

平成 30 年 9 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26246022

研究課題名(和文) LaAlO₃/SrTiO₃ヘテロ構造の原子スケール電子状態研究課題名(英文) Investigating the electronic structures of LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures on an atomic scale

研究代表者

一杉 太郎 (Hitosugi, Taro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90372416

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 28,100,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物は、通常の半導体には見られない多彩な機能を示すことから、次世代エレクトロニクス材料として活発な研究が展開されている。近年、酸化物作製技術が急速に発展したことにより、原子レベルで急峻な界面を有する薄膜やヘテロ構造の作製が可能になり、新しい物性・機能が見出されている。このような酸化物薄膜やヘテロ構造が示す機能の探求・解明のためには、酸化物薄膜について、電子状態評価を原子レベル空間分解能で行うことが重要である。

そこで、我々は独自の走査トンネル顕微鏡-成膜装置複合システムを構築し、遷移金属酸化物薄膜表面・界面の原子構造と電子状態に関する研究を進めた。

研究成果の概要(英文)：Transition-metal oxides exhibit various functional properties not found in ordinary semiconductors. In recent years, with the rapid development of oxide-thin film growth technique, it has become possible to fabricate high-quality thin films and heterostructures. The atomic level control of surfaces and interfaces reveals a variety of novel physical properties and functionalities.

To investigate the origins of such functional properties on an atomic scale, we developed a scanning tunneling microscope combined with a pulsed-laser deposition system, and studied the atomic and electronic structures of the surfaces of the transition-metal oxide films.

研究分野：固体化学

キーワード：酸化物表面 界面 走査プローブ顕微鏡 走査トンネル顕微鏡 ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物はエネルギーデバイス用材料として、燃料電池、触媒やリチウムイオン電池等において非常に重要な役割を果たしている。さらに、エレクトロニクス応用としても誘電体、磁性体等、幅広く活用されている。そして、高温超伝導、超巨大磁気抵抗、金属-絶縁体転移といった多岐にわたる物性を示し、しばしば、「機能の宝庫」と呼ばれる。

それら遷移金属酸化物のうち、ペロブスカイト型酸化物(ABO_3 型)は特に重要であり、精力的な研究が展開されている。その基礎骨格は遷移金属カチオンを中心に酸素アニオンが正八面体型に配位したものであり、遷移金属カチオンの最外殻 d 電子と酸素間との異方的な化学結合が物性に大きく関与する。そのため、ペロブスカイト型酸化物について、これまで結合距離や結合角の制御などの合成戦略を通じた新物性開拓が報告されてきた。

さらに近年、 ABO_3 型のペロブスカイト酸化物薄膜、およびそのヘテロ構造は、新物性が発現する舞台として大きな関心を呼んでいる。たとえば、 $LaAlO_3$ と $SrTiO_3$ の界面における二次元電子ガスに代表される新奇物性の創出など、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である。

これらのペロブスカイト遷移金属酸化物の表面・界面の物性を最大限に制御して活用するには、その電子状態を、“原子レベル空間分解能”で理解することが極めて重要である。しかし、これまで、電子状態を原子レベル空間分解能、かつ、1 meV 程度の高エネルギー分解能で薄膜表面・界面の電子状態を明らかにする研究は皆無であった。その理由として、三次元的な結晶構造を有するため原子レベルで平坦な遷移金属酸化物表面を準備することが極めて難しかったことが挙げられ、従来研究は層状ペロブスカイト構造などの劈開可能な表面に限られていた。

そこで我々は遷移金属酸化物の電子状態を原子レベル空間分解能で探るべく、走査型ト

ンネル顕微鏡-パルスレーザー堆積法複合装置を立ち上げ、 $SrTiO_3$ 基板や薄膜表面に特異な原子構造や電子状態が現れることを明らかにした。酸化物薄膜を成膜後、超高真空中で搬送して走査トンネル顕微鏡 (STM) と走査トンネルスペクトロスコピー (STS) 測定を行うことにより、酸化物薄膜の物性を原子スケール空間分解能で解明する研究領域を切り拓いてきた。

このアプローチを様々なペロブスカイト遷移金属酸化物に適用し、原子レベル空間分解能で原子配列構造と電子状態を解明し、ナノスケールにおける遷移金属酸化物の電子系の物理と化学を確立することが強く望まれる。

2. 研究の目的

以上の背景を鑑み、本研究では以下の点に取り組んだ。

(1) $LaAlO_3$ (LAO) を $SrTiO_3$ (STO) 基板上に作製した LAO/STO 界面に着目し、界面電子伝導現象の発現メカニズムを、原子スケール空間分解能で解明する。LAO 表面原子構造と界面におけるマクロな電子輸送特性との関係を解明する。

以上の取り組みの結果、LAO で表面に一原子層厚みの TiO_2 シートを作製することに成功した。

(2) 強相関電子系 ($(La,Ca)MnO_3$ と $SrVO_3$) へ展開し、これまで全く議論できなかった、原子レベル空間分解能での電子状態研究を行う。これら物質表面の原子配列と、エネルギーに依存した電子密度分布を原子スケール空間分解能で計測する。1,2 とともに、電子状態評価を第一原理計算と比較検討しつつ研究を進める。

(3) さらに、 ABO_3 型ペロブスカイト以外の三次元的な結晶構造を有する物質に展開し、スピネル型酸化物超伝導体 $LiTi_2O_4$ の原子像観察と電子状態評価に挑戦する。

3. 研究の方法

本研究では、成膜装置(PLD)と STM を組み合わせた、独自開発した実験装置(STM-PLD 複合装置)を用い(Iwaya, Hitosugi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. (2011)), 原子スケール分解能で酸化物薄膜の電子状態測定に挑んだ。本実験装置は世界で唯一の装置であり、超高真空環境下で薄膜試料を搬送することができ、劈開性を有しない物質や薄膜のみで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大して議論を深めることが可能となる。

そして本研究では、第一原理計算と比較検討しつつ、酸化物薄膜の原子配列構造と電子密度分布状態を決定する。

4. 研究成果

(1) LAO/STO 系に関する検討

はじめに、STO($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)-R33.7° 基板表面の再構成について検討を行った。この構造はアニール温度と雰囲気調整することにより、容易に調整することができる(Shimizu, Hitosugi, Appl. Phys. Lett. (2012))。そして、STM 像と第一原理計算より、($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)-R33.7° の構造を決定した(Hamada, J. Am. Chem. Soc. (2014))。透過電子線回折より提案されたモデルと構造が一致していた。

この再構成表面上に LAO 薄膜を 1 ユニットセル成長させたところ、表面に特異的な構造ができることを見出した。計算、透過電子顕微鏡、光電子分光(Ohsawa, Hitosugi *et al.*, Appl. Phys. Lett. (2016))を用いた検討の結果、LAO 表面上に一原子層の厚みの TiO_2 が形成していることが分かった。この TiO_2 層は周期的な穴があいたシート構造をもち、炭素一原子層からなるグラフェンのように捉えることができる。

この結果を薄膜成長初期過程の観点から説明すると、STO 再構成表面上に存在した Ti と O 原子が LAO 表面に移動し、そこで再度周期的に配列していることを示している。すなわち、周期性を持つ TiO_2 層はナノシートのようにとらえることができ、酸化物ナノ構造

が形成できたということの意味している(図 3(d)) (Ohsawa, Hitosugi *et al.*, ACS Nano (2015))。

さらにこの再構成基板上に形成した LAO 薄膜により生まれた二次元電子ガスの電子輸送特性評価を行った。その結果、非常に特異的な電気抵抗の温度依存性を観測した(Ohsawa, Hitosugi *et al.*, in preparation)。

(2) (La,Ca)MnO₃、SrVO₃ 強相関ペロブスカイト型酸化物薄膜

STM と第一原理計算より、表面原子配列構造と原子スケール空間分解能での電子状態を明らかにした。さらに、マクロな電子輸送特性・磁化特性との関係を明確にした。

(La,Ca)MnO₃ については、薄膜内部は金属状態であるが、表面は絶縁体に転移していることを実験的に明らかにした。表面で原子配列が変化し、電子状態が内部とは変化していることが分かった。さらにドーピングした Ca の分布も内部とは異なることを見いだした(Shimizu, Hitosugi *et al.*, in preparation)。

SrVO₃ については表面に二次元電子系が存在することを見出した。VO₂ で終端された表面に酸素が吸着し、その吸着によって VO₂ の電子状態が変化し、二次元電子系が現れることを第一原理計算と共に明らかにした(Okada, Hitosugi *et al.*, Phys. Rev. Lett. (2017))。

(3) スピネル型酸化物超伝導体 LiTi₂O₄

スピネル型酸化物 LiTi₂O₄(111) 薄膜の原子像観察に成功した。きれいな三角格子が観察され(下図参照)、第一原理計算結果を考慮すると、STM 像内の輝点は Ti 原子に対応していることがわかった。超伝導状態の電子状態評価を行い、超伝導ギャップの観測と磁束渦糸(ボルテックス)の観察に成功した。この表面における超伝導状態は薄膜内部の状態とは異なる状態になっている事を明らかにした(Okada, Hitosugi *et al.*, Nature Comm. (2017))。

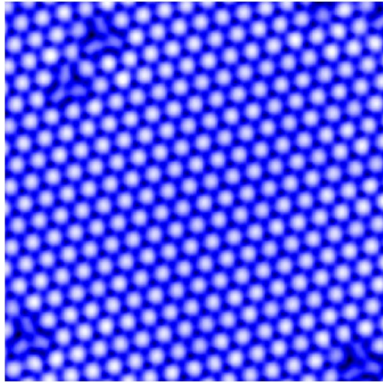


図 LiTi₂O₄ 薄膜の走査トンネル顕微鏡像。

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 22 件)

1. Yoshinori Okada, Yasunobu Ando, Ryota Shimizu, Emi Minamitani, Susumu Shiraki, Satoshi Watanabe, and Taro Hitosugi

“Scanning tunneling spectroscopy of superconductivity on surfaces of LiTi₂O₄(111) thin films”

Nature Commun. 8, 15975 (2017).

2. Yoshinori Okada, Shiue-Yuan Shiao, Tay-Rong Chang, Guoqing Chang, Masaki Kobayashi, Ryota Shimizu, Horng-Tay Jeng, Susumu Shiraki, Hiroshi Kumigashira, Arun Bansil, Hsin Lin, Taro Hitosugi

“Quasiparticle interference on cubic perovskite oxide surfaces”

Phys. Rev. Lett. 119, 086801 (2017).

3. Takeo Ohsawa, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, and Taro Hitosugi

“Negligible Sr segregation on SrTiO₃ (001) - (13 x 13)-R33.7° reconstructed surfaces”

Appl. Phys. Lett. 108, 161603 (2016).

4. Takeo Ohsawa, Mitsuhiro Saito, Ikutaro Hamada, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Susumu Shiraki, Zhongchang Wang, Yuichi

Ikuhara, and Taro Hitosugi

“A single-atom-thick TiO₂ nanomesh on an insulating oxide”

ACS Nano 9, 8766–8772 (2015).

5. Ikutaro Hamada, Ryota Shimizu, Takeo Ohsawa, Katsuya Iwaya, Tomihiro Hashizume, Masaru Tsukada, Kazuto Akagi, and Taro Hitosugi

“Imaging the evolution of d-states at a strontium titanate surface”

J. Am. Chem. Soc. 136, 17201–17206 (2014).

6. 一杉 太郎

“走査プローブ顕微鏡を活用した研究のフロンティア: 現状と未来”

表面科学 38, 494 (2017).

[学会発表](計 71 件)

1. Taro Hitosugi

“Atomistic understandings of perovskite oxide surfaces using scanning tunneling microscopy”

International conference on the formation of silicon interfaces (ICFSI 16)

July 2017, Hannover

[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:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

<http://www.apc.titech.ac.jp/~thitosugi/index>

.html

6 . 研究組織

(1)研究代表者

一杉 太郎 (Hitosugi, Taro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号 : 90372416

(2)連携研究者

清水 亮太 (Shimizu, Ryota)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号 : 70611953

(3)連携研究者

岡田 佳憲 (Okada, Yoshinori)

沖縄科学技術大学院大学・准教授

研究者番号 : 00707656

(4)連携研究者

白木 將 (Shiraki, Susumu)

日本工業大学・教授

研究者番号 : 80342799