

# d 電子系表面電子物性ラボ

## ( Surface Science of d-Electron Systems Lab. )

研究項目：表面エレクトロニクスに関する研究

研究期間：平成8年度～13年度

### 1. 当該研究の背景

遷移金属酸化物は広汎な材料と機能の多面性を有することにより、将来のエレクトロニクスの電子材料としての期待が近年高まっている。学術的にも遷移金属に示される多様な物性の解明を目指して、基礎研究が長年続けられてきた。

電子材料として遷移金属酸化物を考えたとき、情報伝達の出入口である表面及び界面の物性解明及びその制御は必要不可欠な課題である。しかし、従来の遷移金属酸化物表面の研究は触媒等の巨視的な研究が主であり、微視的な視点からの表面電子物性研究はこれまでほとんど報告されていない。本研究は、遷移金属酸化物における表面物性の機構を明らかにし、表面物性制御手法の指針を与えることを目的としている。

### 2. これまでの研究経過と現状

従来、遷移金属酸化物の固体内の電子構造の解明を目指し、光電子分光法が用いられてきた。しかし、光電子分光の結果は他の物性測定の結果と矛盾することがしばしば指摘されてきた。この原因の一つは、光電子分光法が非常に表面に敏感な実験手法であることに由来する。つまり、光電子分光で示された結果は、「表面」と「バルク」の両方の情報を反映しているからである。我々の遷移金属酸化物の表面研究に於いて、これらの「表面」と「バルク」の情報を分離することが先ず重要課題であった。

CaVO<sub>3</sub> や電子を少量キャリアー(電子)をドーブしたSrTiO<sub>3</sub>の種々の表面処理を行った光電子分光研究により、定性的に「表面」からの情報と「バルク」からの情報を分離することに成功した。これらの遷移金属酸化物の「バルク」の電子状態は、遷移金属と酸素のネットワークの乱れが少なく「金属的」な性質を示す。一方、表面に現われる種々の表面欠損は、欠損近傍に余分な

キャリアーを供給し、更に遷移金属と酸素のネットワークの乱れを引き起こす結果、「表面」の欠損状態は「局在的」な振る舞いを示す。このような遷移金属酸化物の表面に示される欠損状態の振る舞いは、シリコンに代表されるsp系の物質の表面電子状態と大きく異なる。この原因は、半導体のsp軌道と比較した場合、遷移金属酸化物の3d軌道の広がりがかなり小さいことに由来する。つまり、遷移金属のd電子の特徴でもある「電子相関」効果がこの系の表面物性に於いて重要な役割を果たしていると考えられる。

上記のことは、ランダムに存在する表面欠損を高密度に規則正しく制御することにより、表面の欠損状態を「局在」から「遍歴」へと変えることが可能であると考えられる。SrTiO<sub>3</sub>(110)を超高真空中(還元雰囲気)で低温加熱(約800°C)した表面構造は、走査型のトンネル顕微鏡(STM)により表面欠損が規則正しく密接に並んでいることが観測された。この表面の欠損の電子状態は、光電子分光及び電子トンネルスペクトル(STS)共に「金属的」な状態が観測された。

現在、d電子系表面の電子構造及び原子構造に加えて、SrTiO<sub>3</sub>(110)表面の伝導の測定に着手した。この情報は、これまで全く議論されてこなかった巨視的な表面物性と光電子分光やSTM/STSで示された微視的な電子構造及び原子構造を結び付ける上で必要不可欠な実験手法と期待される。

### 3. 期待される波及効果

近年、酸化物エレクトロニクスの一つの課題として、半導体基板上的酸化物エピタキシーの界面現象がしばしば議論される。半導体と酸化物の界面では、半導体の酸化と酸化物の還元という、いわば酸素の拡散の問題が生じる。

その際、酸化物側の界面の電子構造は、上記に述べた様な数多くの欠損状態が生じていると考えられる。

半導体と酸化物の界面では、酸化物の(酸素)欠損状態形成によるエネルギーの損失より半導体の酸化によるエネルギーの利得が多いため酸素の拡散が起きる。界面での酸素の移動を抑える方法としては、基板の選択は制限されるので、残る方法としては「酸素欠損に対して安定な酸化物の選択」または「界面での酸素の移動を制約するためのバッファ層の導入」もしくは両者を併用することが考えられる。近年報告されたSi上のSrTiO<sub>3</sub>の原子レベルでのエピタキシャル成功の例は、少量のSrをSi上に蒸着した後(バッファ層)、SrTiO<sub>3</sub>を成長させることに(酸素欠損に対して安定)成功したものと考えられる。

本研究目的である「遷移金属酸化物における表面物性の機構解明、表面物性制御手法の探索」は、これらの酸化物エレクトロニクスの開発に向けて重要な情報を与えていくものと考えられる。

#### 4. 今後の研究展開の方向

これまで、遷移金属酸化物における定性的な表面電子構造を明らかにしてきた。しかし現段階では、定量的な「表面」と「バルク」の情報の分離が十分ではなく他の表面物性と直接比較することが困難である。今後、それらを可能にするために放射光を用いて「調べる深さ」を変化させることにより、「表面」と「バルク」の定量的な分離を試みる予定である。

更に、これらの微視的な表面電子構造の情報を表面伝導等の巨視的な電子物性の解釈に適用し、遷移金属酸化物の表面物性の包括的な解明を行う予定である。

#### 当該研究担当者等

ラボ構成員(総数8名)

職員(5名) 相浦義弘\* 阪東 寛 井上 公 岡 邦彦  
(電子基礎部) 渡辺一寿(量子放射部)

職員以外(3名) 安江智由(筑波大学) 西原美一(茨城大学) 堀場弘司(東京大学)

\*ラボリーダ