

# 巨大ユニットセルイオン結晶の成長界面挙動と気相成長の完全制御

## Growth-front of Giant Unit Cell Ionic Crystals: Clue towards Perfect Epitaxy

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00205)

プロジェクトリーダー

川崎 雅司 東京工業大学大学院総合理工学研究科・助教授

コアメンバー

伊藤 満 東京工業大学応用セラミックス研究所・教授

佐々木 聡 東京工業大学応用セラミックス研究所・教授

吉信 淳 東京大学物性研究所・助教授



### 1. 研究目的

本研究プロジェクトでは、多彩な機能を持つ金属酸化物の完全結晶薄膜を形成する技術確立するとともに、人為的に原子層成長のダイナミクス制御を行って巨大な単位格子を有する人工物質を構築する。また、バルク単結晶酸化物の機能開発や原子スケールダイナミクスの評価を行う。

### 2. 研究成果概要

#### 2.1 高温超伝導体のトライフェーズエピタキシー

天然の層状構造を有する高温超伝導体の構造は、その構成原子面が、超伝導層・電荷供給層・ブロック層と役割分担を行い、そのスタッキングのシーケンスに超伝導出現の鍵が隠されている。本プロジェクトの目的の一つは、その複雑なシーケンスを、自然の力を利用して全く欠陥の無い状態で完全結晶を成長させる技術の開発である。完全結晶薄膜の成長は、未だに成功例のない高温超伝導ジョセフソン接合の完成のための必須条件であり、また携帯電話基地局などへの応用が進みつつあるマイクロ波デバイスの画期的な性能向上につながると期待されている。

従来の、パルスレーザー堆積法(PLD)などでは、気相から供給されるプリカーサーが基板固相表面でマイグレーションして固体結晶へと凍りつく、非常に非平衡性の高い、過冷却を過飽和度とする制御しにくいプロセスであった。結果的には、原子層のスタッキングに不具合が生じたり、わずかな(局所的な)組成ずれが不純物相の析出を引き起こした。これらの問題を抜本的に解決するため、基板表面に目的とする固相結晶と共存可能な融液薄膜を形成し、目的組成の気相プリカーサーを供給して融液の過飽和度を濃度で精密に制御して固体結晶を析出させる方法を発明した。固・液・気 の 3 相が共存したプロセスなので、トライフェーズエピタキシー(TPE)と名付けた。TPE を可能にした  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超伝導体の相図と TPE プロセスを図 1 に、完全結晶薄膜の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。本プロセスは、目的結晶の不一致溶解点が、違う組成で

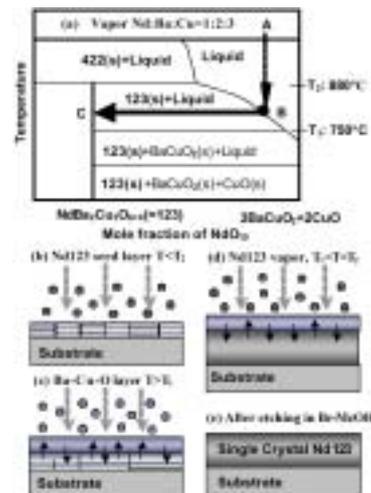


図 1 (a)TPE 成長のスキーム。作製手順：(b)シード層の堆積、(c)液体リザーバー層の堆積、(d)超伝導薄膜の成長、(e)表面クリーニング

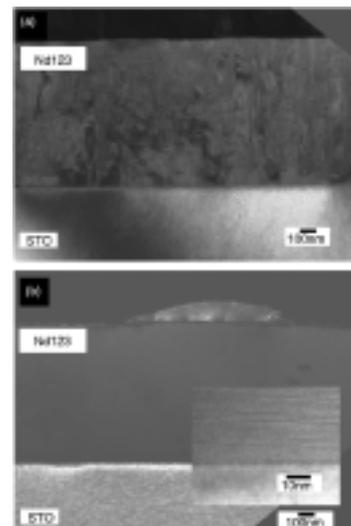


図 2 PLD(a)および TPE(b)により作製した超伝導薄膜の断面透過電子顕微鏡像

の融液の存在できる温度より高い場合に広く応用可能な、汎用性のある完全薄膜結晶成長技術である。

## 2.2 原子スケール表面ダイナミクス制御とナノ結晶成長

本プロジェクトのもう一つの重要な目的は、巨大ユニットセルを有する機能性酸化物を、原子層のスタッキングを自由自在に制御してデザイン通りに構築することである。そのため、一層の原子層が成長していく過程を詳細に調べた。通常、高速反射電子線回折(RHEED)の強度振動は一層の原子面の成長に対応している。しかし、より結晶完全性の高い原子面を構築するには、もっと高温で吸着プリカーサーが十分に拡散できる状況で結晶成長すべきであると考えた。そのため、YAG レーザーを加熱源とする超高温ヒータの開発を行い、走査型トンネル顕微鏡(STM)や RHEED を用いたダイナミクスの詳細を調べた。図 3 は、原子平坦面上に一旦ヘテロエピタキシャル成長させたナノ結晶がステップエッジに取り込まれていく過程である。このような拡散プロセスが十分に促進されると、図 4 に示すとおり RHEED 振動ではなく、パルス状の原料供給のたびに全てのプリカーサーがステップエッジに取り込まれるステップフローモードでの結晶成長が酸化物で初めて可能になった。このモードを巧みにヘテロエピタキシーに利用すると、ナノ細線やナノドット、ナノリングなどの構造の構築が可能である(図 5)。これらを超格子化したナノコンポジットで超巨大磁気抵抗の発現に成功した。

## 2.3 量子常誘電性の格子ダイナミクス制御他

次世代 Si-LSI の誘電体材料として注目を集める SrTiO<sub>3</sub> も、物性物理の分野では強誘電転移が熱揺らぎで押さえられた量子常誘電性に注目が集まっている。酸素の同位体置換によりこの相転移を制御できることを初めて明らかにした。他にも、二重ペロブスカイトなど巨大ユニットセル新結晶を合成し、巨大磁気

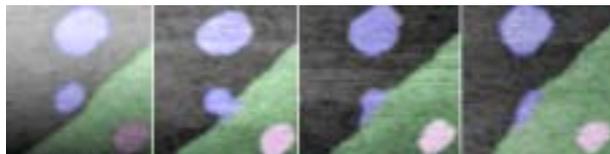


図 3 SrTiO<sub>3</sub>(灰色・緑)上に形成した LaFeO<sub>3</sub> のナノアイランドのダイナミクス。

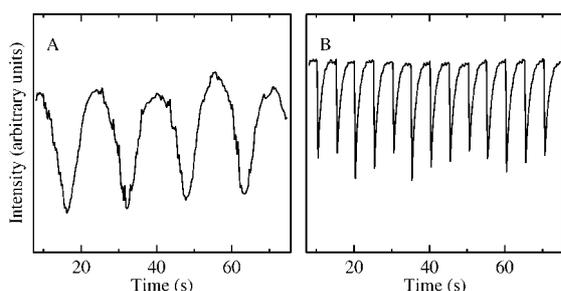


図 4 layer-by-layer 成長(A)および step-flow 成長(B)中の RHEED 強度変化。

抵抗や巨大熱電能、透明電機導電性ペロブスカイトなどの新たな機能開発を行った。

## 3. 結論

極限まで自然の力を利用し、または、極限まで人為操作の制御性をチューニングして、酸化物の様々な巨大ユニットセル完全結晶を構築し、機能開発を行った。

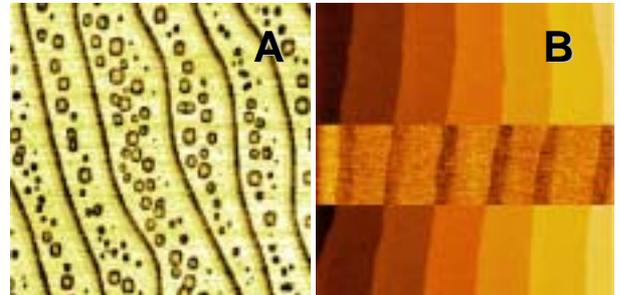


図 5 ナノドットの周りに成長させたナノリングの摩擦間力顕微鏡像(A)。酸化物ナノワイヤーの原子間力顕微鏡像及び摩擦間力顕微鏡像(B)。すべてのナノワイヤーは幅約 20nm、高さ 0.4nm。

## 発表論文

1. K.S. Yun, B.D. Choi, Y. Matsumoto, J.H. Song, N. Kanda, T. Itoh, M. Kawasaki, T. Chikyow, P. Ahmet, and H. Koinuma  
“Vapor-liquid-solid tri-phase pulsed-laser epitaxy of RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> single-crystal films”  
Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 61.
2. M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, Y. Inaguma, M. Itoh, and H. Koinuma  
“Step-flow growth of SrTiO<sub>3</sub> thin films with a dielectric constant exceeding 10<sup>4</sup>”  
Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 3534.
3. M. Lippmaa, K. Terai, N. Nakagawa, K. Shibuya, M. Kawasaki, and H. Koinuma  
“Nanostructures in oxide thin films: dots, wires, and rings”  
Proc. SPIE, **4467** (2001) 128.
4. N. Nakagawa, M. Lippmaa, K. Shibuya, H. Koinuma, M. Kawasaki  
“Magnetic and Transport Properties of Mn-Based Fractional-Layer Oxide Superlattices”  
Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2002) L302.
5. M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T. Yamaguchi, Y.-J. Shan, and T. Nakamura  
“Ferroelectricity Induced by Oxygen Isotope Exchange in Strontium Titanate Perovskite”  
Phys. Rev. Lett., **82** (1999) 3540.