

2008年1月31日

独立行政法人 理化学研究所

## 酸化物半導体の謎“伝導電子が伝導しない？”機構を解明

- 金属の原子軌道と酸素の原子軌道の結合が、そのメカニズムだった -

ダイヤモンドに近い光の屈折率を持つため、人造宝石として用いられ、高い誘電率を持つため、セラミックコンデンサに広く活用されている、ありふれた酸化物「チタン酸ストロンチウム」は、近年、新たな性質が次々と発見され、次世代のデバイス材料として注目を集めています。透明電極や高効率の熱電変換材料などとさまざまな応用が可能で、機能性材料として日増しに期待が高まり続けています。

この材料は、高温超伝導材料として注目されている遷移金属酸化物と同じ「ペロブスカイト結晶構造」を持ち、結晶を構成するそれぞれの元素の役割・機能を解明することが、特異な性質の謎解きに必要とされています。とくに、この材料に電子を加えると“伝導する電子”と“伝導しない電子”が観察されてしまう不思議な現象が起こり、謎のひとつとなっています。

理研放射光科学総合研究センター量子秩序研究グループは、高輝度光科学研究センター、名古屋大学らと共同で、この電子状態の二面性を生み出している原因が結晶を構成している酸素原子の軌道成分であることを明らかにしました。大型放射光施設SPRING-8の高輝度軟X線ビームラインの単色性とエネルギー安定性を利用し、さらに高品質の単結晶薄膜試料を用いた「軟X線共鳴光電子分光法」という手法による成果です。軟X線を照射して光電子スペクトルを測定した結果、伝導しない電子の軌道成分にチタンだけでなく酸素の軌道成分も現れました。

チタン酸ストロンチウムは、次世代のエレクトロニクスデバイス材料として期待される遷移金属酸化物の一つです。この成果は、多彩な性質を示す遷移金属酸化物の電子状態をモデル化して理解し、実用化へ向けて重要な指針を示すものとなりました。

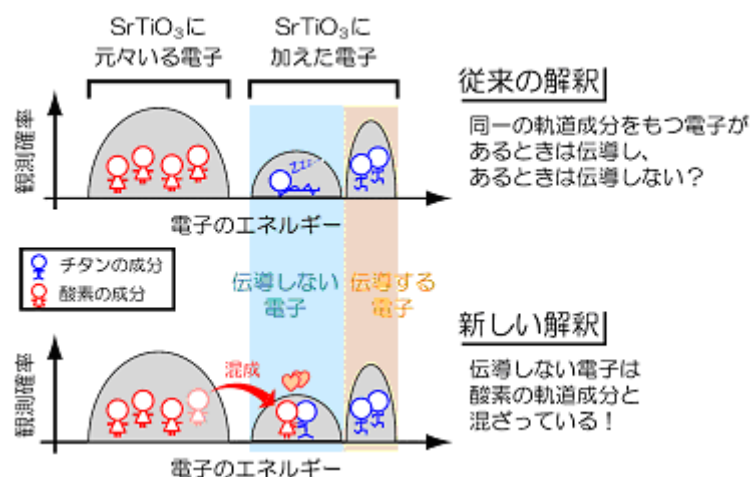


図 電子を加えたSrTiO<sub>3</sub>の電子状態

2008年1月31日  
独立行政法人 理化学研究所

## 酸化物半導体の謎“伝導電子が伝導しない？”機構を解明

- 金属の原子軌道と酸素の原子軌道の結合が、そのメカニズムだった -

### ◇ポイント◇

- ・チタン酸ストロンチウムに存在する“伝導しない伝導電子”の謎が明らかに
- ・高精度の軟X線共鳴光電子分光を行い、世界で初めて酸素原子の軌道成分を検出
- ・伝導電子が伝導しない性質を併せもつ原因は酸素軌道の寄与の仕方に由来すると結論

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、大型放射光施設SPring-8を使って、透明な酸化物半導体であるチタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）に伝導電子として加えた電子が、“伝導しない電子”としても観測されてしまう不思議な現象の起源を解明しました。本研究は、放射光科学総合研究センター（石川哲也センター長）量子秩序研究グループ励起秩序研究チームの辛埴チームリーダー（国立大学法人東京大学物性研究所教授兼任）と石田行章基礎科学特別研究員、財団法人高輝度光科学研究センターの大橋治彦副主席研究員と仙波泰徳研究員、および国立大学法人名古屋大学工学系研究科の太田裕道准教授らの共同研究による成果です。

$\text{SrTiO}_3$ 結晶は、液晶ディスプレイの駆動用電極などに使われる透明電極や高効率の熱電変換材料への応用が期待される遷移金属酸化物の半導体です。不思議なことに、 $\text{SrTiO}_3$ 結晶に電気伝導性を持たせるために加えた電子は、“伝導する電子”として見える場合と“伝導しない電子”として見える場合がある確率で生じ、謎のひとつとなっています。研究グループは、共鳴光電子分光法という手法を用いて、 $\text{SrTiO}_3$ 結晶に加えた電子が“伝導する電子”として観測される場合と“伝導しない電子”として観測される場合の電子軌道の成分を調べました。その結果、これまで十分に考慮されていなかった酸素原子由来の電子軌道が、“伝導する / 伝導しない”という二面的な性質をもたらす要因であることが明らかになりました。また、“伝導しない電子”は“半導体中に遷移金属が1個埋もれている”というモデルで理解できることがわかりました。

これは、 $\text{SrTiO}_3$ をはじめとする遷移金属酸化物の電子状態をモデル化して理解し、その多彩な性質を制御して新たなエレクトロニクスデバイス材料として実用化する際の重要な指針になると期待できます。

本研究成果は、米国の科学雑誌『*Physical Review Letters*』とオンライン版に近日中に掲載予定です。

### 1. 背景

遷移金属酸化物<sup>\*1</sup>が示す多彩な性質を制御することで、既存の半導体デバイスにはない新しい機能を実現するための研究が、世界中で活発に行われています。特に注目されている遷移金属酸化物の1つに、結晶成長を原子レベルで制御できるようになった透明半導体 $\text{SrTiO}_3$ があります。 $\text{SrTiO}_3$ 結晶を用いて作製された原子レベルの平坦性をもつ界面構造において、特異な金属性<sup>\*2</sup>、磁性<sup>\*3</sup>、高効率の熱電変換

特性<sup>\*4</sup>が新たな性質として次々と発見されてきました。これらの諸物性を電子状態から基礎的に理解し、実用化に向けた制御の方法を確立する必要があります。

SrTiO<sub>3</sub>結晶の電気伝導性は、シリコン半導体などで行われているのと同様に、伝導を担う電子を加えることで制御できます。ところが、SrTiO<sub>3</sub>結晶に加えた電子は“伝導する電子”として観測されるだけでなく、ある確率で“伝導しない電子”として観測されます(図1)。さらに驚くことに、加える電子の量をチタン原子あたり1個まで増やすと“伝導する電子”として観測される確率はゼロになり、電気を通さない絶縁体になってしまいます。半導体エレクトロニクスの基礎理論であるバンド理論<sup>\*5</sup>では、SrTiO<sub>3</sub>結晶に加えた電子はすべて伝導電子になると予想されるため、バンド理論とは異なるアプローチから“伝導しない電子”の状態を理解する必要がありますが、そのメカニズムはよくわかっていませんでした<sup>\*6</sup>。

## 2. 研究手法と成果

研究グループは、軟X線共鳴光電子分光法<sup>\*7</sup>という手法を用いて、SrTiO<sub>3</sub>結晶に加えた電子が“伝導する電子”として観測される場合と“伝導しない電子”として観測される場合の電子軌道の成分<sup>\*8</sup>を調べました。大型放射光施設SPring-8の理研高輝度軟X線ビームライン(BL17SU)の単色性(図2)とビームラインのエネルギー安定性を利用し、さらに原子レベルの表面平坦性をもたせた高品質の単結晶薄膜試料を用いることで、チタン原子の軌道成分だけでなく、これまで困難だった酸素原子の軌道成分も検出することに世界で初めて成功しました。その結果、“伝導する電子”はチタン原子の軌道成分から成る一方、“伝導しない電子”にはチタン原子と酸素原子の軌道成分の両方が現れることがわかりました(図3)。これまで“伝導しない”性質が現れる起源は、加えた電子がチタンの軌道に入るという考え方に基づいて考察されてきましたが、今回の実験結果から、酸素原子の軌道も考慮する必要があることがわかりました(図1)。また、“伝導しない電子”は、F.D.M.ハルディンとP.W.アンダーソン(1977年、ノーベル物理学賞受賞)が提示した“半導体中に遷移金属が1個埋もれている”というモデルを用いて理解できることがわかりました(図4)。

## 3. 今後の期待

固体物質をエレクトロニクスデバイスとして実用化するためには、相互に影響を及ぼしあっている約10<sup>23</sup>個の電子の状態をモデル化して記述し、その物性を制御する方法を基礎的に理解する必要があります。シリコンなどの半導体デバイス材料は、バンド理論に基づいて実用化されていますが、遷移金属酸化物では、物性を担う最外殻のd電子が互いに反発する効果や結晶格子を歪ませる効果などが強いため、しばしばバンド理論とは異なるアプローチから電子状態を記述する必要があります。SrTiO<sub>3</sub>の“伝導しない電子”に酸素原子の軌道の成分が現れるという新たな知見に基づいた電子状態の解釈は、他のチタン酸化物(例えば光触媒作用で有名なTiO<sub>2</sub>)やバナジウム酸化物にも適用できるため、これらの遷移金属酸化物をエレクトロニクスデバイス化する際の重要な指針になると期待されます。また、SrTiO<sub>3</sub>の原子レベルでのエンジニアリングとともに現れてきた全く新しい物性のメカニズムを解明し、熱電材料の更なる高効率化などにつながることを期待されます。

< 報道担当・問い合わせ先 >

(研究内容に関すること)

独立行政法人理化学研究所

放射光科学総合研究センター 励起秩序研究チーム

チームリーダー 辛 埴 (しん しぎ)

Tel : 0791-58-0803 (内線 3370)

基礎科学特別研究員 石田 行章 (いしだ ゆきあき)

Tel : 0791-58-0803 (内線 7807)

播磨研究所 研究推進部 企画課

Tel : 0791-58-0900 / Fax : 0791-58-0800

(ビームラインに関すること)

放射光科学総合研究センター 石川 X 線干渉光学研究室

専任研究員 大浦 正樹 (おおうら まさき)

Tel : 0791-58-0803 (内線 3812)

(試料に関すること)

国立大学法人名古屋大学工学系研究科

准教授 太田 裕道 (おおた ひろみち)

(SPring-8 に関すること)

財団法人高輝度光科学研究センター 広報室

Tel : 0791-58-2785 / Fax : 0791-58-2786

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

## <補足説明>

### ※1 遷移金属酸化物

Ti、V、...、Cu や Y、Zr、...、Ag など、物性を担う最外殻の d 軌道が完全に満たされていない遷移金属を含む酸化物。d 電子の複雑な相互作用により、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果などの多彩な性質を示す。

### ※2 界面金属性

ともに絶縁体である SrTiO<sub>3</sub> と LaTiO<sub>3</sub> (チタン酸ランタン) を原子レベルの平坦性で密着させると、その界面は電気を通す金属になる。

### ※3 界面磁性

ともに非磁性体である $\text{SrTiO}_3$ と $\text{LaAlO}_3$ （アルミ酸ランタン）を原子レベルの平坦性で密着させると、その界面は磁性を示す。

### ※4 熱電変換特性

温度差をつけると電池になる特性。高効率の熱電変換材料が開発されれば、鉄をつくる溶鉱炉や自動車のエンジンからの廃熱を直接電気エネルギーに変換する環境負荷の少ない発電が可能となる。

### ※5 バンド理論

固体中の約  $10^{23}$ 個の電子の状態を互いに独立に振舞う波として記述する理論。

### ※6 これまでの“伝導しない電子”の考え方

これまで“伝導しない電子”が現れるメカニズムとして（1）チタンの原子軌道に入る電子同士が反発して動きにくくなる、（2）チタンの原子軌道に入る電子が結晶格子を歪ませるために動きにくくなる、などが考えられてきた。ところが、（1）は、加えた電子の量が希薄で電子同士の反発が小さいときにも“伝導しない”電子が現れることをうまく説明できない。また（2）は、電子が結晶格子を歪ませる大きさが大きすぎる、といった問題があった。

### ※7 軟 X 線共鳴光電子分光法

光電子分光法とは、単一波長の光を試料に照射して放出される電子のエネルギーを測定し、物質の電子状態を調べる手法。軟 X 線共鳴光電子分光法では、元素固有の波長の軟 X 線を照射して光電子スペクトルを測定することで、その元素由来の軌道成分を抽出することができる。

### ※8 電子軌道の成分

固体中の電子は、固体を構成する原子の電子軌道を飛び移っている、と描写できる。

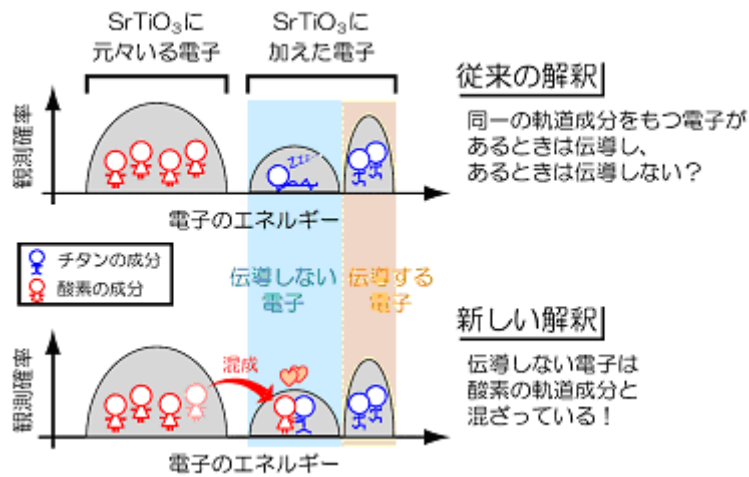


図1 電子を加えたSrTiO<sub>3</sub>の電子状態

SrTiO<sub>3</sub>に加えた電子は“伝導する電子”と“伝導しない電子”という二面的な電子状態を示す。これまで、加えた電子はチタン原子の軌道成分をもつという考え方に基いて電子状態の二面性の説明が試みられていた。ところが今回の実験で、伝導しない電子にはチタンの軌道成分だけではなく酸素原子の軌道成分も現れることがわかった。従って、これまでの考え方とは全く異なるアプローチから二面的な電子状態を理解する必要がある。

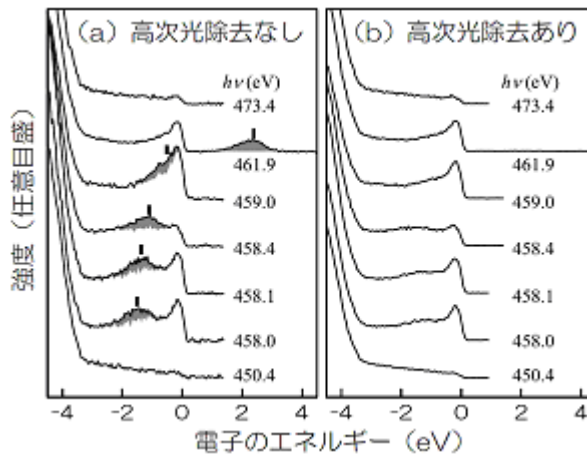


図2 電子を加えたSrTiO<sub>3</sub>のチタンの軌道成分を検出するための共鳴光電子分光

軟X線をそのまま照射すると、二次光による影響（灰色の領域）がチタン成分の共鳴増大と被っている（a）。高次光除去ミラーにより単色化した軟X線を用いると、二次光の影響がなく、チタン成分の共鳴増大を明瞭に観測できる（b）。

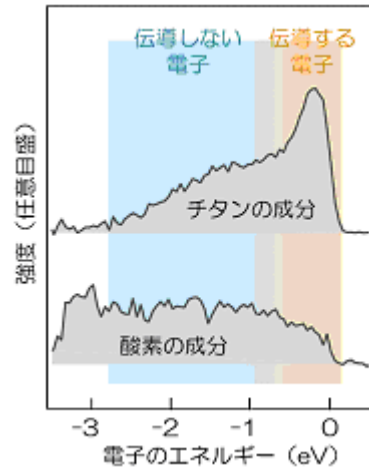


図 3 共鳴光電子分光法で得られた“伝導する電子”と“伝導しない電子”の軌道成分の分布

“伝導する電子”として観測される電子は、チタン原子の軌道成分をもつが、“伝導しない電子”として観測される電子は、チタン原子の軌道成分だけでなく、酸素原子の軌道成分ももつ。

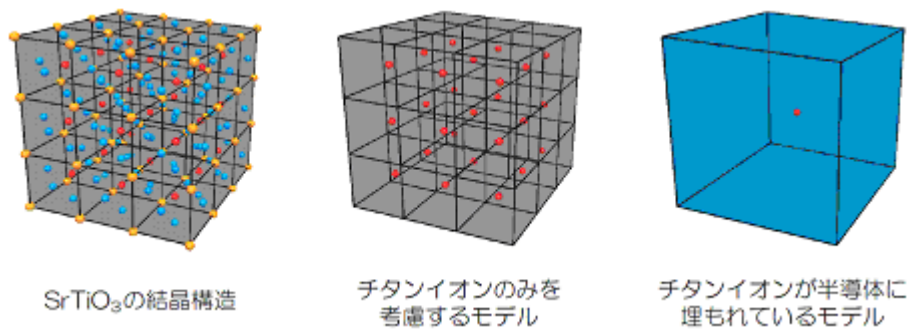


図 4  $\text{SrTiO}_3$ の電子状態を記述するためのモデル

実際の結晶構造は複雑なので、単純化したモデルをたてて電子状態を記述する。 $\text{SrTiO}_3$ に加えた電子の二面性を記述するためには、チタンイオンのみを考慮するモデルではなく、チタンイオンが半導体に 1 個埋もれているというモデルを出発点にした方がよいことがわかった。