

界面終端制御した $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造の
硬 X 線光電子分光

**Electronic structure of interfacial-termination-controlled
 $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ sandwiched structures
studied by hard X-ray photoemission spectroscopy**

吉松 公平^a、堀場 弘司^{a,c}、組頭 広志^{a,c}、池永 英司^d、尾嶋 正治^{a,c}

Kohei Yoshimatsu^a, Koji Horiba^{a,c}, Hiroshi Kumigashira^{a,c}, Eiji Ikenaga^d, and Masaharu Oshima^{a,c}

^a 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

^b 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業

^c 東京大学放射光連携研究機構

^d JASRI/SPring-8

^a Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo

^b Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology

^c Synchrotron Radiation Research Organization, The University of Tokyo

^d JASRI/SPring-8

トンネル磁気抵抗素子構造 $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (STO/LSMO) の界面における電荷不整合が電子状態に与える影響を調べるため、人工的に電荷不整合の有無を制御した STO/LSMO 界面において硬 X 線光電子分光測定を行った。その結果、電荷不整合に起因した界面近傍での Mn イオンの価数増大が観測された。

We have performed hard x-ray photoemission studies on artificially controlled $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (STO/LSMO) structures, which are one of the best heterostructures for the tunneling magnetoresistance devices, with and without the valence mismatch at the interface. Analyzing the Mn 2p core level spectra, we found that the valence of Mn ions increased in the region near the interface owing to the valence mismatch.

キーワード：トンネル磁気抵抗素子、硬 X 線光電子分光、ペロブスカイトマンガン酸化物

背景と研究の目的： 室温より遙かに高いキュリー温度を持ち、ハーフメタルであるペロブスカイト酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO) を利用したトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子は、理想的には無限大の TMR 比を持つことから、デバイスへの応用が期待されている。しかしながら、 SrTiO_3 (STO) を絶縁層とした STO/LSMO 界面においては、磁気特性の劣化する “dead layer” が形成され、このことが実用化への妨げとなっている [1]。そのため、dead layer の起源を明らかにし界面の特性改

善を行うことが TMR 効果を利用したデバイス応用には必要不可欠であると考えられる。

Dead layer 形成の原因の一つとして、界面 SrO 層によるオーバーホールドーピングによる Mn イオンの価数変調が考えられている [2]。しかしながら、従来の光電子分光ではその脱出深さが短いことから、埋もれた STO/LSMO 界面における LSMO の電子状態を調べることは不可能であった。そこで今回は、脱出深さの大きな硬 X 線光電子分光 (HAX-PES) を用いることで、STO/LSMO 構造における電子状

態の終端界面構造依存性の直接観測を行った。具体的には、図 1(a)の挿入図に示されるオーバーホールドーピングを起こさない $\text{TiO}_2\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O-MnO}_2$ 終端界面、および意図的にオーバーホールドーピングさせた $\text{TiO}_2\text{-SrO-MnO}_2$ 終端界面 (図 1(b)の挿入図) について測定を行った。

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。測定に用いた終端制御した STO/LSMO 構造は、レーザー分子線エピタキシー法により作製した。反射高速電子線回折を用いて構造を原子レベルで制御した。HAX-PES により様々な膜厚を持つ終端制御 STO/LSMO 構造の Mn $2p$ 内殻スペクトルの膜厚依存性の測定を行った。

結果と考察： 図 1 に終端制御した STO/LSMO 構造の Mn $2p_{3/2}$ 内殻スペクトルを示す。図 1(a)が理想的にはオーバーホールドーピングの無い界面で、(b)が意図的にホールドーピングさせた界面である。LSMO 膜厚が 50 ML の Mn $2p_{3/2}$ 内殻スペクトルでは、その形状が界面によらず非常に良く一致している。このことは、界面下のバルク LSMO 層の電子状態は界面構造によらないことを示している。Mn⁴⁺由来の成分である 642 eV 付近の肩構造に注目すると、 $\text{TiO}_2\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O-MnO}_2$ 界面 (図 1(a)) においては膜厚の減少に伴ってピーク強度が減少しているのに対し、 $\text{TiO}_2\text{-SrO-MnO}_2$ 図 1(b)では増大するといった逆の振る舞いをしている様子が見て取れる。この結果は、界面近傍で起こると考えられている SrO 層によるオーバーホールドーピングを直接観測したものであり、STO/LSMO 界面では Mn イオンの価数制御が非常に重要であることを示していると考えられる。

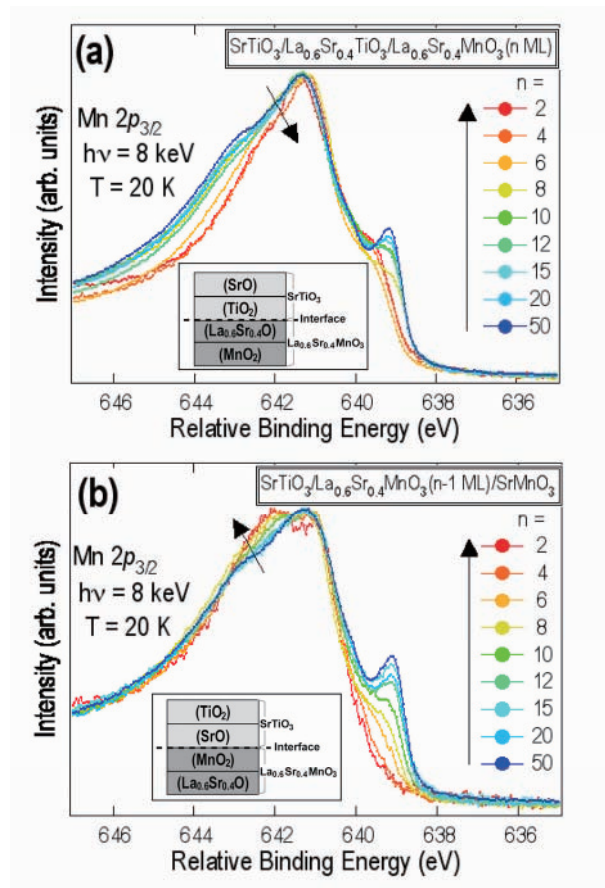


Fig.1 LSMO-layer thickness dependence of Mn $2p_{3/2}$ core level spectra for STO/LSMO structures with (a) $\text{TiO}_2\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{O-MnO}_2$ and (b) $\text{TiO}_2\text{-SrO-MnO}_2$ interfaces. The inset shows the schematic illustrations of the interfacial structures.

今後の課題： 今回は、電子（価数）状態の観点から界面状態の評価を行ったが、今後は 639 eV 付近に観測されるスクリーニング成分と磁気特性の結果とを照らし合わせることで dead layer の形成起源についてさらに詳細な解析を進めてゆく予定である。

参考文献：

[1] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, and A. Fert, Phys. Rev. B **69**, 052403 (2004).
 [2] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, Science **305**, 646 (2004).