

令和元年6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06116

研究課題名(和文) 酸化物原子シートを利用した超構造界面の構築と新奇な伝導・誘電特性の創出

研究課題名(英文) Investigation of fascinating conductivity at superstructure interfaces using oxide atomic sheets

研究代表者

大澤 健男 (Ohsawa, Takeo)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：00450289

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物は、従来の半導体や金属を凌ぐ多彩な機能や物性を有することから、新しいエレクトロニクス材料として活用する研究が急速に進んでいる。成膜技術の向上に伴い、低次元界面構造を1原子層スケールで人工合成することが可能となり、自然形成されるバルク結晶にはない新奇電子物性を発現させることが期待できる。本研究では、LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>接合に着目し、最表面に自発的に形成されるTiO<sub>2</sub>原子シートの構造特異性に基づいた電子物性への効果を検証した。原子レベル制御したSrTiO<sub>3</sub>再構成基板上に作製すると、2原子層で電気伝導性が発現することや、界面に高い電子濃度を蓄積させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

気相合成時に自発的に形成されるTiO<sub>2</sub>原子シートは、構造的特長を有していることから、構造の特異性や対称性によって、通常の3次元結晶とは異なる性質を利用した新たなエレクトロニクスデバイス創製や電子素子を開発する指導原理を創出することに繋がると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Transition-metal oxides exhibit a broad range of functionalities that is not observed in conventional semiconductors. Recent progress in epitaxial growth of oxide films enables artificial synthesis of low-dimensional interfacial structures and therefore we can expect novel electronic properties. In this research, we investigated a TiO<sub>2</sub> atomic sheet spontaneously formed on a LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures to reveal how the sheet can contribute to the electronic properties.

Epitaxial growth of the heterostructures on atomically-ordered SrTiO<sub>3</sub> substrates resulted in the decrease of critical thickness for electrical conductivity and accumulation of higher electron density at the interfaces. These results clarified the impact of the TiO<sub>2</sub> atomic sheet on the electronic transport properties.

研究分野：固体化学

キーワード：薄膜・表面界面物性 酸化物薄膜 原子シート ホール効果 光電子分光 走査型トンネル顕微鏡

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、高温超伝導、強磁性、強誘電性など、従来の半導体にはない様々な興味深い物性が発現することから、精力的に研究が進められている。近年、それらの物性を示す遷移金属酸化物同士のヘテロ界面における様々な特異物性(高電子移動度、超伝導、強磁性等)に注目が集まっており、機能の多様性においてはグラフェンやカルコゲナイド層状化合物2次元材料を凌駕している。また、高品質な薄膜成長技術が進展し、バルク結晶の3次元構造から、人工的な低次元構造を1原子層スケールで作製すること実現できるようになってきた。実際に、高温超伝導体や巨大磁気抵抗酸化物などは、構造をナノスケールで変調させて物質設計が拡張されている。

このような機能性酸化物の中で、ペロブスカイト構造を有する結晶群を中心に新しい物性の開拓が進められている。酸化物半導体としての電子物性に着目すると、絶縁体同士であるチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )とアルミン酸ランタン( $\text{LaAlO}_3$ )を接合した $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面で観測される量子物性が最も精力的に研究されている系である。しかし、互いに絶縁体である接合界面に電気伝導性を発現させるには、精緻な表面・界面技術と原子レベルのエピタキシャル成長技術が不可欠である。つまり、電子物性を最大化させるためには、原子レベルでの電子状態を理解することや、これらの構造と電子輸送特性の相関を解明することが必要である。

研究代表者は、これらの点を踏まえ、走査型トンネル顕微鏡 (STM) とパルスレーザー堆積法 (PLD) を連結した装置を用いた実験を進め、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造の最表面において、1原子層厚の二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )原子シートが自発的に形成することを見出した。この構造的長を有している超構造界面を利用し、原子シートを有する $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面についての詳細な電子状態観察と電気伝導の測定が特性向上への鍵であり、新しい物質設計指針の創出が期待されていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $\text{TiO}_2$ 原子シートを有する  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造について、その電子状態観察と、電子輸送特性評価を行った。その中で、界面電子伝導に寄与する表面原子シートの効果を明らかにすることを主な目的とした。具体的な目的は、以下の通りである。

- (1)  $\text{TiO}_2$ 原子シートを内在する  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超構造界面：STM 観察から最表面は周期的な空孔配列をもつ  $\text{TiO}_2$ シートであることが明らかになったため、多角的な構造解析に向けて界面構造の直接観察を行う。最表面からバルク領域の構造評価および原子識別した電子状態解析を実施する。これにより、 $\text{TiO}_2$ 原子シートの創出とその成長機構を明らかにする。
- (2) 光電子分光 (XPS) による電子状態解析：エピタキシャル成長した薄膜の表面・界面分析には、大気曝露をせずに評価することが肝心である。伝導界面をプローブし、その電子状態を観察することにより、電子輸送の起源およびメカニズムを検証する。
- (3) 原子シートを  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造が織りなす電子・磁気機能の新展開に取り組む。新奇電子素子開発に波及する新たな指導原理を創出する。

### 3. 研究の方法

- (1) 原子レベル制御した  $\text{SrTiO}_3(001)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7^\circ$ 再構成基板上に、膜厚の異なる  $\text{LaAlO}_3$ 薄膜をエピタキシャル成長させた。作製した試料は、真空下で搬送され、STM 観察や XPS 評価を行った。また、界面観察として、走査型透過電子顕微鏡(STEM)による構造・電子状態を測定した。
- (2) 抵抗率・ホール効果測定を実施し、電気伝導性発現に関する膜厚依存性を評価した。また、 $\text{TiO}_2$ 原子シートの効果を調べた。
- (3) 低温電子・磁気輸送測定を行った。低温での電子移動度やキャリア濃度の振る舞いや、高磁場下での磁気抵抗変化を測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 本研究で作製した $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面の構造・電子状態解析：

本試料のオリジナルな点は、 $\text{SrTiO}_3(001)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7^\circ$ 再構成基板上に成膜していることが挙げられる。この再構成表面は、STM 観察と第一原理計算から構造が決定しており、 $\text{TiO}_2$ 層で終端した周期的なメッシュ構造を示すことが分かっている。図 1 (a)に、 $\text{LaAlO}_3$ を 1 層堆積後の STM 像を示す。 $\text{LaAlO}_3$ 薄膜上においても、 $\text{SrTiO}_3$ 基板上と同一な原子配列を観察することができた。さらに、STEM 観察を行うと、矢印で示したレイヤーが 1 原子層のみ形成されていることを見出した (図 1 (b))。この最表面 (サイト 1) とバルク領域 (サイト 2) に存在する Ti 原子の吸収端近傍微細構造 (ELNES) を測定すると、両者ともに  $\text{Ti}^{4+}$ であることが分かった (図 1(c))。つまり、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造上に  $\text{TiO}_2$ 原子シートが形成していることを明らかにした。この結果は、当初  $\text{SrTiO}_3$ 基板表面に存在していた Ti と O 原子が成膜中に  $\text{LaAlO}_3$ 薄膜表面に転写され、最終的に空孔が周期的に配列する  $\text{TiO}_2$ 原子シートを作製することができたことを示している。

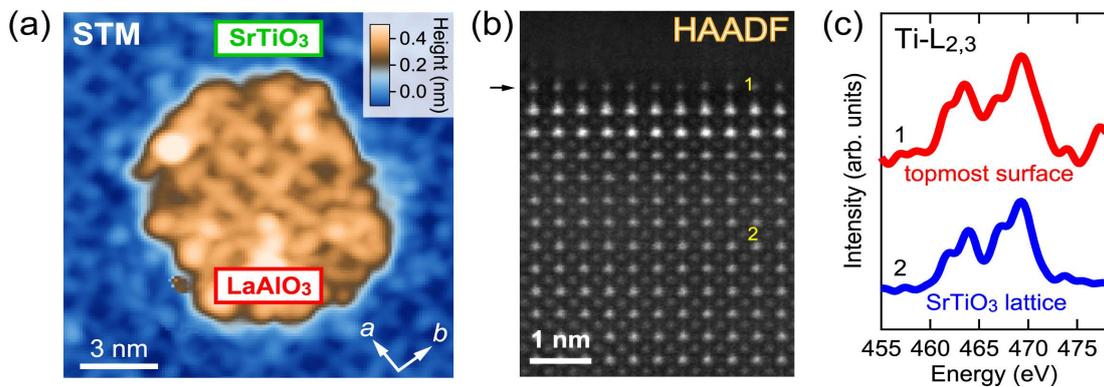


図 1 (a) 本研究で作製した  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ試料の STM 像。(b) STEM 像および(c) (b)に記載した Ti サイトにおける  $\text{Ti-L}_{2,3}$  ELNES スペクトル。

##### (2) 電気伝導性発現に関する膜厚依存性評価：

成膜後の試料にホールバー形状のオーミック電極を作製し、電気伝導率を測定した。図 2に、シート伝導率の  $\text{LaAlO}_3$ 膜厚依存性を示す。先行研究では、伝導性への閾値膜厚は 4 層とされており、本研究での結果 (青) についても一致した。一方、再構成基板上に作製した試料 (赤) では、検出限界以下の絶縁性界面であるとされていた 2 層の試料においてその伝導率が  $10^{-4} \Omega^{-1}$ に上昇していることが分かる。この試料は、STEM 観察から  $\text{TiO}_2$ 原子シートの存在が認められており、特異構造を内在させることによって、界面電子物性を変調させることができた。挿入図では、真空下および大気下で測定した伝導率を比較した。膜厚によらず、真空中での伝導率が大きく、原子シートへの吸着により敏感に変化することを示している。

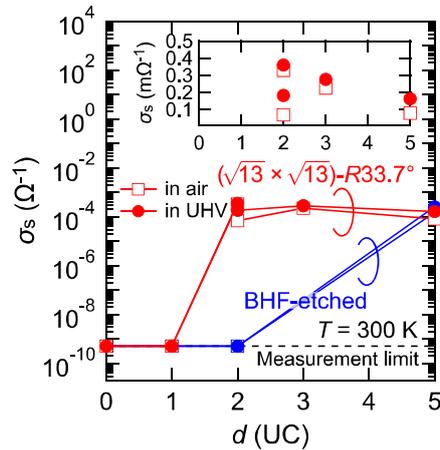


図2 シート伝導率の  $\text{LaAlO}_3$  膜厚依存性。従来の  $\text{SrTiO}_3$  基板上（青）では絶縁性界面であるのに対して、再構成基板上（赤）では伝導性が発現し、閾値膜厚が減少した。

さらに、これらの試料は低温まで金属伝導を示した。図3に、3層堆積した  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面のキャリア濃度とホール移動度の温度依存性を示す。300 Kにおいて  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  に及ぶ高いキャリア濃度であった。この値は先行論文の報告 ( $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  台) よりも格段に高く、理論計算からの値 ( $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) に近い。第一原理計算の報告では、 $(\text{AlO}_2)^{-1}$  表面が不活性化すると、 $\text{LaAlO}_3$  格子内のポテンシャル勾配が減少し、界面電子が表面側へ移動することを抑制され、2次元電子が界面に維持されることが報告されている。本試料は、酸化物である  $\text{TiO}_2$  原子シートで保護されていると見ることができ、高いキャリア濃度が得られたと推察している。また、ホール移動度は 2 K で  $3500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  に達した。

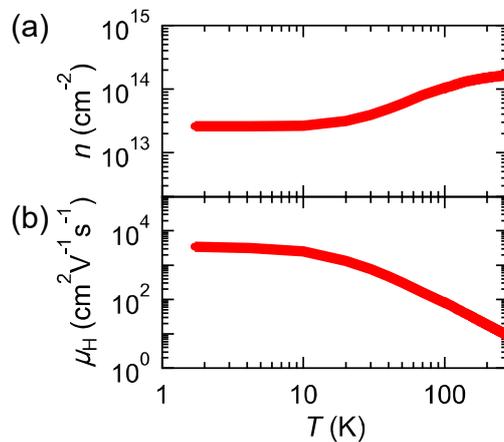


図3 3層堆積した  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面の(a)キャリア濃度と(b)ホール移動度の温度依存性。

次に、伝導性界面のその場 XPS 測定を行った。図4に、2層堆積時の  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面の  $\text{Ti } 2p$  スペクトルを示す。光電子脱出角度 (TOA) を  $0^\circ$  (青) と  $70^\circ$  (赤、プローブ長: 約 0.7 nm で膜厚相当) で比較した。その結果、界面敏感測定では、非対称なピーク形状であり、基板表面での結果 (黒) と比べてピークが増大していることが分かる。これは  $\text{Ti}^{3+}$  が存在しているためであり、2次元電子ガスの形成を示唆する結果である。このように、 $\text{TiO}_2$  原子シートを利用した超構造化によって、絶縁体-金属転移させる閾値膜厚の減少と高キャリア濃度を実現した。2次元電子や自発分極を利用した電子素子に波及できる物質設計指針となることを見出した。

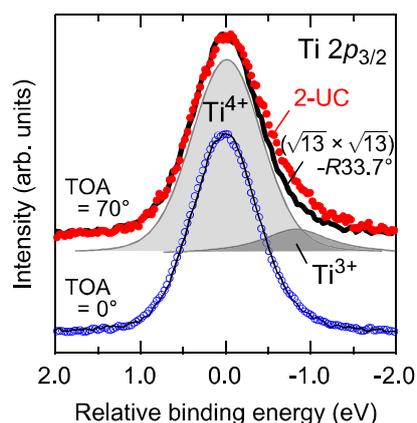


図4 金属伝導を示す2層堆積時のLaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>界面のTi 2*p*スペクトル結果。光電子脱出角度 (TOA) を変えることによって、界面付近のTi原子の電子状態を評価した (赤)。

(3) 低温磁気輸送特性の評価：

本試料の特長である高いキャリア濃度に注目し、低温磁気輸送特性を測定した。任意方向に磁場を印加できるベクトルマグネットを使用した。磁場方向により著しい抵抗変化が観察され、2次元的な磁気輸送であることを確認した。また、垂直磁場、平行磁場印加において、高い磁気抵抗変化を見出した。これらの起源については、投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 19 件)

- ① Takeo Ohsawa, Mitsuhiro Saito, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, Yuichi Ikuhara, Taro Hitosugi. Impact of a surface TiO<sub>2</sub> atomic sheet on the electronic transport properties of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerfaces. Applied Physics Letters. 113 [14] (2018) 141602-1-141602-4, 査読有, DOI: 0.1063/1.5046876
- ② Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Ryota Shimizu, Yoshinori Okada, Taro Hitosugi. Atomic-scale visualization of oxide thin-film surfaces. Science and Technology of Advanced Materials. 19 [1] (2018) 282-290, 査読有, DOI: 10.1080/14686996.2018.1442616
- ③ Takeo Ohsawa, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, Taro Hitosugi. Negligible Sr segregation on SrTiO<sub>3</sub>(001)-( $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ )-R33.7° reconstructed surfaces. Applied Physics Letters. 108 [16] (2016) 161603, 査読有, DOI: 10.1063/1.4947441
- ④ Takeo Ohsawa, Mitsuhiro Saito, Ikutaro Hamada, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, Zhongchang Wang, Yuichi Ikuhara, Taro Hitosugi. A Single-Atom-Thick TiO<sub>2</sub> Nanomesh on an Insulating Oxide. ACS Nano. 9 [9] (2015) 8766-8772, 査読有, DOI: 10.1021/acsnano.5b02867

〔学会発表〕 (計 28 件)

- ① 大澤 健男、白木 将、清水 亮太、一杉 太郎。LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面の電子輸送特性に

における TiO<sub>2</sub> 表面原子シートの効果。 日本セラミックス協会 2019 年年会 2019

- ② Takeo Ohsawa, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, Taro Hitosugi, Negligible Sr segregation on SrTiO<sub>3</sub>(001)-( $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ )-R33.7° reconstructed surfaces. 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit. 2016
- ③ Takeo Ohsawa, Mitsuhiro Saito, Ikutaro Hamada, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, Zhongchang Wang, Yuichi Ikuhara, Taro Hitosugi, A Single-Atom-Thick TiO<sub>2</sub> Nanomesh on an Insulating Oxide. STAC-9. 2015

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[https://samurai.nims.go.jp/profiles/ohsawa\\_takeo](https://samurai.nims.go.jp/profiles/ohsawa_takeo)

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。