

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19840014

研究課題名（和文）走査型プローブ顕微鏡を用いた強相関電子系薄膜の局所物性測定と  
その応用研究課題名（英文）Nano-scale properties of correlated oxide thin films studied with  
scanning probe microscopes

研究代表者

氏名（アルファベット）小川 直毅（OGAWA NAOKI）

所属機関・所属部局名・職名 東京大学・先端科学技術研究センター・助教

研究者番号 30436539

研究成果の概要：

本研究では、強相関電子系酸化物薄膜の測定に適した走査型トンネル顕微鏡システムを構築し、大気暴露後の試料表面の清浄化法を探索するとともに、ナノスケールでの表面・界面電子物性測定を試みることを目的とした。現在までに顕微鏡システムの基本性能を確認したが、未だ対象とする酸化物薄膜試料において表面清浄化の結論は得られていない。今後各種手法による表面清浄化を試み、また様々な試料系において物性測定を行うとともに、プローブ顕微鏡探針からの電界や電子注入による物性の改変、光近接場、また吸着原子・分子を介して、磁性を含めその表面・界面物性の制御を試みたい。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,350,000	0	1,350,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	405,000	3,105,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：プローブ顕微鏡、強相関電子系、薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

走査型トンネル顕微鏡/分光法 (STM/STS) は電子物性の基本であるフェルミ準位近傍の局所状態密度が測定可能であり、また実空間での表面構造の評価、単一原子・分子操作、スピン偏局電子を用いた磁性の検出などその応用は多岐に渡っている。特に電子の非弾性トンネルを用いた分光法 (IETS) は chemical bond の識別、オングストロームスケールでの分子振動の検出、また高温超伝導

体フォノンの空間依存性の検出などに道を開いてきた。しかしこれまで原子分解能 STM/STS による測定は主に金属・半導体単結晶、その修飾表面、へき開可能な酸化物単結晶などに限られてきた。

銅酸化物における高温超伝導やマンガン酸化物を用いた超巨大磁気抵抗効果の発見の後、これら強相関電子系物質やその接合・超構造においてナノスケールで発現する特異な電子物性の研究が盛んに行われ、その STM/STS 測定も報告されている。しかしこれ

ら酸化物試料においては、へき開などにより原子レベルで制御された平坦な表面を得ることが難しく、表面清浄化方法もほとんど知られていない。また幾つかの酸化物試料では原子分解能 STM が困難とされているが、これが表面原子配列の不安定性によるのか、そもそも電子系が揺らいでいるからなのかについて、未だ結論は得られていない。酸化物を含んだヘテロ構造はすでにゲート絶縁膜や TMR 素子など多様な実用が行われている。その酸化物絶縁薄膜上では STM/STS を用いて原子分解能が得られているものもあり、また絶縁膜を挟む物質の電子状態が切り離されることにより様々な興味深い現象も見られている。しかしその界面磁性や絶縁体/絶縁体界面での 2 次元電子系の発現など未だ説明されていない物性は数多く存在している。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、酸化物試料に適した走査型プローブ顕微鏡、特にトンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) 測定系を構築し、強相関電子系薄膜試料表面、界面で発現する特異な電子物性を原子スケールで解明すると共に、その表面での吸着原子・分子の物性、光などの外場へ高速応答などを実空間で検出することにある。大気中でも安定な酸化物試料に対して、高分解能 STM/STS 測定法を確立し、強相関電子系に特有の電荷・軌道・スピン・格子自由度の空間分布とその外場応答の高感度検出を試みる。特にその巨大な外場応答の起因とされる電子状態の本質的な不均一性に注目し、また様々な電子相の競合するこれら電子系において応用可能な新規物性を探索する。

## 3. 研究の方法

改良の容易な自作 STM を作製し、また測定系に適した強相関系酸化物薄膜とそのヘテロ構造・超格子を選択することにより、これら試料に対する STM/STS 手法の問題点を抽出し、その複雑な電子相状態に起因する様々な物性をナノスケールで観測する。

中心対称でシンプルな構造を有し、ドリフトに対して非常に頑健である Besocke 型スキャナを採用する。このスキャナは比較的小さく作製することが可能なため、熱平衡が取りやすく、温度変化測定も容易である。また真空チャンバの設計を工夫することにより、in situ での試料表面への原子・分子蒸着、光学アクセスが可能である。

試料はレーザ MBE 法で作製した酸化物薄膜

を使用する。これら試料は製膜を高速電子線回折でモニタして表面を原子レベルで制御することが可能であり、また平らであるため STM/STS 測定に適している。加えてその表面は多くの場合大気中で安定であり、再度酸素雰囲気中でアニールすることにより清浄表面が得られる可能性がある。

測定対象として、4 例を挙げる。

(1) 電荷/軌道秩序を示す試料系 (例えば (110) 基板上の  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) について、温度変化時の各相の成長や空間コヒーレンス、STS による詳細な電子状態の観測、また電子注入など STM 探針を用いた物性の変調を試みる。例えばある温度域で強磁性金属と電荷秩序絶縁体相が共存する系を用い、磁性探針を用いた SP-STM による表面磁性の観測や、磁性探針からの漏洩磁場やスピン偏局電子を用いた相操作などを試みる。さらに薄膜表面を磁性原子や分子で修飾した際の電子状態の変化の観測を試みる。

(2) ペロフスカイト構造を有する酸化物試料系では、単位格子中の一部の原子層が伝導を担う場合がある。指定した原子層を表面に配置するなど最表面原子層を制御した基板・試料を用いることにより、STS の原子層依存性を確認する。また様々な組成の試料を用いて、その膜厚に依存した物性の変化を検出する。例えばすでにバルク試料での STM/STS 測定が報告されている層状ペロフスカイト酸化物  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  などでは、非常に薄い試料を用いることにより未だ議論となっている *c* 軸方向の電気伝導経路についての知見が得られる可能性がある。また単位格子中の自然な絶縁層である  $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{O}_2$  層は、STM 測定における新たな絶縁膜であると共に、非弾性トンネルへの寄与も期待される。

(3) 酸化物ヘテロ接合では、極性/非極性界面において非常に移動度の大きな 2 次元電子系が発現するなど、数々の特異な物性が報告されている。例えば  $\text{SrTiO}_3(001)/\text{LaAlO}_3(001)$  界面の薄膜成長初期段階において STS 測定を行い、その界面における電子状態の変化また酸素空孔の影響などを調べる。このとき、step 端、また基板の (110) 面を用いることにより、ヘテロ接合や超格子の界面を最表面に露出することも可能であり、これまでに調べられている TEM や EELS に相補的な情報が得られると期待される。

(4) 分極を持った表面では、その分極の向きによってその上に置かれた金属の性質やその触媒特性が操作できると考えられている。強相関電子系材料には室温付近で強誘電、強磁性転移するものも多く存在する。これら試

料において、温度や外場によって試料の相状態・分極状態が変化した場合の表面触媒作用、また表面上に配置した原子・分子種の電子状態の変化を検出する。

#### 4. 研究成果

これまでに作製したSTMに対して、その温度安定性の向上、トンネル電流に対する電磁ノイズ低減のため配線の変更を行い、スキャナを内蔵する無酸素銅シールドを改良した。またSTMの制御電子系を作製し、比較的新しいADコンバータを採用することにより、データ取得の高速化が可能となった。HOPG(高配向性熱分解グラファイト)とタングステン探針を用いて大気中で原子分解能を確認し、ピエゾスキャナのキャリブレーションを行った。現状、最大走査範囲は約2 μm(@ 300 K)である。

本研究では、多くの場合絶縁性である酸化物基板上に作製する非常に薄い(数~数100 unit cell)薄膜試料を対象とする。酸化物試料はその多数が大気中で安定と考えられており、実際、予備実験の大気中STM測定ではLa<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜のステップ-テラス構造が確認できている。しかし実際には、表面は水、有機分子などの吸着物が存在し、原子分解能でのSTM/STS測定の障害になる。バルク試料のSTM/STS測定では、イオンスパッタリングと超高真空中高温アニールの繰り返しによって清浄表面を得ることができるが、この方法は本研究で対象とする極薄膜試料には適さない。これに対し、レーザMBE法によってMn酸化物などの薄膜を酸化物単結晶基板上に堆積する際には、幾つかの化学的な表面制御法に加え、高温の酸素雰囲気中、特にほぼ製膜条件下で基板表面のステップ-テラス構造が回復する例が知られている。そこでこれまでの経験を基に、酸素雰囲気中アニールのみでの試料表面清浄化を試みるため、新たに電子ビームヒータを作製した。現在までに1600 K程度(酸素分圧中では800 K程度)での動作を確認している。



図1: スキャナ(中央)電子ビームヒータ(右側)試料/探針保持用カラムセル(左)

以上の準備の後、レーザMBE法によってSrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に堆積したLa<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>単結晶薄膜(厚さ10 nm)を複数用いて検証実験を行った。試料は高速電子線回折により成長をモニタし、製膜後、大気中AFMによって広範囲に渡るステップ-テラス構造を確認している。その後、大気中を介して超高真空チャンバに移動した。

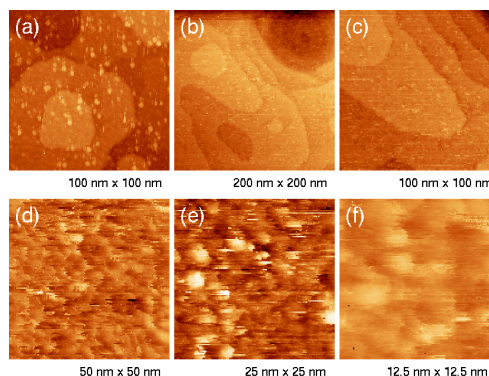


図2: La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001)試料のSTM像(室温)。測定条件は1.25-2.5 V / 0.3-0.5 nA。

アニールなど一切の処置をする前の状態の室温STM像を図2に示す。通常使用しているSrTiO<sub>3</sub>(001)基板上ではLa<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜のステップ-テラス間隔は数百nmであり、走査範囲が狭くなるとその構造が見難くなることから、より多数のステップが見られる基板のvoid付近を選択して観察している。試料は約25 unit cell厚の酸化物薄膜(強磁性金属)だが、良好なトンネル条件が得られている。試料表面の場所によっては単位格子高さのステップ構造に加え、比較的大きな吸着物が再現性よく観測される(図2(a))。これら吸着物質はタッピングモードのAFMでは観測にかかっていない。これに対し、比較的清浄な場所(b)、(c)では明瞭なステップ構造が見られるものの、さらに拡大していくと(d)-(f)表面が何らかの吸着物質で覆われていることが分かる。これらは大気中STMで金属表面などを観測したときに見られる吸着物に類似していると思われる。これら試料の表面状態に対し、酸素雰囲気中アニールによる影響を検証した。酸素分圧8x10<sup>-6</sup> Torr、600、10分間の条件で何種類かの薄膜試料を用いてアニール前後の比較を行ったが、これまでのところ大きな変化は見られていない。

またアニール処理前の試料について低温(約30 K)において高分解STM像と共にSTS信号を確認した(図3)。室温の場合と同様に表面は何らかの吸着物で覆われており、低温

測定のためより細かい構造が観測できているものの、下地となっている  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜からの寄与ははっきりとしない。比較的平坦な場所では 30 pm 程度の凹凸を示すが、これが電子系の不均一性によるものかどうかは現状では不明である。また各点における STS 信号は、再現性よく明瞭な場所依存性を示す。

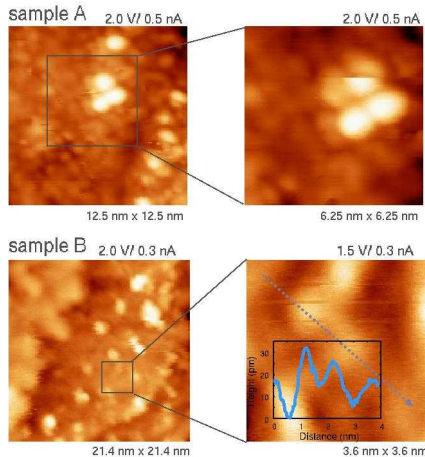


図 3:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  試料の STM 像 (30 K)。不安定な吸着物 (上図) の無い場所では比較的平坦 (30 pm 程度) な場所も見られる (下図)。

条件によっては下地に周期構造の見える場所もあるが (図 4)、試料の格子定数とは整合せず、表面再構成なども含めて今後の検証が必要である。

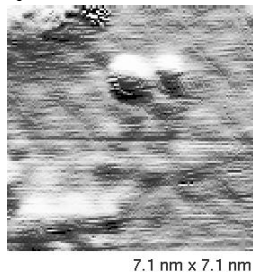


図 4:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  試料で見られる周期構造。

本研究では薄膜試料測定のための STM 装置の改造を行ったが、酸化物薄膜試料系に対して高分解能でその表面・界面電子物性を観測するという目的には達しなかった。特に現状では表面清浄化条件が確認できておらず、つまり試料の電子状態にアクセスできていない。そのため、本研究申請と目的・目標にあげた内容が全て今後の課題と義務になる。表面清浄化条件については、試料を STM 装置に導入する際の事前処理、またアニール条件 (温度、酸素分圧、時間) などは広範なパラメータ空間があり、また他の組成の酸化物薄膜での検証も可能である。

清浄表面が得られるならば、層状成長をする薄膜試料は劈開性が要求されるバルク試料より STM 測定に適していると考えられる。様々な自由度の結合により複雑な相変化を示す強相関電子系試料において、その非常に薄い状態におけるナノスケールでの電子状態の検出、また吸着原子・分子、光照射、探針からの効果による物性の制御につなげていきたい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1 N. Ogawa, T. Satoh, Y. Ogimoto, and K. Miyano, Nonlinear optical detection of a ferromagnetic state at the single interface of an antiferromagnetic  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$  double layer, *Phys. Rev. B* **78**, 212409-1-4 (2008). (査読有)

2 H. Tamaru, K. Ishida, N. Ogawa, Y. Kubo, and K. Miyano, Pump-and-probe study in  $\text{LaMnO}_3$  thin films, *Phys. Rev. B* **78**, 075119-1-6 (2008). (査読有)

3 S. W. Wu, N. Ogawa, G. V. Nazin, and W. Ho, Conductance Hysteresis and Switching in a Single-Molecule Junction, *J. Phys. Chem. C* **112**, 5241-5244 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 10 件)

1 原田頌隆、荻本泰史、小川直毅、宮野健次郎  
「電荷軌道整列 Mn 酸化物」極薄膜の磁気・輸送特性 -Mott 絶縁体界面作製に向けて-」2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会、

2 小川直毅、佐藤琢哉、荻本泰史、宮野健次郎  
「Non-linear optical detection of a ferromagnetic state at the single interface of  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ 」特定領域研究「異常量子物性の創製」2008 年度成果報告会、

3 Naoki Ogawa, T. Satoh, Y. Ogimoto, and K. Miyano

“Nonlinear optical detection of electronic reconstructions at the interface of perovskite manganites,”  
The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials,

4 小川直毅

「STMと光による単一分子分光」  
光応用工学特別研究会、

5 Naoki Ogawa,

“STM/STS of single molecules on thin insulating films,”  
Workshop on Sensing Devices and Atomic Scale Measurement,

6 Naoki Ogawa, Y. Ogimoto, H. Tamaru, and K. Miyano

“Nonlinear optical detection of magnetic reconstructions at the interface of perovskite Manganites,”  
International Conference on Nanoscience and Technology,

7 小川直毅

「Non-linear optical spectroscopic study on oxide interfaces」  
日本物理学会第63回年次大会、

8 Naoki Ogawa,

“Electron transfer to single molecules on thin insulating films,”  
CREST Symposium on Theories and Simulations for Charge Migration and Chemical Reactions at Nano-Scale Interfaces,

9 小川直毅

「絶縁膜上単一分子のSTM/STS」  
物性研短期研究会「低温走査型トンネル顕微鏡の現状と展望」

10 小川直毅, G. Mikaelian, Wilson Ho

「STMによるサブ分子分解能振動分光」  
日本物理学会第62回年次大会、

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 直毅 (OGAWA NAOKI)

東京大学・先端科学技術研究センター・助教  
研究者番号: 30436539

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者