

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (A)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19684013
 研究課題名 (和文) 酸化物エレクトロニクス材料の埋もれた界面のナノ構造の研究
 研究課題名 (英文) Study of local structure at buried interface in transition metal oxides
 研究代表者
 久保田 正人 (KUBOTA MASATO)
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教
 研究者番号：10370074

研究成果の概要 (和文)：強相関電子系遷移金属酸化物は、スピン・電荷・格子・軌道の自由度により非常に多様な相を作り出す。本研究では、強相関電子系酸化物エレクトロニクス材料、特にマンガン酸化物薄膜が示すCER効果や室温強磁性といった機能性と構造・電子状態の関係を解明するために、放射光の元素選択性を用いることにより、局所的な構造や電子状態を捉えた。

研究成果の概要 (英文)：In this project, a study on a local structure and an electronic state was carried out through element-selectivity of synchrotron radiation beam in order to reveal functionalities such as CER effects and ferromagnetism at room temperature in manganite thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,200,000	3,360,000	14,560,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：物性

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系遷移金属酸化物 放射光 共鳴 X 線散乱

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系遷移金属酸化物は、スピン・電荷・格子・軌道の自由度により非常に多様な相を作り出す。特に、競合する相近傍においては、外部の僅かな刺激により、劇的な電子状態の変化を制御することが可能である。従って、既存の半導体テクノロジーの延長線上にはない、新たなブレークスルーを引き起こす可能性を持っている。

最近室温で発見されたペロブスカイト型マンガン酸化物での、電場印加による桁以上の巨大な抵抗変化 (Colossal Electro-Resistance : CER 効果) は、巨大なトンネル磁気抵抗効果 (TMR 効果) と同様に基礎、応用の観点から盛んに研究が行われている。CER 効果を示す抵抗素子は、幾つものデバイス開発上の利点がある。1) PCMO のような薄膜材料を 2 つの電極で挟んだ単純な構

造なので、微細化や超高密度集積に適している。2)従来の誘電体メモリ作製のプロセスがそのまま転用できる。3)RRAMは、電圧駆動のため、電流で発生する磁界を使って記録を書き込むMRAMと比較して低消費電力である。4)抵抗変化率が1,000倍以上と大きいため多値化による大容量化も容易である。5)RRAMは1ビット当りの占有面積、消費電力、高速性等に関して他の不揮発性メモリより優れている。この様に、CER効果は革新的な電気特性を示すが、CER効果そのもののメカニズムは解明されていないので、デバイスとしての特性を更に上げ、実用化するにはまだ時間がかかると思われる。

上述したようにCER効果を示す酸化物エレクトロニクス薄膜材料では、電極として金属材料を酸化物薄膜材料の上に蒸着するので、必ず金属と酸化物の間に界面が生じる。CER効果について最近ようやく明らかになったのは、金属と酸化物の界面で生じている現象であるということだけである。電場印加することにより、金属/酸化物界面にその電気的・化学的特性が可逆的に変化する新規な状態が存在すると考えられている。従って、メカニズムを解明するためには、界面における構造や電子状態を明らかにすること(界面エンジニアリング)が重要である。この新しい界面状態を突き止めることがCER効果の解明・制御に直接結び付くと期待される。これまでは、CER効果の電気特性の振る舞いに関する研究が行われてきたが、メカニズムがほとんど理解されていないために、CER効果の機能向上のための物質設計の指針が未だ定まっていない。硬X線～軟X線という広い放射光エネルギー領域を用いたCER効果を示す酸化物エレクトロニクス材料の研究展開は、これまで行われた例はなく、CER効果のメカニズムに迫る有用な成果を上げられる。放射光は、ナノ加工されたデバイスにおける構造や電子状態について、非破壊的に解明することができるメリットがある。

2. 研究の目的

本研究では、強相関電子系酸化物エレクトロニクス材料、特にマンガン酸化物薄膜が示すCER効果や室温強磁性といった機能性と構造・電子状態の関係を解明するために、放射光の元素選択性を用いることにより、局所的な構造や電子状態を捉えることを目的とした。

界面の情報や元素選択的な物性を得ることが重要であり、しかも埋もれた界面をそのままの状態で物性を捉えることが欠かせない。従って、放射光の様に透過力があり、しかも元素選択的な物性情報を得られるプローブを用いた研究が非常に有力である。放射光共鳴X線(硬X線・軟X線)散乱実験によ

り、酸化物エレクトロニクス材料の界面や元素選択的な構造、スペクトロスコピーの研究を行った。

3. 研究の方法

硬X線～軟X線という広いエネルギー領域の放射光を利用し、薄膜と金属電極の界面状態の解明に挑む。硬X線領域のMn 1s→4p遷移、更には軟X線領域のMn 2p→3d遷移並びにO 1s→2p遷移に基づく放射光実験により、マンガン、酸素に関して、元素選択的に界面の情報を捉える。

4. 研究成果

マンガン酸化物と金属界面の構造物性

今回、マンガン酸化物薄膜に金属を蒸着することによる薄膜の影響を明らかにするためにX線回折測定を行った。まず、PCMO薄膜の厚さに対応した周期性を持つフリンジが観測された。金属蒸着部を測定するとフリンジが観測された。そのフリンジの大きさは、蒸着していない薄膜のフリンジの大きさと比べて小さいことが、今回の研究で明らかになった。このことは、金属蒸着に伴い界面の状態が変化したことを意味する。界面のラフネスが大きくなったことが要因と考えられる。

強磁性半導体La₂NiMnO₆酸化物材料の研究

相境界近傍で非常に大きな物性変化を示す可能性を持つ強相関電子系遷移金属酸化物材料における機能性のメカニズムの詳細な解明は、未だに進んでいないのが現状である。

La₂NiMnO₆酸化物材料は、室温以上の高い転移点を持ち強磁性半導体的振る舞いを示す。また、2つの遷移金属族元素の配列の秩序度により、強磁性転移温度や磁気モーメントの大きさが異なることが報告されている。

La₂NiMnO₆酸化物材料における機能性と電子状態並びに構造物性の関係を明らかにするために、放射光X線回折実験を行なった。実験に用いた薄膜試料は、パルスレーザー堆積法(PLD法)により作製した。得られた薄膜試料は、磁化測定により強磁性を示すことを確認した。

(1 1 1)付近のプロファイルには、基板S T Oと高角側にLa₂NiMnO₆薄膜の反射が観測された。これは、エピタキシャル成長によりc軸が縮んでいることを意味している。一方、(1/2 1/2 3/2)の反射が観測された。これは通常のパロブスカイト構造のユニットセルに対して、2*2*2倍のユニットセルに由来するシグナルである。フリンジの間隔は、約0.01であり、膜厚100層分に対応する。これは、設計どおりの膜厚を持つ薄膜からの回折シグナルである。また、基本反射とサテライトピーク形状は、類似の振る舞いを示しているこ

と分かる。これらのことは、製膜中でNiとMnが秩序化が生じていることを示唆している。

軟 X 線散乱を用いたマンガン酸化物の研究

機能性材料の物性評価を行う上で、軟 X 線を用いた測定は有用な点が非常に数多い。例えば、2p→3d 遷移による軟 X 線を用いた実験では、機能を発現する金属元素の電子状態を直接的に捉えられることや、磁気散乱強度も K 吸収端に比べ 100-1000 倍強度が大きく、磁性材料研究により適している。また、d 元素だけではなく、軽元素（酸素や窒素など）の吸収端を用いることが可能なので、有機薄膜材料の研究にとっても有用である。遷移金属酸化物・有機エレクトロニクス材料で重要な役割を担う主要元素である d, f 元素や軽元素の吸収端を用いた共鳴散乱実験が行うためにこれまでに軟 X 線共鳴散乱装置を製作し共鳴散乱実験を行った。超高真空下での軟 X 線領域の放射光を用いて、機能性材料の研究を行うメリットとして、外場、特に電流や光に対する応答を効率的な取得が挙げられる。電場印加による巨大な電気抵抗変化を示す強相関電子系 Mn 酸化物デバイス材料の研究を行い、電場印加により電気特性が変化する際に、界面付近の構造変化を伴うことを明らかにした。また、強相関低次元系ペロブスカイト型 Mn 酸化物 NdSrMnO₄ の電荷・軌道秩序の研究を行った。マンガンサイトと酸素サイトでそれぞれ共鳴軟 X 線散乱実験を行なった結果、転移点温度以下で電荷・軌道秩序の相関長が（温度の低下と共に）発達するが、低温においても短距離（～100 Å）に留まることを明らかにした。

更に、強相関系マンガン酸化物超格子薄膜における磁性の研究を行った。放射光の元素選択性や偏光特性を用いて、マンガンの L 吸収端近傍において、強磁性転移温度以下で薄膜磁性の観測に成功した。定量的に超格子薄膜における磁性を解明するために、温度変化やエネルギー依存性、偏光依存性について、詳細な測定を行った。

デバイス開発で現在問題になっていることを見定め、放射光の特性を生かした実験並びに解析を行い、その結果をサンプル作製現場にフィードバックするといった（本研究で取り組む）一連のサイクルの構築は、本研究の CER 効果デバイスに限らず次世代デバイス材料の機能の向上にとって今後益々重要になってくると思われる。

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 9 件）全て査読あり

- 1) Ferromagnetic properties of epitaxial La₂NiMnO₆ thin films grown by pulsed laser deposition
M. Kitamura, I. Ohkubo, M. Kubota, Y. Matsumoto, H. Koinuma, and M. Oshima, APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 132506 (2009).
- 2) 「Universal versus material-dependent two-gap behaviors of the high-T_c cuprate superconductors: Angle-resolved photoemission study of La_{2-*x*}Sr_{*x*}CuO₄」
T. Yoshida, M. Hashimoto, S. Ideta, A. Fujimori, K. Tanaka, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Kubota, K. Ono, Seiki Komiya, Yoichi Ando, H. Eisaki, S. Uchida Phys. Rev. Lett. 103, 037004-037007 (2009).
- 3) 「X-ray nanospectroscopic characterization of a molecularly thin ferromagnetic Ti_{1-*x*}Co_{*x*}O₂ nanosheet」
Y. Kotani, T. Taniuchi, M. Osada, T. Sasaki, Masato Kotsugi, F. Z. Guo, Y. Watanabe, M. Kubota, and K. Ono Appl. Phys. Lett. 93, 093112-093114 (2008).
- 4) 「Band dispersion and bonding character of potassium on graphite」
N. Kamakura, M. Kubota, K. Ono Surf. Sci. 602, 95-101 (2008).
- 5) 「Doping evolution of the electronic structure in the single-layer cuprates Bi₂Sr_{2-*x*}La_{*x*}CuO_{6+ δ} : Comparison with other single-layer cuprates」
M. Hashimoto, T. Yoshida, H. Yagi, M. Takizawa, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, K. Tanaka, D.H. Lu, Z.-X. Shen, S. Ono and Yoichi Ando, Phys. Rev. B 77, 094516-1 ~ 094516-9 (2008).
- 6) 「Electronic Structure and Electron Correlation in LaFeAsO_{1-*x*}F_{*x*} and LaFePO_{1-*x*}F_{*x*}」
W. Malaeb, T. Yoshida, T. Kataoka, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, H. Usui, K. o Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono J. Phys. Soc. Jpn. 77 093714-093717 (2008).
- 7) 「Magnetic domain structure of a technically patterned ferromagnetic La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ thin film」
M. Kubota, T. Taniuchi, R. Yasuhara, H. Kumigashira, and M. Oshima, K. Ono, H. Okazaki, T. Wakita and T. Yokoya, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma Appl. Phys. Lett. 91, 182503-182505 (2007). (日刊工業新聞 2007/10/29 掲

載)

- 8) 「Pseudogap formation in MnPt and MnPd alloys」
M. Kubota, K. Ono, R. Y. Umetsu, H. Akinaga, A. Sakuma, K. Fukamichi, Appl. Phys. Lett. 90 91911-91913 (2007).
 - 9) 「Thickness dependence of magnetic domain formation in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films studied by XMCD-PEEM」
T. Taniuchi, R. Yasuhara, H. Kumigashira, M. Kubota, H. Okazaki, T. Wakita, T. Yokoya, K. Ono, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma
Surf. Sci. 601, 4690-4693 (2007).
- [学会発表] (計 13 件)
- 1) VUV XV 2007 8
Electronic structure of layered manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ for $x=0.45$ and $x=0.50$
M. Kubota et al.
 - 2) SRI 2009
Study of Charge/Orbital ordering in layered manganite $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ revealed by soft X-ray scattering
M. Kubota et al.
 - 3) 放射光学会 久保田正人 他 軟 X 線散乱実験による物性研究の取り組み, 2009. 1
 - 4) PF シンポジウム 久保田正人 他 軟 X 線共鳴散乱を用いた強相関電子系遷移金属酸化物の電荷・軌道秩序研究 2009. 3
 - 5) 日本物理学会 2009 年秋季大会
出田真一郎 A, 久保田正人 他
角度分解光電子分光による BaNi_2P_2 のフェルミ面の観測
 - 6) 日本物理学会 2009 年秋季大会
中山耕輔, 久保田正人 他, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ のフェルミ面とバンド構造: 高分解能 ARPES
 - 7) 日本物理学会 2009 年秋季大会
西一郎, 久保田正人 他 PrFeAsO_{1-y} の角度分解光電子分光
 - 8) 日本物理学会 2009 年秋季大会
大原泰明, 久保田正人 他
 $\text{Nd}_{0.33}\text{Sr}_{1.67}\text{MnO}_4$ の磁気構造 II
 - 9) 日本物理学会 2009 年秋季大会
荒金俊行, 久保田正人 他, 高ドーピング Na_xCoO_2 の 3 次元フェルミ面: 高分解能 ARPES
 - 10) 日本物理学会 2009 年秋季大会
吉田鉄平, 久保田正人 他, アンダードーピング領域 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のアンチノード付近における超伝導ギャップ
 - 11) 日本物理学会 2009 年秋季大会
出田真一郎, 久保田正人 他, 三層系高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ におけるフェルミアークと超伝導ギャップ
 - 12) 日本物理学会 2009 年秋季大会
久保田正人 他, 放射光を用いた電子強誘電体 LuFe_2O_4 における電荷秩序の研究
 - 13) 分子研研究会 久保田正人
 LuFe_2O_4 の電場効果観測 2009

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保田 正人 (KUBOTA MASATO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・助教
研究者番号: 10370074