

Title	表面近傍の原子配置を見る
Author(s)	若林, 裕助
Citation	大阪大学低温センターだより. 2011, 156, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/3667">https://hdl.handle.net/11094/3667</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 表面近傍の原子配置を見る

基礎工学研究科 若林 裕助(内線6456)

E-mail: wakabayashi@mp.es.osaka-u.ac.jp

物性物理研究の一つのアプローチとして、構造物性という考え方がある。物質の性質を、その物質の中の原子配置を調べる事で理解しよう、というやり方である。この種の研究には主に回折実験が用いられる。その理由は、回折実験がもたらす非常に高い分解能(X線構造解析ではピコメートルの桁の分解能が出る)と、測定対象を選ばない高い汎用性にある。例えばSTMなどは多少なりとも電気伝導性が無いと測定が困難になるため、金属-絶縁体転移の研究に使うには、場合によっては工夫が必要となる。これに対してX線回折は物性に影響されずに淡々と構造を教えてくれる。X線は物質との相互作用がマイルドなために、定量的な解析をしやすいという利点もある。

物体に入射した単色X線の散乱振幅はその物体の電子密度のフーリエ変換に比例する、という非常に単純な性質を持っている。この性質を使ってX線構造解析は行われている。三次元的に繰り返しを持つ構造からはよく知られているBragg反射が生じるため、それを測定する事で三次元的に繰り返している構造の成分を取り出すことができる。しかし、X線回折から得られる情報は秩序化した構造に留まらない。三次元的な繰り返しを持たない構造の成分はBragg反射ではない所に現れる。例えば原子の熱振動はBragg反射の周辺に広がった散乱を与える。構造の周期性という観点で見ると、平滑な表面は三次元の繰り返しを断ち切っている所である。表面に垂直方向のみ周期性が断ち切られているために、原子レベルで平滑な表面からはBragg反射を中心に表面に垂直な方向に伸びる散乱強度が生まれる事となる。このようなロッド状の散乱はCrystal Truncation Rod(CTR)散乱と呼ばれ、表面構造の研究に25年ほど前---つまり放射光施設が運転を始めたころ---から使われてきた。近年になり、計算機の進歩も手伝ってこのCTR散乱の解析技術に変化があらわれた。ホログラフィの考え方を取り入れた解析法や、計算機のパワーに物を言わせた強引な手法により、かなり複雑な構造でも解析が可能になってきたのである。このような手法を用いて、表面付近の物性に関する構造物性研究を実現しよう、という目標のもと、ここ数年間研究を続けている。

前置きがやや長くなったが、最近行った表面近傍の構造物性研究の一例をここで紹介したい。対象は二つの絶縁体 $\text{SrTiO}_3$ (STO)と $\text{LaAlO}_3$ (LAO)の界面である。2004年、Natureに掲載されたOhtomo and Hwangの論文<sup>[1]</sup>は大きな反響を呼んだ。『STOとLAOの界面は導電性をもちうる。ただし、その条件として、 $\text{TiO}_2$ 終端のSTO基板にLAOを製膜する必要がある。SrO終端の基板を用いた場合は絶縁体のままである。』これがこの論文の要点である。なぜ絶縁体どうしの界面が金属的な伝導を示すのかを明らかにするため、これまでに非常に多くの研究がなされてきた。その中で、

例えば導電性を示すのは単位胞4つ以上の厚さのLAO薄膜を作る事が必要である事が明らかになった、あるいは、試料作製法によってばらついていたキャリア密度などの物性値が、正しい試料作製法を探っていく中でだんだんどのグループも同じ値を示すようになった、など多くの進展があった。ここで注目したいのは、金属的な界面と絶縁体的な界面を、構造的に作り分ける手続きが存在するという点である。つまり、金属的な界面と絶縁体的な界面の構造の違いを十分な精度で観察すれば、何が物性の違いを生んでいるかをはっきりさせる事ができるに違いない。

TiO<sub>2</sub>末端のSTOを用いたLAO/STO界面（以下、この金属伝導を持つ界面をn型界面と呼ぶ）と、SrO末端のSTOを用いた界面（絶縁体であるこの界面を、以下ではp型界面と呼ぶ）を用意した。LAOの厚さはどちらもユニットセル5層分の厚さである。これらに対してCTR散乱の測定を行った。測定には高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設に設置された四軸回折計を用い、室温、空气中で測定を行った。その結果の一部を図1に示す。STOの(001)面に製膜しているため、hklが整数に出るSTOのBragg反射の間を1方向につなぐようにCTR散乱が見られる。それに加えてLAO超薄膜はX線の波長と比較できるほど薄い膜であるため、膜厚全体から干渉縞が現れる。この散乱は、Bragg反射の間、強度が弱い領域で大きく波打った形に観測される。

通常の三次元的に秩序化した構造を調べるのであれば、Bragg反射にその情報が集約されている。

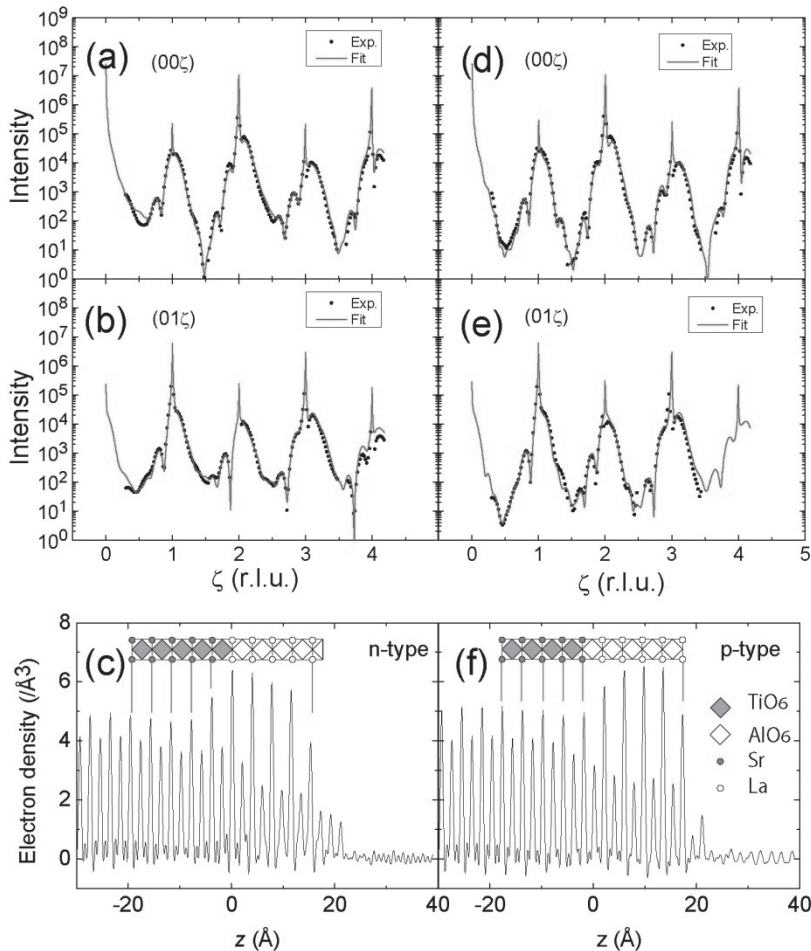


図1：測定結果と得られた電子密度分布。(a)(b)：導電性界面の表面X線散乱強度分布、(c)導電性界面近傍の電子密度。 $z > 23$  の領域は試料の外側に該当する。(d)(f)絶縁性界面の結果。

しかし、超薄膜や界面の構造は二次元的にしか秩序化していないため、この1方向に伸びたロッド全体に情報が含まれている。表面や界面の構造解析が一般に普及しない理由の一つが、このロッド状に広がってしまった強度を測定するのが簡単でない事であるが、放射光の利用によりこの困難は回避できる。もうひとつの理由は構造パラメタの数が極度に多い事である。並進対称がある結晶構造を調べる場合には、単位胞一つ分を考えれば充分である。しかし、表面近傍の構造を調べる場合には、表面からの距離に応じた構造変化が興味の対象であるために単位胞10個分程度を独立に扱う必要がある。さらに様々な対称性が失われるため、バルクのSTOであれば構造パラメタはSr,Ti,Oの熱振動の振幅の3パラメタだけのところ、このLAO/STOの超薄膜では60以上の構造パラメタを精密化する必要があった。構造パラメタの数が増大すると、非線形最小二乗法は収束させる事が困難になる。かなり良い初期値を基に精密化しないと偽の極小に落ち込んで正しい解が得られない。仮に60のパラメタを各パラメタあたり10の初期値を選んで総当たりで調べて行くと $10^{60}$ 通りの計算が必要となり、何年経っても計算が終わらない。通常の構造解析では初期値を探索するパッケージソフトウェアの開発が進んでいるが、表面回折の解析で近年長足の進歩がみられたのはこの部分である。図1下段に示したのは、X線ホログラフィの考え方を取り入れた解析法で得た電子密度分布である。これを用いて構造精密化の初期値を決め、図2に示したような結果を得る事に成功した<sup>[2]</sup>。n型の界面については、既に非常に丁寧な測定に基づく構造の報告があった<sup>[3]</sup>。n型界面に対す

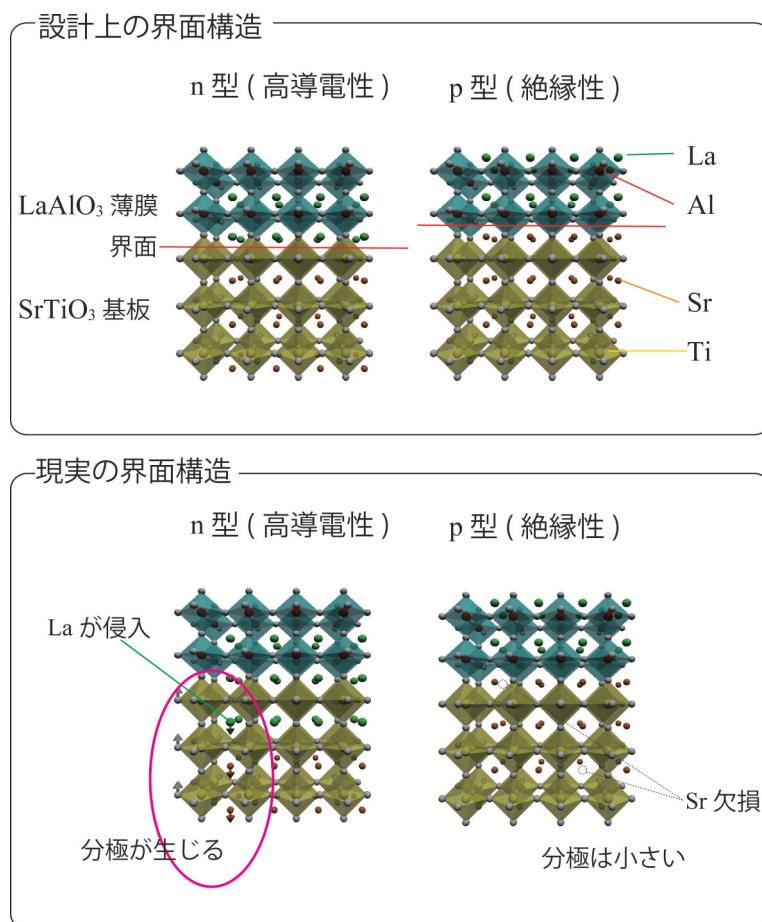


図2：設計上の界面構造と、実験から明らかになった界面の構造。導電性を持つ界面では、基板のSTO側に分極が広い範囲で観測された。

る我々の解析結果 [ 2 ] は概ね文献 [ 3 ] の結果に近く、データの質、解析の質とも信頼できると判断した。p型については我々の結果が初めての界面構造解析結果である。この2種の構造を比較した結果、導電性を示すn型の界面のみ、界面付近のSTOが分極している事がわかった。実は文献 [ 3 ] ではこの分極について言及がなく、単に分極が生じている事に彼らが気付かなかったのか、あるいは彼らの解析では分極が無いという結果だったのか判然としない。彼らの続報<sup>[ 4 ]</sup>でなされている密度汎関数法による構造緩和の計算結果の図を見ると導電性を持つ界面でのみ分極がある事を示しているのだが、やはりそれについて何も明示的な言及がなされていない。このあたりの議論は文献 [ 2 ] のsupplemental materialを参照されたい。

この分極の違いは何を意味するのか考えよう。STOは常誘電体であるので、これが分極しているということは局所的に電場が生じている事を意味する。この局所電場は伝導バンドを曲げ、界面にキャリアを溜める事になる。一方、p型界面では類似の局所電場が生じるものの、1 nm程度の範囲で遮蔽されていることがわかった。この遮蔽効果を生むのは、界面構造から明らかになった1 nm領域の分極の極性から考えるとカチオンの欠損であるはずで、この欠損がバンドの曲がり方の違いを生み、導電性の差を生みだしていると明らかになった。

この研究は我々木村研究室と東大新領域のH.Y.Hwang研究室の共同研究である。60パラメタの最小二乗フィッティングは修士課程の山本涼介君の2年間の努力の結果である。この研究は部分的に飛翔30若手プログラムの研究として行われた。

## 参考文献

- [ 1 ] A.Ohtomo and H.Y.Hwang, Nature 427, 423 ( 2004 )
- [ 2 ] R.Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. 107 036104 ( 2011 )
- [ 3 ] P.R.Willmott *et al.*, Phys. Rev. Lett. 99, 155502 ( 2007 )
- [ 4 ] S.A. Pauli *et al.*, Phys. Rev. Lett. 106, 036101 ( 2011 )