

遷移金属酸化物表面における電子状態の観測

若林裕助
物質構造科学研究所

相互作用を及ぼしあう電子がどのように振舞うか、お互いの相互作用によってどのような状態が実現するか、という問題は、固体物理の中心的なテーマである。この相互作用が強い、いわゆる強相関の場合に何が起こるか、という研究は非常に大きな分野をなしており、銅酸化物の高温超伝導や Mn 酸化物の超巨大磁気抵抗効果や軌道秩序(図 1 参照)は極めて多くの注目を集めたのは周知のとおりである。

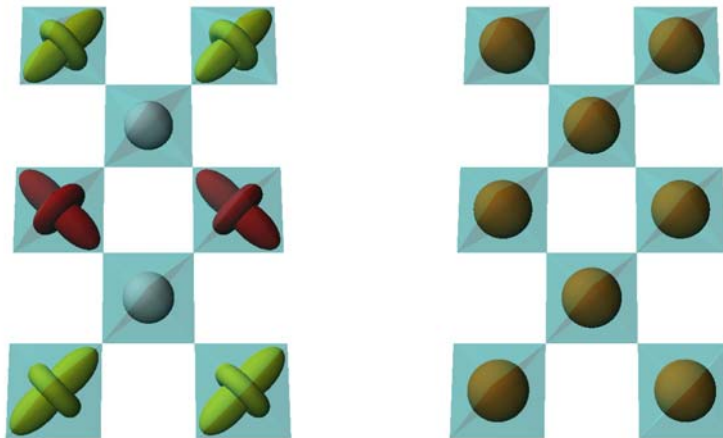


図 1: ペロブスカイト型 Mn 酸化物に見られる軌道秩序状態と軌道無秩序状態。四角が MnO_6 八面体を、四角の中身が電子雲を模式的に表す。

このような強相関物質は、その特異な性質を利用したデバイス応用が期待されている。そのため、強相関物質の薄膜や表面、界面の物性がバルクと同じであるか異なるか、異なるとしたら、なぜ、どのように異なるかを知ることは極めて重要である。しかしながら、バルクから表面までを一度に観測できるプローブを用いて強相関物質表面の電子状態を連続的に調べるような研究はこれまでなされておらず、バルクの研究結果と表面敏感な手法による測定結果を直接比較するような事が行われてきていた。我々はこの“バルクから表面までを観測できるプローブ”である X 線回折を用い、代表的な Mn 酸化物の一つである $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ 劈開面の化学的な構造と、軌道秩序状態の表面(軌道秩序している領域と、そうでない領域の界面)を Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱法によって観測することに成功した[1]。これは初の強相関物質電子系表面の観測例である。

試料として層状ペロブスカイト構造をもつハーフドープ Mn 酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ を空气中、もしくは He ガス中で劈開した物を用いた。この物質は 231K 以下の温度で図 1 左に示した $(1/4\ 1/4\ 0)$ の波数を持つ軌道秩序状態を取り、この波数の超格子反射が多くの X 線、中性子回折実験[2-4]で観測されている。

試料は 10^{-6} torr 程度の真空中、もしくは He ガス中に置かれ、He ガス循環式冷凍機を用いて温度を制御した。X 線回折実験は NSLS X21, X22C, 及び APS 6ID で行った。

化学的表面の構造評価には (hkL) (h, k : 整数) の CTR 散乱強度を用いた。その結果、劈開面が LaO 面であること、及びその表面が極めて平滑であることが明らかとなった。続いて軌道秩序表面の観測を試みた。これには $(h+1/4, k+1/4, l)$ の超格子反射周辺に出る CTR 散乱強度分布を測定すれば良い。もし軌道秩序が結晶表面で鋭く断ち切られるのではなく、より緩やかに秩序度を失っていくのであれば、このような超格子反射周辺の CTR 散乱は L が整数から離れるにつれて急速に強度を失っていくであろう。実際に測定すると、表面粗さ 6.7 \AA 程度の粗さをもった表面を仮定するとよく再現できる程度の強度分布を示す rod 状の散乱が超格子反射周辺に観測された。この rod が表面散乱であることを入射角依存性の測定から確認し、これをもって表面の電子状態に起因する CTR 散乱の初観測に成功したと結論した。

本研究は山田科学振興財団の支援を受け、Drs. M.H. Upton, S. Grenier, J.P. Hill, C.S. Nelson, H. Zheng, J.F. Mitchell, J-W. Kim, P. J. Ryan, および A.I. Goldman との共同研究で行われた。

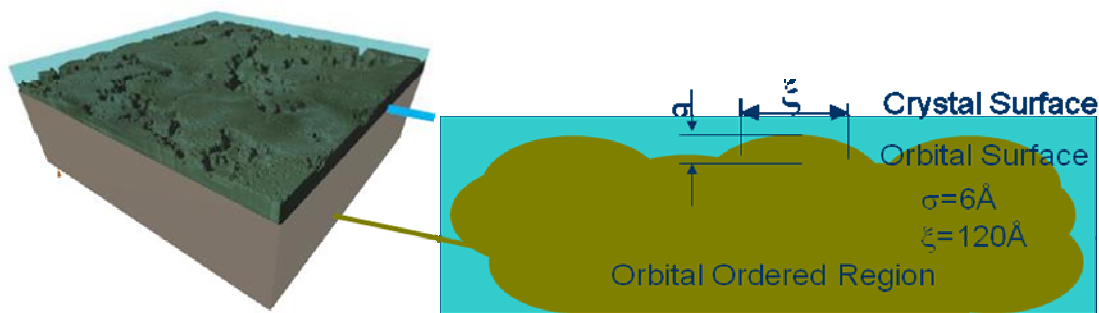


図 2: 表面回折実験から得られた化学的表面と軌道秩序表面の構造の模式図

References:

- [1] Y. Wakabayashi et al., *Nature Materials* **6**, 972 (2007).
- [2] B.J. Sternlieb et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2169 (1996).
- [3] Y. Murakami et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- [4] S. Larochelle et al., *Phys. Rev. B* **71**, 024435 (2005).