

長期派遣援助 成果報告書

表面共鳴散乱法による遷移金属酸化物の 表面電子状態の研究

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 若林 裕助

派遣期間 2005年4月1日 - 2006年3月31日

研究機関 Physics Department, Brookhaven National Laboratory,
Upton, NY, USA

研究指導者 Dr. John P. Hill

目的・概要

強相関電子系の表面、界面の電子系の性質は、物性物理の基礎的な興味を引く。それにとどまらず、応用の側面から見ても、遷移金属酸化物を使ったデバイスは必ず界面を通して外界と繋がるので、界面の性質に関する知識は重要である。特異な物性を示しうるナノ構造を持つ酸化物では、より大きな塊であるバルクと比べ、界面の性質に左右される部分が大きくなるため、遷移金属酸化物の界面の電子状態に関する知識は今後ますます重要度を増すと考えられる。

本研究の目的は、そのような表面、界面の電子状態を調べるために、放射光を用いた共鳴 X 線散乱法の適用範囲を広げる事であった。試料として層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ を用い、その表面における軌道秩序状態を測定することとした。結果として、大部分の時間を強相関物質の表面における電子状態を調べることに費やしたものの、最後になって表面からの共鳴 X 線散乱の信号を捕らえることに成功した。

実験・解析

試料に表面が存在することによる並進対称性の破れから生じる散乱は **Crystal Truncation Rod scattering, CTR** 散乱と呼ばれ、試料表面の性質を敏感に反映することが知られている。この CTR 散乱は 20 年ほど前、放射光が使われ始めるようになってから注目されるようになり、現在でも Si 表面の研究などにしばしば用いられているが、半導体以外の分野の物性物理の多くの領域ではほとんど利用されていない。本研究ではこの CTR 散乱の入射 X 線エネルギースペクトルを測定することで、強相関物質の電子状態を調べることを最終目的とした。

実験は Brookhaven National Laboratory (派遣先研究所) の National Synchrotron Light Source (以下 NSLS と略) の X21, X22C と、Argonne National

Laboratory の Advanced Photon Source (以下 APS と略)の 6ID で行った。試料は Argonne National Lab. の Dr. J.F. Mitchell から提供を受けた単結晶試料を用い、劈開して実験に用いた。

研究を始める段階で、共鳴散乱より基本的な、非共鳴の CTR 散乱を用いて、わかる範囲で表面における結晶構造、および電子状態を知ることが必要であると考えた。事実、Mn 酸化物の表面についてはそれほど多くのことが知られているわけではなく、層状 Mn 酸化物を劈開した面が MnO_2 面なのか(図 1(a)の Mn-surface), それとも MnO_6 八面体の間に挟まった LaSrO 面なのか(同 La-surface)すら、確証がない状態であった。電子状態にしても、バルク敏感な中性子回折や X 線回折では明瞭に観測されている軌道秩序が、表面にしか感度のない低速電子線回折では全く観測されないという報告があるのみで、ほとんど何もわかっていない状態であった。

図 1(b)と(c)に、劈開した試料表面の AFM 像と、化学的な表面打ち切りによる CTR 散乱の測定結果を示した。この結果と計算した各種表面からの散乱強度の比較から、表面は LaSrO 面で打ち切られていることがわかった。

この物質では、三次元的軌道秩序に対応する超格子反射が $(hkl) \pm (1/4$

$1/4 0)$ の位置に観測される。軌道秩序の表面に対応する回折は、この超格子反射位置から (00δ) の位置に、rod 状に伸びた CTR 散乱として観測されるはずである。X22C における実験で、この CTR 散乱を観測することに成功した。第二世代放射光施設の X22C

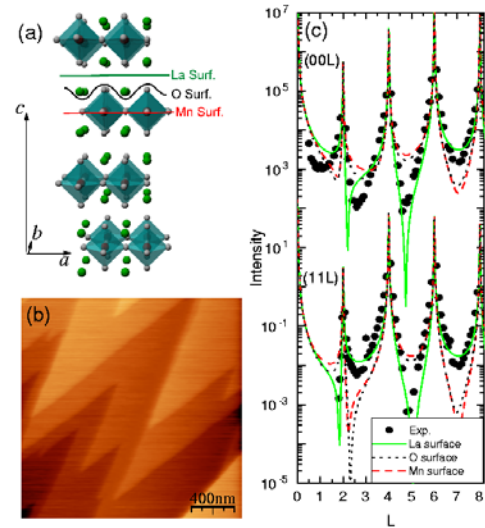


Fig.1: (a) Crystal structure of the sample. (b) AFM image of the cleaved surface. (c) Measured and calculated CTR intensity profile on (00L) and (11L) line.

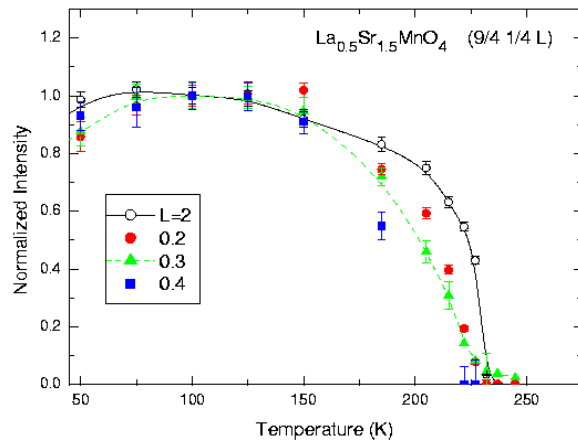


Fig. 2: Superlattice and CTR scattering intensity as a function of temperature. The CTR intensity starts decreasing earlier than superlattice intensity on a heating run.

では X 線強度が不足しており、何とか信号を観測できる、という状態であったので、第三世代放射光施設の APS に行って実験を続けることとした。

APS で、この CTR 散乱の強度分布の測定、および温度依存性の測定を行った。その結果、表面の粗さは 6 Å 程度、表面の面内方向の相関距離は 120 Å 程度の構造を軌道秩序が持っていることがわかった。また、温度依存性は三次元秩序を反映する超格子反射と、表面での秩序を反映する CTR 散乱で異なっており、相転移点にむけて温度を上げていくにつれて、転移温度より 100K ほど低い温度から、表面を構成しているドメインが軌道無秩序相へ崩れ始めていくと考えると実験結果が説明できることがわかった。以上の内容は、2006 年 3 月に Baltimore で行われたアメリカ物理学会 March meeting で発表を行った。

電荷秩序に対応する超格子反射と、その反射から伸びる CTR 散乱の観測も最後に行い、これらの強度が Mn の K 吸収端で顕著に増大することを確認した。これが本来の題目である表面共鳴散乱の実験となるはずであったが、非共鳴での実験で一通りの実験を終えたのが派遣期間の終わる 1 ヶ月前の、最後のビームタイムの終盤であった。表面共鳴散乱については、初の測定を成功させた、という段階である。一旦信号が見えさえすれば、その後の実験は通常簡単であるので、かなりの段階まで研究を進めたと考えている。

表面回折のほかに、派遣先の若い研究者がやっていた軟 X 線回折実験にも参加した。軟 X 線回折を行うことのできる回折計は日本にまだ無く (SPring-8 で一台作っており、そろそろ稼動すると言われている)、どのような装置が必要であるか、どのような実験であるのか、等、国内ではできない経験をつむことができた。

学会講演、論文など：

Y.Wakabayashi, S.Grenier, M.H.Upton, J.P.Hill, C.S.Nelson, J.F.Mitchell, J-W.Kim, P.J.Ryan, A.I.Goldman :Orbital ordering at the surface of the layered manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$, 2006 March Meeting, American Physical Society, Baltimore

Y.Wakabayashi, S.Grenier, M.H.Upton, J.P.Hill, C.S.Nelson, J.F.Mitchell, H.Zheng, J-W.Kim, P.J.Ryan, A.I.Goldman: Orbital Ordering at the Surface of the Layered Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ Observed by Crystal Truncation Rod Scattering, The ninth international conference on surface x-ray and neutron scattering, Taipei. (July 16 - 20, 2006)

他、投稿論文を一編準備中である。