

光電子分光・軟 X 線吸収による強磁性混晶遷移金属化合物の電子状態の研究
Research on the electronic structures of ferromagnetic alloyed transition-metal oxides proved by the photo-electron emission and soft x-ray absorption spectroscopies

牧野哲征、寺井恒太、岡根哲夫、藤森伸一、古田洋平、速水 翔

T. Makino, K. Terai, T. Okane, S. Fujimori, Y. Furuta, S. Hayami

兵庫県立大学大学院理学研究科、日本原子力研究所

Universiti of hyogo school of material science, JAEA

我々は $\text{Ca}(\text{Ru,Ti})\text{O}_3$ における光電子放出スペクトルを測定した。観測されたフェルミレベル近傍の伝導帯は幅広くなっており、そのエネルギー近傍での光放出強度はバンド計算に比べ強まっているであろう可能性が高いという感触を得た。混晶にすることによる電子構造の変化を調べるためにその場光電子分光を行った。フェルミレベル近傍でのスペクトルを解釈するに際し、電子相関の効果が重要である可能性が高いと結論づけた。

We measured photoemission spectrum for $\text{Ca}(\text{Ru,Ti})\text{O}_3$. The conduction band near the observed Fermi level had broaden. It seems that the photoemission intensity near the Fermi energy is higher than the calculation. We operated in-situ X-ray photoelectron spectroscopy to examine change come from to be mixed crystal of electron structure. We concluded electron correlation is important in interpreting the spectrum near the Fermi energy.

背景と研究目的

CaRuO_3 および CaTiO_3 はともに単体では常磁性であるがそれらを混晶化し、 $\text{Ca}(\text{Ru,Ti})\text{O}_3$ とすることによって強磁性体となることが、2001年 He らの研究グループにより報告された。[1] この強磁性の発現に関しては、当該混晶の含有する不均一性によるポテンシャル揺らぎや混晶クラスター界面近傍での閉じこめ効果が大きな役割を果たすことが予想される。また、単体では常磁性、混晶では強磁性ということなので、混晶においてはコヒーレントポテンシャル近似での理論計算が予測する以上に大きく電子状態が変調を受けている

可能性も高い。このようにいままで発見されてきた磁性化合物における強磁性発現とはそのメカニズムを異とする可能性が非常に高いが、そのメカニズム解明のためには電子構造との関係を詳細に検討することが必要になる。半導体においては混晶中の微視的な組成揺らぎがバンド端での光学応答や電子状態に与える影響について研究例が多数存在するが、半導体と遷移金属酸化物では、高温超伝導体の例を見ても分かる通り、組成揺らぎの与える効果は同じとは言えない。また、表面近傍やヘテロ接合の界面近くで遷移金属化合物の d 電子がどのように振る舞うかとい

うことに着目した研究例はあるが、混晶クラスター界面近傍での d 電子の閉じこめ効果に関する研究はほとんどない。当該酸化物 $\text{Ca}(\text{Ru},\text{Ti})\text{O}_3$ は、すでに異種の酸化物（例： TiO_2 、 CaHfO_3 など）とのヘテロ接合成長技術が確立しているため、光・電子材料としての特性に優れる材料とのヘテロ接合を設けることにより、その光・電氣的機能をそのままに、さらに、磁氣的機能を持たせることができれば、光・電気・磁気機能を併せて実現できる新規機能性材料開発のために国際的な競争が進められつつあり、ナノテクノロジー分野における研究として大変重要であると考えられる。

実験

測定試料は BL23SU に設置されたパルスレーザー堆積装置により作製した。試料作製の際に、チャージアップを防止するため Nb ドープされた伝導性のある SrTiO_3 単結晶基板を採用した。作製した試料は、 $\text{Ca}(\text{RuTi})\text{O}_3$ 混合結晶薄膜および CaRuO_3 薄膜であった。光電子分光実験は、BL23SU のビームラインを用いて行い、プローブ深さは 1 KeV 付近のエネルギーで約 10-20 Å 程度であることから、試料の厚みを算定した。試料はヘリウム循環式のクライオスタットで冷却し、測定は 20K 付近に設定した上で行った。内殻およびフェルミ面近傍の光電子分光測定を行った。

結果および考察

図 1 に $\text{Ca}(\text{Ru},\text{Ti})\text{O}_3$ 混合結晶薄膜における Ti4f 軌道に関わる軟 X 線吸収スペクトルを示す。458, 460, 464, 466 eV 付近に四つの吸収ピークが観測され、そのことは、当該試料の

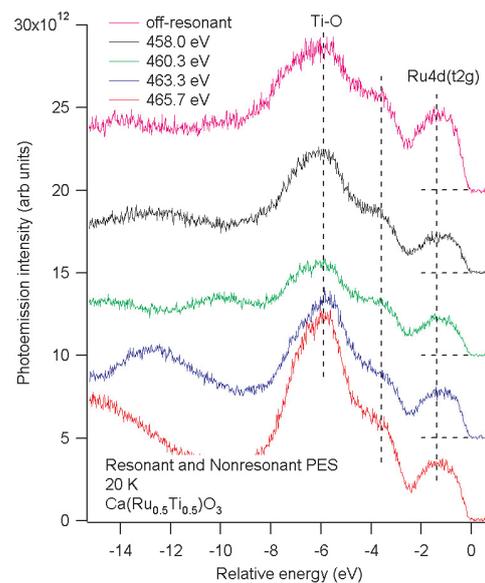


Fig. 1 X-ray photoelectron spectrum of $\text{Ca}(\text{Ru},\text{Ti})\text{O}_3$

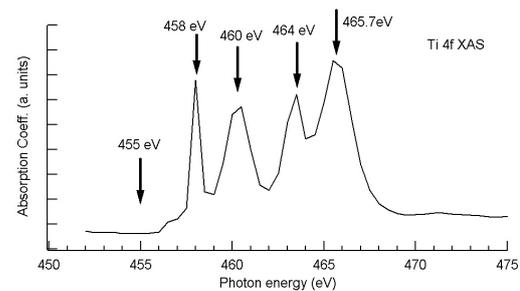


Fig. 2 X-ray absorption spectrum of $\text{Ca}(\text{Ru},\text{Ti})\text{O}_3$

ペロブスカイト構造を反映していると考えられる。共鳴軟エックス線と非共鳴条件における光電子放出スペクトルを測定し、その結果を比較した。図 2 はそれぞれの条件におけるフェルミエネルギー近傍での光電子放出スペクトルであり、混晶組成は 50% である。ちなみに測定温度は 20K である。フェルミエネルギーから -2eV くらいの構造は恐らく $\text{Ru}4d(t_{2g})$ に起因する構造である。-9 から -3eV くらいのブロードな構造はペロブスカイトでは一般的に酸素と遷移金属に起因する状態である。-8eV から -5eV の 2 つくらいの構造は遷移金属と酸素のボンディング状態

で、-5 から -3eV の構造は酸素のノンボンディングであると言われており、今回の実験結果はそれと矛盾しないと思われる。実験データを注意深く解析することによって、-6eV の酸素と結合した Ti の共鳴が存在するのと同時に -4eV にも共鳴が観測できている事が分かった。Ca(Ru,Ti)O₃ の場合、CaRuO₃ に比べると電子相関の効果が弱くなっているような感触を得た。おそらく混晶になり Ru のサイトに Ti が置き換わることで、結晶における格子間隔が拡大することによって電子相関の効果が弱まっていることやスペクトルピークのエネルギーが CaRuO₃ の値から変化していることが説明できると考えられる。

今後の課題

実験データに関する解釈の詳細については、今後 LMTO 法を用いた電子構造に関する第一原理計算結果と比較する予定である。

参考文献

- [1] T. He and R. J. Cava, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 8347 (2001).
- [2] J. Park, S. Oh, J. Park, D. M. Kim, and C. Eom, *Phys. Rev. B* **69**, 085108, (2004)