

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656406

研究課題名(和文) 薄膜貫通転位を利用したナノ細線の開発

研究課題名(英文) Development of nano wires from threading dislocations

研究代表者

山本 剛久 (Yamamoto, Takahisa)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20220478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：SrTiO₃を基板としてNiOを成長させた試料において非常に興味深い結果が得られた。SrTiO₃とNiOには、僅かな格子不整合が存在する。そのために、NiO薄膜中には貫通転位が形成される。NiOは通常反強磁性体であるが、この薄膜中に形成された貫通転位においてMFMにより磁気特性を計測したところ、転位コアにおいてのみ強磁性が発現することを見出した。このユニークな物性は、転位コアにおいてNiOの結晶構造が変化し、強磁性を有する構造へと変化したためであると考えられる。この成果はNature Material誌に掲載された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop a new functional materials using dislocations. To grow threading dislocations, NiO solid thin film was grown on SrTiO₃ substrate by pulsed laser deposition (PLD) technique. A small lattice mismatch between NiO and SrTiO₃ results in the formation of threading dislocations in NiO thin films. Generally, NiO is an anti-ferromagnetic material. However, it was found very unique magnetic properties could be obtained at the threading dislocations formed in NiO thin films grown on SrTiO₃ substrate. By measuring with a magnetic force microscope, we confirmed ferromagnetic property can be obtained only at the threading dislocations. We concluded that appearance of the ferromagnetic property only at the threading dislocation core is due to a lattice structural change of NiO at the threading dislocation core. The result was published in Nature Materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：転位 薄膜 酸化ニッケル 強磁性 反強磁性

1. 研究開始当初の背景

量子細線、量子ドットは、InAs 系などの化合物半導体レーザー素子として実現されている他、量子コンピュータ、量子ドット型太陽電池などの応用に大きく期待が寄せられている。これらの応用研究でボトルネックとなっているものが、量子構造そのものをどのようにして作製するかという技術的な側面である。従来、量子構造の形成には、薄膜成長時における島状成長、リソ微細加工技術、マスク処理による選択成長法などが用いられてきたが、その全てが基本となる基板表面への構造構築であり、バルク内部に構築する技術については、ほとんど実現されてこなかった。

これに対して、必ずしも量子効果が確認されているわけではないが、バルク中にナノレベルの細線を作り込むユニークな技術が報告されている。それは、転位線を細線形成のテンプレートとして利用する技術である。一次元の格子欠陥である転位のコア（転位芯）は、その歪場に起因して、母相よりも早い拡散（パイプ拡散）が生じることが知られている。既報は、この高速拡散を利用し、表面に蒸着した元素を、転位線に沿ってパイプ拡散させて、細線をバルク中に作製するという技術である。彼らは、高温塑性変形させ、転位を多数導入したアルミナ (Al₂O₃) 単結晶を、平板状に研磨加工し、転位直立化のための高温長時間熱処理後、その表面に金属 Ti を蒸着し、さらに、高温熱処理により蒸着した Ti を転位コア中へパイプ拡散させた。最終的には、接触式 AFM により、ナノ細線での電気伝導を確認するに至っている。転位をテンプレートとして細線作成に応用するというアイデア自体は非常に興味深く、また、新規材料開発に大きく期待が持てる手法と考えられる。しかしながら、この手法は、塑性加工、蒸着、拡散、研磨などの複雑な工程が必要であり、特に、塑性加工という点において、候補となる材料が限定されてしまうという致命的な課題を有している。

2. 研究の目的

本申請研究では、ナノ細線形成に格子転位をテンプレートとして利用、テンプレートに用いる転位には薄膜中のミスフィット転位を利用、さらに、スペースチャージ理論を応用した熱処理により、その転位コアへ金属原子を強偏析させるという自己組織化を利用、の3つの概念を融合させて、バルク中に数ナノレベルの細線を作り込む技術開発、構造解析、および、物性計測を行うことを主たる目的とした。

3. 研究の方法

格子不整合領域である転位コア（または、

場合によっては、その周辺数ナノ領域内)に、熱処理を利用した金属イオンの強偏析によりナノ細線を作製することを初期の主な目的とした。テンプレートとなる転位コアの作製には、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により、エピタキシャル単結晶薄膜を形成させ、基板との格子不整合により薄膜中に形成される貫通転位を用いることとした。薄膜成長法に PLD 法を利用するのは、上記物質に関してすでに、エピタキシャル薄膜形成のための成長条件が報告されていること、そのエピタキシャル薄膜が単結晶として成長することがわかっていること、さらには、成長時における酸素分圧調整が容易であることなどを理由としている。既報の成長条件を参考にして、それぞれの薄膜を形成させ、かつ、結晶的に高品質である薄膜が得られる成長条件を抽出するとともに、その転位構造の解析、転位コア構造計測し、さらには、このコア中もしくはその周囲に金属イオンを偏析させることにより転位コアを利用したナノ細線を薄膜中（バルク中）に形成させることとした。なお、成膜用基板材には、ミスフィット転位の成長を考慮し、薄膜材の格子定数とわずかに格子定数が異なり、かつ、電極材料として利用できる高い電気伝導性を有する重ドナードーパ SrTiO₃ 単結晶 (5wt%Nb-SrTiO₃) を用いる。薄膜の成長面は、(001) とする。研究対象として、NiO (酸化ニッケル)、Fe₂O₃ (酸化鉄) および TiO₂ (酸化チタン) に着目した。研究効率を高める事を目的として、粒子を用いた熱処理を行い、粒子表面へ金属イオンが偏析する熱処理条件の検討を行う。この結果を踏まえて、金属イオンの偏析が認められた物質に対し、PLD 法 (Pulsed Laser Deposition 法) によるエピタキシャル単結晶薄膜成長を行う。その後、粒子で試験的に行った熱処理条件を適用した熱処理を薄膜に対して行い、ミスフィット転位を、テンプレートとした細線を作り込む。最終的には、これらの細線の原子構造・電子状態計測、物性について検討を行った。

4. 研究成果

最初に試料作製を試みた NiO 薄膜において以下に述べるような非常にユニークな結果が得られた。

NiO 薄膜は、酸素分圧 1×10^{-5} 、基板温度を室温とした条件下で基板上へ成長させた後に、大気中にて 1100 ~ 1400 の範囲において熱処理を行った。図 1 に、1100 で熱処理を行った試料に関する XRD out-of-plane プロファイルを示す。SrTiO₃ 基板の 001 から 004 までの各ピークが観察されるとともに、NiO 薄膜については禁制反射を反映した 002 と 004 の明瞭な回折ピークが観察されており、成膜後の熱処理によって結晶性の高い NiO 薄膜が成長できていることが確認された。この薄膜中には、基板に用いた Nb-doped

SrTiO₃ と NiO 薄膜との格子ミスマッチ約 7.1%に起因した貫通転位が予想通り NiO 薄膜中に形成された。

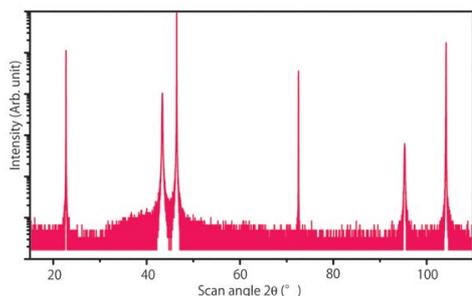


図 1 SrTiO₃ 上に成長させた NiO の X 線プロファイル

図 2 にその一例を示す。図中に示すように薄膜中に形成された貫通転位には、二種類存在し、A タイプの転位は転位線が [001] に平行であり、バーガースベクトルが $a/2\langle 100 \rangle + a/2\langle 001 \rangle$ を有する、刃状成分とらせん成分を併せ持つ混合転位であることが明らかになった。B タイプの転位は転位線が [001] に平行であり、バーガースベクトルが $a/2\langle 100 \rangle + a/2\langle 010 \rangle$ の 2 つの刃状成分を有する刃状転位であることが見いだされた。

次に、MFM (Magnetic Force Microscopy) により、これら転位における磁気特性の直接計測を行ったところ、転位コアにおいて明瞭なヒステリシスが計測された。この一例を図 3 に示す。図に示すように、明らかに転位コアのみが強磁性特性を有することが分かる。本来反強磁性である NiO 中に形成された転位コアにおいてのみ自発磁化が認められた詳細については未だ検討中であるが、現時点において次のように考えている。TEM 解析により得られた転位バーガースベクトルの原子構造から転位コアでは NaCl 型構造である NiO の結晶構造が大きく変化し、スピネル型構造と

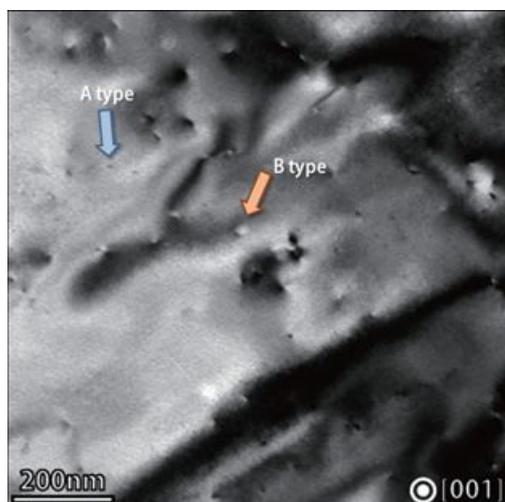


図 2 NiO 薄膜中の貫通転位 TEM 像

類似した構造となる。このスピネル型の NiO は強磁性を発現することが知られており、この構造変化が、本研究で得られた転位コアでの強磁性発現と密接に関係するものと考えられる。

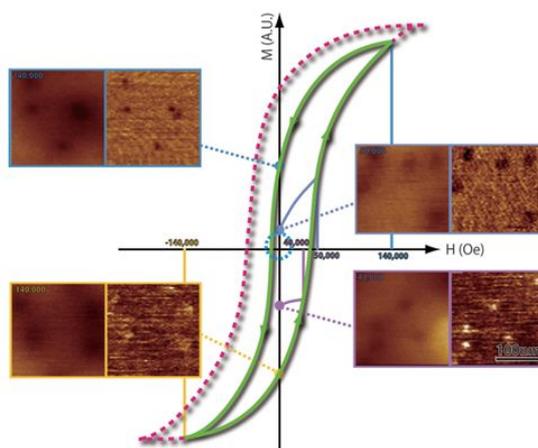


図 3 NiO 貫通転位コアでの MFM 計測結果

上記の結果以外について複合酸化物薄膜 SrMnO₃ についても同様な研究を行った。本研究では、同物質中の酸素欠損に起因したラビリンス構造に関して、詳細な構造解析を行っている。この結果については、下記の報文に記載されている。なお、この薄膜に関しては薄膜中転位等における物性測定には至らなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1) I. Sugiyama, N. Shibata, ZC. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, “Ferromagnetic dislocations in anti-ferromagnetic NiO”, Nature Nanotechnol., 8[4] 266-270 (2013).

2) S. Kobayashi, Y. Ikuhara, T. Yamamoto, “Labyrinth-type domain structure of heteroepitaxial SrMnO_{2.5} film”, Appl. Phys. Lett., 102[23] 231911-1/5 (2013).

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 剛久 (名古屋大学・工学研究科)

研究者番号：20220478

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
該当なし