

Annual Research Highlights

(1) “Electron mass anisotropy in $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ”

$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ (TNO) is a new member of transparent conducting oxides (TCOs) and has been regarded as a promising candidate for ITO (tin-doped indium oxide) alternatives. TNO has an anisotropic crystal structure with tetragonal symmetry, so that its electronic band structure is thought to be anisotropic as well. In TNO, however, the anisotropy in electron mass, which represents the band dispersion, has not been studied so far. Here, we have investigated electron mass anisotropy in TNO from optical spectra observed on (012) oriented epitaxial films.

Epitaxial thin films of TNO ($x = 0-0.06$) with (012)-orientation were grown on LaAlO_3 (LAO) (011) single-crystalline substrates by pulsed laser deposition (PLD). Polarized infrared (PIR) reflection and transmission spectra were measured by an FT-IR spectrometer with a grid polarizer. The samples were irradiated with IR light at an incident angle of 0° , where the electric polarization vector was either parallel or perpendicular to the $\langle 100 \rangle$ direction of the TNO films. In order to evaluate anisotropic m^* values, we analyzed the PIR spectra using Drude model with permittivity tensors as fitting parameters, from which electron mass values along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 001 \rangle$ directions were deduced.

The obtained $m^*_{\langle 100 \rangle}$ and $m^*_{\langle 001 \rangle}$ values are plotted against carrier density (n_e) in Fig. 1. The $m^*_{\langle 100 \rangle}$ at $n_e = 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.002$) is approximately $0.2 m_0$, and it increases up to $\sim 0.6 m_0$ as n_e increases to $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.03$), reflecting the nonparabolicity of the conduction band. In contrast, $m^*_{\langle 001 \rangle}$ is 3-6 times larger than $m^*_{\langle 100 \rangle}$ for the whole n_e range examined in this study. The m^* of TNO is highly anisotropic compared with those of conventional TCOs, such as SnO_2 . This indicates that the large electron mass anisotropy in TNO is attributable to the anisotropy of not only the crystal structure but also Ti 3d-orbitals.

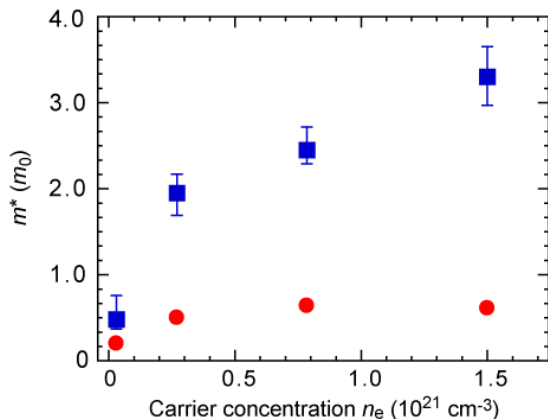


Fig. 1 Electron mass m^* of the TNO films along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 001 \rangle$ directions as functions of carrier density.

1.(1)-3) *Phys. Rev. B*, **79**, 165108 (2009)

(2) “Magnetic domain structures of granular $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films probed by UHV-LT-MFM”

In $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSMO), being a typical colossal magneto resistance (CMR) material, magnetic domains are known to change its shape and size depending on film thicknesses. In addition to the film thickness, grain size is also an important factor affecting the magnetic domain structure. Here, we investigated the magnetic domain structures of granular LSMO films using a home-made low-temperature UHV-MFM.

Fig. 2(a) is a topographic AFM image taken at 78 K, which clearly shows spherical grains $\sim 50 \text{ nm}$ in diameter. A magnetic image of the same region is shown in Fig. 2(b). Within the maximum scanning area of $3800 \text{ nm} \times 3800 \text{ nm}$, entire individual magnetic domains could not be imaged. Instead, we observed the boundaries between antiparallel perpendicular magnetic domains. Note that the magnetic field changed gradually across the boundary. The width of the transition region was estimated to be $\sim 250 \text{ nm}$. Based on the MFM result, we have proposed a unique domain model that bottom grains have in-plane magnetization, while top grains are composed of either perpendicular or in-plane domains.

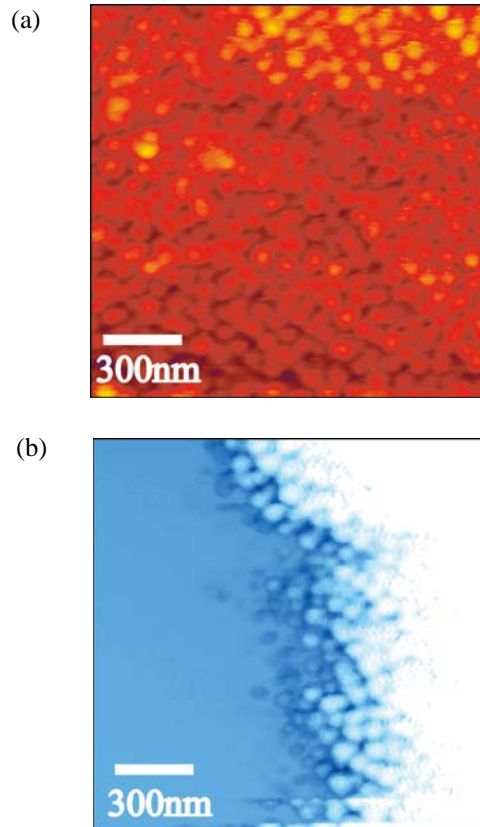


Fig. 2 (a) AFM and (b) MFM images of a granular LSMO film observed at 78 K.

2.(1)-7) *Appl. Phys. Express*, **2**, 063002 (2009)

研究ハイライト

(1) $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ の有効質量異方性

$Ti_{1-x}Nb_xO_2$ (TNO)は新規透明導電性酸化物であり、ITO (スズ添加酸化インジウム) の代替品として期待されている。TNO は、正方晶系に属し、結晶構造が異方的であることから、バンド構造も異方性を持つと考えられる。しかし、バンド分散に対応する有効質量 (m^*) の異方性については、これまで測定されていない。そこで本研究では、(012)配向させた TNO エピタキシャル膜について光学スペクトル測定を行い、有効質量の異方性について調べた。

パルスレーザー蒸着 (PLD) 法により、 $LaAlO_3$ (LAO) (011)単結晶基板上に(012)配向した TNO エピタキシャル膜 ($x=0-0.06$) を合成した。偏光赤外 (PIR) 反射・透過測定には、グリッド偏光子を備えた FT-IR 分光器を用いた。試料には入射角ゼロ度で IR 光を照射し、電場ベクトルの方向は、 $\langle 100 \rangle$ 軸に平行または垂直に調整した。 m^* の異方性を評価するため、Drude モデルを用いて PIR スペクトルを解析した。ここで、誘電率テンソルをフィッティングパラメータとし、 $\langle 100 \rangle$ 方向ならびに $\langle 001 \rangle$ 方向の有効質量を求めた。

得られた $m^*_{\langle 100 \rangle}$ 、 $m^*_{\langle 001 \rangle}$ をキャリア密度 (n_e) の関数として図 1 に示す。 $n_e = 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.002$) における $m^*_{\langle 100 \rangle}$ は約 $0.2 m_0$ であり、 n_e が $7.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.03$) まで上昇すると、 $m^*_{\langle 100 \rangle}$ は $\sim 0.6 m_0$ まで増加した。これは、伝導バンドの非調和性を反映している。一方、全 n_e 領域で、 $m^*_{\langle 001 \rangle}$ は $m^*_{\langle 100 \rangle}$ よりも 3-6 倍大きな値を示した。TNO の有効質量は、 SnO_2 など従来型透明導電酸化物に比べ異方性が大きい。このような有効質量の異方性は、結晶構造だけでなく、Ti 3d 軌道の異方性にも起因していると考えられる。

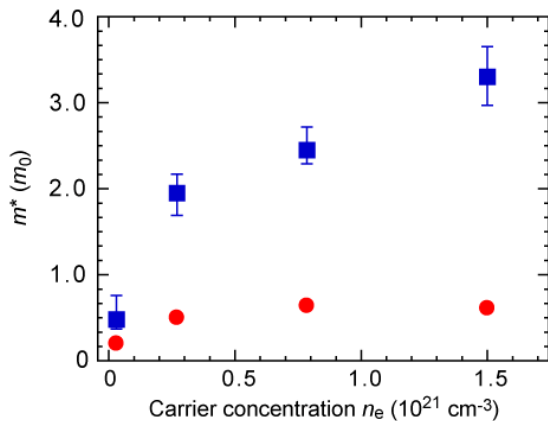


図 1 TNO 薄膜の有効質量 $m^*_{\langle 001 \rangle}$ 、 $m^*_{\langle 100 \rangle}$ をキャリア密度に対してプロットした結果。

1.(1)-3) *Phys. Rev. B*, **79**, 165108 (2009)

(2) 超高真空・低温型 MFM で測定したグラニューラーな $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 薄膜の磁区構造

$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (LSMO) は典型的な巨大磁気抵抗材料であり、その磁区の形状や大きさは膜厚に依存することが知られている。膜厚に加え、粒径も磁区構造に影響を及ぼす重要な要因であると考えられる。本研究では、グラニューラーな LSMO 薄膜における磁区構造を、自作の低温・超高真空 MFM により調べた。

図 2(a)は、78 K で観測した AFM 像であり、直径 $\sim 50 \text{ nm}$ の球状粒子が明瞭に認められる。同じ領域で測定して磁気イメージを図 2(b)に示す。最大走査範囲である $3800 \text{ nm} \times 3800 \text{ nm}$ の領域でも、個々の磁区を捉えられていないことがわかる。一方、垂直方向の磁場が逆向きの磁区を隔てる磁壁が明瞭に観測された。注目すべきは磁場変化の様子であり、磁壁の近傍で、磁場は徐々に変化している。また、遷移領域の幅は 250 nm にも及んでいる。上記 MFM の結果を基に、基板界面付近の粒子は面内磁区を持つ一方、膜表面付近の粒子は垂直磁化をとるという特異な磁区構造モデルを提案した。

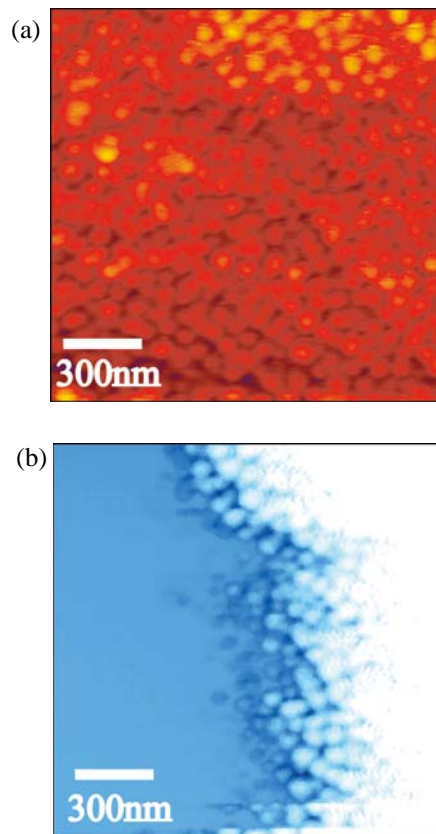


図 2 78 K で観測した LSMO 膜の(a)AFM 及び(b)MFM 像。

2.(1)-7) *Appl. Phys. Express*, **2**, 063002 (2009)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Ohtsuki and T. Hasegawa, “Exchange Bias Effect in Anatase Co:TiO₂/LaTiO₃ Bilayers”, *Appl. Phys. Express*, **2**, 033003/1-033003/3 (2009).
- 2) Y. Kihira, T. Shimada, Y. Matsuo, E. Nakamura and T. Hasegawa, “Random Telegraphic Conductance Fluctuation at Au/Pentacene/Au Nanojunctions”, *Nano Lett.*, **9**, 1442-1446 (2009).
- 3) Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada and T. Hasegawa, “Large Electron Mass Anisotropy in a d-electron-based Transparent Conducting Oxide: Nb-doped Anatase TiO₂ Epitaxial Films”, *Phys. Rev. B*, **79**, 165108/1-165108/5 (2009).
- 4) T. Hitosugi, N. Yamada, N.L.H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada and T. Hasegawa, “Fabrication of TiO₂-based Transparent Conducting Oxide on Glass and Polyimide Substrates”, *Thin Solid Films*, **517**, 3106-3109 (2009).
- 5) N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa, “Direct Growth of Transparent Conducting Nb-doped Anatase TiO₂ Polycrystalline Films on Glass”, *J. Appl. Phys.*, **105**, 123702/1-123702/6 (2009).
- 6) A. T. M. Nazmul Islam, T. Hitosugi, E. Dudzik, T. Hasegawa, S. Ueda, Y. Takano, F. N. Islam, M. K. R. Khan, M. N. Islam, A. K. M. A. Islam, S. Watauchi and I. Tanaka, “Superconductor-insulator Phase Transition in Single-crystal La_{2-x}Sr_xCuO₄ Films Grown by the Liquid-phase Epitaxy Method”, *Phys. Rev. B*, **80**, 024505/1-024505/6 (2009).
- 7) S. Muranaka, H. Sugaya, T. Yamasaki, T. Fukumura, M. Kawasaki and T. Hasegawa, “Magnetic Domain Structures Governed by Granular Morphology in La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ Thin Films as Probed by Low-Temperature Magnetic Force Microscopy”, *Appl. Phys. Express*, **2**, 063002/1-063002/3 (2009).
- 8) T. Tsuruhama, T. Hitosugi, H. Oki, Y. Hirose and T. Hasegawa, “Preparation of Layered-Rhombohedral LiCoO₂ Epitaxial Thin Films Using Pulsed Laser Deposition”, *Appl. Phys. Express*, **2**, 085502/1-085502/3 (2009).
- 9) H. Kamisaka, T. Hitosugi, T. Suenaga, T. Hasegawa and K. Yamashita, “Density Functional Theory Based First-principle Calculation of Nb-doped Anatase TiO₂ and Its Interactions with Oxygen Vacancies and Interstitial Oxygen”, *J. Chem. Phys.*, **131**, 034702/1-034702/10 (2009).
- 10) K. Hatabayashi, T. Hitosugi, Y. Hirose, X. Cheng, T. Shimada and T. Hasegawa, “Fabrication of EuTiO₃ Epitaxial Thin Films by Pulsed Laser Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 100208/1-100208/3 (2009).
- 11) T. Noguchi, T. Shimada, A. Hanzawa and T. Hasegawa, “Very High Temperature Chemical Vapor Deposition of New Carbon Thin Films Using Organic Semiconductor Molecular Beam Sources”, *Thin Solid Films*, **518**, 778-780 (2009).
- 12) M. Ohtomo, T. Suzuki, T. Shimada and T. Hasegawa, “Band Dispersion of Quasi-single Crystal Thin Film Phase Pentacene Monolayer Studied by Angle-resolved photoelectron Spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123308/1-123308/3 (2009).
- 13) S. Miyamoto, T. Shimada, M. Ohtomo, A. Chikamatsu and T. Hasegawa, “Direct Observation of Gas Phase Nucleation during Physical Vapor Transport Growth of Organic Single Crystals Using a Transparent Furnace”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 118003/1-118003/2 (2009).
- 14) R. Shimizu, T. Hitosugi, K. S. Nakayama, T. Sakurai, M. Shiraiwa, T. Hasegawa and T. Hashizume, “Preparation of Atomically Flat TiO₂(110) Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 125506/1-125506/3 (2009).

(2) その他

2. 総説・解説

- 1) 山田直臣, 一杉太郎, 長谷川哲也: 「二酸化チタン系透明電極材料の開発追跡」, セラミックス, **44**, 360-364 (2009).
- 2) 一杉太郎, 山田直臣, 長谷川哲也: 「TiO₂系透明導電材料の特徴」, 月刊ディスプレイ, **5**, 20-25 (2009).

3. 著書

4. その他

- 1) 日経産業新聞(2009年8月14日) 「EV 走行距離 10 倍に道」