

光電子顕微鏡(PEEM)を用いたペロブスカイト酸化物 積層膜界面におけるダイポール層の積層順序の検証

田村敦史¹, 影山遥一²

¹東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻 喜多研究室

²東京大学大学院 新領域創成科学研究科物質系専攻 芝内研究室

著者紹介

田村敦史 ペロブスカイト酸化物におけるダイポール層の積層順序制御によって界面ダイポール効果を制御する研究を行ってきた。本研究では試料作製を担当した。

影山遥一 光電子顕微鏡(PEEM)を用いた強誘電性材料のドメインを観察する研究を行ってきた。本研究では PEEM 測定を担当した。

1 背景

これまで、ペロブスカイト酸化物エピタキシャル積層構造における、ダイポール効果の発現と制御の検討が行われてきた[1,2]。その一例として SrTiO₃(STO) /LaAlO₃(LAO) /SrRuO₃(SRO) /STO subs.積層構造におけるダイポール効果があげられる。ダイポール効果の制御のためには、ダイポール層である LAO 層中の(AIO₂)⁻層および(LaO)⁺層の積層順序が重要であること予想されていた。これは、(AIO₂)⁻層から成長するか、(LaO)⁺層から成長するかによってダイポール効果の向きが逆転するためである。そこで、上述の構造に対して、SrAlO_x(SAO)をダイポール層 LAO の下地として挿入したところ、巨視的なダイポール効果に変化していることが XPS を利用した申請者らの研究により発見されている[3,4]。このダイポール効果の変化の原因は SAO がダイポール層の積層順序を変調したことにあると予想される。実際、水平力顕微鏡(LFM)による LAO 表面終端原子の観察から、SAO を挿入していない試料では LAO 表面終端原子の異なる領域がパッチワークのように分布している一方で、SAO を挿入している試料では、LAO の表面終端原子がほとんど揃っていることが示唆されていた[4]。LAO は(AIO₂)⁻層と(LaO)⁺層が交互に積層された構造であり、層数を正しく制御すれば表面終端原子を観察することで、積層順序が分かると考えられる。しかし、LFM は表面の凹凸などにも影響を受けるため、表面終端原子を

観察する手法として間接的である。XPS を用いれば、より直接的に表面敏感な観察が可能ではあるが、空間分解の良い μ -XPS を用いても数百 nm の構造を観察することは難しい可能性が高い。そこで、光電子顕微鏡(PEEM)[5]を用いた実験により、表面終端原子の分布の違いを明らかにすることを旨とする。レーザーPEEM は数十 nm の空間分解能を持ち、積層順序の違いに伴う表面終端原子分布の変化を観察するのに適していると考えられる。

2 実験手法

試料は KrF(248 nm)エキシマレーザーを利用した、pulsed laser deposition(PLD)法を用いて作製した。STO(001)単結晶基板上に、下部電極として導電性酸化物 SRO を 65 nm、ダイポール層として LAO を 750°C で順に堆積した。利用したレーザーのエネルギー密度は 0.5 J/cm^2 であった。試料面内において二つの領域を作り分け、ある領域に対しては $(\text{AlO}_2)^-$ と $(\text{LaO})^+$ 単原子層の積層順序の変調を行うために、SRO 層と LAO 層の間に 0.2 nm の SAO を挿入した。具体的な試料構造としては、LAO/SRO/STO 基板積層構造及び、LAO/SAO/SRO/STO 基板積層構造の二種類である。このとき先行研究に基づけば、SAO の有無によって以下の図 1 に示すような積層構造を持つと想定される。

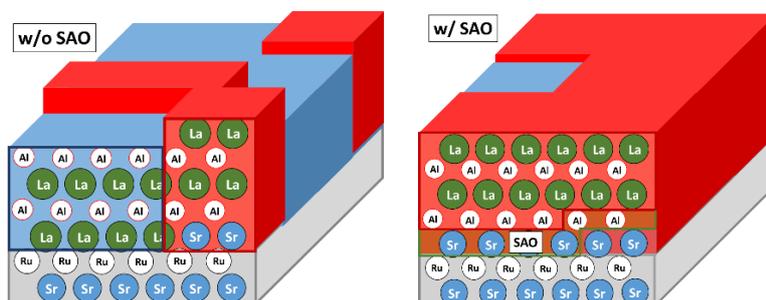


図 1. SAO の挿入の有無によるダイポール層 LAO の積層順序の変調の予想図。左の図は SAO を挿入していない場合で右の図は SAO を挿入した場合を示している。

図 1 に示すように、SAO を挿入していない試料においては、LAO の成長は (SrO) 層からは $(\text{AlO}_2)^-$ 層が、 (RuO_2) 層からは $(\text{LaO})^+$ 層が成長すると考えられる。よって二種類のダイポール効果の向きが試料面内で共存することになる。一方で SAO を挿入した試料については、SRO の試料表面が (SrO) 層または $(\text{AlO}_2)^-$ 層になるため、LAO を成長した場合は常に $(\text{AlO}_2)^-$ 層から積層が開始することとなる。よって LAO 層の積層順序が揃うことが期待される。

また、測定手法に用いる PEEM のレーザーエネルギーは 2.44 eV である。試料に電圧を印加して、その電圧を掃引し、試料表面ポテンシャルを変化させながら光電子を観察することで、試料表面における cut-off energy の分布を観察する。Cut-off energy は光電子の運動エネルギーが 0 になる点でありこれは表面終端原子の違いやダイポール効果の有無によ

って変化する。そして、PEEM は空間分解能が高いため、試料表面の分布を観察し、LFMの結果と比較することで、巨視的なダイポール効果と積層順序の変調の相関を明らかにする。

3 結果および考察

以下の図 2(a)は PEEM で観察した視野 $50\mu\text{m}$ の PEEM 像である。

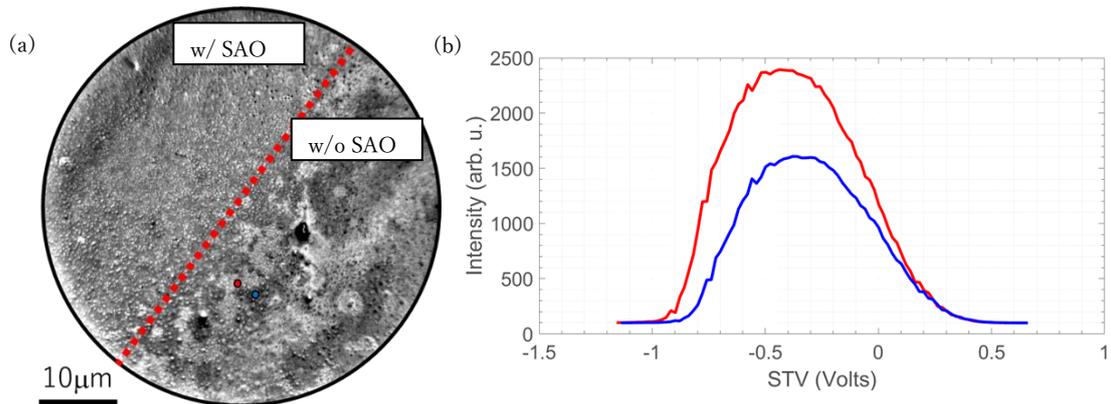


図 2 (a). 視野 $50\mu\text{m}$ の LAO 表面の PEEM 像。左側は SAO を挿入している領域(w/ SAO)、右側は SAO を挿入していない領域である。(b). 図 2 (a)中に示された赤と青の点における光電子強度の電圧依存性。

ただし図 2(a)は、装置に影響された光電子強度のポテンシャル分布を補正したものとなっている。この図は、作製した試料において SAO を挿入した領域と挿入していない領域の境界付近を観察した像となっている。図の赤線が境界である。境界より左側は光電子の強度がほとんど一定であり、均一である一方で、境界より右側は光電子の強度が弱い領域の中に、強度が強い領域が分布している。この強度の違いは LAO の積層順序が異なることを原因とした界面準位密度の違いが影響を与えている可能性がある。

また図 2(b)は図中に示した赤色の点と青色の点の、電圧を掃引した際の光電子スペクトルである。電圧が低い側のスペクトル端は cut-off energy に対応し、電圧が高い側のスペクトル端はフェルミ準位に対応する。この図から、強度の違いがあることを考慮すれば、フェルミ準位側はほとんど一致しているのに対して、cut-off energy 側は 0.1 eV 程度ずれていることが明らかとなった。ただし、このシフトは先行研究で、XPS で観察されたシフト (0.5 eV 程度) よりも小さかった。この原因は必ずしも明らかではないが、ダイポール効果および仕事関数の違いの両者が cut-off energy の違いに影響を与えるため、同じ物理量を観察しているわけではない点に注意が必要である。いずれにしても、cut-off energy のシフトは表面終端原子の違いまたはダイポール効果の違いを意味し、積層順序が異なる領域が SAO を挿入していない試料において分布していることを示している。

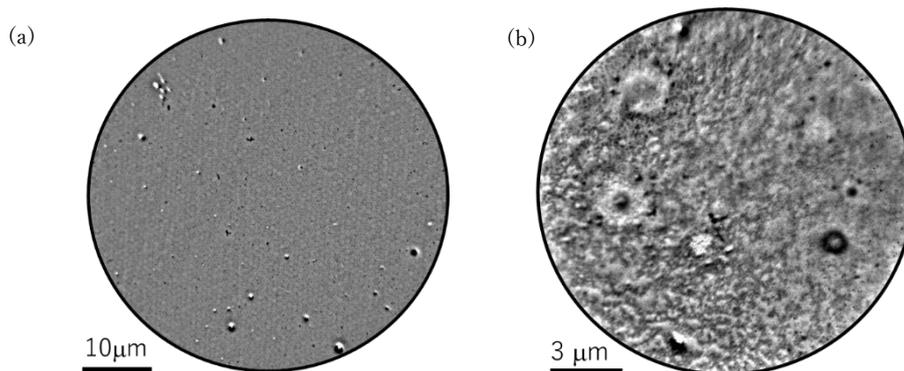


図3 (a)領域 w/ SAO および (b)領域 w/o SAO の PEEM 像。ただし、w/ SAO の領域では視野 $50\mu\text{m}$ であり w/o SAO の領域では視野 $15\mu\text{m}$ 。

図3(a)はSAOを挿入した領域に移動して撮影したPEEM像であり明確なコントラスト差はない。表面の粒子状の構造は汚れであると考えられ、六角形の構造は装置によるノイズ（光電子のシグナルを増幅するMCPのノイズ）である。図3(b)は細かい構造を見るために視野 $15\mu\text{m}$ に狭めており、コントラストは明確に観察された。

また、AFMの観察結果からSAOを挿入していない表面のほうがSAOを挿入した表面よりも表面粗さが 1nm 程度大きいことが明らかになっている。しかし、表面の凹凸があっても、表面終端原子が同じである限り、仕事関数は変化しないと考えられるため、表面形態の影響は支配的でないと思定される。

4 結論

SAOを挿入していない場合では、LAOの表面は不均一である一方で、SAOの挿入した場合は、LAOの表面はほとんど均一であることが明らかとなった。SAOを挿入していない領域に着目した際に、異なる仕事関数を持つ領域が存在することが明らかとなった。これは表面終端原子の違いに起因するものと考えられる。よって、SAOの挿入により、表面終端原子が不均一な状態から、均一な状態に制御されたことが明らかとなった。LAOの単原子層層数を正確に制御できていることと併せて考えれば、SAOの挿入によってLAOの積層順序を変調されていることが分かった。以上のLAO表面についての結果は水平力顕微鏡による観察の結果と整合することから、直接的な観察手法を用いてLAOの積層順序についてモデルが妥当であることが検証された。

5 謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員である東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 / 工学部マテリアル工学科の喜多浩之教授、東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の芝内孝禎教授には多大なご支援、ご指導を賜りましたこと、心よりお礼申し上げます。また、測定における PEEM 装置の利用に関しまして東京大学大学院新領域創成科学研究科の谷内敏之特任准教授に、試料作成における PLD 装置の利用に関しましては九州大学大学院システム情報科学研究院電気電子工学専攻の矢嶋赳彬准教授に多大なご協力をいただきまして、大変感謝しております。終わりに、本融合研究の機会を提供して下さった MERIT プログラムに深く感謝いたします。

参考文献

- [1] T. Yajima, Y. Hikita, M. Minohara, C. Bell, J. A. Mundy, L. F. Kourkoutis, D. A. Muller, H. Kumigashira, M. Oshima and H. Y. Hwang, *Nat. Commun.* 6, 6759 (2015).
- [2] T. Yajima, M. Minohara, C. Bell, H. Y. Hwang and Y. Hikita, *Appl. Phys. Lett.* 113, 221603 (2018).
- [3] A. Tamura S. Jang, Y. G. Park, H. Lim and K. Kita, *Solid State Electronics* 185, 108128 (2021).
- [4] A. Tamura and K. Kita, *J. Appl. Phys.* 134, 235301 (2023).
- [5] T. Taniuchi, Y. Motoyui, K. Morozumi, T.C. Rodel, F. Fortuna, A.F. Santander-Syro and S. Shin, *Nat. Commun.* 7, 1, 11781 (2016).