

論文内容の要旨

博士論文題目

Atomic and electronic structure at transition metal doped $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface

(遷移金属をドーピングした $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面の電子状態と原子構造の解析)

氏 名

李 美希

(論文内容の要旨)

材料の表面や界面ではバルクとは異なる特性を示し、薄膜酸化物ではこのような特性を制御することで酸化物エレクトロニクスが発展が期待されている。バンド絶縁体である LaAlO_3 (LAO) と SrTiO_3 (STO) 界面に発現する金属層は 2004 年に発見され、透明で外部環境に対して安定なことから新規電子デバイスへの応用の可能性が期待される。一方、スピン軌道相互作用と電子相関を合わせ持つ 5d 遷移金属である Ir を含む酸化物は、金属―絶縁体転移や磁性など従来の予想から外れる新奇な物性を示す系として注目されている。また、3d 遷移金属である Co をドーピングした酸化物では、数%という少量の Co ドーピングにもかかわらず室温で強磁性を示すことが明らかになっており、スピントロニクス材料として注目されている。本論文では 3d、5d 遷移金属ドーパントが LAO/STO 界面金属層の電子状態や原子構造に与える影響について、いくつかの異なる実験手法や理論計算を組み合わせで解析した。

【Ir ドーピングの影響】

- 電導性の Ir ドーピング濃度依存性

3 % Ir ドーピング試料でキャリア濃度、移動度ともに最も高く、5 % Ir ドーピング試料では比較的低い移動度を示した。電導特性と Ir ドーピング量は直接的な比例関係にないことが示された。

- 界面での原子の相互拡散

走査透過型電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法 (EELS) による解析から、LAO/STO 界面の相互拡散について、Ti 原子の LAO 側への拡散が La 原子の STO

側への拡散よりも大きいことが明らかになったが、異なる Ir 濃度で相互拡散深さに明らかな差異は認められなかった。また、第一原理計算による形成エネルギーの計算結果から、Ir は Ti または Al サイトを好んで置換することを示す結果が得られた。このことから、界面にドーパされた Ir は Ti や Al とともに STO, LAO 側へ拡散することが示唆された。

- 原子構造に与える Ir ドープの影響

High-angle annular dark-field Scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) 画像を用いた歪解析から、3 % Ir ドープ試料で LAO 層に界面に垂直方向の最大の圧縮歪 (~5.7%) が、5%Ir ドープ試料で最小の圧縮歪 (~2 %) が観測された。また、EELS による解析から、STO の界面垂直方向に伸長する distortion によると考えられる明らかなピークシフトが確認された。原子構造に与える Ir ドープ濃度の影響を明らかにするため X 線光電子回折実験により Sr 3p, Ti 2p, La 3d, Al 1s からの (010) 面の極角パターンを測定した。Sr, Ti からのパターンはクリアな強いピークだけでなく複雑なパターンを示し、基板のバルク STO, 界面で界面垂直方向に伸長した構造, LAO 側に拡散した Sr, Ti からのパターンが混成していることが示唆された。La, Al からのパターンは、LAO 層が界面垂直方向に圧縮していることを示しており、HAADF-STEM 画像からの解析と一致した。輸送特性の異なる 3 % Ir ドープ試料と 5 % Ir ドープ試料の間で、歪にも大きな差が認められたことから、界面の構造や歪が輸送特性に影響することが示唆された。

【Co ドープの影響】

- Co ドープによる強磁性の確認

LAO/STO 界面 1 層のみへの少量のドーパ (1, 3, 5, 10 %) にもかかわらず、異常ホール効果が観測され、強磁性の存在を明示する興味深い結果が得られた。

- 原子構造に与える Co ドープの影響

Al 1s からの (010) の極角パターンから見積もられた LAO 層の圧縮歪は、Ir ドープ試料より小さく、ドーパによる歪の程度はドーパントのイオン半径に由来することが示唆された。

これらの結果から、STO 表面に適切なドーパントおよび濃度をドーパすることによって、LAO / STO 界面の特性の変化を誘発することが可能であることを示した。また、この研究により埋もれた界面を分析するための様々な実験技術と理論計算との組み合わせの重要性を示した。

氏 名	李 美希
-----	------

(論文審査結果の要旨)

材料の表面や界面ではバルクとは異なる特性を示し、薄膜酸化物ではこのような特性を制御することで酸化物エレクトロニクスの発展が期待されている。バンド絶縁体である LaAlO_3 (LAO) と SrTiO_3 (STO) 界面に発現する金属層は 2004 年に発見され、透明で外部環境に対して安定なことから新規電子デバイスへの応用の可能性が期待される。一方、スピン軌道相互作用と電子相関を合わせ持つ 5d 遷移金属である Ir を含む酸化物は、金属―絶縁体転移や磁性など従来の予想から外れる新奇な物性を示す系として注目されている。また、3d 遷移金属である Co をドーピングした酸化物では、数%という少量の Co ドーピングにもかかわらず室温で強磁性を示すことが明らかになっており、スピントロニクス材料として注目されている。本論文では 3d、5d 遷移金属ドーパントが LAO/STO 界面金属層の電子状態や原子構造に与える影響について、いくつかの異なる実験手法や理論計算を組み合わせで解析した。

【Ir ドーピングの影響】

- 電導性の Ir ドーピング濃度依存性

Ir ドーピング濃度 0, 1, 3, 5 % では LAO/STO 界面で金属的電導性を示したが、10 % Ir ドーピングでは絶縁性を示した。イオン半径の大きい Ir の高濃度ドーピングにより界面の構造が変化したため電導性が失われたと考えられる。キャリア濃度の Ir ドーピング濃度依存性は 3 % Ir ドーピング試料 > 5 % Ir ドーピング試料 > 1 % Ir ドーピング、移動度の Ir ドーピング濃度依存性は 3 % Ir ドーピング試料 $\approx$ 1 % Ir ドーピング試料 > 5 % Ir ドーピング試料となり、電導特性と Ir ドーピング量は直接的な比例関係にないことが示された。

- 界面での原子の相互拡散

走査透過型電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)による解析から、LAO/STO 界面の相互拡散について、Ti 原子の LAO 側への拡散が La 原子の STO 側への拡散よりも大きいことが明らかになったが、異なる Ir 濃度で相互拡散深さに明らかな差異は認められなかった。また、第一原理計算による形成エネルギーの計算結果から、Ir は Ti または Al サイトを好んで置換することを示す結果が得られた。このことから、界面にドーピングされた Ir は Ti や Al とともに STO, LAO 側へ拡散することが示唆された。

- 原子構造に与える Ir ドーピングの影響

High-angle annular dark-field Scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM)

画像を用いた歪解析から、3 % Ir ドープ試料で LAO 層に界面に垂直方向の最大の圧縮歪(~5.7%)が、5%Ir ドープ試料で最小の圧縮歪(~2 %)が観測された。また、EELS による解析から、STO の界面垂直方向に伸長する distortion によると考えられる明らかなピークシフトが確認された。原子構造に与える Ir ドープ濃度の影響を明らかにするため X 線光電子回折実験により Sr 3p, Ti 2p, La 3d, Al 1s からの(010)面の極角パターンを測定した。Sr, Ti からのパターンはクリアな強いピークだけでなく複雑なパターンを示し、基板のバルク STO, 界面で界面垂直方向に伸長した構造, LAO 側に拡散した Sr, Ti からのパターンが混成していることが示唆された。La, Al からのパターンは、LAO 層が界面垂直方向に圧縮していることを示しており、HAADF-STEM 画像からの解析と一致した。輸送特性の異なる 3 % Ir ドープ試料と 5 % Ir ドープ試料の間で、歪にも大きな差が認められたことから、界面の構造や歪が輸送特性に影響することが示唆された。

【Co ドープの影響】

- Co ドープによる強磁性の確認

ホール効果の測定において、強磁性体の磁化に起因する異常ホール効果が観測された。LAO/STO 界面 1 層のみへの少量のドープ(1, 3, 5, 10 %)にもかかわらず、強磁性の存在を明示する興味深い結果が得られた。

- 原子構造に与える Co ドープの影響

Al 1s からの(010)の極角パターンから見積もられた LAO 層の圧縮歪は、Ir ドープ試料より小さく、ノンドープの場合に予想される歪よりもさらに小さかった。Co イオン半径は Ti イオン半径よりも小さく、ドープによる歪の程度はドーパントのイオン半径に由来することが示された。

これらの結果から、STO 表面に適切なドーパントおよび濃度をドープすることによって、LAO / STO 界面の特性の変化を誘発することが可能であることを示した。この研究により、様々な実験技術と理論計算とを組み合わせることにより、埋もれた界面を原子レベルで詳しく解析できることを示したことは、学術的にも応用科学的にも重要である。よって審査員一同は本論文が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。