

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760021

研究課題名（和文） ペロブスカイト型人工チタン酸化物界面に形成する低次元電子秩序の
解明研究課題名（英文） Low-dimensional Electronic Order Formed at Artificial Perovskite Titanate
Interfaces

研究代表者

大澤 健男（OHSAWA TAKEO）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：00450289

研究成果の概要（和文）：

多彩な物性を示すペロブスカイト型チタン酸化物に注目し、薄膜の初期成長過程を原子レベル分解能で理解するための研究を実施した。真に原子レベルで秩序構造を有する原子制御単結晶基板上に成長した界面を走査型トンネル顕微鏡で精密に計測することによって、酸化物薄膜の成長化学を開拓した。本研究で遂行した真の原子レベルから観る酸化物薄膜研究が、デバイス特性向上に結びつく多くの知見を与え、より優れた高品質材料を創出することに繋がるものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：

Atomic-scale studies on initial growth process of artificial perovskite titanate exhibiting a broad range of physical properties were carried out. Using a genuinely atomically-ordered single-crystal substrate, growth chemistry of thin-film oxides was elucidated by means of scanning tunneling microscopy. These results can provide significant insight into the improvement of device performances, leading to creation of higher-quality materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成22年度	3,000,000	900,000	3,900,000
平成23年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：酸化物薄膜、表面・界面

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体の発見以来、ペロブスカイト型構造遷移金属酸化物は、巨大磁気抵抗、スピン・電荷・軌道秩序、金属-絶縁体転移など強相関電子物性の舞台として重要な研究対象となってきた。その中で、特に高温

銅酸化物超伝導体における空間的に不均一な電子状態や、複雑に絡む電子秩序を原子レベル分解能で可視化する唯一の手法は、走査型トンネル顕微鏡法/分光法 (STM/STS) である。しかしながら、STM/STS には清浄で平坦な表面が不可欠であるが、複合酸化物のSTM/STS

研究に耐えうる表面を準備することは、劈開以外の方法では困難であった。

これらの困難を克服するために、パルスレーザー堆積法 (PLD 法) で作製したペロブスカイト型酸化物薄膜単結晶薄膜表面を用いる研究手法が開発されてきた。単結晶基板上に高度にエピタキシャル成長させた原子レベル平坦性を有する薄膜表面を得ることによって、劈開することなく酸化物単結晶薄膜の STM 研究が可能となった。

2. 研究の目的

本研究では、機能性ペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面で人工的に誘起される極微細電子状態変調を、極低温走査型プローブ顕微鏡にて原子レベルで抽出計測し、新たな界面物性物理を開拓することを目的とする。表面・界面構造や電子輸送特性に加え、先進的な微細電子状態解析を通じて、高機能酸化物ものづくり研究への強固なフィードバックを実現する。

具体的には、極低温下での STS を用いて、酸化物ヘテロ界面の電子状態を解析する。人工成長した原子レベルで平坦な清浄表面を積極的に活用し、界面特有の電子状態、とくに異種基底状態の界面に生じる新奇な電子状態を、原子 1 個毎に識別して調べることが可能となり、新しい酸化物接合界面での物理の開拓と酸化物ものづくり研究に貢献する新たな知見を得る。

3. 研究の方法

我々のグループが独自に開発した“PLD/極低温-強磁場 STM/STS 複合装置”により、2次元成長したホモエピタキシャル、およびヘテロエピタキシャル酸化物界面を構築し、大気曝露せずに STM/STS 測定を行う。熱ドリフトのない同一エリアにて、STS 走査による電子状態マッピングを行い、人工ナノ構造における構造-電子状態の相関を明らかにする。

具体的には、ペロブスカイト型 SrTiO_3 表面・界面に注目した。原子レベル分解能を有する SrTiO_3 基板表面を作製する要素技術を確認すること、およびその基板上における薄膜初期成長過程を詳細に検証した。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

これまでに原子レベルで平坦な SrTiO_3 基板表面を STM 観察すると、秩序構造は観察されず、局所的に不均一な電子状態を有する表面であった。この点を克服するため、幅広い酸素分圧下で安定な原子制御基板 $\text{SrTiO}_3(001)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ 表面の作製に成功した。その結果、薄膜初期成長過程を検証

することが可能となった。

この原子制御基板上に SrTiO_3 および LaAlO_3 極薄膜をエピタキシャル成長させると、基板表面の余剰な Ti が表面に拡散し、 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})$ 構造となって安定化することを明らかにした。これは、エピタキシャル成長界面においてコヒーレントな成長が起きる様子を初めて可視化したものである。

(2) 国内外における位置づけとインパクト

近年の酸化物薄膜成長技術の向上は、ヘテロ構造化による新奇な機能発現を目指す研究を劇的に推進させた。しかし、今後この分野をさらに発展させるためには、物性発現の本質である界面を原子レベルで明らかにすることは重要であった。本研究課題では、この点に着目し、薄膜成長過程におけるミクロスコピックな知見を得ることができた。これらは直ちに高品質材料作製プロセスにフィードバックすることができるため、多くの固体物理、固体化学研究者に与えるインパクトは大きい。

(3) 今後の展望

ヘテロエピタキシャル成長界面での初期成長過程を原子レベルで観測すること、および光電子分光や電気輸送特性評価から界面電子状態を明らかにすることであり、それによって、良質な界面、あるいは高品質薄膜への手がかりが得られると考えられる。本研究で行った真の原子レベルから観る酸化物薄膜研究が、デバイス特性向上につながる多くの知見を与え、より優れた高品質材料を創出することに繋がるものと期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki, T. Hasegawa, T. Hashizume and T. Hitosugi, Atomic-scale visualization of initial growth of homoepitaxial SrTiO_3 thin film on an atomically ordered substrate. *ACS Nano* 査読有り, 5, 7967-7971 (2011).
2. K. Iwaya, R. Shimizu, T. Ohsawa, T. Hashizume, T. Hitosugi, Stripe charge ordering in SrO -terminated $\text{SrTiO}_3(001)$ surfaces. *Phys. Rev. B* 査読有り, 83, 125117 (2011).
3. T. Ohsawa, K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, Thickness-dependent local surface electronic structures of homoepitaxial SrTiO_3 thin films. *J.*

Appl. Phys. 査読有り, 108, 073710 (2010).

4. K. Iwaya, T. Ohsawa, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, Atomically resolved surface structure of SrTiO₃(001) thin films grown in step-flow mode by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Express* 査読有り, 3, 075701 (2010).

[学会発表] (計 20件)

1. 清水亮太、岩谷克也、大澤健男、白木将、一杉太郎、SrTiO₃(001)表面再構成に及ぼす酸素欠損の寄与、第59回応用物理学関係連合講演会 2012年3月15-18日 早稲田大学
2. 大澤健男、清水亮太、岩谷克也、白木将、一杉太郎、SrTiO₃(001)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)基板表面のSTM/XPS、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15-18日、早稲田大学
3. K. Iwaya, T. Ohsawa, Spatially resolved Nano-scale characterization of electronic states in SrTiO₃(001) surfaces by STM/STS. APS March Meeting, Feb. 26-Mar. 2 (2012), USA.
4. T. Ohsawa, K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hitosugi, Atomic-scale Imaging of Sub-monolayer Thin Film Growth Process on SrTiO₃(001)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$) Surfaces, International Symposium on Surface Science (ISSS-6), December11-15 (2011), Japan.
5. 岩谷克也、大澤健男、清水亮太、一杉太郎、STM/STSによるTiO₂終端SrTiO₃(001)表面の局所電子状態の観察、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月21日-24日、富山大学
6. 岩谷克也、大澤健男、清水亮太、一杉太郎、STM/STSによるSrO終端SrTiO₃(001)表面の局所電子状態の観察、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月21日-24日、富山大学
7. 清水亮太、濱田幾太郎、赤木和人、岩谷克也、大澤健男、白木将、長谷川哲也、塚田捷、一杉太郎、SrTiO₃(001)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)エピタキシャル基板表面の構造解析、第72回応用物理学学術講演会、2011年8月29日-9月2日、山形大学
8. 大澤健男、岩谷克也、清水亮太、一杉太郎、SrO層堆積により誘起されるSrTiO₃(001)基板表面の酸素欠損、第72回応用物理学学術講演会、2011年8月29日-9月2日、山形大学
9. 清水亮太、岩谷克也、大澤健男、白木将、長谷川哲也、橋詰富博、一杉太郎、

SrTiO₃(001)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)基板表面上におけるホモエピタキシャル成長初期過程の原子スケール観察、第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月24日-27日、神奈川工科大学

10. 大澤健男、岩谷克也、清水亮太、橋詰富博、一杉太郎、SrO終端SrTiO₃(001)基板表面の電子状態、第58回応用物理学関係連合講演会、2011年3月24日-27日、神奈川工科大学
11. R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki, T. Hasegawa, T. Hashizume, T. Hitosugi, Atomic-scale observation of initial growth process of homoepitaxial SrTiO₃ on atomically-controlled SrTiO₃(001) substrate surfaces, The 2011 WPI-AIMR Annual Workshop, Feb 21-24 (2011), Japan.
12. K. Iwaya, T. Ohsawa, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, Atomically-Resolved Electronic States of TiO₂- and SrO-terminated Surfaces of SrTiO₃, The 2011 WPI-AIMR Annual Workshop, Feb 21-24 (2011), Japan.
13. T. Hitosugi, K. Iwaya, T. Ohsawa, R. Shimizu, T. Hashizume, Investigation of Single-Crystal and Thin Film Surfaces of SrTiO₃ using Low-temperature STM/STS, 2010 MRS Fall Meeting, Nov. 29- Dec. 03 (2010), USA.
14. 清水亮太、岩谷克也、大澤健男、長谷川哲也、橋詰富博、一杉太郎、SrTiO₃(001)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)再構成表面の作製と評価、日本物理学会 秋季大会 2010年9月23-26日、大阪府立大学
15. 清水亮太、大澤健男、岩谷克也、長谷川哲也、橋詰富博、一杉太郎、SrTiO₃(001)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)エピタキシャル成長基板表面の作製、2010年秋季第71回応用物理学学術講演会、9月14日-17日、長崎大学
16. T. Ohsawa, K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, Thickness-dependent Local Surface Electronic Structures of Homoepitaxial SrTiO₃ Thin Films, 17th International Workshop on Oxide Electronics, September 19-22 (2010), Japan.
17. R. Shimizu, T. Ohsawa, K. Iwaya, T. Hasegawa, T. Hashizume, and T. Hitosugi, Atomically-ordered ($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$) SrTiO₃(001) substrate surface for epitaxial growth, 17th

International Workshop on Oxide Electronics, September 19-22, 2010, Japan.

18. T. Ohsawa, K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, Thickness Dependence of Local Surface Electronic Structures in SrTiO₃ Probed by Scanning Tunneling Microscopy, 7th International Conference on Inorganic Materials, September 12-14 (2010), France.
19. T. Ohsawa, K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume, T. Hitosugi, Investigation of Single-Crystal and Thin Film Surfaces of SrTiO₃ using Low-temperature STM/STS, SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures, July 5-7 (2010), Japan.
20. R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, T. Hasegawa, T. Hashizume, T. Hitosugi, Investigation of an atomically-ordered SrTiO₃(001)-($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$) step/terrace substrate, SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures, July 5-7 (2010), Japan.

[図書] (計 2件)

1. 大澤健男、岩谷克也、清水亮太、一杉太郎、表面科学、ペロブスカイト酸化物薄膜の初期成長過程、33, 357-362 (2012).
2. 岩谷克也、大澤健男、清水亮太、一杉太郎、日本結晶学会誌、SrTiO₃ 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、53, 353-358 (2011).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大澤 健男 (OHSAWA TAKEO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号 : 00450289

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし