

## 硬 X 線光電子分光を用いた強相関ナノ構造の電子状態研究 Hard x-ray photoemission study for the electronic structure of strongly- correlated oxide nanostructures

堀場弘司、組頭広志、簗原誠人、豊田大介、大久保勇男、尾嶋正治  
Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Makoto Minohara, Daisuke Toyota, Isao Okubo,  
and Masaharu Oshima

東京大学大学院工学系研究科  
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

近年、SrRuO<sub>3</sub> (SRO) / SrTiO<sub>3</sub> (STO) のヘテロ接合において、パルス電圧印加による低抵抗 - 高抵抗状態のスイッチング現象 (CER 効果) が発見され、注目を集めている。その物性の起源を解明するため、大型放射光施設 SPring-8 の BL47XU の硬 X 線光電子分光を用いて、STO (3 ML) / SRO (n ML) / Nb:STO ヘテロ構造における、埋もれた界面の電子状態観察を行った。Ru 4d 状態密度の SRO 依存性の結果から、SRO / STO ヘテロ界面において、かなり理想的な金属 - 絶縁体界面が形成されていることが明らかになった。このことは、SRO / STO の金属 - 絶縁体界面におけるショットキー接合が、CER 効果発現のメカニズムに大きく関与していることを示唆している。

SrRuO<sub>3</sub> (SRO) / SrTiO<sub>3</sub> (STO) heterostructures have attracted much attention owing to the discovery of reversible resistance switching by applying pulsed voltage, that is, colossal electroresistance (CER) effect. In order to clarify the mechanism of the CER effect in SRO / STO heterostructures, we have investigated the electronic structure of SRO layers sandwiched between STO layer using hard x-ray photoemission spectroscopy at SPring-8 BL47XU. From SRO thickness dependence of Ru 4d partial density of states, the formation of ideal metal-insulator junction at the SRO / STO heterointerface was clarified. This result suggests that Schottky junction at the SRO / STO metal-insulator interface plays an important role as the mechanism of CER effect.

### 背景と研究目的

近年、強相関電子系が引き起こす興味深い物性を利用した「強相関エレクトロニクス」が半導体デバイスに替わる次世代の基幹エレクトロニクスとして注目を集めている。現在では、レーザー MBE 法の進歩により、このような強相関酸化物を原子レベルでの制御

し、人工格子や量子細線・量子ドット等のナノ構造を作製することも可能になっている。また、これらのナノ構造において、従来のバルク物質では見られなかった新たな物性やデバイス特性も発見されている。その中で近年、SrRuO<sub>3</sub> (SRO) 薄膜と SrTiO<sub>3</sub> (STO) のヘテロ接合において、パルス電圧の極性による低

抵抗 - 高抵抗状態のスイッチング現象 (CER 効果) が発見され、新規メモリー素子への応用の期待が高まっている。

このようなナノ構造においては、特にそのヘテロ接合界面での特異な電子状態が物性に大きな影響を与えられている。このような、デバイス特性に直結するヘテロ界面における特異的な電子状態を明らかにすることは、これら強相関ナノ構造における物性のメカニズムを明らかにし、新たなデバイス設計への指針を与える上でも非常に重要である。

光電子分光法は電子状態を直接観測する非常に強力なツールであるが、試料の表面近傍から放出される光電子しか検出出来ないという原理的な弱点があるため、これまで試料の深い部分に存在する界面の電子状態を調べることは非常に困難であった。最近、SPring-8の超高輝度 X 線を利用することにより、従来の光電子分光法より飛躍的に光電子の脱出深さが大きくなる硬 X 線励起の光電子分光を、高分解能・高スループットで行うことが可能になってきた<sup>24)</sup>。そこで我々は、この検出深さの大きな硬 X 線光電子分光法を用いて、SRO/STO 超格子のヘテロ界面における特異的な電子状態を直接観察し、系統的・定量的に解析することにより、このヘテロ界面に生じる特異な物性の起源を解明していくことを目的として研究を行った。

## 実験

実験は BL47XU に設置された硬 X 線光電子分光装置を用いて行った。測定試料は、レーザー MBE 法を用いて Nb ドープ STO(001) 基板上に作製した、SRO 膜厚を変化させた STO

(3 ML) / SRO (n ML) / Nb:STO 積層ナノ構造である。図 1 に試料の模式図を示す。光電子スペクトルには全ての電子状態を平均化した情報が反映されるが、SRO 膜厚の変化により、光電子スペクトルにおける界面電子状態の寄与する割合が変化するため、その変化を系統的に調べることにより、界面における特異的な電子状態に対する知見を得ることが可能となる。

## 結果と考察

図 2 に、SRO 膜厚を変化させた STO (3 ML) / SRO (n ML) / Nb:STO 積層ナノ構造について得られた価電子帯の光電子スペクトルを示す。SRO 膜厚の変化に伴い、系統的に電子状態が変化している様子が見て取れる。3 eV から 10 eV にかけての構造は、O 2p バンドに

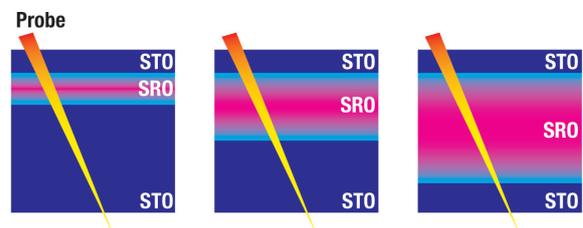


Fig. 1 Schematic diagram of measured STO (3 ML) / SRO (n ML) / Nb: STO heterostructure samples

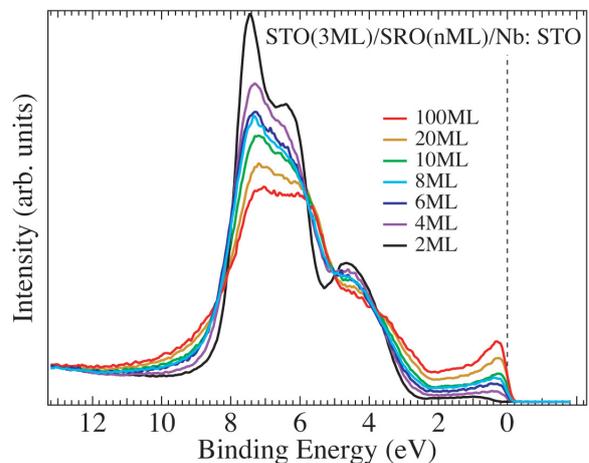


Fig. 2 Hard x-ray valence band photoemission spectra of STO (3 ML) / SRO (n ML) / Nb: STO hetero -structures

よるものであり、これは SRO と STO 両方のバンド構造を反映する。一方、STO はバンドギャップ 3.2eV の n 型半導体であり、3eV 以下には電子が存在しないため、フェルミ準位 ( $E_F$ ) から 2 eV までの構造は SRO の Ru 4d バンドのみを反映していると考えられる。従って、3 eV から 10 eV にかけての構造が減少し、2 eV 以下の構造が増加していく様子は、単純に SRO 膜厚の増加に伴う Ru 4d 電子状態密度の増加として説明付けられる。

図 3 に、SRO 薄膜内における界面電子状態と薄膜内部の電子状態の寄与を調べるために、Ru 4d バンドの部分を拡大し、Ru 4d 電子状態密度で規格化した図を示す。SRO 膜厚 2 ML、すなわち上部界面と下部界面のみで構成されたヘテロ構造においては、Ru 4d 電子状態にエネルギーギャップが観測され、SRO/STO 界面に絶縁体的な SRO 層が形成されていることが明らかになった。一方、SRO 膜厚 4 ML においては、 $E_F$  上に鋭い状態密度が観測され、厚膜の電子状態とほとんど変化がないということが明らかになった。このことは、SRO/STO ヘテロ構造に関しては、界面における電子状態の変化が 1 層のみにとどまっており、ほぼ理想的な金属/絶縁体接合のショットキー界面を形成しているということを示しており、このショットキー接合が CER 効果の発現機構に大きく関与していることが示唆される。

### 今後の課題

電子状態における界面の寄与をより精度良く抽出し、定量的に評価するためには、光電子の検出角度を変化させて、検出深さ依存性を測定する手法が効果的である。しかし現

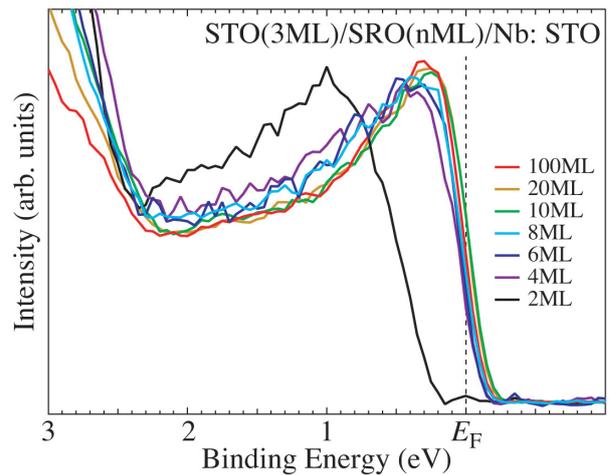


Fig. 3 The expanded graph of valence band photoemission spectra of STO (3 ML) / SRO (n ML) / Nb: STO heterostructures in near- $E_F$  region.

状の実験配置では、光電子の検出角度を硬 X 線の入射角度と独立に変化させることが出来ないために、精度の良い角度依存性の測定が困難である。そこで今後は実験配置の変更を検討し、精度の良い検出角度依存性の測定を行いたい。

### 参考文献

- 1) T. Fujii *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 012107.
- 2) K. Kobayashi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1005.
- 3) Y. Takata *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4310.
- 4) K. Kobayashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1029.