

(研究題目) 表面反応を用いた複酸化物相の形成
Formation of double oxide phase by the use of surface reaction

(研究者) 関根理香¹、劉紫園²、川合真紀³

¹東京工業大学理学部、²超電導工学研究所、³理化学研究所

Rika Sekine¹, Ziyuan Liu², and Maki Kawai³

¹Tokyo Institute of Technology, ²Superconductivity Research Laboratory,

³The Institute of Physical and Chemical Research.

Cuprate double oxide, SrCuO₂, was formed by atomic layer control growth method. A precise control of atomic layer growth is successfully carried out by in situ monitoring of the incommensurate streak of reflection high-energy electron diffraction. The different surface for SrCuO₂ was investigated by X-ray and ultraviolet photoemission spectroscopy.

〔研究目的〕

複酸化物は遷移金属とアルカリ土類金属など、化学的性質の全く異なった金属が組み合わさってできている化合物である。このため、金属単体や、半導体化合物、単純な酸化物等では見られないような変化に富んだ電子状態を与える。銅を含んだ超伝導酸化物を例にとろう。2次元的な構造を持つCuO₂層とそれを区切るアルカリ土類金属等の酸化物層が積み重なってできているこの化合物は、アルカリ土類金属層を他の金属で置き換えることで、絶縁体→半導体→金属（超伝導体）とフェルミレベル付近の電子密度分布を大きく変化させることができる。銅以外の遷移金属を含む複酸化物についても、適当な金属と組み合わせることで電子状態を人工的に制御することが可能であろう。本研究は、このような複酸化物相の形成を一原子層単位で制御するための表面反応を開発を行うと同時に、相形成反応の機構解明を目的とする。

本研究の目的は全体としては上記に述べたとおりであるが、研究に着手してまもなく、我々の研究グループで分子線エピタキシー法を用いて、SrCuO₂複酸化物を、一層毎に作る手法が確立した。そこで、

本研究の目的の一部を変更し、複酸化物の表面電子状態を詳細に検討する実験を先に行うことにした。本稿では分子線エピタキシー法でSrCuO₂薄膜を一層毎に制御作成する方法について述べ、ついで、この薄膜の表面電子状態を in situ で測定するために作成した、試料移動装置（この部分を助成金で作成）の構造と問題点について述べる。

[研究成果及び成果]

SrCuO₂薄膜の作成にはK-cell（金属蒸着源）、酸化ガスドーズを備えた超高真空装置(base pressure <10⁻¹⁰ Torr)を用いた。酸化ガスとしてはNO₂（5 × 10⁻⁶ ~ 1 × 10⁻⁵ Torr）を用いた。SrCuO₂薄膜の積層は310~380°Cに保ったSrTiO₃(100)基板の上にNO₂雰囲気下でSrとCuを交互に供給することで行われた。一層あたりのSrとCuの供給量は反射高速電子線回折（RHEED）パターンを観測することで行われた。すなわち、CuO_x層の表面超構造を反映する不整合回折ストリークの強度は、Srの供給で消失し、Cuの供給で回復する。このストリークの強度変化を手がかりに、SrCuO₂薄膜を再現性良く形成することが可能になった。[発表論文1,2]

上記の様に一層毎に原子層を積み上げながら層形成を行うことの利点の一つに、表面原子を作り分けられることができるということがある。作り分けられた表面はSrO_xとCuO_xという化学的な性質が全く異なる化合物であることから、反応性が異なることが期待される。反応性の違いは表面電子状態に反映される。表面電子状態の観測には光電子分光が適している。我々がSrCuO₂薄膜作成に用いた超高真空装置は、光電子分光装置を備えていないため、真空を破らずに試料を薄膜作成用装置から光電子分光用超高真空装置へ移動するための装置を作成した。試料移動装置は、試料を格納する管と真空を保つゲートバルブ、薄膜作成用・光電子分光用各々の装置との間で試料を移動するのに必要な試料移動装置からなっている。試料移動装置自体は排気系を持たないので、手軽に持ち運べるが、長い時間真空を保つことはできない。

実際に試料の移動を行って試したところ、超光真空を保ったまま移動するよりは、試料移動装置内をArガスで満たした状態で移動した方が、試料表面に与える汚染が少ないことがわかった。この方法で試料を移動し、SrO_xが表面に出ている試料、CuO_xが表面に出ている試料

をそれぞれ光電子分光で観察したところ、最表面にあると思われる原子が実際に表面に出ていることが確認された。

それぞれの表面の電子状態については現在検討中である。

[発表論文]

1. Maki Kawai, Ziyuan Liu, Rika Sekine, and Hideomi Koinuma, "Transport properties of SrCuO₂ thin films with artificially modulated structures". *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L1208-L1210.

2. Ziyuan Liu, Takashi Hanada, Rika Sekine, Maki Kawai, Hideomi Koinuma, "Atomic layer control in Sr-Cu-O artificial lattice growth", *Appl. Phys. Lett.*, *in press*, (1994).