 磁気イメージング結果の MCD 非対称度とドメインサイズの LaAlO<sub>3</sub> 膜厚依存性

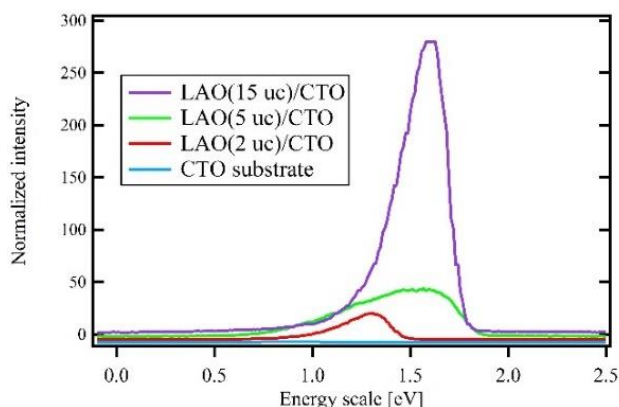


Fig.6 LaAlO<sub>3</sub> の膜厚変化による光電子スペクトルの変化

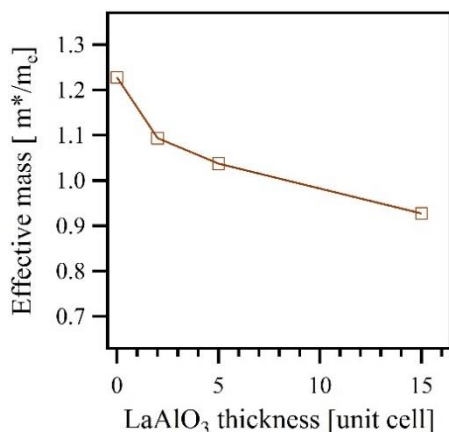


Fig. 8 LaAlO<sub>3</sub>の膜厚変化による有効質量の変化

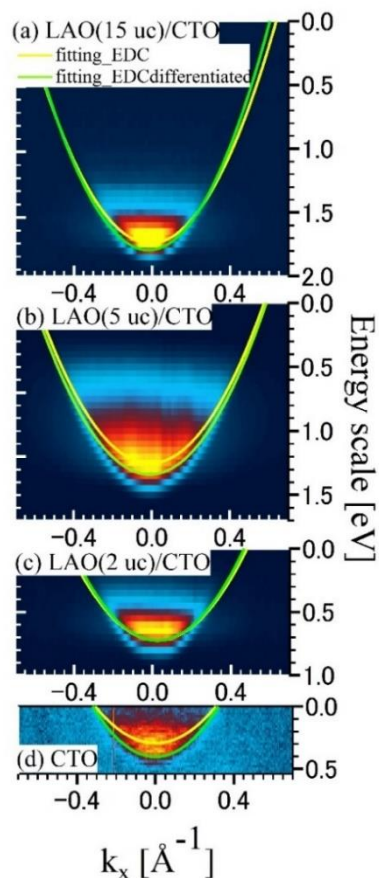


Fig.7 LaAlO<sub>3</sub> 薄膜 (膜厚(a)15 uc (b)5 uc (c) 2 uc) および (d) CaTiO<sub>3</sub> 基板におけるバンド分散 (角度分解光電子分光により測定)

#### (4) 分光測定

続いて、LaAlO<sub>3</sub> 膜厚の増加に伴う電子状態の変化を観察するため、光電子分光測定を行った。Fig. 4 (e)~(h)と同じ観察箇所にて、光電分光測定を行った結果を Fig. 6 に示す。フェルミエネルギーを決定しておらず、エネルギー軸は単なるスケールとして付記した。LaAlO<sub>3</sub> の膜厚増加に伴い、スペクトルのエネルギー幅が深くなっていること、また光電子強度が増加していることがわかる。これらは LaAlO<sub>3</sub> 膜厚の増加に伴う LaAlO<sub>3</sub> による電荷移動量の増加に対応し、磁気イメージングで顕著な違いが見られた 15 uc の試料とそれ以外 (5、2 uc) の試料で大きく変化していたことが分かった。

また、参照として測定した CaTiO<sub>3</sub> 基板からも光電子強度が得られた。これは、欠損によってバルクでキャリアドーピングされた電子状態を観測していると考えられる。しかしながら CaTiO<sub>3</sub> 基板と LaAlO<sub>3</sub>/CaTiO<sub>3</sub> の光電子強度を比較すると 100 倍以上の差があ

ることから、磁気イメージングで観測していた光電子は、 $\text{CaTiO}_3$  の欠損由来のキャリアではなく、 $\text{LaAlO}_3$  の電荷移動によるキャリアが支配的であったと言える。

角度分解光電子分光の結果を Fig. 7 に示す。伝導バンドによるバンド分散を観察した。Fig. 7 には載せてないが、 $k_x$ - $k_y$  平面上で等方的な Fermi 面が得られたことから  $d_{xy}$  軌道を観測していると考えられる。また興味深いことに分散の曲率に変化している様子が見られた。Fig. 7 におけるバンドの曲率から有効質量を見積もった結果を Fig. 8 のグラフに記す。 $\text{LaAlO}_3$  の膜厚増加に伴い、有効質量が減少していることが分かった。3 つの  $d$  軌道が縮退しているバルクと  $d_{xy}$  軌道が低準位に分裂する二次元界面では ( $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{LaAlO}_3/\text{CaTiO}_3$ )、バンド構造の変化が見られる[5]が、今回のように二次元的なキャリアが形成された後 (2 uc  $\rightarrow$  5 uc  $\rightarrow$  15 uc) にバンド構造が連続的に変化していく事例はない。磁気イメージングの結果と比較すると、磁気ドメインの発現する 15 uc では有効質量も減少していたことが分かった。

#### 【まとめ】

本研究において、初めてパルスレーザー堆積法によりナノスケール平坦な、かつ界面キャリア形成がなされる高品質の  $\text{LaAlO}_3/\text{CaTiO}_3$  薄膜の作成に成功した。

Laser-PEEM による磁気イメージングの結果、 $\text{LaAlO}_3/\text{CaTiO}_3$  界面に強磁性が形成されていることを初めて観測した。また膜厚依存性も見られ、 $\text{LaAlO}_3$  膜厚 15 uc 未満の試料では強磁性は観測されなかった。

光電子分光測定による電子状態の観測では、 $\text{LaAlO}_3$  膜厚の増加に伴い、 $\text{LaAlO}_3$  膜による電荷輸送量が著しく増加し、界面キャリアが増加していることが分かった。電荷輸送量が十分に多かった 15 uc の試料でのみ強磁性が発現していた点は Ganfuli らの計算と一致した。また有効質量の減少も見られたが、これについては今後の更なる評価が必要である。さらなる研究によって、詳細な磁性と界面電子状態の関連性が明らかになることを望む。

#### 【謝辞】

指導教官である物性研究所・辛埴先生と同・ミックリップマー先生には、今回の融合研究に賛同し、実験に協力していただいたことを感謝致します。また、副指導教官である工学系研究科電気系工学専攻・田中雅明先生と工学系研究科物理工学専攻・川崎雅司先生には、報告を通して議論によるお力添えをいただいたことを感謝致します。リーディング大学院 MERIT プログラムには、融合研究という機会と研究費用を与えていただいたことを深く感謝致します。

#### 【参考文献】

[1] A. Ohtomo & H.Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).

- [2] Ariando *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 188(2011).
- [3] N. Ganguli and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 127201 (2014).
- [4] L. Sun *et al.*, *IEEE Transactions on Magnetics* **50**, 2303404 (2014).
- [5] N. C. Plumb *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 086801 (2014).