

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 4 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560029

研究課題名（和文） 組成変調ホウ化物系エピタキシャル薄膜の作製と新機能発現

研究課題名（英文） Epitaxial Growth and Electrical Property of Compositionally-modulated Boride Thin Films

研究代表者

吉本 護 (YOSHIMOTO MAMORU)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：20174998

研究成果の概要（和文）：

LaB6 に代表される六ホウ化物系材料は超伝導性、電子放出能、熱電変換能、などの魅力的物性を有する。本研究では八面体 B クラスタとアルカリ土類金属や希土類から構成されるホウ化物結晶の単結晶ライクなエピタキシャル薄膜を種々の単結晶基板上にパルスレーザーアブレーション成膜法により合成を試みた。基板効果、組成変調、異種薄膜の積層化、合成温度の低温化などを検討し、薄膜結晶構造と物性の相関を系統的に評価した。緩衝層導入による MgO 基板あるいはサファイア基板上でのエピタキシャル成長の促進を見出した。さらに、希土類とアルカリ土類金属との混合による六ホウ化物系エピタキシャル薄膜の合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, epitaxial thin film of various hexaboride series including LaB6, BaB6, SrB6, CaB6, (La, Sr)B6, and (Sr, Ca)B6 s were fabricated successfully by means of laser molecular beam epitaxy (laser MBE). These epitaxial boride thin films are expected wide applications such as thermoelectric conversion materials, a high current density field emission flat source, and high-temperature electronic devices. Through the various film processing such as substrate-surface engineering were applied for development of film epitaxy, we could obtain the knowledge on the new material science concerning with the crystal growth of boron-octahedron cluster structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

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：ホウ化物、エピタキシャル薄膜、組成変調、パルスレーザーアブレーション、半導体的電子機能、積層化、ドーピング、レーザー-MBE

1. 研究開始当初の背景

(1)LaB₆ は下図 1 に示すような立方晶構造を有し、金属電導性で、極めて小さい仕事関数 (~2.6eV) をもつ。そのため、高輝度・長寿命な熱電子陰極材として広く実用化されているが、約 1K で超伝導を示し、La を Y に置換した YB₆ では約 10K で超伝導を示す (J. Less-Com. Metals, 67(1979)pp167)。

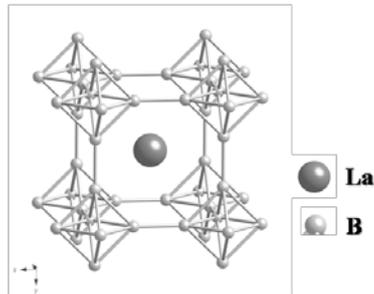


図1 LaB₆の結晶構造

更に、La をアルカリ土類元素の Mg に置換した MgB₂ で約 40K の高温超伝導が発見されている (Nature, 410(2001)pp. 63) 一方、組成変調による希土類系六ホウ化物を用いた熱電変換材料への応用に関する期待も高まっている (Mater. Lett. 49(2001)pp. 308)。また、Eu などの希土類および Ca などのアルカリ土類系六ホウ化物において、強磁性が報告されており (Nature, 397(1999)pp. 412) , 様々な金属イオンをドーピングすることにより、広い電気特性の変化や強磁性の制御など特異な機能発現が期待される。

(2)このようにホウ化物系材料は、機能的に未知の可能性を秘めている材料であるが、これまで主に焼結体や単結晶のようなバルク状態の材料研究が盛んに行われており、ホウ化物系薄膜の材料研究は内外ともに極めて少ない (J. Phys. Soc. Japan 59 (1990) pp. 1017, Physica B 284(2000)pp. 1361, Appl. Sur. Sci., 247 (2005) pp. 384 など有り)。特に薄膜合成研究では、多結晶薄膜が主で、単結晶ライクなエピタキシャル薄膜の合成に関する研究報告はほとんど無かった。

(3)そこで本研究では、気相を介した非熱平衡プロセスの代表である薄膜プロセスの特徴を生かし、バルク体では実現困難な原子レベルでの組成変調や積層構造、さらには単結晶基板上での緩衝層を利用した低温成長を検討し、新規なホウ化物系材料の探索や新機能の創出を行う。このようにして、電子デバ

イス応用の観点からの単結晶性のエピタキシャル薄膜の作製やその物性評価、そして電子デバイス応用に向けたホウ化物系薄膜に関する基盤要素技術の確立をめざす。

2. 研究の目的

LaB₆ に代表されるホウ化物系材料は、超伝導性、強磁性、電子放出能、熱電変換能、などの電子デバイス応用の観点から見ても様々な魅力的物性をバルク体として有するが、これまであまり薄膜に関連する研究はされておらず、薄膜電子材料としての未知なる特性はまだ多く隠れている可能性が高い。これら薄膜新機能を引き出すような研究成果を狙うのが本研究の主眼である。

具体的には、希土類ホウ化物やアルカリ土類金属ホウ化物を主体にして、その組成変調、異種薄膜の積層化、合成温度の低温化、などの薄膜プロセス独自の工夫により、種々のホウ化物系エピタキシャル薄膜を作製し、系統的な特性評価を通して、ホウ化物系薄膜の合成と新機能創出を行う。

本研究では、多成分組成系の高融点エピタキシャル (単結晶) 薄膜の作製に威力を発揮しているパルスレーザーアブレーションを利用したレーザー-MBE (分子線エピタキシー) 法を駆使して、3 年間の期間中に、以下の目標を設定して行った：(1) (La_xSr_{1-x})B₆、(La_x,Ca_{1-x})B₆ などの組成変調型ホウ化物エピタキシャル薄膜の合成、(2) 組成変調型ホウ化物系エピタキシャル薄膜の種々の物性評価 (電気特性、発光特性、光透過特性、など)、(3) 電子デバイス応用を念頭に置いた、バルク状態とは異なる薄膜特有の物性発現や組成変調による新機能の出現についての検討。

3. 研究の方法

(1) 高融点酸化物薄膜の成膜に適した超高真空中でのパルスレーザー蒸着 (PLD) (レーザー分子線エピタキシー法：レーザー-MBE) を主体とする成膜装置 (現有設備：下図) を使い、種々の組成のホウ化物系焼結体 (もしくは単結晶) を固体ターゲットとして、結晶性薄膜の合成を試みた。下図に示すように、当該装置には、PLD 成膜以外に、その場で薄膜表面の結晶性を調べるための反射高速電子線回折装置 (RHEED：現有設備) と成長中の薄膜最表面の元素同定が可能な、同軸型直衝突イオン散乱分光装置 (CAICISS: 現有設備) が付随しているため、組成変調型ホウ化物薄膜の作製において、現有設備を利用しながら、効率的に研究を遂行した。

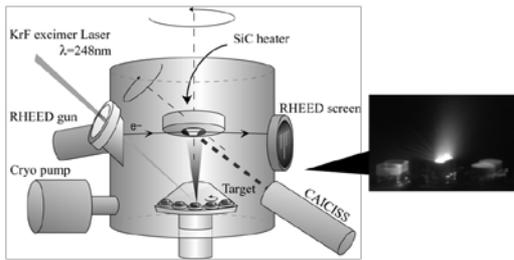


図1 RHEEDとCAICISS装置を装備したPLDチャンバーの模式図

(2) エピタキシャル成長の基板としては、通常の鏡面研磨基板以外に、これまでの予備実験でホウ化物薄膜の結晶成長に有利な効果が確認されている、原子レベルで超平坦なテラスと原子ステップを有した基板（例えば原子ステップサファイア Al₂O₃ 基板）（下図 AFM 像）を使用した。この基板は表面マイグレーションの促進と原子ステップ端での均一な核形成・結晶成長を促進すると考えられる。

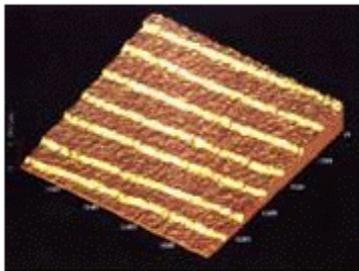


図2. 原子ステップサファイア基板 AFM 像 (1000x1000 nm²)

更に得られた薄膜の構造を XRD (共通設備)、in-situ での表面結晶成長過程を高速電子線回折 (RHEED: 現有設備)、表面形態を AFM (共通設備)、表面組成および結合状態評価を XPS (共通設備)、最表面元素分析および構造解析をイオン散乱分光 (CAICISS: 現有設備) にてそれぞれ定量的に評価した。この際に、ホウ化物薄膜の成膜後に、種々の雰囲気中でのポストアニール処理を行い、結晶性の向上の有無や、特性変化の検討を行った。

4. 研究成果

ホウ化物系材料はクラスター構造や層状構造など特徴的な結晶構造を有し、高融点材料であるため良質な単結晶を得る事は困難とされている。これら六ホウ化物系材料のエピタキシャル薄膜を作製し、薄膜新機能を引き出すような研究成果を狙うのが本研究の主眼であった。

(1) レーザー-MBE 法により作製された SrB₆

薄膜のエピタキシャル成長と電気特性

レーザー-MBE 法を用いサファイア基板上及び MgO 基板上に SrB₆ 薄膜を作製した。原子ステップを有する超平坦基板の利用や成膜レート of 厳密な制御により、SrB₆ エピタキシャル薄膜の作製に成功した(下図 3 参照)。

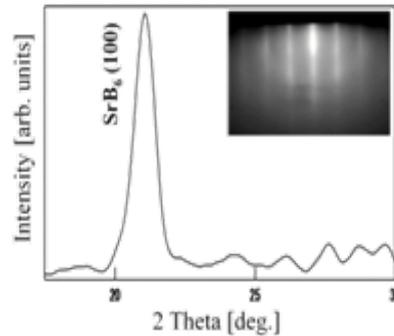


図3. SrB₆ (100)/ MgO (001)の XRD パターンと RHEED パターン (挿入図)

RHEED、XRD、レーザー-Raman 分光測定により、得られた薄膜はサファイア基板上では面内3ドメイン、MgO 基板上では面内シングルドメインを伴ってエピタキシャル成長していることを確認した。また SrB₆ 薄膜は均一なナノ粒子からなる原子レベルで平坦な表面を有することが分かった。SrB₆ 薄膜は n 型半導体としての性質を示し、抵抗率は膜の結晶構造と膜厚に強く依存することが明らかになった。

(2) 緩衝層により促進された CaB₆, BaB₆ 薄膜のエピタキシャル成長とアルカリ土類六ホウ化物薄膜の電氣的評価

レーザー-MBE 法を用い MgO 基板上に CaB₆ 及び BaB₆ 薄膜を作製した。SrB₆ エピタキシャル緩衝層を利用することにより、CaB₆ 及び BaB₆ エピタキシャル薄膜の作製に成功した。RHEED 及び XRD 測定により、得られた薄膜は面内シングルドメインを伴ってエピタキシャル成長していることを見出した。ホウ化物緩衝層の有効性が示され、それは結晶構造ミスマッチの緩和、界面反応の抑制、薄膜前駆体のマイグレーションの促進、均一な核生成と結晶成長に起因するものと考察している。

第一原理計算によるとアルカリ土類六ホウ化物結晶はセミメタルとしての特徴を有すると予想できるが、本研究で得られた六ホウ化物エピタキシャル薄膜は n 型半導体としての性質を有していた (下図 4 参照)。これは薄膜独自の歪みにより、ホウ素の正八面体クラスターのサイズが若干変化した際にバンドギャップが変化したためと思われる。

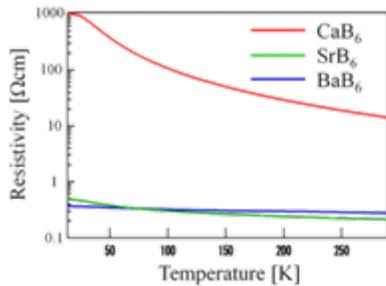


図4. 種々のアルカリ土類ホウ化物エピタキシャル薄膜における電気抵抗率の温度依存性

(3) 緩衝層により結晶成長が促進された超平坦な LaB6 薄膜のエピタキシャル成長と電気特性の評価

レーザー-MBE 法を用いサファイア基板上及び MgO 基板上に LaB6 薄膜を作製した。SrB6 エピタキシャル緩衝層を利用することにより、LaB6 エピタキシャル薄膜の作製に成功した (下図 5 参照)。

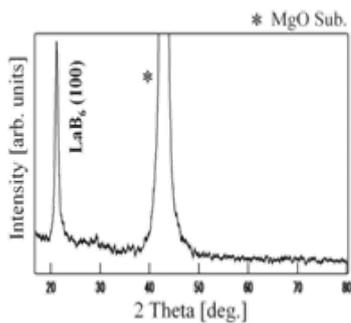


図5. LaB6(100)/MgO(100)エピタキシャル薄膜の XRD パターン

RHEED、XRD、レーザー-Raman 分光測定により、得られた薄膜はサファイア基板上では面内 3 ドメイン、MgO 基板上では面内シングルドメインを伴ってエピタキシャル成長していることを見出した。作製した LaB6 薄膜は表面粗さが 0.28nm と超平坦表面を有することが分かった。LaB6 薄膜は金属的な導電性を示し、アルカリ土類ホウ化物とは全く異なる電気特性を有することを見出した。これはアルカリ土類金属が +2 価であるのに対し、La が +3 価であることに起因していると思われる。また歪んだ結晶構造は電気抵抗に多大なる影響を及ぼすことが確認され、一方ドメイン結晶成長は抵抗率に与える影響が小さいことが示唆された。

(4) 組成変調されたエピタキシャル六ホウ化物薄膜の作製と電気特性の評価

金属元素の価数を制御し電気特性をコントロールできる組成変調系六ホウ化物薄膜を作製することを主眼に、レーザー-MBE 法を用い MgO 基板上に (Sr, Ca)B6 及び (Sr, La)B6 薄膜を作製した。成膜レートの厳密な制御により、(Sr, Ca)B6 及び (Sr, La)B6 エピタキシャル薄膜の作製に成功した。結晶構造解析により、組成変調薄膜は化学量論的な薄膜のエピタキシャル関係と同様の成長をしたことを確認した。更に組成変調薄膜では、結合の種類や組成比、イオン半径、クーロン力などの様々な要因から結晶が形成されることが示唆される結果となった。

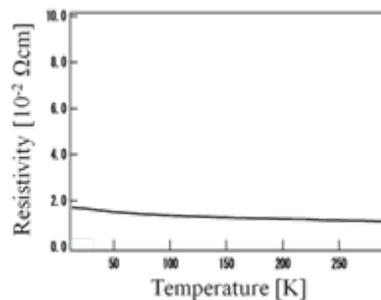


図6. (Sr, La)B6(100)/MgO(100)エピタキシャル薄膜の電気抵抗率の温度依存性

上図 6 に示すように、電気特性はいずれの薄膜も n 型半導体としての性質を有し、その抵抗率は組成を変調させることで制御できることが分かった。

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 13 件)

1) “Buffer-layer enhanced crystal growth of BaB6(100) thin films on MgO(100) substrates by laser molecular beam epitaxy”

Appl. Surf. Science, Vol.258 (2011) pp.4000-4004, 査読有

Yushi Kato, Ryosuke Yamauchi, Hideki Arai, Geng Tan, Nobuo Tsuchimine, Susumu Kobayashi, Kazuhiko Saeki, Nobutaka Takezawa, Masahiko Mitsuhashi, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto

2) ” Buffer-layer-enhanced growth of a single-domain LaB6 (100) epitaxial thin film on a MgO (100) substrate via pulsed laser deposition “

J. Cryst. Growth vol.330 (2011) 39-42, 査読有

Yushi Kato, Hideki Arai, Ryosuke Yamauchi, Nobuo Tsuchimine, Susumu Kobayashi, Kazuhiko Saeki, Nobutaka Takezawa,

- Satoru Kaneko, Masahiko Mitsuhashi, Hiroshi Funakubo, Mamoru Yoshimoto
- 3) "Effect of post annealing on MgO thin film prepared on silicon(001) substrate in high oxygen pressure and high substrate temperature by pulsed laser deposition "
- Materials Science and Engineering, Vol.18 (2011) 022018-1 - 022018-4, 査読有
- Satoru Kaneko, Kensuke Akiyama, Takeshi Ito, Manabu Yasui, Takeshi Ozawa, Masayasu Soga, Yu Motoizumi and Mamoru Yoshimoto
- 4) "Atomic-scale pattern control of surfaces on functional oxide thin films and glass plates"
- e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol.8 (2010) pp.44-47, 査読有
- Y. Akita, Y. Sugimoto, H. Oi, M. Mita, M. Yoshimoto
- 5) "Constriction of lattice constant in epitaxial magnesium oxide thin film"
- J. Appl. Phys. Vol.107 (2010) pp.073523-1~073523-3, 査読有
- S. Kaneko, T. Nagano, K. Akiyama, T. Ito, M. Yasui, Y. Hirabayashi, H. Funakubo, and M. Yoshimoto
- 6) "Heavy Doping of Li⁺-ion into NiO Epitaxial Thin Films via Unequilibrium Room-temperature Processing for New Functionalization"
- MRS Online Proceedings Library / Vol. 1214 (2010) 1214-U04-38~U04-43, 査読有
- N. Shiraishi, Y. Kato, H. Arai, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, M. Mitsuhashi, M. Soga and M. Yoshimoto
- 7) "Room -Temperature Epitaxial Growth of (Li, Ni)O Thin Film with Li Content up to 60 mol%"
- Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 108001-1~108001-2, 査読有
- N. Shiraishi, Y. Kato, H. Arai, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, M. Mitsuhashi, M. Soga, S. Kaneko, and M. Yoshimoto
- 8) "Fabrication of semiconducting SrB6 thin films on ultrasmooth sapphire substrates by laser molecular beam epitaxy"
- J. Crystal Growth, vol.312 (2010) pp.378-381, 査読有
- Y. Kato, N. Shiraishi, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, M. Yoshimoto
- 9) "Fabrication and Characterization of electrically functional boride system thin films on the ultra-smooth sapphire substrate"
- Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.1148 (2009) PP12-02-06, 査読有
- Yushi Kato, Yasuyuki Akita, Yusaburo Ono, Makoto Hosaka, Naoki Shiraishi, Nobuo Tsuchimine, Mamoru Yoshimoto
- 10) "Low-Temperature Heteroepitaxial Growth of α -Al₂O₃ Thin Films on NiO Layers by Pulsed Laser Deposition"
- Jpn. J. Appl. Phys., vol.48 (2009) pp.088003 -088005, 査読有
- M. Hosaka, Y. Akita, Y. Sugimoto, K. Koyama, and M. Yoshimoto
- 11) "Low-Temperature Selective Growth of Heteroepitaxial α -Al₂O₃ Thin Films on a NiO Layer by the Electron-Beam Assisted PLD Process"
- Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.1150 (2009) RR04-04-08, 査読有
- Makoto Hosaka, Yasuyuki Akita, Yuki Sugimoto, Yushi Kato, Yusaburo Ono, Akifumi Matsuda, Koji Koyama, and Mamoru Yoshimoto
- 12) "Crystal Growth Control of Functional Oxide Thin Films on Nanopatterned Substrate Surfaces"
- J. Laser Micro/Nanoengineering, Vol.4 (2009) pp. 202-206, 査読有
- Y. Akita, Y. Sugimoto, K. Kobayashi, T. Suzuki, H. Oi, M. Mita and M. Yoshimoto
- 13) "Epitaxial Growth of LaB₆ Thin Films on the Ultrasmooth Sapphire Substrate with an Epitaxial SrB₆ Buffer by Laser MBE"
- J. Laser Micro/Nanoengineering, Vol.4 (2009) pp. 197-201, 査読有
- Y. Kato, S. Kaneko, N. Shiraishi, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, M. Yoshimoto
- [学会発表] (計5件)
- 1) 第57回応用物理学関係連合講演会 (2010年3月17日、東海大学)、「Laser MBE法による六ホウ化物系エピタキシャル薄膜の作製と緩衝層挿入及び組成変調等による新機能探索」、加藤侑志、白石尚輝、荒井秀樹、土嶺信男、小林晋、金子智、吉本護
- 2) 第57回応用物理学関係連合講演会 (2010年3月17日、東海大学)、「(Ni, Mg)O固溶系エピタキシャル薄膜の室温合成と評価」荒井秀樹、加藤侑志、白石尚輝、土嶺信男、小林晋、小山浩司、金子智、吉本護
- 3) 第70回応用物理学術講演会 (2009年9月8日、富山大学)、「レーザー-MBE法によるホウ化物系エピタキシャル薄膜の作製と組成変調による電気特性制御」、加藤侑志、白石尚輝、荒井秀樹、土嶺信男、小林晋、

金子智、吉本護

- 4) 第70回応用物理学術講演会(2009年9月8日、富山大学)、「PLDによる不純物ドーブMgOエピタキシャル薄膜の室温合成と評価」荒井 秀樹, 加藤 侑志, 白石 尚輝, 土嶺 信男, 小林 晋, 吉本 護
- 5) Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2009) (The 5th International Conference), (July 1st, 2009, Kobe, Japan), “Epitaxial growth of LaB6 thin films on the ultrasmooth sapphire substrate with an epitaxial SrB6 buffer by Laser MBE”, Yushi Kato, Nobuo Tsuchimine, Susumu Kobayashi, and Mamoru Yoshimoto

[その他]

ホームページ

吉本研究室 (東工大)

<http://www.yoshimoto.iem.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉本 護 (YOSHIMOTO MAMORU)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：20174998

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し