

# 表面 X 線回折による 金属酸化物超薄膜の構造解析

若林 裕助\*

## 1. はじめに

放射光を用いることで、実験室の X 線装置と比べると単色性が高く、平行な X 線を用いた実験を行うことができる。しばしば単に「放射光は明るい光源だ」という表現がなされるが、実は光子数/秒という単位で比較すると回転対陰極線源と比べ一桁から二桁しか明るくない。一方、単位時間、単位面積、単位立体角あたりの光子数というような、平行性あるいは集光可能性を基準に入れた明るさの定義をした場合には、放射光は実験室線源と比べ 8 桁以上明るいこととなる。この違いは蛍光灯とレーザーの明るさの性質の違いに似ている。放射光の持つ明るさとは、レーザーのような、平行な単色光を出すという意味の明るさである。放射光を優れた実験装置としているのは、平行度や単色性を生かした実験に絶大な威力を発揮するという性質である。X 線回折実験はこの 2 つの性質によって大きなメリットを受ける実験法であり、80 年代の放射光の発展とともに新しい実験法が発達してきた。表面 X 線回折はそのような実験法の代表例である<sup>(1)(2)</sup>。近年、この手法に関する解析法に進展が見られ、様々な複雑な物質に対するプローブとして利用できるようになってきた<sup>(3)-(7)</sup>。本稿では、表面 X 線回折を利用した遷移金属酸化物超薄膜の構造解析について紹介する<sup>(6)</sup>。表面や界面の構造研究には試料の断面を透過型電子顕微鏡で観測するような手法がしばしば取られるが、表面 X 線回折法では、やや解析に手間がかかるものの、電気分極のような非常に小さな原子変位も観測できる高い位置分解能を非破壊で得られる点、及び構造の深さプロファイルが得られる点が特徴である。

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。その結果として、例えば三次元的に繰り返しを持つ構造、つまり結晶からは、よく知られている Bragg 反射が生じる。一方、構造情報のうち三次元的な繰り返しを持たない成分は Bragg 反射ではない所に散乱振幅を与える。例えば原子の熱振動は Bragg 反射の周辺

に広がった散乱(熱散漫散乱)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 反射を中心として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 30 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。初期の頃はシリコン<sup>(2)</sup>や金<sup>(8)</sup>などの表面構造が観測され、様々な条件での無機半導体表面の研究は現在も盛んに行われている。現在ではその適用範囲が徐々に広がり、遷移金属酸化物の表面<sup>(9)(10)</sup>や界面<sup>(3)</sup>、さらには有機半導体の表面構造<sup>(4)</sup>まで観測されるようになっている。

## 2. LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面の異常な導電性

ここで紹介するのは、二つの絶縁体 SrTiO<sub>3</sub> (STO) と LaAlO<sub>3</sub> (LAO) の間の界面構造の観測<sup>(6)</sup>である。この界面が持つ特異な性質は 2004 年、Nature に掲載され<sup>(11)</sup>、大きな反響を呼んだ。この論文で報告された事実は『SrO 終端の STO と LAO との界面は絶縁体である一方、TiO<sub>2</sub> 終端の STO と LAO との界面は導電性をもちうる』である。この報告の後、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には単位胞 4 つ分以上の厚さの LAO 薄膜を作る事が必要である<sup>(12)</sup>、あるいは、キャリアは界面から 20 nm 程度の比較的広い範囲に分布する<sup>(13)</sup>、など多くの事が明らかになった。この異常な導電性の機構として、大きく分けて二通りの解釈が初期の段階から提案されていた。一つは酸素などの欠損に起因するドーピングがキャリアを与えるという考えである。実際、酸素雰囲気中でアニールを行うことでキャリア数は大きく減少するが、それでも 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> 程度のキャリア密度が残ることが多くのグループから報告されている。もう一つは、LAO と STO の分極構造の違いに起源を求める機構である。図 1 に LAO/

\* 大阪大学准教授；基礎工学研究科物性物理工学領域(〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)  
Structure Analysis of Transition Metal Oxide Ultrathinfilms by Means of Surface X-ray Diffraction Technique; Yusuke Wakabayashi (Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka)  
Keywords: surface X-ray diffraction, ultrathin film, X-ray holography, synchrotron radiation  
2013年9月4日受理[doi:10.2320/materia.52.554]

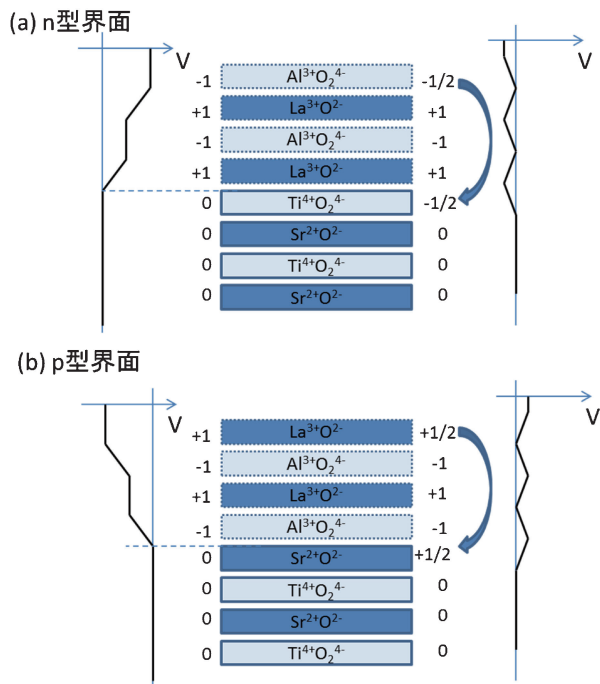


図1 理想的な界面構造を仮定した際の界面周辺の構造と静電ポテンシャルの模式図。膜が厚くなった場合、右側のような電荷移動を起こす事で静電場のエネルギーを下げられる。

STO 界面の構造を図示した。この構造から分かる通り、LAO の厚さが増大すると、LAO 内部の静電ポテンシャルが厚さに比例して大きくなってしまい、エネルギー的に損をしよう。これを避けるために電荷の移動が自発的に生じる、というのがこの polar catastrophe mechanism である。

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。この系に対しては理論的な研究も多く行われ、それぞれの理論で構造最適化が行われている。結果として、LAO 内部で大きな分極がある構造<sup>(14)</sup>、STO 側に表面向きの分極が出る構造<sup>(15)</sup>、あるいはその逆向きの分極が出る構造<sup>(16)</sup>、など、様々な構造が提案されている。そこで、分極が見える精度で構造決定ができれば、どの理論の解釈がもっともらしいかが判定できると期待できる。

この考えのもと、我々は TiO<sub>2</sub> 終端、及び SrO 終端の基板を用いて 2 種の界面構造解析を行った。

### 3. 界面構造解析

TiO<sub>2</sub> 終端の 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 終端の 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 pulsed laser deposition (PLD)法で作製した。LAO の厚さはどちらもユニットセル 5 層分の厚さになるよ

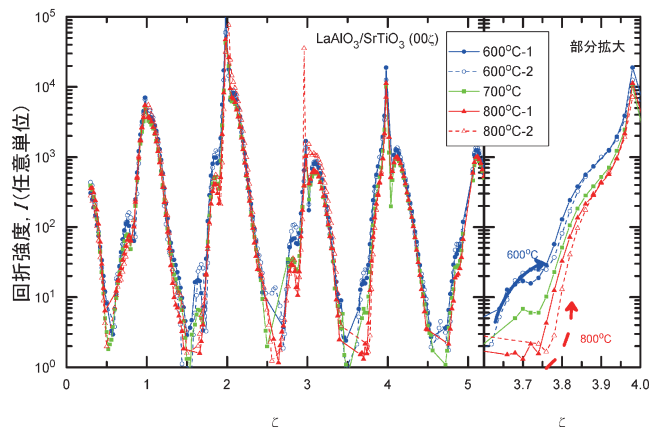


図2 600°C, 700°C, 800°Cで成膜した試料の(00ζ)軸上の CTR 散乱強度分布<sup>(17)</sup>。

う、反射高速電子回折 (RHEED) でモニターしながら成膜時間を調整した。成膜の詳細は以下の通りである：0.67 mPa の酸素中で 950°C で 30 分基板をアニールした後、基板温度を 800°C ~ 600°C に下げた。PLD に用いたレーザー出力は 1.9 J/cm<sup>2</sup> で、2Hz の繰り返し周期で成膜を行った。p 型界面の作製では SrO を一層つけるために 17 パルスの蒸着が必要であった。こうして作製した試料に対して 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 BL-3A 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。

まず、成膜の安定性を見るため、成膜温度を 600°C, 700°C, 800°C に制御してそれぞれ 2 枚, 1 枚, 2 枚の膜を作製し、CTR 散乱の測定を行った<sup>(17)</sup>。その結果を図 2 に示す。STO の (001) 面に成膜しているため、*hkl* が整数に出る STO の Bragg 反射の間を *l* 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見れる。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。(00ζ) の強度は、電子密度の深さ依存性を反映した信号を与える。見て分かる通り、同じ温度で作った膜は同じ強度分布を与える。また、600°C と 800°C で成膜した試料はお互い微妙に異なる散乱強度分布を与え、つまり微妙に異なる構造の深さ依存性を持っていることがわかる。さらに、700°C で成膜した試料は 600°C, 800°C で成膜した試料の中間的な構造であることがわかる。ここまでで、同じ条件で作った膜は同じ構造を再現性良く持つことが確認できた。

続いて、n 型、p 型の膜の構造を比較するために、複数の CTR 散乱を 600°C で成膜した 2 つの試料について測定した<sup>(6)</sup>。その結果に対しホログラフィの考え方を取り入れた解析法である Coherent Bragg Rod Analysis (COBRA) を用いた電子密度解析を適用し、得られた構造モデルを初期モデルとして最小二乗法による構造精密化を行った。

構造精密化に際し、通常の結晶の場合は並進対称性及び空間群から決まる対称性を利用できるが、表面あるいは界面の

近傍ではこれらの対称性が利用できない。そのため構造パラメタの数が増大し、モデルの構築が難しくなる。通常の単結晶構造解析では、構造の初期値を求める部分は様々なアルゴリズムによるパッケージソフトで行う。しかし表面近傍の構造解析ではそのようなソフトが存在しない。そこで必要となるのが電子密度解析である。一般に X 線回折では試料全体の電子密度のフーリエ変換が散乱振幅となるので、散乱振幅さえわかればフーリエ逆変換によって電子密度が得られる。残念ながら実験で得られるのは位相情報が欠落した散乱強度のみであるために、単純なフーリエ逆変換によって電子密度を得ることができない。この位相情報を得るために、既知のバルク構造からの散乱振幅をホログラフィにおける参照光とみなし、表面近傍の未知構造に由来する散乱振幅(こちらを物体光とみなす)を半解析的に求めるのが今回用いた COBRA と呼ばれる手法である。詳細は数学的にやや複雑であるので文献<sup>(18)(19)</sup>に譲り、ここでは割愛する。

測定結果の一部を(00 $\zeta$ )の測定結果に基づく電子密度解析の結果と合わせて図3に示した。ペロブスカイト構造から期待される通り、SrOあるいはLaO面に対応する高い電子密度とTiO<sub>2</sub>あるいはAlO<sub>2</sub>面に対応する低い電子密度のピークとが交互に観測されている。また、成膜時の設計通り、5層程度の厚さの膜ができていていることがわかる。この解析結果から、表面及び界面の粗さ、及び表面近傍の面間隔について情報が読み取れる。これを元にして得たアニオン、カチオンの変位量を図4に示した。図の横軸が設計上の界面からの距

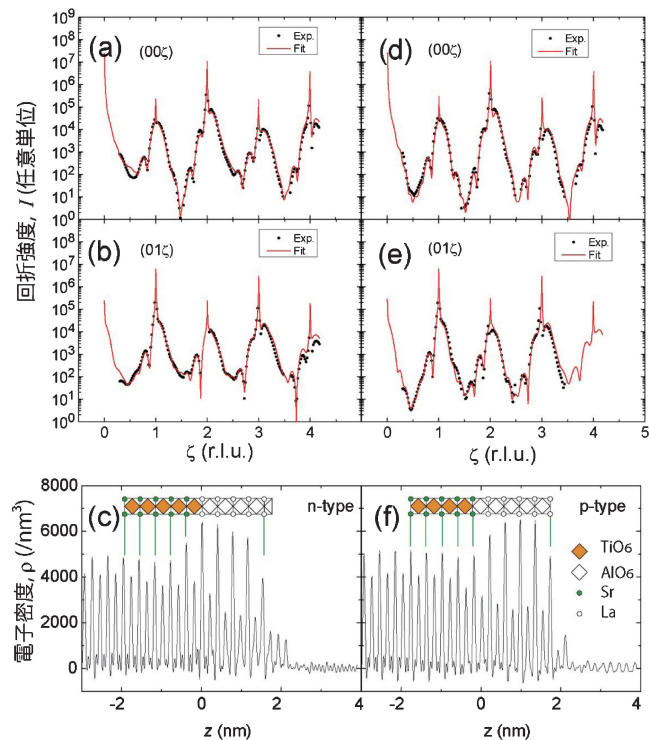


図3 (a), (b): n型界面に対するCTR散乱強度の測定値とフィッティングの結果, (c)ホログラフィ解析によって得られた電子密度の深さ依存性. (d)-(f): p型界面に対する結果<sup>(6)</sup>.

離を表し、縦軸が基板のSTO格子からのアニオン、カチオンの変位(試料外向きを正の方向とする)を表す。 $z < 0$ がSTOの領域、 $z \sim 4$ がLAOの表面を表し、 $z \ll 0$ では原子変位も0となる。LAOはSTOより単位胞体積が小さいため、この図ではLAO領域で負の原子変位(つまり試料内部へ向いた変位)が蓄積し、右下がりの線が見れる。

アニオン、カチオンを平均した面間隔にまず注目する。p型とn型両方の試料について、界面からSTO側に3~4ユニットセル(=1.2~1.6 nm)程度の領域で膨張が見られた。p型、n型に違いが見られなかったことから、この界面付近に見られたSTOの膨張は2つの界面の導電性の違いとは基本的に無関係であると結論できる。界面での原子の入れ替わりに注目すると、n型界面でのみ顕著なLaの基板側への侵入が観測された(図は紙面の都合で割愛)。この侵入により、n型界面で1 nm程度の厚さの(La, Sr)TiO<sub>3</sub>が形成されている。(La, Sr)TiO<sub>3</sub>はバルクで導電性のため、n型界面のみを表面X線回折で調べた文献(3)ではこの(La, Sr)TiO<sub>3</sub>の形成がこの界面の導電性の起源であると提案している。しかし、この解釈では最初に紹介した広い深さ範囲に広がったキャリア分布が説明できない。我々が探しているのは、p型とn型で明瞭に異なる特徴を持つだけでなく、導電性を説明でき、かつ他の実験的証拠とも辻褄の合う構造である。それを探す

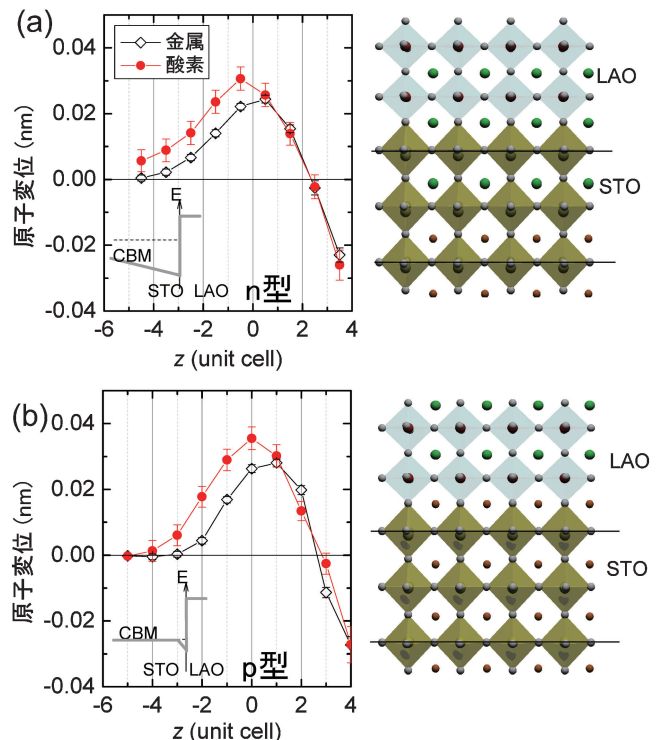


図4 (a) 左: n型界面の陰イオン、陽イオンの変位量(単位胞ごとの移動平均). 右: 界面構造の模式図. 黒い横線は酸素の位置の目安で、STO内部で金属が酸素より試料内部方向にずれているのがわかる. 左パネル内挿図はバンド構造の模式図. (b) p型界面に関する図. STO内部の分極が2 nm以内に消失している.

ために、分極に注目した解析を行った。

図4に見られるアニオンとカチオンの位置のずれは、局所的な分極に対応する。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、界面付近の広い範囲でSTOが分極している事がわかった。分極が生じている範囲はp型では2~3ユニットセル(~1 nm)程度である一方、n型では非常に広い深さ範囲に及び、解析可能な2 nm程度の範囲ではほとんど分極の大きさに変化が見られない。この特徴は20 nm程度に広がったキャリア分布と良い対応を見せ、導電性の差に対応する構造的な特徴はSTO内部の分極にあると判断した。

この分極の違いは何を意味するのかを考える。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。この局所電場は図4に示したように伝導バンドを曲げ、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思われる。

理論との対応を確認しよう。実験的には、導電性界面でのみSTO内部で酸素が表面方向に変位するような分極が観測された。これを予言する理論は文献(16)である。彼らのバンド計算では、Tiの3d電子が界面付近に2次元性の強いバンドと、比較的三次元性の強いバンドを形成する事、前者は局在して伝導には寄与せず、後者が主に伝導を担う事を提案している。実験的に観測された分極とほぼ同程度の分極の大きさを予言していることもあり、我々の実験結果はこの理論を強く支持するものであった。

#### 4. おわりに

最後に、類似の手法によってどのような研究が行われているかを紹介する。単純な金属酸化物表面の研究は思いの外進んでおらず<sup>(5)(20)</sup>、代表的な遷移金属酸化物であるSrTiO<sub>3</sub>の表面再構成に関する報告が数年前になされている<sup>(21)</sup>。関連して、SrTiO<sub>3</sub>の基板にSrTiO<sub>3</sub>をホモエピタキシャル成長させた際の構造の時間変化が観測された<sup>(22)</sup>のもここ数年のことである。ヘテロ構造の研究は本稿で紹介したLAO/STOに限らず多数報告されており、面白い所では強誘電薄膜の分極方向が化学的な環境変化によって制御される様子が観測されたりしている<sup>(23)</sup>。より複雑な構造に対する研究では、有機半導体の表面構造の観測に我々が2010年に初めて成功した<sup>(4)</sup>。また、固液界面の構造観測もこの手法で可能である。雲母と電解質界面の研究が地球科学的に意味が大きいらしく、雲母-水界面については多くの研究報告がなされている<sup>(24)-(26)</sup>。90年代には金と電解質の界面構造の報告があ

り<sup>(27)</sup>、また2012年に我々は金とイオン液体の界面に形成される電気二重層の構造観測に成功した<sup>(28)</sup>。このように現在では様々な界面に対して原子レベルの観測が可能となっている。多様な物質群の研究に、こういった測定法が役立つのではないかと期待している。

この研究は科研費(23684026)の援助のもと、木村剛教授、中村浩之博士、山崎好紘氏、山本涼介氏(阪大)、Prof. H. Y. Hwang, Dr. C. Bell, 疋田育之博士(スタンフォード大)との共同研究で行った。

#### 文 献

- (1) S. R. Andrews and R. A. Cowley: *J. Phys. C*, **18**(1985), 6427-6439.
- (2) I. K. Robinson: *Phys. Rev. B*, **33**(1986), 3830-3836.
- (3) P. R. Willmott, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **99**(2007), 155502.
- (4) Y. Wakabayashi, J. Takeya and T. Kimura: *Phys. Rev. Lett.*, **104**(2010), 066103.
- (5) Y. Wakabayashi: *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**(2011), 483001.
- (6) R. Yamamoto, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **107**(2011), 036104.
- (7) S. A. Pauli, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **106**(2011), 036101.
- (8) A. R. Sandy, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **43**(1991), 4667-4687.
- (9) A. Fleet, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **96**(2006), 055508.
- (10) R. J. Francis, S. C. Moss and A. J. Jacobson: *Phys. Rev. B*, **64**(2001), 235425.
- (11) A. Ohtomo and H. Y. Hwang: *Nature*, **427**(2004), 423-426.
- (12) S. Thiel, *et al.*: *Science*, **313**(2006), 1942-1945.
- (13) C. Bell, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **103**(2009), 226802.
- (14) R. Pentcheva and W. E. Pickett: *Phys. Rev. Lett.*, **102**(2009), 107602.
- (15) U. Schwingenschlöggl and C. Schuster: *EPL*, **86**(2009), 27005.
- (16) Z.S. Popović, S. Satpathy and R. M. Martin: *Phys. Rev. Lett.*, **101**(2008), 256801.
- (17) Y. Wakabayashi, *et al.*: *J. Phys.: Conf. Ser.*, **320**(2011), 012074.
- (18) Y. Yacoby, *et al.*: *Nature Materials*, **1**(2002), 99-101.
- (19) M. Sowwan, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **66**(2002), 205311.
- (20) G. Renaud: *Surf. Sci. Rep.*, **32**(1998), 1-90.
- (21) R. Herger, *et al.*: *Phys. Rev. B*, **76**(2007), 195435.
- (22) J. D. Ferguson, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **103**(2009), 256103.
- (23) R. V. Wang, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **102**(2009), 047601.
- (24) L. Cheng, *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **87**(2001), 156103.
- (25) M.-S. Park, S. H. Rhim and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B*, **74**(2006), 205416.
- (26) H. Sakuma, T. Kondo, H. Nakao, K. Shiraki and K. Kawamura: *J. Phys. Chem. C*, **115**(2011), 15959-15964.
- (27) J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport and H. S. Isaacs: *Phys. Rev. B*, **46**(1992), 10321-10338.
- (28) R. Yamamoto, *et al.*: *Appl. Phys. Lett.*, **101**(2012), 053122.



若林裕助

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
2001年 慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了。  
千葉大学大学院自然科学研究科 助手, 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 助手/助教を経て、2008年12月より現職。  
専門分野: 構造に着眼した物性物理  
◎主に放射光を利用したX線回折実験による物性研究を行う。測定対象は有機半導体、錯体から金属酸化物、金属間化合物など多岐にわたる。  
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★