

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740274

研究課題名(和文) 遷移金属酸化物薄膜における光照射効果

研究課題名(英文) Photo irradiation effect on transition metal oxide thin films

研究代表者

若林 裕助 (WAKABAYASHI YUSUKE)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：40334205

研究成果の概要(和文)：本研究では光照射によって金属状態と絶縁体状態を行き来する“光スイッチング効果”を示す Mn 酸化物薄膜の光照射に伴う構造変化の観測などを目標として、放射光 X 線を用いた回折実験を行った。光スイッチングを起こす膜に類似した金属の膜、絶縁体の膜の構造の違いを明らかにすることは成功したが、試料が不安定で光スイッチング効果を示す膜の測定では信頼できる測定ができなかった。一方、薄膜などの構造観測の技術では飛躍的な発展に成功した。

研究成果の概要(英文)：The atomic scale structures of manganese oxide thin films have been studied by means of synchrotron x-ray diffraction. While the main target of our study was the film exhibiting a photo-induced metal-insulator switching, the sample was too unstable to obtain reliable results. Instead, the technique of the structure determination of film system was improved and the difference in metallic and insulating films has been clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：固体物理

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・光誘起相転移・遷移金属酸化物・薄膜・表面構造解析

1. 研究開始当初の背景

光照射によって、熱的には到達しえない電子相が実現するのではないかと、また、特異な集団的励起状態が実現するのではないかと、という問題意識から、光誘起相転移の研究が進められていたが、実験的な研究は励起光とプローブの侵入長の違いによって大きな制限を受けてきた。すなわち、試料の表面しか光励起されず、励起光に照射されていない領域からの信号に紛れて励起された領域の測定が

観測できない、という問題である。この問題を回避するため、また実用デバイスへの応用を考え、強相関電子系である金属酸化物薄膜に対する研究がその重要度を増してきている。この薄膜の重要性の増大という傾向はこの10年ほど続いており、今後も続くと考えられる。我々は構造観測を通して物性を微視的に理解する“構造物性研究”を進めており、光誘起相転移によって生じる状態がどのような状態であるのかを明らかにするべく、放射光を用いた X 線回折実験を行った。

2. 研究の目的

レーザー照射によって電気伝導性が金属から絶縁体、あるいは絶縁体から金属へスイッチできる $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ 薄膜を用意し、レーザー照射前後の状態についてその構造の変化を測定する。これによって光スイッチングの原理を解明する事が最終目標である。そのためのステップとして、表面近傍の構造観測技術の高度化も並行して行い、照射の影響を微視的に明らかにすることを目標とした。

3. 研究の方法

表面付近の構造観測法の開発と、遷移金属酸化物薄膜の物性変化に伴う構造変化の検出の二つの部分に分けられるが、どちらも X 線回折を用いる。

(1) 表面近傍の構造観測法の開発

平滑な表面近傍の微細な構造変化は、通常の固体の構造変化で見られるようないわゆる Bragg 反射の強度変化として観測されるわけではなく、表面の構造は Bragg 反射と Bragg 反射の間に微弱な X 線散乱信号を出す。これを Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱と言い、Si や金などの表面の研究には広く使われてきた。この手法をより複雑な構造を持つ金属酸化物薄膜等に適用して詳細な構造情報を得る手法を確立する。そのために重要なのは、測定そのものは比較的簡単であるため、解析法の開発である。

(2) 遷移金属酸化物薄膜の物性変化に伴う構造変化の検出

酸化物薄膜の物性は外場（温度、磁場、照射など）によって大きく変化する場合がある。これらの物性変化と同期して生じる構造変化をとらえる事で、物性変化の原因を微視的に理解する事ができる。

具体的には、(1)については平滑な試料が用意可能で、かつ複雑な構造を持つ物質である有機半導体ルブレンをを用い、解析法を開発を行った。(2)については光スイッチング現象が起こる薄膜である $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ の $y=0.25$ の照射前後の状態、及び、低温で金属化する薄膜、絶縁化する薄膜等の構造を測定し、物性と構造の比較を行った。なお、薄膜試料は東大先端研 宮野健次郎教授より、有機物試料は大阪大学の竹谷純一教授より提供いただき、本研究では X 線回折及びその解析を実施した。

4. 研究成果

(1) 表面近傍の構造観測法の開発

前述の CTR 散乱は、Bragg 反射間に広がった強度分布を与える。図 1 に、KEK PF BL-4C で測定したルブレ単結晶表面からの CTR 散乱強度分布を示す。

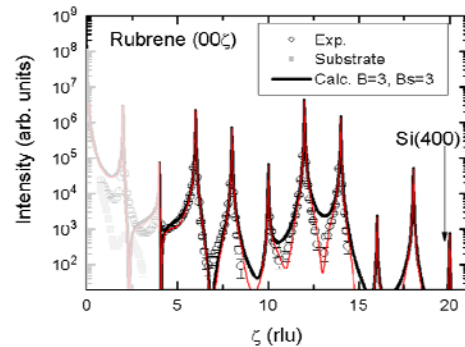


図 1:ルブレ表面から得られる X 線 CTR 散乱強度分布。白丸が実験値、赤線が実験を再現するモデル計算結果

2002 年に提案された、表面 X 線回折パターンに対するホログラフィ的な解析法がある[1]。この手法は半導体表面等に使われていたが、これを有機物に適用する事で、図 2 に示した通り非常に明瞭に表面近傍の原子レベルの構造情報を得る事に成功した。

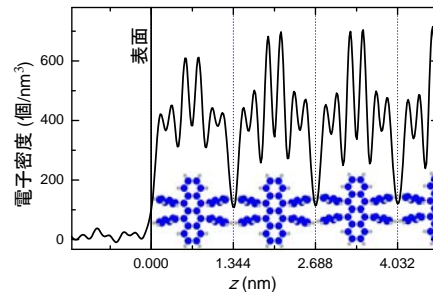


図 2: 得られたルブレ単結晶の表面近傍における電子密度分布(曲線)。ルブレの分子構造の模式図を位置・スケールを合わせて参照のために示した。

強調したいのは、この図は深さ方向の情報を与えているという点である。通常良く使われる AFM や STM では面内方向の、しかも表面第一層の構造を与えるのに対し、この手法では深さ方向の構造情報を、非破壊で観測する事ができる。エピタキシャル膜の界面の様子を調べるために断面を作って電子顕微鏡で調べる、ということもしばしば行われるが、断面を作る事自体が界面を乱してしまう場合も多い。非破壊で深さ方向の構造情報を得ら

れる手法である点に、大きなメリットがある。また、これほどまでに複雑な構造が表面 X 線回折から再現できたという点でも大きな飛躍であり、この手法が非常に複雑な構造を持つ表面・界面構造に適用可能である事を明確に示した。

この手法を用いて酸化物薄膜の構造観測を行い、結果が出始めている。現在、この手法による酸化物薄膜の構造観測で3報の論文を投稿中であり、近く出版されるはずである。

(2) 遷移金属酸化物薄膜の物性変化に伴う構造変化の検出

遷移金属酸化物薄膜では、バルクで見られる多彩な物性に反して、さほど顕著な物性の変化が見られない物が多かった。ペロブスカイトの(001)面を基板として用いた試料に対する研究がこれまでの主流であったが、この基板の方位を(011)面に変える事で大きな物性の変化が見られるようになった。光スイッチングもそのような(011)基板に製膜する事で達成された。

図3に光スイッチングを示す膜と類似の金属-絶縁体転移を示すマンガン酸化物薄膜の格子定数の温度依存性の測定結果を示す。紙面の都合で一つしか例を示さないが、どの膜も例外無く金属-絶縁体転移を示す温度で格子定数bとcが大きく変化している。一方、この転移における単位胞体積の温度変化をプロットしたのが図4である。参照のために同様の転移を示すバルクのNd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃の単位胞体積の温度依存性も青い▼で示した。ここにプロットした4つの試料はすべて120Kから180Kの間に金属-絶縁体転移があり、かつその転移は格子定数に顕著な変化をもたらすにもかかわらず、単位胞体積は薄膜の転移では全く転移の影響を受けていない。

このように、伝導度変化に対応するのは体積を一定に保った格子変形である、というところまでを明らかにすることができた。一方、光照射効果が顕著なPr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO₃のy=0.25薄膜については、試料ごとのばらつきが大きすぎ、信頼できる結果がどれであるのかははっきりさせるに至らなかった。Mn酸化物の物性には揺らぎが大きな役割を果たしている事が知られており、もしかしたら非常に巨視的な構造揺らぎがあるために測定結果が安定しないのかもしれない。

[1] Y. Yacoby, M. Szwed, E. Stern, J. O. Cross, D. Brewe, R. Pindak, J. Pitney, E. M. Dufresne and R. Clarke, *Nature Materials* **1**, 99-101, (2002).

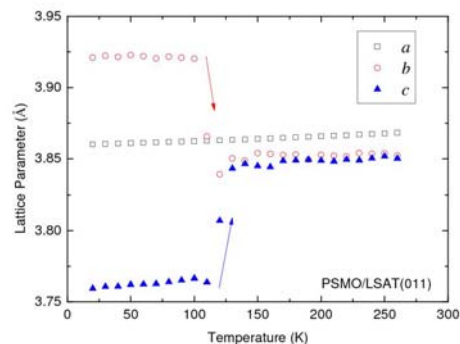


図3 金属-絶縁体転移を示す Mn 酸化物薄膜の格子定数の温度依存性。伝導度変化に応じて格子定数が飛んでいる。

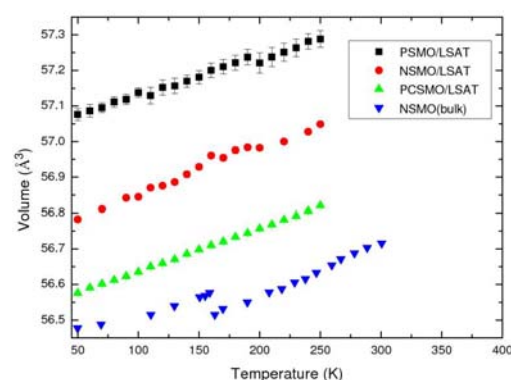


図4 単位胞体積の温度依存性。薄膜は転移しても体積が変わらない。

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 5 件)

- ① Y. Wakabayashi, J. Takeya, and T. Kimura, Interface structure of the rubrene crystal field effect transistor, *Journal of Applied Physics: Conference Series*, in press.
- ② 若林裕助: 有機トランジスタ材料ルブレンの伝導層における分子構造, 放射光 **24** 19 (2011).
- ③ Y. Wakabayashi, J. Takeya, and T. Kimura, Sub-Å resolution electron density analysis of the surface of the organic rubrene crystals, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 066103 (2010).

- ④ Y. Wakabayashi, H. Sawa, N. Takubo, M. Nakamura, Y. Ogimoto and K. Miyano, Little volume change in orbital ordering transition in manganite thin films, *Journal of Physics: Conference Series* **211**, 012004 (2010)
- ⑤ Y. Wakabayashi, H. Sagayama, T. Arima, M. Nakamura, Y. Ogimoto, Y. Kubo, K. Miyano and H. Sawa, Size of Orbital Ordering Domain Controlled by the Itinerancy of the 3d Electrons in a Manganite Thin Film, *Phys. Rev. B* **79** 22040(R) (2009).

[学会発表] (計 17件)

- ① Y. Wakabayashi 他 7 名 Structure analysis of LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces International Conference on Frustration in Condensed Matter 2011/1/11 仙台国際センター
- ② (招待講演) 若林裕助 CTR 散乱ホログラフィによる物性研究, 第 4 回 埋もれた界面の X 線中性子解析研究会 2010/11/30 物質材料研究機構(つくば)
- ③ Y. Wakabayashi 他 2 名 Near Surface Electron Density Analysis of an Organic Semiconductor Rubrene, 11th international conference on surface x-ray and neutron scattering 2010/7/16 Northwestern Univ., USA
- ④ Y. Yamasaki, Y. Wakabayashi 他 6 名 Interfacial structure of a superlattice of strongly correlated manganite, 11th international conference on surface x-ray and neutron scattering 2010/7/16 Northwestern Univ., USA
- ⑤ Y. Wakabayashi 他 2 名 Near Surface Structure of Organic Semiconductor Rubrene Single Crystal, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 2010/7/8 Kyoto International Conference Center
- ⑥ Y. Yamasaki, Y. Wakabayashi 他 6 名 Interface structure of Mn-oxides film observed by surface x-ray diffraction technique, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials 2010/6/2

大阪大学

- ⑦ Y. Wakabayashi 他 2 名 Electron density analysis of the surface of rubrene single crystals International Symposium on Organic Transistors and Functional Interfaces 2010/5/7 Les Diablerets, Switzerland
- ⑧ (招待講演) 若林裕助 表面 X 線散乱法による sub-Å 分解能表面構造解析, 日本物理学会 2010 年 3 月 20 日 岡山大学
- ⑨ (招待講演) 若林裕助 X 線回折法による酸化物薄膜の三次元構造観測, 応用物理学会 2010 年 3 月 19 日 東海大学
- ⑩ (招待講演) 若林裕助 Orbital ordering at surfaces of manganites, Polarized Neutrons and Synchrotron X-rays for Magnetism 2009 2009 年 8 月 5 日 Gustav-Stresemann-Institut, ボン(ドイツ)

[その他]

ホームページ等

① <http://www.crystal.mp.es.osaka-u.ac.jp/waka/research/rubrene/index.html>

② <http://www.kek.jp/newskek/2010/janfeb/Rubrene.html>

新聞報道など:

- ① Journal of X-ray Spectrometry, News, **39**, 251, (2010).
- ② 科学新聞 2010 年 3 月 12 日
- ③ 日経産業新聞 2010 年 2 月 9 日
- ④ 日刊工業新聞 2010 年 1 月 29 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者
若林 裕助 (WAKABAYASHI YUSUKE)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 40334205

(2) 研究分担者 ()

研究者番号:

(3) 連携研究者 ()

研究者番号: