

## 電導性酸化物超格子の作製と低次元量子物性の評価

### Low-dimensional quantum properties of conductive oxide superlattices

代表研究者 東京工業大学工業材料研究所講師 吉本 護  
Lecturer, Research Lab. of Engng. Materials, Tokyo Inst. of Tech.  
Mamoru Yoshimoto

Our originally developed laser MBE method (pulsed laser deposition in an ultra high vacuum) was verified to be a sophisticated film processing for atomic layer control of ceramics and fabrication of atomically regulated ceramic superlattices composed of perovskite oxides and alkaline earth cuprates relating to high  $T_c$  superconductors. The long persisting RHEED (reflection high energy electron diffraction) intensity oscillations over 70 periods could be firstly observed during the ceramic film growth under the optimized conditions, indicating the occurrence of two-dimensional epitaxial growth in a unit cell layer-by-layer mode. *In situ*-RHEED monitoring enabled us to prepare ceramic superlattices such as  $\text{SrVO}_{3-x}/\text{SrTiO}_{3-y}$  with an atomic control of each layer thickness. A metal-to-insulator transition was observed in the above superlattice at about 100 K, suggesting a quantum phenomenon originating from the structural two-dimensionality (Peierls transition).

#### 研究目的

異種の酸化物超薄膜を、原子レベルで人工的に積み上げて作製した超格子は、半導体のように量子サイズ効果や低次元効果に基づく特異な量子物性の発現が期待される。しかし、今まで研究報告されている超格子としては、主に半導体超格子と金属超格子であり、酸化物超格子に代表されるセラミック超格子については、ほとんど研究例がなかった。酸化物は、半導体とは違い、イオン結合性が強く、多様な結晶構造に基づいて、強磁性、強誘電性、そして最近発見された高温超伝導性といった優れた特性を有する。酸化物の電気特性は、酸化・還元熱処理によって、絶縁性から金属導電性まで変化するものが数多く知られているので、化学的見地からの超格子アプローチが極めて重要となる。

本研究では、酸化物薄膜の原子層制御のための基礎技術を確立し、それに基づいて伝導性酸化物を構成要素とした酸化物超格子の作製を試み、薄膜物性と低次元構造との相関を調べることを主な目的とする。

#### 研究経過

本研究では、独自に開発した超高真空下でのパルスレーザー蒸着法、いわゆるレーザー分子線エピタキシー法 (molecular beam epitaxy: MBE) により、酸化物の原子層制御と酸化物超格子の作製を行った。パルスレーザー蒸着法は、真空装置外からレーザー光を導入し、ターゲット固体表面へ照射することでアブレーション (はく離) 反応を起こして成膜するもので、以下のような優れた特徴を有していることがわかった。(1) 酸化物のような高融点物質の膜化、(2) ターゲットと膜組成とのずれの少なさ、(3) 低汚染プロセス、(4) パルス光による成膜速度のデジタル制御、(5) 広範囲のガス圧領域 (数百 Torr $\sim$ 10 $^{-9}$  Torr) での成膜化。図1にレーザー MBE 装置概略図を示す。装置は次の四つの主要部分からなる。① 超高真空成膜室 (10 $^{-10}$  Torr)、② ArF エキシマレーザー (紫外光波長: 193 nm, 1 $\sim$ 30 Hz, 20 ns パルス幅)、③ 光電子分光 (XPS) 装置、④ 反射高速電子線回折 (RHEED) その場測定システム。作成しようとする膜と同じ組成をもつ焼結体ターゲット

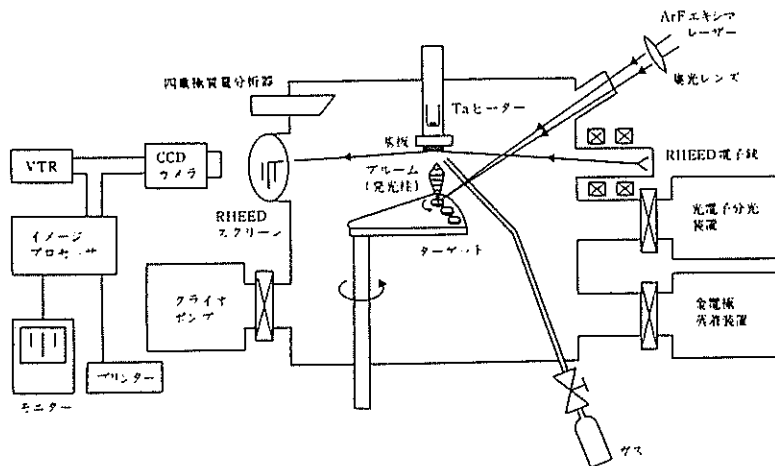


図1. レーザー MBE 装置概略図.

を用いた。XPS 装置は、超高真空搬送ラインにより成膜室に接続されており、成膜後大気にさらさずに試料の表面分析ができるようになっている。

成膜中は、RHEED その場観察システムにより、成長表面の結晶構造や成長過程を解析した。薄膜の化学組成や電子状態は、成膜室に直結した XPS 装置を用いてその場測定した。膜表面特性は、高分解能 FESEM、および原子間力顕微鏡 (AFM, DI 社: Nanoscope II) を用いて評価した。電気伝導特性は、四端子抵抗測定法により 5 K~300 K の温度範囲で調べた。

## 研究成果

### (1) ペロブスカイト酸化物の 2 次元エピタキシャル成長と原子層制御

ここでは、 $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$  などの立方晶系ペロブスカイト型結晶の原子層制御について検討した。これらは、 $\text{SrO}$  層、 $\text{TiO}_2$  層といった電荷中性層の繰り返し構造をとる。膜成長させる前に、まず基板の清浄化について調べた。膜の成長様式は基板の表面状態に強く依存するので、もし基板上に炭化水素などの不純物が吸着していると、それを核として島状成長が促進されたりする。そこで成膜前には、清浄な基板表面を得ることが 2 次元エピタキシャル成長にとって必須となる。 $\text{SrTiO}_3$  (100) 基板に種々の表面処理を行ったときの、*in situ* XPS 分析の結果、アセトン、エタノール超音

波洗浄後に酸化処理を行うことにより、炭素ピークの見えない清浄な基板表面が得られることがわかった。

RHEED における電子ビーム鏡面反射点での強度は表面の原子レベルでの凹凸に依存するので、2 次元エピタキシャル成長する場合には、原子あるいは分子層単位の成長時間を周期とする振動 (RHEED 振動) が減衰せずに持続する。逆に、RHEED 振動を膜成長中モニターすることにより原子レベルで正確な膜厚制御が可能となる。図 2 に  $\text{SrTiO}_3$ (100) 清浄基板上での  $\text{SrTiO}_3$  膜の成長時に観察した RHEED 強度振動を示す。基板温度  $630^\circ\text{C}$ 、酸素圧力  $5 \times 10^{-6}$  Torr における  $\text{SrTiO}_3$  のホモエピタキシャル成長時には、50 周期以上にわたる振動が観測された。その際の振動 1 周期は  $0.37 (\pm 0.05)$  nm の膜厚成長に対応し、 $\text{SrTiO}_3$  結晶単位格子の  $a$  軸長  $0.3905$  nm にほぼ一致している。一方、 $\text{SrVO}_3$  のヘテロエピタキシャル成長時の RHEED 強度振動は、基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、超高真空 ( $2 \times 10^{-8}$  Torr) の条件下で観測され、1 周期は  $\text{SrVO}_3$ (100) の面間隔に対応していた。

### (2) 2 次元エピタキシャル膜表面の原子レベル評価

図 2 と同じ条件で RHEED 振動を観察しながら、7 単位格子層成膜した  $\text{SrTiO}_3$  のホモエピタ

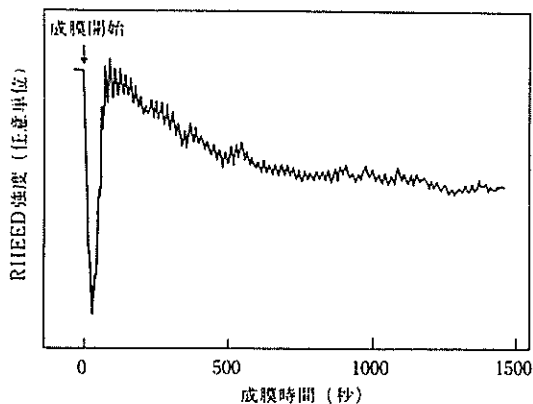


図2. SrTiO<sub>3</sub> ホモエピタキシャル成長時の RHEED 強度振動.

キシャル膜の表面 AFM 観察を行った。自乗平均粗さ (RMS 値) は  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  の範囲で  $0.12 \pm 0.01 \text{ nm}$  であり、SrTiO<sub>3</sub> 基板の RMS 値  $0.17 \pm 0.01 \text{ nm}$  より減少しており、表面平坦性はかなり改善されていた。このように、酸化物においても、半導体と同様に、RHEED 振動をその場観察しながら成膜した場合、2 次元的エピタキシャル成長による表面平坦性の向上が初めて確認された。

### (3) 酸化物超格子の作製と電気特性

レーザー MBE 法により、原子層レベルで膜厚とヘテロ界面を制御して、酸化物超格子を作製することができた。まず、SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上に、温度  $650^\circ\text{C}$ 、真空度  $< 1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$  で、まず、SrTiO<sub>3-y</sub> を 15 単位格子層堆積した。これは基板表面を平坦化するためである。その後、SrVO<sub>3-x</sub> (2 単位格子)、SrTiO<sub>3-y</sub> (1 単位格子) の順で RHEED 強度振動数をカウントしながら超格子を堆積した。その時の RHEED 強度振動の変化を図 3 に示す。超格子作製中、RHEED パターンは常にストリーク状で、菊池ラインも明瞭に観察できた。超格子周期が 9 周期と少ないために、XRD パターンにおいて Laue 回折関数の副極大ピークが検出された。Laue の関数ピークの谷部の角度位置より計算した超格子の総膜厚は、 $10.3 \text{ nm}$  であり、設計値  $10.4 \text{ nm}$  と一致した。以上の結果より、[(SrVO<sub>3-x</sub>)<sub>2</sub>/(SrTiO<sub>3-y</sub>)<sub>1</sub>]<sub>9</sub> 人工格子膜が、ほぼ設計どおりの構造に構築できていることを確認した。

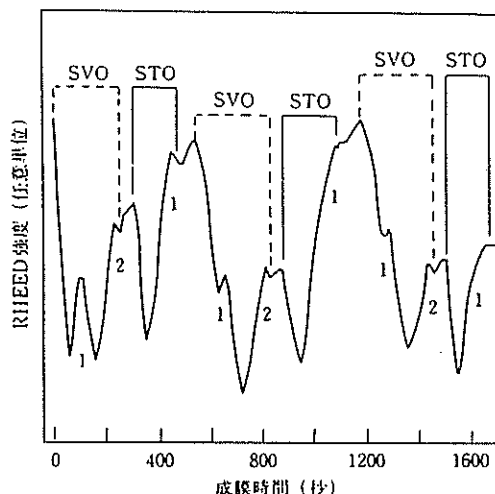


図3. SrVO<sub>3-x</sub>: 2 単位格子 (SVO), SrTiO<sub>3-y</sub>: 1 単位格子 (STO) の順で超格子膜を堆積した時の RHEED 強度振動の変化.

超格子成膜条件 (高真空) においては、酸素欠損のために、SrVO<sub>3-x</sub>, SrTiO<sub>3-y</sub> 共に電子キャリアの金属的導電性を示す。この二つの膜からなる超格子の電気抵抗率の温度依存性は、約  $100 \text{ K}$  で「金属的」から「半導体的」に変化する、いわゆる金属-絶縁体転移を示した。図 4 に超格子の導電率のバイアス電圧依存性を示す。 $100 \text{ K}$  以下の低温において、導電率は印加電圧増加によりあるしきい値を超えると急激に増加する傾向を示した。各単膜や Sr(V,Ti)O<sub>3</sub> 固溶体においては、そのような転移は報告されておらず、電極との接触抵抗も無視できるほど小さいことから、[SrVO<sub>3-x</sub>/SrTiO<sub>3-y</sub>] 超格子に固有な特性と考えられる。本研究で観測された転移は、現象的には低次元物質でしばしば観測される「電荷密度波 (CDW) 転移」に類似している。転移の詳細な機構についてはよりいっそうのデータの蓄積が必要と思われる。

### (4) 無限層状酸化物の 2 次元エピタキシャル成長

層状構造をとる酸化物高温超伝導体は、酸素平面 4 配位の (CuO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> 面を共通に有している。アルカリ土類 (Sr や Ba) イオンを (CuO<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> 面ではさんだ正方晶型の無限層状銅酸化物は、天然の酸化物超格子ともいえるもので、高温超伝導体の母

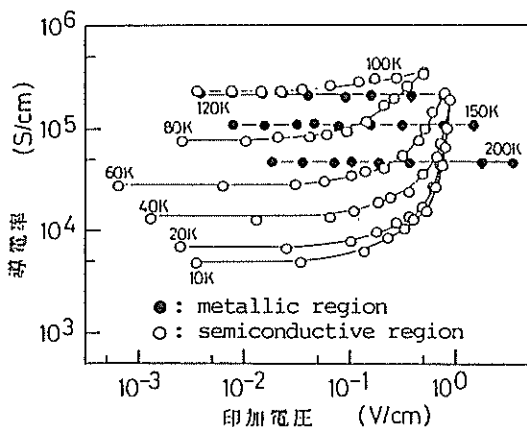


図4.  $[\text{SrVO}_{3-x}/\text{SrTiO}_{3-y}]_9$  超格子の種々の温度における導電率のバイアス電圧依存性.

構造をなすものとして注目され、最近の研究では高温超伝導特性が報告されている。

正方晶  $\text{SrCuO}_{2-x}$  膜は、 $\text{NO}_2$   $1 \times 10^{-6}$  Torr,  $700^\circ\text{C}$  の成膜条件で、RHEED ストリークを示すヘテロエピタキシャル成長を確認できた。RHEED パターンは、 $\text{SrTiO}_3(001)$  基板と同程度に鮮明なストリークを示し、00 逆格子ロッド上で、RHEED 強度振動が観察できた。強度振動の周期は、成膜速度より  $0.34 \text{ nm}$  と算出できた。これは、XRD 測定により実測した膜の  $c$  軸長、 $0.346 \text{ nm}$  と近く、 $\text{SrCuO}_{2-x}$  膜は電荷中性の最小単位である  $c$  軸長を単位に層状成長していることがわかった。厚膜の正方晶  $\text{SrCuO}_{2-x}$  の価電子帯端は、フェルミ付近に位置し、膜結晶が導電体であることを示唆している。実際、この正方晶薄膜 ( $40 \text{ nm}$  厚) の低温抵抗率を測定すると、 $300 \text{ K}$  から  $7 \text{ K}$  の間で  $m\Omega$  オーダーと低く、わずかに金属的な温度依存性を示した。

#### 今後の課題と発展

超格子研究は、半導体を中心に大きく発展してきたが、偶然の高温超伝導酸化物の発見は、セラミック超格子におけるマクロな量子機能にも強烈なスポットライトを当てた。つい最近まで、セラミックにおける原子層制御など、遠い将来技術と考えていたセラミストも多いと思われる。我々は、酸化物で代表されるセラミックの超格子における量子物性が、超伝導にとどまらず、未知の

可能性を秘めていると考えている。

セラミックス超格子の今後の研究展開を左右する重要な課題は、セラミックス結晶成長機構の原子レベルでの表面化学的解明であろう。超薄膜では、バルクとは違い、表面の占めるウェートが相対的に大きくなり、あらゆる物性に大きな影響を与えるからである。素材の枠を超えた究極の新量子機能材料の実現のためには、セラミック超格子の確実な展開が必要不可欠である。今後は、半導体プロセスの追従ではなく、セラミック特有の原子層制御プロセスのいっそうの展開をはかり、セラミック超格子の可能性を追求していきたい。

#### 発表論文リスト

- 1) H. Nagata, T. Tsukahara, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Laser Molecular Beam Epitaxy of Single Crystal  $\text{SrVO}_{3-x}$  Film. *Thin Solid Films*, 208, 264-268 (1992).
- 2) H. Koinuma, S. Gonda, H. Ohkubo, J. P. Gong, M. Kawasaki and M. Yoshimoto: Epitaxy and Atomic Scale Characterization of Infinite Layers of Alkaline Earth Cuprates. Proc. World Cong. on Superconductivity (Munich, Sept. 14, 1992).
- 3) M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda, H. Koinuma, K. Horiguchi and M. Kumagai: Atomic Force Microscopy on Homoepitaxial  $\text{SrTiO}_3$  Films Grown under Monitoring of Intensity Oscillation in RHEED. *Appl. Phys. Lett.*, 61(22), 2659-2661 (1992).
- 4) H. Nagata, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Heteroepitaxial Growth of  $\text{CeO}_2$  Film on GaAs (001) Substrate by Laser Molecular Beam Epitaxy. *J. Crystal Growth*, 118, 299-303 (1992).
- 5) M. Yoshimoto, H. Ohkubo, N. Kanda and H. Koinuma: Two-dimensional Epitaxial Growth of  $\text{SrTiO}_3$  Films on Carbon-free Clean Surface of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  Substrate by Laser MBE. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 3664-3666 (1992).
- 6) H. Nagata, M. Yoshimoto, H. Koinuma, E. Min and N. Haga: Type-B Epitaxial Growth of  $\text{CeO}_2$  Thin Film on Si(111) Substrate. *J. Crystal Growth*, 123, 1-4 (1992).
- 7) H. Ohkubo, N. Kanda, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Fabrication of High Quality Perovskite Oxide Films by Lateral Epitaxy Verified with RHEED Oscillation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 689-691 (1993).

- 8) M. Inoue, H. Ohkubo, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Nonstoichiometry Control and Carrier Doping of Infinite-layer Cuprate Films. Proc. 3rd IUMRS-ICAM-93 (Tokyo, Aug. 31-Sept. 4, 1993), in press.
- 9) H. Koinuma and M. Yoshimoto: Controlled Formation of Oxide Materials by Laser MBE. *Applied Surface Science* (1993), in press.
- 10) 吉本 護: 酸化物の原子層制御—量子機能性セラミックスへの展開. 日本化学会「化学と工業」2月号, 190-193 (1993).