

# 研究報告書

## 「酸化物エレクトロニクスのパラダイムシフト を目指したアトムエンジニアリング」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 4 月～平成 26 年 3 月

研究者: 一杉 太郎

### 1. 研究のねらい

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は、高温超伝導、強磁性、強誘電性、巨大磁気抵抗効果等、多彩な物性が発現する興味深い物質群である。近年では、単結晶基板上に作製した薄膜の格子歪みを利用した物性制御や、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面における電気伝導に代表される、無数の組み合わせが可能なヘテロ構造を利用した、“薄膜”および、“表面・界面”に着目した研究が活発化している。

これらヘテロ構造での新奇物性の発現は、低消費電力エレクトロニクスへの展開に加え、二次電池や燃料電池の電極/電解質界面における課題解決等、エネルギー分野にも密接に関係し、元素戦略の見地から非常に重要な研究分野である。

ヘテロ構造の物性開拓と制御には、高品質エピタキシャル薄膜の作製と電子状態評価が不可欠である。さらに、物性発現の起源を探る上で、薄膜の成長過程とそれに伴う電子状態変化を、原子レベル空間分解能にて観察・理解することが重要である。しかし、原子レベル空間分解能での酸化物薄膜の理解は極めて乏しいのが現状である。

そこで、本研究では、走査トンネル顕微鏡/スペクトロスコープ(STM/STS)技術と、精密な薄膜作製技術(パルスレーザー堆積法:PLD)を駆使して、ペロブスカイト型遷移金属酸化物薄膜の構造と電子状態を、原子レベル空間分解能で明らかにすることに取り組んだ。

その結果、以下の点を達成した。

1. 様々な酸化物薄膜( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $(\text{LaCa})\text{MnO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ )について、原子レベル空間分解能、かつ、エネルギー分解能 1 meV 以下で、エネルギーに依存する電子密度分布を明らかにした。
2. 原子一層の厚さの  $\text{TiO}_x$  シート構造の作製に成功した。原子レベルで薄膜成長を制御することにより、新規ナノ構造が合成できることを示した。
3. 以上より、酸化物薄膜を原子レベルで探るとい研究分野が確立した。今後、膜厚依存性、方位依存性、ドーピング効果等の検証が期待できる。複雑な酸化物の原子レベルでの真の姿が、理解できるようにした意義は大きいと考えている。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究では、STM/STS 技術の有する高い空間分解能とエネルギー分解能を活用し、様々なペロブスカイト型遷移金属酸化物について、以下の研究を行った。

- ① STM と PLD を超高真空中で接続した STM-PLD 複合装置の構築。
  - PLD を搭載しながら、STM は世界有数の高分解能を達成[成果リスト 1、一杉・走査トンネル顕微鏡技術・岩波書店 (2011).]。
- ②  $\text{SrTiO}_3(100)-(\sqrt{13} \times \sqrt{13})-R33.7^\circ$  再構成表面の原子配列に関する研究。
  - 酸化物薄膜を活用したエレクトロニクス(酸化物エレクトロニクス)において、 $\text{SrTiO}_3$  基板は半導体デバイス技術の Si 基板に対応する役割を果たす。そこで、その原子配列を第一原理計算結果と比較・検討を行った。
  - $\text{SrTiO}_3(100)-(\sqrt{13} \times \sqrt{13})-R33.7^\circ$  再構成表面が薄膜成長条件下において安定であることを実証[成果リスト 2]。
- ③  $\text{SrTiO}_3(100)-(\sqrt{13} \times \sqrt{13})-R33.7^\circ$  基板上における  $\text{SrTiO}_3$  ホモエピタキシャル成長の STM 観察。
  - 酸化物薄膜成長の初期過程を原子スケールで解明[成果リスト 3, 4]。
- ④ 同再構成基板上における  $\text{LaAlO}_3$  薄膜の初期成長過程の観察。
  - 1 層の厚みを有する  $\text{TiO}_2$  シートが  $\text{LaAlO}_3$  薄膜上に形成されることを見いだした[一杉他、応用物理(2013)、表面科学(2013)]。
  - さらに、同再構成基板上に  $\text{LaAlO}_3$  薄膜を 2 ユニットセル作製すると、電気伝導性が現れることを見いだした。
- ⑤  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  薄膜の STM 観察
  - 最表面では再構成が起き、半導体化していることを明らかにした。デッドレイヤーの形成要因になっていることが考えられる。
- ⑥  $\text{LiCoO}_2$  の STM 観察
  - Li の分布が表面電子状態に大きく影響を与えることが明らかになった。Li イオン電池の界面に対する理解が深まった[成果リスト 5]。

## (2) 詳細

酸化物に関する薄膜成長、および薄膜物性の理解は、Si や GaAs 上の薄膜作製技術に比べて遅れていると言わざるを得ない。酸化物を土台としたエレクトロニクス(酸化物エレクトロニクス)において、半導体デバイス技術における Si 基板の役割を果たすべき SrTiO<sub>3</sub> 基板でさえ、その表面の原子配列が明確ではなかった。そこで我々は、最初に、基板に関する知見を蓄積し、SrTiO<sub>3</sub>(100)-(√13 × √13)-R33.7° 基板上における SrTiO<sub>3</sub> や LaAlO<sub>3</sub> 薄膜の初期成長や電子状態を明らかにした。そして、それらの結果をもとに、(LaCa)MnO<sub>3</sub> や SrVO<sub>3</sub> など、様々な酸化物薄膜に研究を展開した。

上記の①-⑥のうち、いくつかを抜粋して詳しく記す。

### ① STM と PLD を超高真空中で接続した STM-PLD 複合装置の構築。

薄膜を STM/STS で探るには、成膜装置と STM を組み合わせて、大気曝露することなく薄膜表面の原子像観察を行う必要がある。室温測定に関する報告は数例あるものの、極低温 STM を用いた原子スケール分解能での構造や電子状態測定には、我々の試み以前には誰も成功していなかったのが実情である。

PLD を搭載しながら、世界有数の高分解能を達成した[成果リスト 1、一杉・走査トンネル顕微鏡技術・岩波書店 (2011).]。

②③⑤ 様々な酸化物薄膜について、原子像観察に成功した。これにより、劈開できないためにこれまで探ることができなかった多くの酸化物について、原子スケール空間分解能で探る道が拓かれた。図 1 にその原子像の一例を示す。

SrTiO<sub>3</sub>(100)-(√13 × √13)-R33.7° 基板については、原子配列を明らかにし、酸化物薄膜初期成長過程の解明に活用した。

La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜については最表面に再構成構造が観察され、それが電子状態を大きく変化させていることがわかった。薄膜全体では強磁性金属であるのだが、最表面は半導体的である。つまり、デッドレイヤーになっており、再構成の寄与が考えられる。

SrVO<sub>3</sub> 薄膜については、強相関電子系金属の原子像観察に成功した。

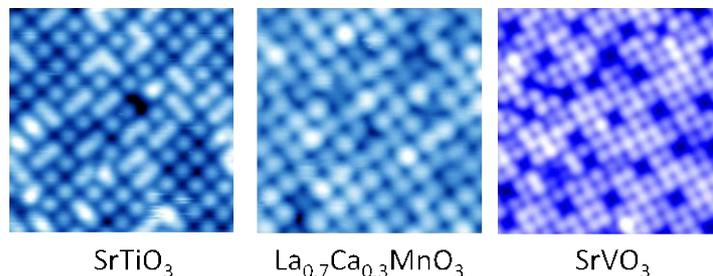


図 1 本研究で取り組んだ遷移金属酸化物の STM 像。(左) SrTiO<sub>3</sub>(100)-(√13 × √13)-R33.7° 基板。(中央) La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 薄膜。(右) SrVO<sub>3</sub> 薄膜。サイズや測定条件は省略。

④ SrTiO<sub>3</sub>(100)-(√13 × √13)-R33.7° 基板上における LaAlO<sub>3</sub> 薄膜の初期成長過程の観察。

→ 1 層の厚みを有する TiO<sub>2</sub> シートが LaAlO<sub>3</sub> 薄膜上に形成されることを見いだした[一杉他、応用物理(2013)、表面科学(2013)、右図]。

→ さらに、同再構成基板上に LaAlO<sub>3</sub> 薄膜を 2 ユニットセル作製すると、電気伝導性が現れることを見いだした。

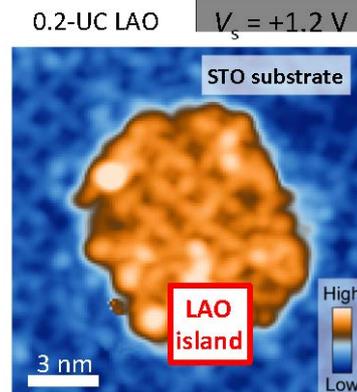


図 2 SrTiO<sub>3</sub>(100)-(√13 × √13)-R33.7° 単結晶基板上に成膜した、一ユニットセル厚みの LaAlO<sub>3</sub>(LAO)アイランドの STM 像。SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板表面と同様のメッシュ構造が観察される。これは、LAO 表面に二次元的な TiO<sub>2</sub> シートが形成されたということを意味している。

本研究により、ペロブスカイト酸化物について、原子レベルで精密に制御しつつ薄膜成長、そして、STM 観察することが可能になった。さらに、極低温におけ STM/STS 測定の結果、新物性を明らかにすることに成功した。

今後、多様な酸化物薄膜に展開し、劈開面を有しない物質や、バルク単結晶体作製が困難であるが薄膜相でのみ安定に存在する物質、あるいはヘテロ界面等へと測定対象を飛躍的に拡張し、議論を深める予定である。さらには低次元ナノサイズ酸化物の物性をはじめ、強相関酸化物全般におけるナノ・原子スケール物理の包括的理解にも大きく貢献していきたい。

### 3. 今後の展開

本研究を開始する前は、様々な遷移金属酸化物薄膜について、原子レベル空間分解能で観察できるのか、という不安があった。それは、薄膜表面で原子は周期的に並ぶのか、自信が無かったためである。しかし、今では物質のバラエティが広がり、様々な酸化物薄膜を探る研究領域を開拓できたと手応えを感じている。

したがって、今後、様々な展開が期待できる。

- (1) 物質選択の多様性。原子レベルで電子状態を観察したい物質が多数ある。
  - 劈開できない試料に展開する。たとえば、La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> や YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 等。また、スピネル構造やコランダム構造、パイロクロア構造を有する酸化物も考えられる。
  - ペロブスカイト型 Ir 酸化物等、スピン軌道相互作用が強い系。
- (2) 酸化物ナノ構造の物性開拓
  - 原子レベルで調べていくと、表面には一次元構造や二次元構造が多数観察される。それらにはバルク体とは異なる物性が期待でき、遷移金属酸化物ナノ構造の物性は非常に興味深い。
  - SrVO<sub>3</sub> は強相関金属であることが知られている。その厚みに依存した電子状態や、アイランドに閉じ込めた電子系の振る舞いなど、ナノ効果に関する研究が期待される。
- (3) 結晶異方性の開拓
  - これまで、ペロブスカイト構造の(100)面が観察対象であった。しかし、今後、(111)、(110)

面に広げていく。(111)面では3角格子上に原子が並び、(100)の正方格子状とは異なる物性が期待できる。一方、(110)面では、AサイトイオンとBサイトイオンが共存し、ストライプ状の構造が観察されるはずで、低次元構造の物性が興味深い。

- ペロブスカイト構造の類似構造である  $A_2BO_4$  構造では、適切な基板の選択により、層状構造の向きを制御することが可能である。たとえば、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  高温超伝導体の  $CuO_2$  面を基板表面に対して垂直に成膜し、STM で探ることが期待できる。これにより、ダイレクトに  $CuO_2$  面の情報をとらえ、超伝導のメカニズムに切り込むことができる。

#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

本研究では以下の2点で大きな進展があったと考えている。

1. 酸化物薄膜作製に関して、ユニットセルレベルから原子レベルの理解へのパラダイムシフトを図った。
  - A) 本研究では、世界にさきがけて原子スケール空間分解能で酸化物薄膜の物性を明らかにすると目標に掲げた。実際、極低温 STM を用いて、エネルギー分解能 1 meV 以下で電子状態を計測することに成功した。
  - B)  $SrTiO_3$ ,  $LaAlO_3$ ,  $(LaCa)MnO_3$ ,  $SrVO_3$  など、様々な酸化物薄膜について研究を進めることに成功した。
  - C) 以上の点の意義については、研究者コミュニティの中で理解されつつあるという手応えを感じる。
2. 極薄膜の形成過程と物性について切り込む。
  - A) デッドレイヤーと呼ばれる、狙い通りに機能が発現しない層について、原子レベルでの理解が深まった。さらに、薄膜作製の際に原子が基板表面に飛来後、その原子がどのように移動して薄膜や界面が形成されていくのか、はじめて明らかにすることができた。
  - B) 数 nm の大きさの酸化物については、全くの未開拓領域であった。そのような構造を作製して、電子状態にアプローチすることに成功した。

以上を総括すると、今後の酸化物の研究に、大きな広がりが見えるようになったと言える。

今後、腰を据えて研究を進めていく予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

ペロブスカイト型3d遷移金属酸化物の最表面構造の原子配列の解明とそれに立脚したヘテロ構造形成による物性発現を狙った研究。自ら設計した世界トップクラスの STM-PLD 複合装置を駆使し、 $SrTiO_3(100)$  の再構成された最表面構造の解明や、強磁性金属(La, Ca)  $MnO_3$  の表面が再構成によって半導体化しており、これがデッドレイヤーの形成に繋がるなどの新しい知見を見出している。また、再構成されたSTO表面上にヘテロ構造を形成する際、初期に大きな表面構造変化が生じることを明らかにしている。未だ、明確な物性制御まで至って

いないが、この3年間で提案した大きなスケールの研究の基礎固めが終わったと思われる。かなりレベル高いジャーナルに論文が掲載されはじめ、本格的な収穫期に入りつつある。是非とも大輪の花を咲かせてもらいたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

- |   |
|---|
| 1. Katsuya Iwaya, Ryota Shimizu, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi<br>“Systematic analyses of vibration noise of a vibration isolation system for high-resolution scanning tunneling microscopes”<br>Rev. Sci. Instrum. 82, 083702 (2011).  |
| 2. Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi,<br>“Effect of oxygen deficiencies on SrTiO <sub>3</sub> (001) surface reconstructions”<br>Appl. Phys. Lett. 100, 263106 (2012).   |
| 3. Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, Taro Hitosugi<br>“Atomic-scale visualization of initial growth of homoepitaxial SrTiO <sub>3</sub> thin film on an atomically ordered substrate”<br>ACS Nano 5, 7967–7971 (2011).                          |
| 4. Katsuya Iwaya, Takafumi Ogawa, Taketoshi Minato, Kiyotaka Miyoshi, Jun Takeuchi, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Yousoo Kim, and Taro Hitosugi<br>“Impact of lithium-ion ordering pattern on surface electronic states of a lithium-ion-battery cathode material”<br>Phys. Rev. Lett. 111, 126104 (2013). |
| 5. Takeo Ohsawa, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, <u>Taro Hitosugi</u><br>“Visualizing atomistic formation process of SrO <sub>x</sub> thin films on SrTiO <sub>3</sub> ”<br>ACS Nano (2014), <i>in press</i> .  |

### (2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

### (3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 受賞

ゴットフリード・ワグネル賞 秀賞(2013年6月18日)

#### 著作

1. 一杉太郎

”原子操作による表面物質創製“

現代表面科学シリーズ 表面新物質創製

共立出版株式会社 2011年 分担執筆

2. 一杉太郎、橋詰富博

物理の世界 走査トンネル顕微鏡

岩波書店 2011年

3. 一杉太郎、清水亮太、大澤健男、岩谷克也

“走査トンネル顕微鏡を用いた酸化物薄膜成長のその場観察”

応用物理 82, 141 (2013).

4. 大澤健男、岩谷克也、清水亮太、一杉太郎

“ペロブスカイト酸化物薄膜の初期成長過程”

表面科学 33, 357-362, 2012 (2012).

5. 岩谷克也、大澤健男、清水亮太、一杉太郎

“SrTiO<sub>3</sub> ホモエピタキシャル薄膜成長初期過程の原子スケール観察”

日本結晶学会誌 53, 353-358 (2011).

## プレス

日本経済新聞 2013年9月24日

日経産業新聞 2013年9月24日