

共鳴軟 X 線散乱による SrTiO₃/LaAlO₃ 界面の電子状態の観測

和達大樹

日本学術振興会 海外特別研究員

Department of Physics and Astronomy, University of British Columbia

412-2355 East Mall, Vancouver, BC V6T 1Z4, Canada

要旨 遷移金属酸化物のヘテロ接合（異なる物質の接合）における界面は、構成する個々の物質とは異なった性質を示すため、現在の固体物理学の大きな研究課題となっている。ここでは、最近筆者らが行っている、共鳴軟 X 線散乱によって SrTiO₃/LaAlO₃ 界面の電子状態を観測しようという試みについて紹介する。新しい成果として、この系における電気伝導をもたらす電子的再構成の様子や、2 種類の界面の性質の違いが明らかになった。最後に、今後の展望について述べる。

1. はじめに

遷移金属酸化物のヘテロ接合における界面は、構成する個々のバルクの物質では見られない興味深い性質を示すため、現在多くの注目を集め活発な研究が行なわれている。特に注目されているのは SrTiO₃/LaAlO₃ (STO/LAO)¹⁻³, SrTiO₃/LaTiO₃ (STO/LTO)⁴, SrTiO₃/LaVO₃ (STO/LVO)⁵ などに見られる LaO/TiO₂/SrO 界面における金属的な電気伝導である。個々の物質としては、STO, LAO はバンド絶縁体, LTO, LVO はモット絶縁体と電気伝導を示さない点が大変興味深い。これらのペロブスカイト型の物質（一般式：ABO₃）は、(001)方向に見ると AO 面と BO₂ 面が繰り返す構造をしている。STO のように A が Sr²⁺ と 2 価, B が Ti⁴⁺ と 4 価の場合、AO 面と BO₂ 面ともに電荷を持たず、極性のない物質ということになる。一方、LAO, LTO, LVO のように A が La³⁺ と 3 価, B が Al³⁺, Ti³⁺, V³⁺ と 3 価の場合、AO 面は +1, BO₂ 面は -1 の電荷をもち、極性のある物質となる。この違いはこれらの系の界面を考える場合大きなポイントとなり、これに起因する“電子的再構成”が電気伝導のメカニズムとして提唱されている。

本研究ではこれらの物質系のうち特に STO/LAO について注目した。この系の界面は、電気伝導¹に加え最高で約 200 mK の転移温度を示す超伝導²や強磁性の可能性³などの点から、現在実験⁶⁻¹², 理論¹³⁻¹⁵の両面で多くの研究がなされている。STO/LAO のヘテロ接合においては、Fig. 1 に示すように LaO/TiO₂/SrO 界面と SrO/AlO₂/LaO 界面という 2 種類の界面あることが重要である。ここで LaO/TiO₂/SrO 界面は、SrTiO₃ のバルク内部で見られる SrO/TiO₂/SrO の構造と比べると、La のほうが Sr より価

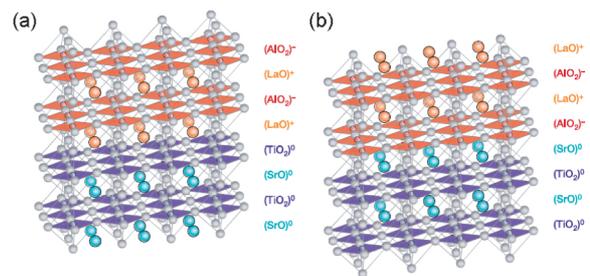


Fig. 1 Two possible interfaces between LaAlO₃ and SrTiO₃ in the (001) orientation¹. (a) Schematic of the LaO/TiO₂/SrO interface, showing the composition of each layer and the ionic charge state of each layer. (b) Schematic of the SrO/AlO₂/LaO interface.

数が 1 つ高いことから電子がドープされる界面と考えられ、“n 型界面”と呼ばれる。同様に SrO/AlO₂/LaO 界面は LaAlO₃ のバルク内部の LaO/AlO₂/LaO の構造との比較により、“p 型界面”と呼ばれる。この界面の電気伝導の起源については、酸素欠損のような“非本質的な”^{10,11}ものか、あるいは LAO の極性に起因する“電子的再構成”⁶によるものか、多くの議論がなされている。

このような系の界面の電子状態の観測手法としてこれまで光電子分光法が用いられ、多くの有用な情報をもたらしてきた¹⁶⁻²¹。例えば、STO/LTO 界面に対する光電子分光測定においては、明瞭な Fermi 端が観測され、電子的再構成による電気伝導が実際にこの界面で起こっていることが示された¹⁶。また、LAO/LVO 界面では、V の内殻の光電子分光スペクトルより界面で V の価数が一部 3+ から 4+ に変わっていることが、また価電子帯の光電子分光スペクトルより V⁴⁺ の存在にもかかわらずこの界面は

絶縁性を保持していることが示された¹⁷⁻¹⁹)。STO/LAO 界面に関しても、Ti 2*p* の内殻の光電子分光スペクトルより、界面でのバンドベンディングの様子²⁰)や Ti³⁺ の存在²¹)などが示されている。このように光電子分光法は多くの成果を上げてきたが、同時に限界にも直面している。その最大の欠点はこの過程が当てるものが光、検出するものが電子であるいわゆる“photon-in-electron-out”であることより来る表面感性である。固体中の電子の平均自由行程は数十 eV の運動エネルギーの場合 1 nm 程度以下であり、ペロブスカイト型の物質の場合せいぜい 2 単位胞 (unit cells: uc) 程度に過ぎない。軟 X 線、硬 X 線で励起することによりその長さは長くなるもののせいぜい 10 nm 程度以下である。このため単一の界面には適用できるものの、超格子構造のような繰り返し構造をもつ多層膜の研究には適用できない。また、試料が絶縁体である場合、帯電効果 (チャージアップ) が常に問題となる。

本研究では我々は、共鳴軟 X 線散乱を用いて STO/LAO 超格子の電子状態の観測を行った²²)。共鳴軟 X 線散乱による遷移金属酸化物の界面研究は最初 P. Abbamonte らにより La₂CuO_{4+δ}/STO の単一界面に対して適用され²³)、最近では LaMnO₃/SrMnO₃ (LMO/SMO)²⁴)や La₂CuO₄/La_{1.64}Sr_{0.36}CuO₄²⁵)の超格子の研究に用いられている。X 線散乱は当てるものも検出するものも光であるいわゆる“photon-in-photon-out”な過程であるため、共鳴軟 X 線散乱は最低でも 10 nm 程度以上はプローブできるバルク敏感な手法であり、金属のみならず絶縁体にも適用できる。この点で共鳴軟 X 線散乱法は光電子分光法と相補的であり、非破壊で多層膜の電子状態を研究するのに最適である。通常の X 線散乱が電子数、従って物質の質量密度に比例するのに対し、共鳴軟 X 線散乱で遷移金属酸化物を研究する場合は、X 線のエネルギーを酸素の 1*s*→2*p* や遷移金属の 2*p*→3*d* の吸収端のエネルギーに合わせることで、価電子帯の Fermi 準位付近を構成する酸素の 2*p* や遷移金属の 3*d* 軌道の状態を直接観測することができる。例えば La₂CuO_{4+δ}/STO の研究では²³)、この両者の質量密度は STO で約 5.1 g/cm³、La₂CuO_{4+δ} で約 6 g/cm³ 程度以下とはほぼ差がないものの、X 線のエネルギーを La₂CuO_{4+δ} の“mobile carrier peak”への励起のエネルギーに合わせることで、反射率が入射角の関数として明瞭な振動パターンを示した。この振動パターンの解析により、この界面が電子的には急峻でないことが示された。同様に酸素 1*s* の吸収端を使うことにより、LMO/SMO 超格子における電子的構成の様子²⁴)や、La₂CuO₄/La_{1.64}Sr_{0.36}CuO₄ 超格子におけるホール濃度の空間分布²⁵)が得られている。

以下ではまず STO/LAO 超格子試料と実験条件の説明をしたのちに、共鳴軟 X 線散乱の結果を示す。文献²⁴)と同様に禁制ピークである (003) を用いて界面の電子状態を明らかにすることを試みた。その結果、(002) と (003) の

ピーク位置の X 線エネルギー依存性と広域の反射率測定の結果と解析から、STO/LAO 超格子における電子の再構成と n 型、p 型の 2 種類の界面の存在による強い非対称性の証拠を得た。最後に今後の展望について議論する。

2. 実験

我々の測定した超格子試料は、12 uc の STO と 6 uc の LAO を TiO₂ 面で終端した STO (001) 基板²⁶)の上に 7 回繰り返した構造である。模式的な図を Fig. 2(c) に示す。薄膜の成長にはパルスレーザー堆積法を用い、作製中の酸素分圧は 1.0×10^{-5} Torr、基板温度は 1073 K であった。実験室の Cu K α 線を用いた X 線回折測定より、超格子の一周期の長さは 73.45 Å と決定された。

共鳴軟 X 線散乱実験は、台湾の新竹にある放射光施設 National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) の elliptically polarized undulator (EPU) ビームラインとドイツのベルリンにある放射光施設 Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY) のビームライン UE46/2-PGM1 で行った。ここで示す結果はすべて NSRRC のものである。測定温度は 80 K であり、入射光としては散乱面内に偏光を持つ π 偏光を用いた。(散乱面に垂直に偏光を持つ場合が σ 偏光である。) 検出器側では偏光の解析は行っていないので、 $\pi \rightarrow \sigma$ 、 $\pi \rightarrow \pi$ の散乱を両方観測していることになる。また、我々は X 線吸収分光 (XAS) スペクトルも蛍光 (FY) モードで測定した。

3. 結果と考察

Fig. 2 は Ti 2*p* の吸収のエネルギー領域で測定した X 線反射率(a)と吸収(b)のスペクトルである。Fig. 2(b)より、この超格子試料の XAS スペクトルが STO 基板のものとほとんど同じ形状をしていることが分かる。このことは、超格子試料において Ti の価数がほぼ 4+であることを意味する。Fig. 2(a)の反射率スペクトルは、超格子構造 7 回の繰り返しに対応する Laue 関数の振動と (002)、(003)の

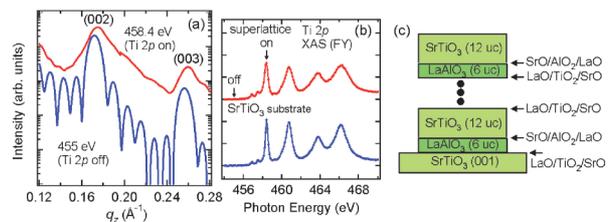


Fig. 2 X-ray reflectivity and absorption spectra from the SrTiO₃/LaAlO₃ superlattice. (a) Reflectivity spectra measured at 458.4 eV (Ti 2*p* on-resonance) and 455 eV (Ti 2*p* off-resonance). (b) Ti 2*p* absorption spectra. (c) Schematic view of the SrTiO₃/LaAlO₃ superlattice.

Bragg ピークを示している。振動は Ti 2*p* の非共鳴 (off resonance) である 455 eV では明瞭であるが、Ti 2*p* の共鳴 (on resonance) である 458.4 eV では不明瞭である。これは 455 eV では X 線の減衰長が 100 nm 程度であり超格子の全 7 周期をカバーしているのに対し、458.4 eV では XAS のピークであることより強い吸収があり減衰長が 20 nm 程度に過ぎず、3 周期程度しかカバーできないためである²⁷⁾。

次に (003) ピークについて議論する。超格子の 1 周期内で STO と LAO の膜厚の比が 2 : 1 であるため、吸収が無視でき、STO と LAO の c 軸格子定数の差が小さい場合、(003) は強度が極めて小さい禁制ピークとなる。禁制ピークの存在は、文献²⁴⁾での LMO/SMO 超格子の場合と同じである。LMO/SMO 超格子では (003) ピークは共鳴のみ観測されたが、今回の STO/LAO 超格子では共鳴、非共鳴の両方で観測されている。この差異は、LMO/SMO 超格子においては LMO と SMO で MnO₂ 面が共通であるため、SrO/MnO₂/LaO という 1 種類の界面しか存在しない一方、Fig. 2(c) に示すように、STO/LAO 超格子においては n 型 (LaO/TiO₂/SrO) 界面と p 型 (SrO/AlO₂/LaO) 界面の 2 種類の界面が存在し、強い非対称性があるためであると考えられる。ここから我々は通常の Bragg ピークである (002) と、上記のように界面に敏感なピークである (003) に注目する。

Fig. 3 は Ti 2*p* (a) と O 1*s* (b) の吸収端付近で測定した (002) と (003) ピークの X 線エネルギー依存性を示す。上と真ん中のパネルより、(002) と (003) の両ピークがこれらの吸収端で共鳴増大を示す様子が見られる。下のパネルは (002) と (003) のピークの高さを XAS スペクトルとともに示したものである。これらのピークが Ti 2*p* や O 1*s* の吸収の強いところで強くなっていることが分かる。ここで特に注目したいのが O 1*s* の吸収端より少しエネルギーが低いところ (いわゆる pre-edge) の様子である。この領域で (002) と (003) のピークはともに、何も構造を示していない。これは、Fig. 3(c) の下のパネルに示すように、Fermi エネルギーにおける新しい状態 (XAS の立ち上がり付近) に対応して構造が見られた LMO/SMO 超格子の場合²⁴⁾とははっきり異なる結果である。この違いは、界面の金属化のメカニズムの違い、すなわちドーパされるキャリアがホールか電子かの違いによって説明される。LMO/SMO では金属的なふるまいは絶縁体である LMO へのホールドーパによってもたらされ、価電子帯の頂上に非占有状態ができる。その一方、STO/LAO においては金属的なふるまいは絶縁体である STO への電子ドーパによってもたらされ、共鳴 X 線散乱によって観測できるような新しい非占有状態は生まれにくいわけである。この段階ですでに、Fig. 3 を見ただけで (002) と (003) ピークのエネルギー依存性に違いがあることが分かり、これがバルクと界面の電子状態の違いを表すと考えられる。

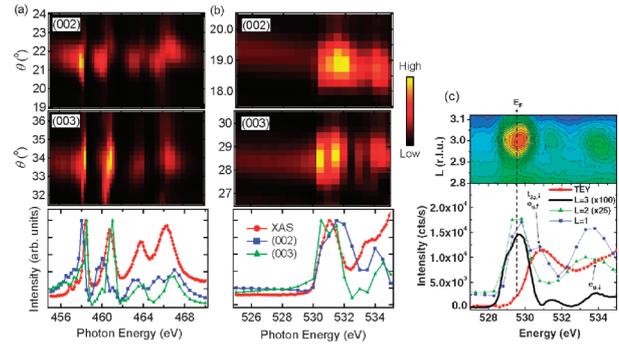


Fig. 3 Photon-energy dependence of the (002) and (003) peaks near the Ti 2*p* (a) and O 1*s* (b) absorption edges. Top and middle panels show intensity maps of (002) and (003) regions, respectively. Here bright parts correspond to high intensities. Bottom panels show the (002) and (003) peak heights together with the XAS spectra. (c) is the case of the LMO/SMO superlattice near the O 1*s* absorption edge, as described in Ref. 24). A top panel shows an intensity map of the (003) region, where red parts correspond to high intensities. A bottom panel shows the (001), (002) and (003) peak intensities together with the XAS spectrum.

さらに詳しくこれらのピークのふるまいについて考えるために、我々はこれらの吸収端での (002) と (003) のピーク位置のエネルギー依存性を解析した。通常の Bragg の法則は $m\lambda = 2d \sin \theta$ と表される。ここで、 m は整数、 λ は入射光の波長、 d は超格子の 1 周期の長さ、 θ は散乱角である。この式は物質の屈折率がほぼ 1 と考えられる硬 X 線領域、特に元素の吸収端から離れたエネルギー領域では適用できるが、本研究のように軟 X 線領域で特に元素の吸収端付近では、屈折の効果を考慮に入れた次の“修正された” Bragg の法則²⁸⁾を使う必要がある。

$$m\lambda = 2d \sin \theta \left(1 - \frac{4\bar{\delta}d^2}{m^2\lambda^2} \right) \quad (1)$$

右辺第 2 項に現れた $\bar{\delta}$ について説明する。まず、屈折率 n は $n = 1 - \delta + i\beta$ と表わされるとする。理想的に急峻な界面を持つならば、 $\bar{\delta}$ は STO と LAO の δ の平均で次のように定義される。

$$\bar{\delta} = \frac{d_{\text{STO}}\delta_{\text{STO}} + d_{\text{LAO}}\delta_{\text{LAO}}}{d_{\text{STO}} + d_{\text{LAO}}} \simeq \frac{2\delta_{\text{STO}} + \delta_{\text{LAO}}}{3} \quad (2)$$

ここで、 d_{STO} 、 d_{LAO} はそれぞれ超格子の 1 周期内での STO と LAO の厚さを表す ($d = d_{\text{STO}} + d_{\text{LAO}}$)。 δ と β はそれぞれ原子散乱因子の実部、虚部である f_1^0 、 f_2^0 と下記のような関係式がある。

$$\delta = \frac{na^3r_e\lambda^2}{2\pi} f_1^0, \quad \beta = \frac{na^3r_e\lambda^2}{2\pi} f_2^0 \quad (3)$$

ここで、 n_a は原子密度、 r_e は古典電子半径である。 f_1^0 を実験で決定することはできないので、まず我々は f_2^0 がXASに比例するという関係を使う。 f_2^0 はXASスペクトルをHenkeの表²⁹⁾の値を使って規格化することによって得られる。 f_1^0 はこうして得られた f_2^0 から下記のKramers-Kronigの関係式によって得られる。

$$f_1^0(\omega) = Z - \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{u f_2^0(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (4)$$

ここで、 Z は原子番号、 P はCauchyの主値積分を示す。

Fig. 4 はこのようにして得られた δ の値と式(1)を用い

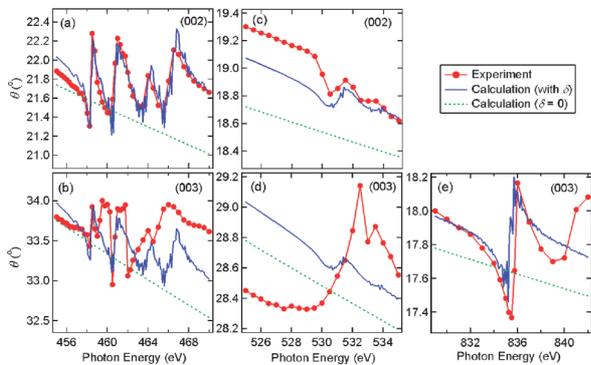


Fig. 4 Peak-position analyses by considering the effects of refraction (δ). (a) (002) at the Ti 2p edge. (b) (003) at the Ti 2p edge. (c) (002) at the O 1s edge. (d) (003) at the O 1s edge. (e) (003) at the La 3d edge.

て(002)と(003)のピーク位置を解析した様子を示す。まず、計算で δ の値を入れた場合(青)と $\delta=0$ とした場合(緑)を比較すると大きな違いがあることから、これらの吸収端付近で屈折の効果が大きいことが分かる。(a)と(c)より、通常のBraggピークである(002)では実験(赤)と δ の値を入れた場合の計算(青)の一致がよく、この解析法の妥当性を示していると考えられる。一方(b)と(d)より、界面に敏感と考えられる(003)ピークでは、両者の一致はあまり良くない。これは界面におけるTi 3dとO 2pの状態の電子的再構成が起こり、それにより光学的な性質が個々のバルクの物質とは異なったためと考えられる。このことにより、電子的に急峻な界面という最初の仮定が不適当であり、式(1)の中で仮定した光学定数が正しくないことが分かる。この実験結果のみからは、これが酸素欠損や乱れのような“非本質的な”原因による可能性は否定できないが、(002)ピークにおける実験と計算のよい一致を見ると、構造の問題ではなく電子的再構成を示唆するようである。(e)を見るとLa 3d吸収端では(003)ピークにおいて実験と計算の一致がよい。このことは界面において文献³⁰⁾で提唱されたようなLa原子の拡散の効果が小さいことを示している。

最後に広域の反射率の解析を行った。多層膜における反射率は、Parrattの漸化式の方法^{31,32)}によって計算することができる。ここで我々は、**Fig. 5**の(g)に示す4つのモデル(A, B1, B2, C)を考えた。モデルAではすべての界面が光学的に急峻(屈折率 δ, β が急に変化する)とした。モデルCはその反対にすべての界面が光学的に急峻

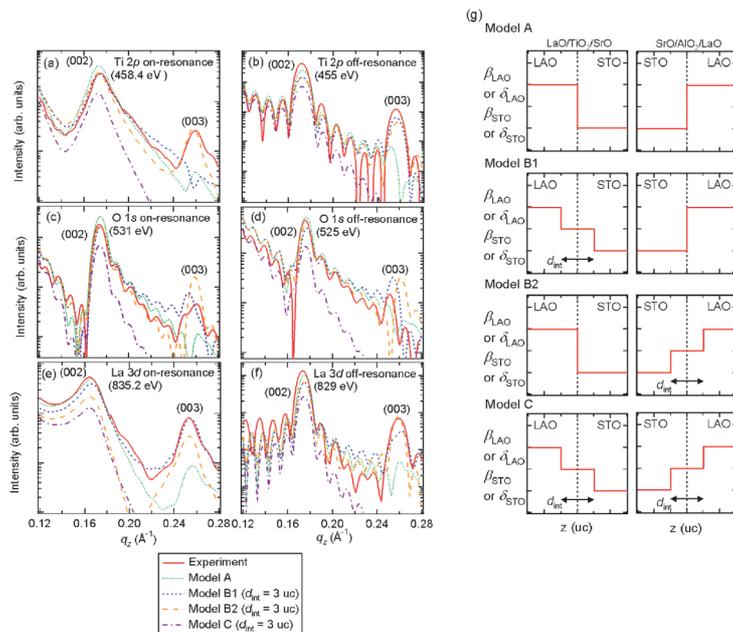


Fig. 5 Comparison of the reflectivity spectra between experiment and calculation. (a) Ti 2p on-resonance. (b) Ti 2p off-resonance. (c) O 1s on-resonance. (d) O 1s off-resonance. (e) La 3d on-resonance. (f) La 3d off-resonance. (g) Models of our superlattice samples.

でなく、界面で δ, β は STO, LAO の平均値をとるとした。この2つのモデルは、n型界面とp型界面の違いを考慮しないという点で、“対称的なモデル”と言える。その一方、モデル B1 と B2 は“非対称なモデル”である。モデル B1 ではn型界面が急峻でなく、p型界面が急峻であり、モデル B2 ではその逆に、n型界面が急峻であり、p型界面が急峻でないとした。これまでの報告では、金属的なふるまいはn型界面でのみ見られ¹⁾、n型界面はp型界面に比べ原子的に見て急峻ではない⁶⁾。これらの事実はモデル B1 を支持するようである。これらを踏まえ、我々はどのモデルが一番よく実験の反射率スペクトルを再現するかを調べた。

Fig. 5 は反射率スペクトルの実験と計算の比較である。強い(003)ピークはモデル A と C では再現されず、対称モデルではうまく記述できないことが分かる。非対称モデルでは、モデル B1 が実験結果をよく再現するが、(a)の Ti 2*p* の共鳴のみモデル B2 がよく再現する。また、界面層の厚さ (d_{int}) は 3 uc の場合もっとも実験と計算の一致がよい。ここで、何の再構成も仮定しないモデル A でも、La 3*d* の共鳴(e)においては、(003)にピークが現れている。これは、La 3*d* の共鳴において X 線の侵入長が短く、消滅則が完全には成り立たないためである。以上の結果より我々の研究した STO/LAO の超格子は2種類の異なる界面を持つ非常に非対称性の強い系であり、界面の厚さは 3 uc 程度であると結論された。

4. まとめと今後の展望

まず、本研究の簡単なまとめから述べる。我々は共鳴軟 X 線散乱を用い、STO/LAO 超格子の電子状態の研究を行った。禁制ピークである(003)は X 線のエネルギーが非共鳴の場合でも観測され、以前報告された LMO/SMO の場合²⁴⁾とは異なっていた。(002)、(003)のピーク位置のエネルギー依存性を、屈折の効果を考慮に入れて解析したところ、(003)において実験と計算の不一致が見られた。これにより、界面における Ti 3*d* と O 2*p* 状態の電子の再構成の証拠が得られたと考えられる。また、反射率スペクトルの解析より、この超格子が n 型界面と p 型界面で異なる電子状態を持つ、空間対称性の破れた非対称な系であることが明らかになった。

ここで今後の STO/LAO 研究の展望について述べたい。まず実験面としては今後、今回の π 偏光のみならず σ 偏光も用いることで偏光依存性を調べ、電子軌道の情報を得たいと考えている。界面における Ti 3*d* 軌道の状態についてはすでに XAS の線二色性の研究より xy 軌道の安定化が示唆されているが³³⁾、さらに O 2*p* の状態まで含めて界面の電子状態を明らかにしたい。超格子試料としては今回 STO/LAO を用いたため n 型、p 型両方の界面が存在したわけであるが、STO を堆積させる前に LTO を 1 uc

堆積させることで、界面はすべて n 型 (LaO/TiO₂/SrO) にすることができる。同様に、LAO を堆積させる前に SrAlO_x を 1 uc 堆積させることで、全ての界面は p 型 (SrO/AlO₂/LaO) になる。我々がここで研究した試料と、これら2種の試料の比較は、2種の界面の違い、非対称性などを議論する上で大変興味深いであろう。また、STO (011) 基板³⁴⁾の利用も是非考えたいテーマである。ペロブスカイト型の物質 ABO₃ では、(011)方向を考えると ABO 面と O₂ 面が繰り返すことになる。電荷はそれぞれ 4+ と 4- であり、A や B の価数によらないため、どのペロブスカイト型の物質を堆積させても不連続性は生まれない。この観点からこの基板を用いた研究はまだ多くないが、STO/LVO においては n 型界面で得られた電気伝導が、STO (011) 基板上では消失することが既に報告されている⁵⁾。STO/LAO 超格子においても、STO (011) 基板上での電子状態を STO (001) 基板上の場合と比較してみたい。

解析面としては、今回我々は **Fig. 5** のように「モデルを仮定して実験の反射率スペクトルを fitting する」という方針をとった。これは反射率の解析の際にいつも問題になることではあるが、理想的にはモデルを仮定することなく、反射率スペクトルそのものから何らかの変換を経て電子状態を直接得たいという要求がある。文献²⁵⁾では La₂CuO₄/La_{1.64}Sr_{0.36}CuO₄ の超格子においてすでにそのような解析に成功しているが、超格子の周期による偶然性に依存しているという面も大きい。我々はさらに一般的な解析方法の開発を目指している。

さらに、共鳴軟 X 線散乱により STO/LAO のみでなく多くの遷移金属酸化物の界面の研究が可能である。冒頭にも述べた STO/LTO や STO/LVO の研究も行うことで、LaO/TiO₂/SrO 界面の普遍的な性質がより明らかになると考えられる。光電子分光法のような“photon-in-electron-out”な過程では、検出する電子を乱すため電場や磁場の印加ができないが、X 線散乱は“photon-in-photon-out”な過程であるため、これらの外場を印加した環境での測定も可能である。強磁性状態の可能性が示されている STO/LAO や LMO/SMO 界面に対しては、磁場印加により電子状態がどのように変化するかを共鳴軟 X 線散乱により研究できると考えられる。

最後に、Canadian Light Source (CLS) における共鳴軟 X 線散乱測定装置の建設状況について紹介したい。CLS は日本の放射光業界においてそれほど知名度があるとはいえない難しい放射光施設であるが、カナダでは唯一の放射光施設であり、2004年から実験が開始された極めて新しい施設である。所在地は内陸部のサスカトゥーンという小さな町であり、サスカチュワン大学のキャンパス内にある。筆者も数回この施設を訪れ、装置の整備や実験を行なった。詳細はホームページ <http://www.lightsource.ca/> や筆者による紹介文³⁵⁾をご参照いただきたい。共鳴軟 X 線散乱を行うビームラインは 10ID-2 であり、REIXS (Resonant

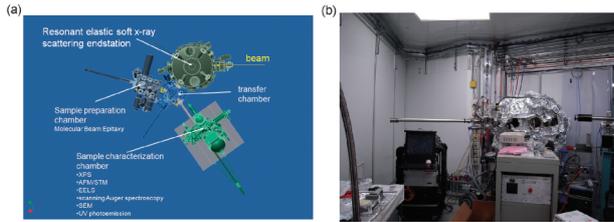


Fig. 6 Resonant elastic x-ray scattering at the Canadian Light Source. (a) Our plan of installing an elastic x-ray scattering endstation. Three chambers (transfer chamber, sample characterization chamber, and molecular beam epitaxy chamber) will be also connected. (b) Status of the endstation (December, 2008).

Elastic and Inelastic X-ray Scattering) と呼ばれている。ここではブリティッシュコロンビア大学 (UBC) の George A. Sawatzky 教授のグループなどが中心となって進める共鳴軟 X 線散乱装置と、サスカチュワン大学の Alex Moewes 教授のグループが進める X 線発光分光装置の建設が進行している。このように X 線の弾性、非弾性の両方の散乱を行うことから、REIXS の名がつけられている。このビームラインの現状についてはホームページ <http://www.lightsource.ca/experimental/reixs.php> や 2007 年の CLS Activity Report (http://www.lightsource.ca/media/activity_report.php からダウンロード可能) をご覧いただきたい。Fig. 6 (a) は我々 UBC グループの共鳴軟 X 線散乱測定装置の完成予定図である。ビームラインに接続された共鳴軟 X 線散乱測定装置のほかに、試料の評価チャンパー、分子線エピタキシー (MBE) チャンパーが接続されている。試料の評価チャンパーには、光電子分光 (XPS, UPS), オージェ電子分光 (AES), 電子エネルギー損失分光 (EELS), 原子間力顕微鏡 (AFM) などがそろい、試料の評価が一通り可能である。また、MBE チャンパーを用いることで、作製した試料を真空中搬送して共鳴軟 X 線散乱することが可能である。現状としては Fig. 6 (b) にあるように、共鳴軟 X 線散乱測定装置のみが接続されており、まずは持ち込み試料の測定を可能にするべく努力している。試料の評価チャンパーは現在ビームラインとは少し離れた場所にあり、分解能、カウントなど性能評価を行っている最中である。MBE チャンパーは現在まだ CLS には届いていないところである。今年 2009 年より実際の共鳴軟 X 線散乱実験が可能になり、一般ユーザーも迎えることができるようになる予定であるため、日本の皆様にもぜひご利用をご検討いただきたい。

謝辞

本研究は筆者が日本学術振興会海外特別研究員としてカナダ、バンクーバーの UBC の George A. Sawatzky 教授の指導の下で行ったものであり、以下の方々が共同研究者である: D. G. Hawthorn, J. Geck, G. A. Sawatzky (以上,

UBC), 樋口卓也, 疋田育之, H. Y. Hwang (以上, 東大工・新領域), S.-W. Huang, D. J. Huang, H.-J. Lin (以上, NSRRC), C. Schusler-Langeheine, H.-H. Wu, E. Schierle, E. Weschke (以上, ケルン大, HZB c/o BESSY)。また、東大理の藤森淳教授には多くの有益な議論を頂いた。以上の方たちにこの場を借りて感謝したい。

参考文献

- 1) A. Ohtomo and H. Y. Hwang: *Nature* **427**, 423 (2004).
- 2) N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammer, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone and J. Mannhart: *Science* **317**, 1196 (2007).
- 3) A. Brinkman, M. Huijben, M. V. Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. V. D. Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Hilgenkamp: *Nature Materials* **6**, 493 (2007).
- 4) A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul and H. Y. Hwang: *Nature* **419**, 378 (2002).
- 5) Y. Hotta, T. Susaki and H. Y. Hwang: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 236805 (2007).
- 6) N. Nakagawa, H. Y. Hwang and D. A. Muller: *Nature Materials* **5**, 204 (2006).
- 7) M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Bals, S. V. Aert, J. Verbeeck, G. V. Tendeloo, A. Brinkman and H. Hilgenkamp: *Nature Materials* **5**, 556 (2006).
- 8) S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider and J. Mannhart: *Science* **313**, 1942 (2006).
- 9) G. Herranz, M. Basletic, M. Bibes, C. Carretero, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzic, J.-M. Broto, A. Barthelemy and A. Fert: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216803 (2007).
- 10) W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. H. A. Blank and M. R. Beasley: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196802 (2007).
- 11) A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Borjesson, E. Olsson, T. Claeson and D. Winkler: *Phys. Rev. B* **75**, 121404(R) (2007).
- 12) M. Balestic, J.-L. Maurice, C. Carretero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil and A. Barthelemy: *Nature Materials* **7**, 621 (2008).
- 13) R. Pentcheva and W. E. Pickett: *Phys. Rev. B* **74**, 035112 (2006).
- 14) M. S. Park, S. H. Rhim and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* **74**, 205416 (2006).
- 15) S. Ishibashi and K. Terakura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 104706 (2008).
- 16) M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, A. Chikamtsu, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Mihara, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto and A. J. Millis: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 057601 (2006).
- 17) Y. Hotta, H. Wadati, A. Fujimori, T. Susaki and H. Y. Hwang: *Appl. Phys. Lett.* **89**, 251916 (2006).
- 18) H. Wadati, Y. Hotta, A. Fujimori, T. Susaki, H. Y. Hwang, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino and T. Ishikawa: *Phys. Rev. B* **77**, 045122 (2008).
- 19) M. Takizawa, Y. Hotta, T. Susaki, Y. Ishida, H. Wadati, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, N. Nishino, T. Ishikawa, A. Fujimori and H. Y. Hwang: arXiv:0806.2191v1.

- 20) K. Yoshimatsu, R. Yasuhara, H. Kumigashira and M. Oshima: Phys. Rev. Lett. **101**, 026802 (2008).
- 21) M. Sing, G. Berner, K. Goss, A. Muller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schafers and R. Claessen: arXiv:0809.1917v1.
- 22) H. Wadati, D. G. Hawthorn, J. Geck, T. Higuchi, Y. Hikita, H. Y. Hwang, S.-W. Huang, D. J. Huang, H.-J. Lin, C. Schussler-Langeheine, H.-H. Wu, E. Schierle, E. Weschke and G. A. Sawatzky: arXiv:0810.1926v1.
- 23) P. Abbamonte, L. Venema, A. Rusydi, G. A. Sawatzky, G. Logvenov and I. Bozovic: Science **297**, 581 (2002).
- 24) S. Smadici, P. Abbamonte, A. Bhattacharya, X. Zhai, A. Rusydi, J. N. Eckstein, S. D. Bader and J.-M. Zuo: Phys. Rev. Lett. **99**, 196404 (2007).
- 25) S. Smadici, J. C. T. Lee, S. Wang, P. Abbamonte, G. Logvenov, A. Gozar, C. Deville Cavellin and I. Bozovic: Phys. Rev. Lett. **102**, 107004 (2009).
- 26) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishihara, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Science **266**, 1540 (1994).
- 27) J. Schlappa, C. Schusler-Langeheine, C. F. Chang, Z. Hu, E. Schierle, H. Ott, E. Weschke, G. Kaindl, M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank and L. H. Tjeng: arXiv:0804.2461v1.
- 28) D. Attwood: Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1999).
- 29) B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: At. Data & Nucl. Data Tables **54**, 181 (1993).
- 30) P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martocchia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca and Y. Yacoby: Phys. Rev. Lett. **99**, 155502 (2007).
- 31) L. G. Parratt: Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- 32) J. H. Underwood and J. T. W. Barbee: Appl. Opt. **20**, 3027 (1981).
- 33) M. Salluzzo, G. Ghiringhelli, J. C. Cezar, N. B. Brookes, V. Bisogni, G. M. De Luca, C. Richter, S. Thiel, J. Mannhart, M. Huijben, A. Brinkman and G. Rijnders: arXiv:0812.1444v1.
- 34) Y. Mukunoki, N. Nakagawa, T. Susaki and H. Y. Hwang: Appl. Phys. Lett. **86**, 171908 (2005).
- 35) 和達大樹: PHOTON FACTORY NEWS Vol. 25 No. 2 49 (2007).

● 著者紹介 ●



和達大樹

日本学術振興会 海外特別研究員

Department of Physics and Astronomy,
University of British Columbia

E-mail: wadati@phas.ubc.ca

専門: 固体物理学, 特に光電子分光・X線吸収分光・共鳴X線散乱による強相関遷移金属酸化物の電子状態の研究。

【略歴】

2007年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 2007年4月より現職。

Electronic structure of the SrTiO₃/LaAlO₃ interface revealed by resonant soft x-ray scattering

Hiroki WADATI JSPS Postdoctoral Fellow for Research Abroad
Department of Physics and Astronomy, University of British Columbia
412-2355 East Mall, Vancouver, BC V6T 1Z4, Canada

Abstract Interfaces between transition-metal oxides often exhibit electronic properties that are absent in individual bulk materials, and have been one of the most important issues in contemporary condensed-matter physics. Here we introduce our recent resonant soft x-ray scattering studies of the electronic structures of SrTiO₃/LaAlO₃ interfaces. We obtained evidence for electronic reconstruction of Ti 3d and O 2p states at the interface, and concluded that the two types of interfaces in this system are quite different, leading to highly asymmetric properties. We also show our future prospects related to this study.