

東京大学 新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 22 年度  
修士論文

アナターゼ  $\text{TiO}_2$ -ペロブスカイト型酸化物  
ヘテロ構造における界面エンジニアリング

(Interface engineering of anatase-perovskite  
heterostructures)

指導教員：Harold Y. Hwang 教授

2010 年 7 月 13 日提出

47086118：中西康生

# 目次

1	序論	3
1.1	電気伝導性と酸化物	3
1.2	LaAlO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> (001) ヘテロ構造界面	4
1.2.1	電荷再構成	4
1.2.2	酸素欠損と界面拡散	6
1.2.3	LaVO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> ヘテロ構造	7
1.3	TiO <sub>2</sub> /ペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面	9
1.3.1	TiO <sub>2</sub>	10
1.3.2	LaAlO <sub>3</sub>	13
2	本研究の目的	14
3	実験方法	15
3.1	パルスレーザー堆積法 (PLD 法)	15
3.2	反射高速電子線回折 (RHEED)	16
3.3	薄膜成長様式	19
3.3.1	薄膜成長機構	19
3.3.2	TiO <sub>2</sub> 薄膜成長の例	20
3.4	原子間力顕微鏡 (AFM)	21
3.5	X 線回折 (XRD)	23
3.6	電気輸送特性測定	24
4	実験結果	27
4.1	成長条件の最適化	27
4.1.1	LaAlO <sub>3</sub> (001) 基板アニール	27
4.1.2	TiO <sub>2</sub> 薄膜の作製	29
4.1.3	TiO <sub>2</sub> /LaTiO <sub>3</sub> /LaAlO <sub>3</sub> 構造の作製	30
4.2	TiO <sub>2</sub> /LaTiO <sub>3</sub> /LaAlO <sub>3</sub> 構造における電気特性と構造評価	34
4.2.1	電気輸送特性の比較	34
4.2.2	構造評価	35
4.2.3	TiO <sub>2</sub> /LaTiO <sub>3</sub> /LaAlO <sub>3</sub> 構造における TiO <sub>2</sub> 膜厚依存性	38

5	考察	43
6	結論	48
7	謝辞	52

# 1 序論

## 1.1 電気伝導性と酸化物

物質の電気伝導性に着目して世の中の物質を二分すると、「金属」と「絶縁体」の二種類に分けることが出来る。鉄、金、銀、銅、アルミ、マグネシウムなど光沢があり、比較的柔らかく、電気を流すものは「金属」と呼ばれ、ガラス、さび、プラスチック、ゴムなど光沢がなく、堅く、電気を流さないものは「絶縁体」と呼ばれる。金属と絶縁体を化学組成の点からみると、金属的伝導を示す物質は元素単体や二種類以上の金属元素からなる合金がほとんどを占めている。一方、絶縁体には、酸素、窒素、ハロゲンといった非金属元素と金属元素から構成される物質が多く存在する。

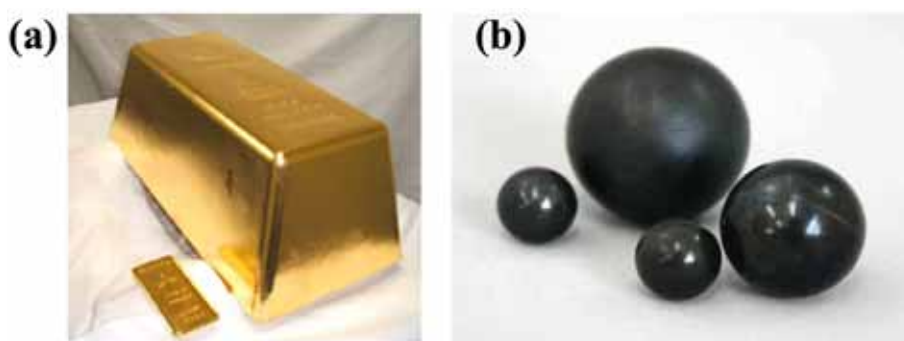


図 1.1 (a) 金属である金と (b) 絶縁体であるゴム [1, 2]

「酸化物」は、そのほとんどが絶縁体であるが、不純物をドーピングすることにより「半導体」については「金属」としての性質を発揮するものも存在する。このような幅広い電気伝導性を示す酸化物としてペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  が挙げられる。ここで、A、B、は金属、O は酸素である。ペロブスカイト型酸化物は、絶縁体、強誘電体、各種磁性体、高温超伝導体、マルチフェロイックなど、幅広い物性を示す物質が数多く存在することが知られている [3]。これら物性が発現する物質は類似した結晶構造を有しており、格子のミスマッチが小さいことから、高品質な薄膜や、ヘテロ構造を作製することが盛んに研究されてきた。特に、異なる物質が接する界面であるヘテロ構造は、*pn* 接合や量子井戸構造といった電子デバイスには欠かせない存在であり、多くの機能性の発現が期待できる領域である。これらヘテロ界面は、しばしば構成される物質のバルクとは異なる結晶、電子構造を示すことが知られており、研究には系が原子スケールで清浄であることが要求される。物質の組成が複雑になるにつれ、作製時の制御にも高度な技術が要求されるが、近年

ペロブスカイト型酸化物薄膜の作製技術の革新的な向上によって、原子層レベルで制御されたヘテロ構造を作製することが可能となった [4]。

## 1.2 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) ヘテロ構造界面

原子層レベルで清浄なペロブスカイト型酸化物界面で発現するユニークな現象として LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ構造にて生じる電気伝導、超伝導が挙げられる [5, 6]。ここで注意すべきは、この(超)伝導性は界面で LaO 層が TiO<sub>2</sub> 層に接する場合にのみ発現し、AlO<sub>2</sub> 層が SrO 層に接する場合には、発現しないことである。LaAlO<sub>3</sub> はおよそ 5.6 eV のバンドギャップを持つバンド絶縁体で、その格子定数は 0.379 nm である。一方 SrTiO<sub>3</sub> はバンドギャップが 3.2 eV のバンド絶縁体であり、0.390 nm の格子定数を持つ。両構造における格子定数の差が小さいことから、LaAlO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> はエピタキシャルに整合性を持ったヘテロ構造を作製できる。Ohtomo らはこの LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 人工酸化物ヘテロ構造において金属的な電気伝導を示し、さらに、伝導の起源が LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 界面近傍に存在していると報告している (図 1.2)。構成物質がともに絶縁体であるにもかかわらず、界面が伝導性を示す起源には三つの可能性が議論されている。1) 電荷再構成、2) SrTiO<sub>3</sub> 中の酸素欠損、3) La の界面拡散である。

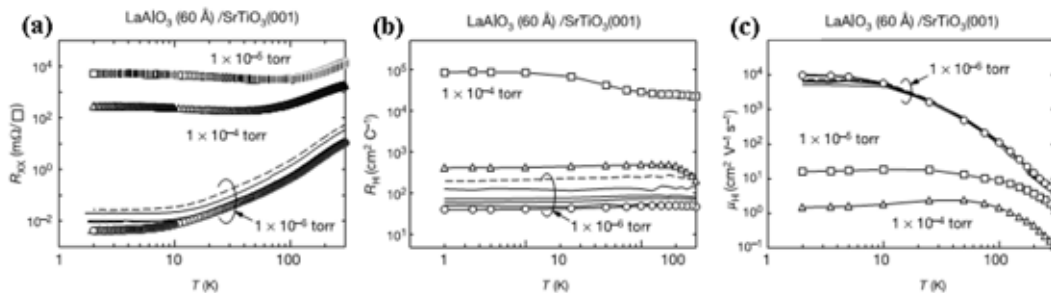


図 1.2 LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 構造における (a) 二次元抵抗率、(b) ホール係数、(c) ホール移動度の温度依存性 [5]。

### 1.2.1 電荷再構成

界面における電荷再構成は次のようにして考えられる。図 1.3 に LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 構造における界面電荷再構成の描像を示す。ペロブスカイト酸化物 ABO<sub>3</sub> は、[001] 方向に AO 層と BO<sub>2</sub> 層とを交互に重ねた構造と考えることが出来る。つまり、LaAlO<sub>3</sub> では LaO 層と AlO<sub>2</sub> 層とを重ねた構造であり、SrTiO<sub>3</sub> では SrO 層と TiO<sub>2</sub> 層とを交互に重

ねた構造と考えられる。それぞれの層がイオン結合性の物質層と考え、 $\text{LaAlO}_3$  において  $\text{LaO}$  層と  $\text{AlO}_2$  層がそれぞれ、 $+1$  と  $-1$  の面電荷を持ち、 $\text{SrTiO}_3$  において  $\text{SrO}$  層と  $\text{TiO}_2$  層は電気的中性な層である。それゆえ、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面では、面電荷の不連続性が生じることから、 $\text{LaAlO}_3$  層の増加に伴い発散する静電ポテンシャルが生じることになる。これは、ペロブスカイト型酸化物に限ったものではなく、一般的に極性不連続性 (polar discontinuity) という現象であり、古くは  $\text{GaAs}/\text{Ge}$  界面でも議論されてきた現象である [7]。このように発散する静電ポテンシャルは、何かしらの電氣的な再構成が必要であるため、イオンや電子の再構成が生じることによって解決されるが、それに伴い界面にはバルクでは存在しない状態が出現することとなる。

ここで、ペロブスカイト酸化物ヘテロ構造として二つの界面構造を考えることが出来る。一方が  $\text{AlO}_2/\text{LaO}/\text{TiO}_2$  でありこれを  $n$  型界面と呼ぶ。他方は  $\text{AlO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$  でありこれを  $p$  型界面と呼ぶ。両界面構造では、電荷中性面に接する層の面電荷の符号が反対なため、生じる静電ポテンシャルの符号も反対である。よって、極性不連続性を補償する電荷の符号も反対となり、異なる機構によって界面の再構成が行われると考えられる。

Nakagawa らの議論によれば [8]、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面に格子当たり  $\pm 1/2e$  だけ電荷を余分に補償することで、 $\text{LaAlO}_3$  層の静電ポテンシャルの発散を解決することができる (図 1.3)。 $n$  型界面の場合、 $-1/2e$  はチタンが  $\text{Ti}^{3+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  を安定な価数としてとりうることを考えれば、界面原子層全体としての化学両論比が  $\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^{4-}$  から  $\text{Ti}^{3.5+}\text{O}_2^{4-}$  となっていれば可能である。 $p$  型界面構造においては、 $+1/2e$  の存在を考えることが出来る。しかし、界面層に存在しうるカチオンは  $\text{Al}^{3+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  であるため、 $+1/2e$  を作成するのに酸素欠損による原子再構成を用いることとなる。このようにして、電気伝導が  $n$  型界面でのみ生じる理由を電子ドーピングされた界面の  $\text{SrTiO}_3$  に由来するとしている。

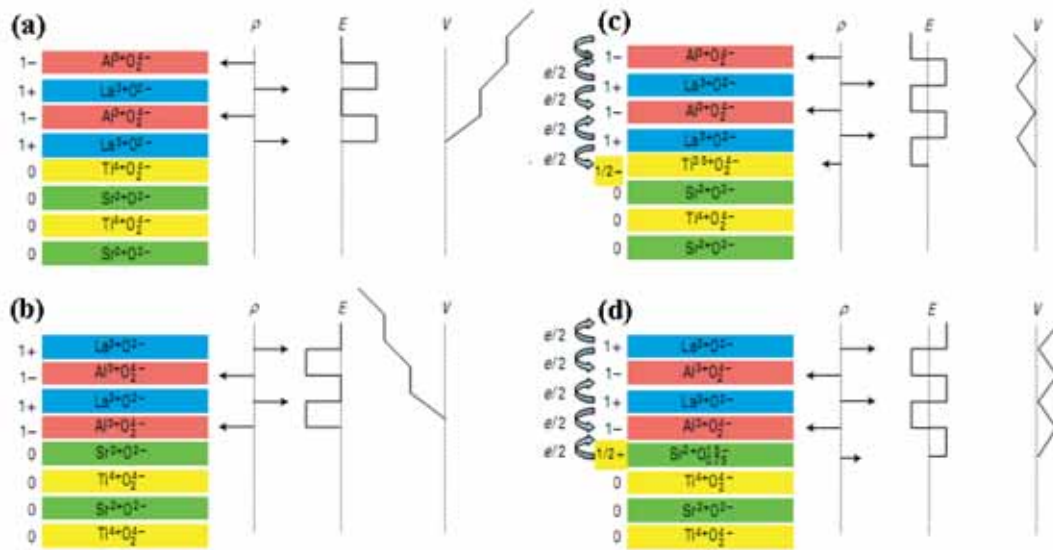


図 1.3  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  構造における界面電荷再構成。(a) 界面再構成前における  $\text{AlO}_2/\text{LaO}/\text{TiO}_2$ ( $n$  型界面) と、(b)  $\text{AlO}_2/\text{SrO}/\text{TiO}_2$ ( $p$  型界面)。界面再構成後の (c)  $n$  型界面と (d)  $p$  型界面 [8]。

### 1.2.2 酸素欠損と界面拡散

Nakagawa らの報告以後、数多くの研究がなされ、二次元伝導性は極性不連続性のみ由来するとは限らず、超高真空中で作製することによって系に導入された酸素欠損がキャリアを生成していると主張されてきた [9, 10]。より詳細にこの効果を検証するため、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  構造を各種酸素雰囲気下で作製した結果、電気伝導は、6 桁にもわたって変化することが確認された [11]。金属的伝導を担う電子の存在する領域を直接的に観察した例として、Basletic らの導電性 AFM を用いた測定が挙げられる [12]。ここで酸素雰囲気を変えて作製した 2 つの  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  構造の界面の導電性を測定することで、低酸素雰囲気下で作製した  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  構造は  $\text{SrTiO}_3$  基板 0.5 mm 全体に渡ってキャリアが生成しているが、高酸素雰囲気で作製した場合は、界面近傍にのみキャリアが存在していることを実空間で示した (図 1.4)。

酸素欠損以外にも、ヘテロ構造作製時に生じるわずかなイオン拡散がキャリアを生成しているとの報告もある [13]。 $\text{SrTiO}_3$  に  $\text{La}$  を置換することで  $n$  型半導体となることは、以前から知られており [14]、原子の拡散が濃度勾配の大きい箇所でも最も起こりやすいことを考慮すると、界面にのみキャリアが生成していることと一致する。この場合  $p$  型界面で伝導性が失われる原因は、 $\text{SrO}$  が何かしらの形で拡散を抑止する層として働いているとい

うことになるが、その全貌は明らかではない。

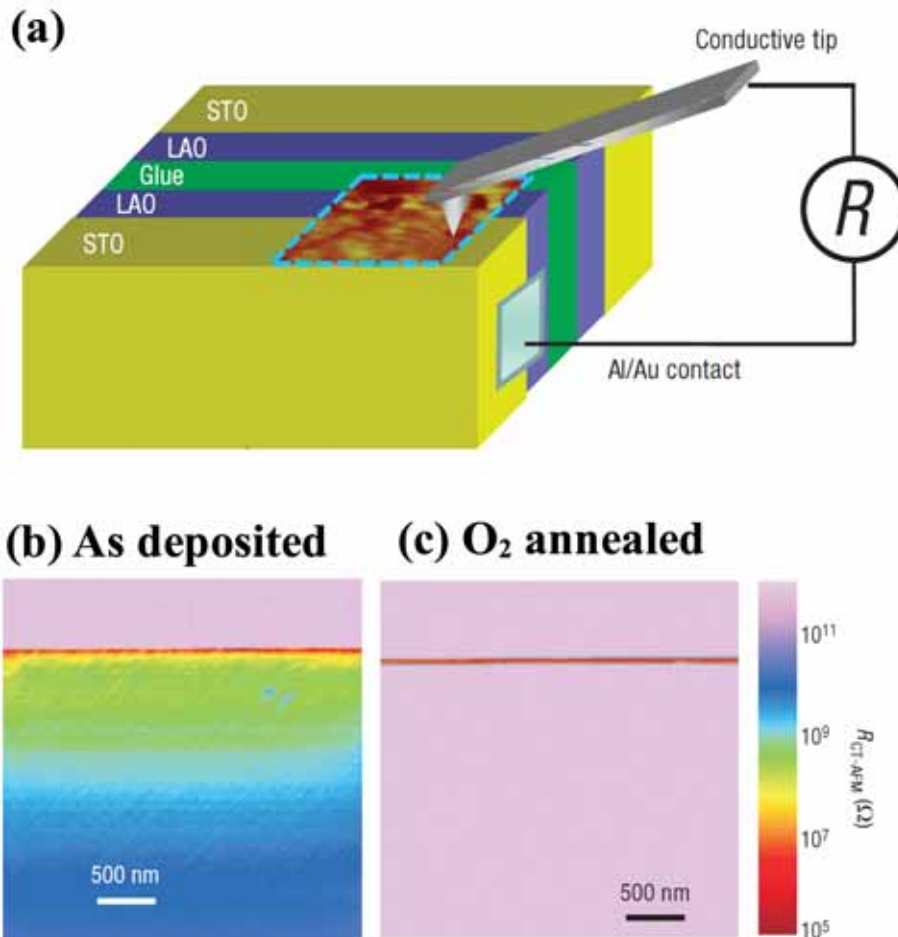


図 1.4 導電性 AFM により検出された  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面伝導。(a) 装置原理図、(b) 酸素アニール処理前の  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  試料における導電性 AFM 像、(c) 酸素アニール処理後の  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  試料における導電性 AFM 像 [12]。

### 1.2.3 $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ構造

$\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  構造での伝導性をきっかけとして、他の物質を用いても類似の研究が行われた。ここでは、 $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  界面を紹介する [15]。 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  構造と同様にして、2つの異なる界面を作製したところ、界面の SrO 濃度を系統的に増加されていくに従って、電気抵抗率が上昇し、絶縁体となることが確認された。さらに、 $\text{LaVO}_3$  の膜厚を変化させて、電気抵抗率を測定したところ、抵抗率は  $\text{LaVO}_3$  膜厚に依存せず一定の値を示したことから、伝導パスは狭い領域でのみ生じていることが分かっ



た。さらに Hotta らは、 $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3(110)$  界面が極性不連続性を有していないことに着目して構造を作製して電気抵抗率を測定し、伝導性を示さないことを確認した。以上の結果から、 $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  に生じる電気伝導性は、極性不連続性に起因した二次元伝導相の生成を主張している。

以上に見られるように、界面数 nm に閉じ込められた狭い領域の伝導をめぐり、活発な議論が現在も繰り広げられている。いずれのケースでも不可欠となるのは、作製したヘテロ構造の作製条件と構造の評価である。どのような均一性をもった構造であるのか、薄膜は格子歪みを受けているのか、薄膜の組成は維持されているのか、といった根本的な情報が電気伝導性について議論する際の土台となる。 $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$  のケースでも、薄膜の成長が二次元的に行われた証拠として、図 1.6 に示すように、周期的な RHEED 強度振動を示している。

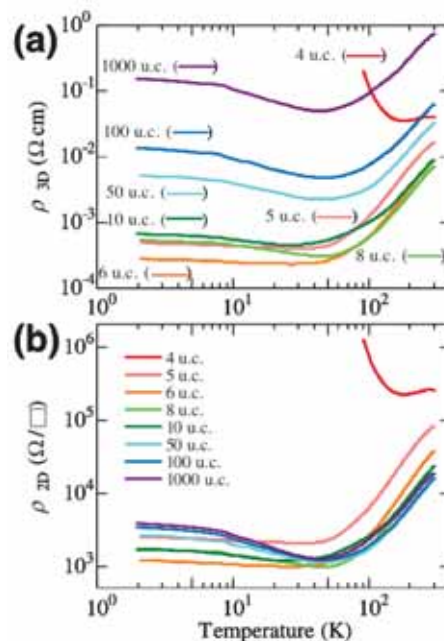


図 1.5 異なる  $\text{LaVO}_3$  膜厚を有する  $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  構造における (a) 三次元抵抗率と (b) 二次元抵抗率の温度依存性 [15]。

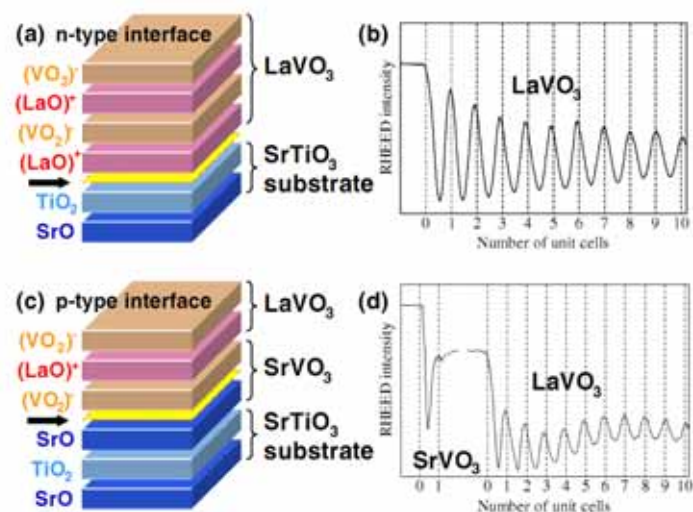


図 1.6 (a)LaO/TiO<sub>2</sub> 界面を有する LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) 構造と (b) 成膜中の RHEED 強度振動。(c)VO<sub>2</sub>/SrO 界面を有する LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(001) 構造と (d) 成膜中の RHEED 強度振動 [15]。

### 1.3 TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト型酸化物ヘテロ界面

エピタキシャル酸化物ヘテロ界面はペロブスカイト型酸化物同士でなくとも作製可能である。例えば、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> はその格子ミスマッチが少ないことから、[001] 方向に対し、LaAlO<sub>3</sub>(001) 上にエピタキシャルに作製することが可能である [16]。この点に注目した Takahashi らは、酸化物ヘテロ接合構造 LaAlO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>(001) において金属的な電気伝導が発現することを報告した [17]。Takahashi らは PLD 法を用いて TiO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜上に LaAlO<sub>3</sub> をエピタキシャル薄膜を堆積させ、電気輸送特性を調べた。電気輸送特性では抵抗が温度上昇に伴って高くなる傾向を示した。これは一般に金属や縮退半導体で見られる傾向であり、絶縁体物質をヘテロ構造にすることで金属性を帯びたと考えることが出来る。TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造は、いずれの物質も絶縁体であるにも関わらず、TiO<sub>2</sub> 薄膜上に LaAlO<sub>3</sub> 層を堆積させることで伝導性が発現していることから、LaAlO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 界面が伝導性の鍵を握ることが予想される。Takahashi らは電気伝導性の向上の起源を LaAlO<sub>3</sub> 成膜中に下層の TiO<sub>2</sub> 薄膜中の酸素原子が取り込まれ生じた電子によるものと考察したが、その詳細は不明である。

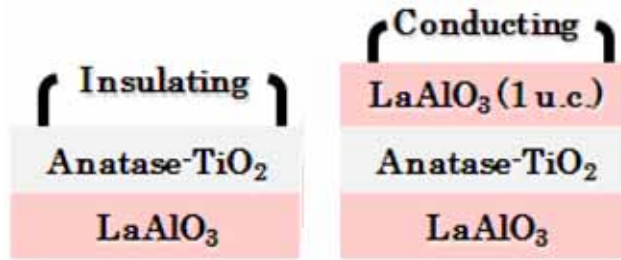


図 1.7 Takahashi らが作製した酸化物ヘテロ構造。

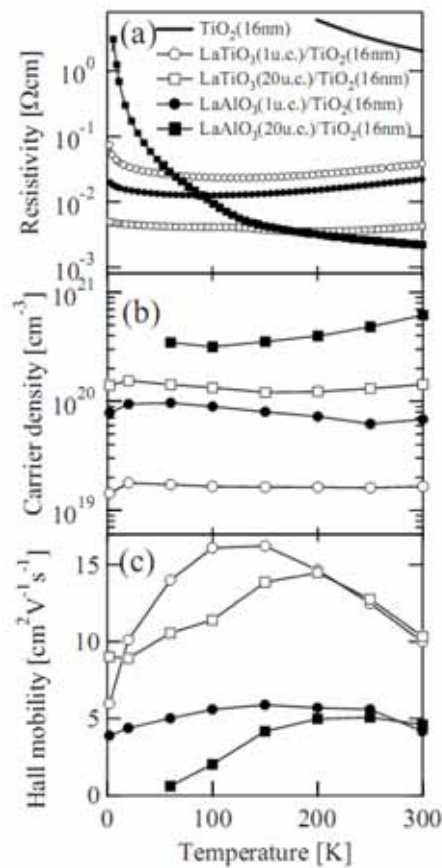


図 1.8  $\text{LaAlO}_3/\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造における (a) 抵抗率、(b) キャリア密度、(c) ホール移動度の温度依存性 [17]。

### 1.3.1 $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  は水分解 [18]、超親水性 [19]、太陽電池 [21] などを含む様々な応用が既の実現していることから、次世代を担う環境調和型材料として大きな期待が寄せられている物質で

ある。

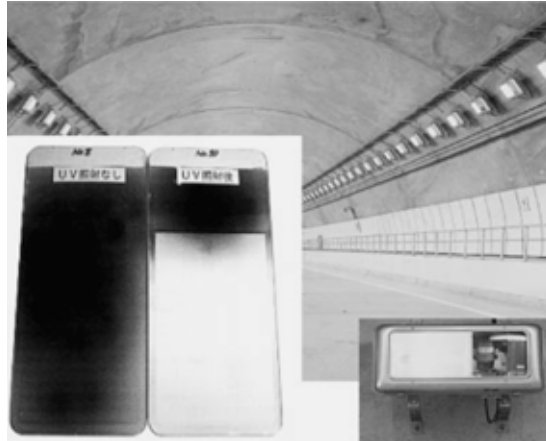


図 1.9 光触媒性を示す  $\text{TiO}_2$  コートされたトンネル内ののランプ [20]。



図 1.10 超親水性を示す  $\text{TiO}_2$  コートされた車のサイドミラー [20]。

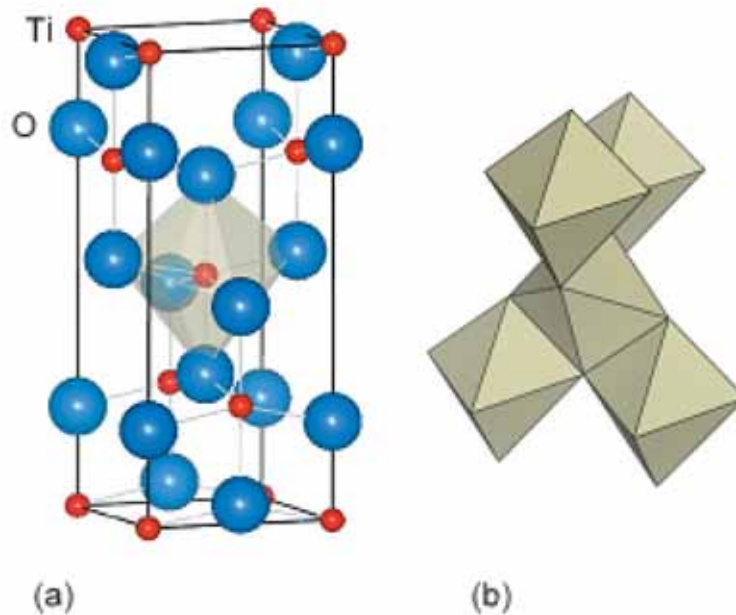


図 1.11 (a) アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の結晶構造、(b)Ti 原子の周りに O 原子が 6 配位した八面体の様子。

$\text{TiO}_2$  は複数の結晶構造をとり得るが、実用上重要な結晶型は準安定構造のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  ( $a = b = 0.3782 \text{ nm}$ 、 $c = 0.9502 \text{ nm}$ ) と最安定構造であるルチル型  $\text{TiO}_2$  ( $a = b = 0.4584 \text{ nm}$ 、 $c = 0.2953 \text{ nm}$ ) である [図 1.11(a)]。結晶構造を  $\text{TiO}_6$  八面体構造のネットワークで考えると、アナターゼは八面体の四つの稜 [図 1.11(b)] を、ルチルは二つの稜を共有しているネットワークを形成している。 $\text{TiO}_2$  のバンドギャップは、ルチルで  $3.0 \text{ eV}$ 、アナターゼで  $3.2 \text{ eV}$  であり、いずれも絶縁体である。絶縁体の  $\text{TiO}_2$  には、不純物置換や還元雰囲気焼成することによって伝導性を発現させることが可能である [22-25]。この特性を利用し、近年透明かつ伝導性を有する透明導電材料として研究も行われている。液晶などの光デバイスの電極としての利用が期待されるため、 $\text{TiO}_2$  の薄膜作製技術も大きな進歩を示しており、PLD 法を用いた  $\text{TiO}_2$  薄膜の作製も数多く報告されている [23, 24]。

特に注目すべきは、超高真空中で作製された  $\text{TiO}_2$  は、基板の種類と作製時の温度や酸素分圧によって安定化される相が異なる点である。PLD 法による薄膜作製では、酸素分圧が低く、基板温度が高い(ただし、 $900$  以上ではルチル相へ転移する)ほどアナターゼ相が安定化されることが報告されている [26]。また、 $\text{TiO}_2$  薄膜を作製する基板をペロブスカイト酸化物からコランダム構造を示す  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変えることによって、ルチル相

を安定に作製できることも報告されている [27, 28]。このように僅かな作製条件の変化によって敏感に  $\text{TiO}_2$  の構造が変化する原因は、ルチルとアナターゼの生成自由エネルギーが非常に近い値を示していることから理解できる [29]。

### 1.3.2 $\text{LaAlO}_3$

$\text{LaAlO}_3$  はペロブスカイト型の結晶構造を持ち (図 1.12)、格子定数  $a = 0.379 \text{ nm}$  である。これはアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の格子定数  $a = 0.3782 \text{ nm}$  と非常に近い。ゆえに、準安定構造であるアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  薄膜を作製する際に基板結晶として度々用いられる [31]。ペロブスカイト型の結晶構造は図 1.12 のように結晶面 (001) において、 $\text{LaO}$  層と  $\text{AlO}_2$  層になる。

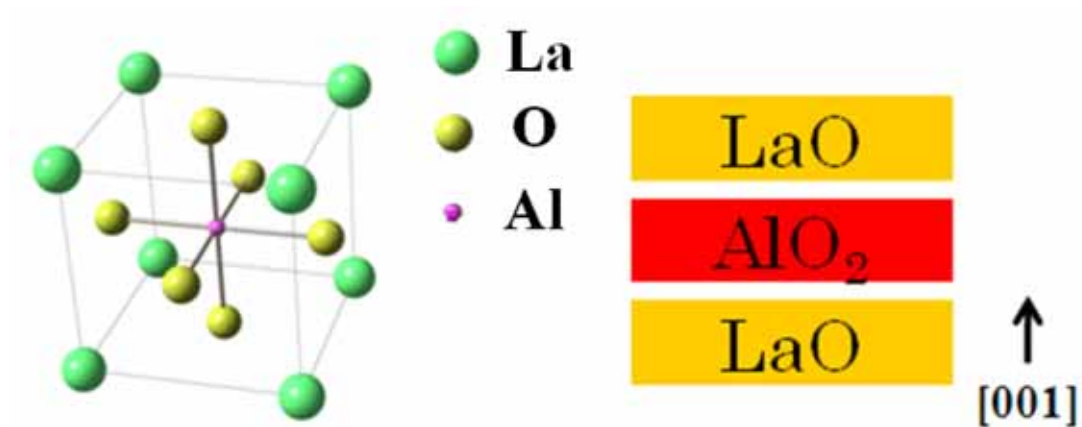


図 1.12  $\text{LaAlO}_3$  の結晶構造。

## 2 本研究の目的

Takahashi らの報告した構造では、原子レベルで界面の構造が  $\text{LaAlO}_3/\text{TiO}_2$  ヘテロ構造の電気特性に影響を与えていることを示唆しているが、その原因については解明されていない。そこで、本研究では、原子レベルでの界面構造に着目し、意図的に界面構造を作り分けて、その電気輸送特性を調べることを目的とした。着目すべきヘテロ構造を単純化するため、 $\text{LaAlO}_3(001)$  単結晶基板を用い、その上に直接  $\text{TiO}_2$  を堆積させることを行う。その際に、二種類の  $\text{LaAlO}_3/\text{TiO}_2$  界面構造を次のように作製する (図 2.1)。一つは、直接  $\text{TiO}_2$  を  $\text{LaAlO}_3(001)$  上に成長させ、もうひとつは  $\text{LaAlO}_3$  を  $\text{LaO}$  終端した表面上に  $\text{TiO}_2$  を堆積させる。これらの構造の模式図を図 2.1 に示す。

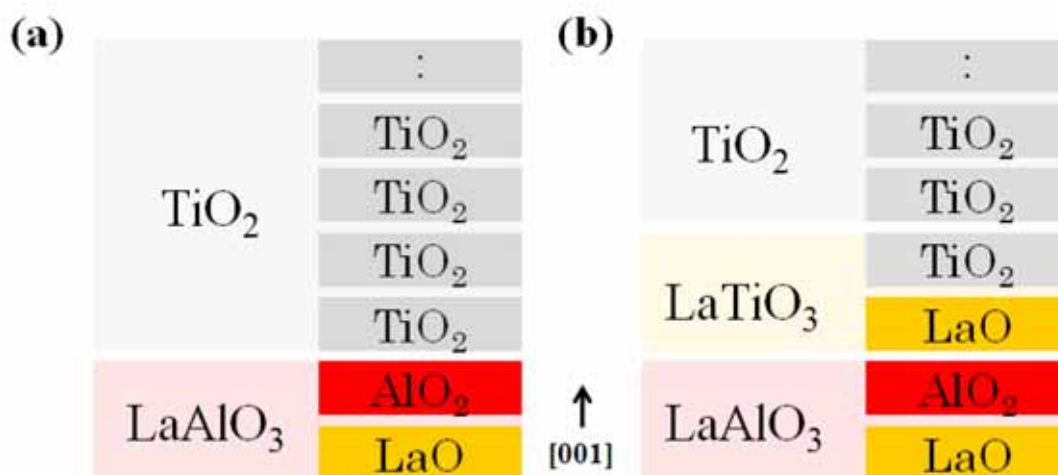


図 2.1 本研究で用いる (a) $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造、(b) $\text{TiO}_2/(1 \text{ u.c.})\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造。

本論文の構成は以下の通りである。第三章では、研究に用いた実験手法について紹介する。薄膜作製が中心となるため、薄膜の成長様式や評価手法について詳細に述べる。第四章では、作製したヘテロ構造の評価と電気特性について結果をまとめる。第五章では、今回作製した二つの異なる界面構造を有するヘテロ構造の電気特性の違いを薄膜構造の評価と関連させて議論する。第六章では、本論文で得られた知見をまとめ、今後の課題について触れる。

## 3 実験方法

### 3.1 パルスレーザー堆積法 (PLD 法)

試料作製にパルスレーザー堆積法 (PLD 法) を用いて行った。図 3.1 に本研究で用いた PLD 薄膜成膜装置を示す。

本研究で用いた真空チャンバーは大きく二つのチャンバーから構成されている。メインチャンバーは KrF エキシマーレーザー (波長 248 nm) を入射させる窓を掃除するとき以外、大気解放することなく、超高真空 ( $2.0 \times 10^{-8}$  Torr) を常に維持している。試料基板ホルダおよびターゲット搬入用のロードロックチャンバー (L/L) が取り付けられており、ロードロックチャンバーで超高真空 ( $1.0 \times 10^{-7}$  Torr) 状態まで排気したのちに、トランスファーロードを用いて、メインチャンバーに試料ホルダやターゲットを搬送する。試料ホルダとターゲットはメインチャンバー内で対向して配置させ、ターゲット上に集光したエキシマーレーザーのエネルギーによって、ターゲットを瞬時に蒸発させ、蒸発したターゲット粒子が対向する基板上に向けて拡散し付着する。チャンバー内には最大六つのターゲットの配置が可能で、作製する薄膜の組成に合わせてターゲットを切り替えることができる。メインチャンバー内の酸素雰囲気は、バリアブルリークバルブを用いて調整する。試料基板温度は、基板ホルダ裏側から基板を乗せたカーボンプレートに赤外線レーザーを照射し調整する。カーボンプレートから発せられる輻射光をモニターし、PID 制御することでレーザー出力を調整して基板温度を制御する。作製薄膜に用いるターゲットは、多結晶  $\text{TiO}_2$ 、多結晶  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  を用いた。基板表面は RHEED を用いてその場観察し、回折スポットの強度振動から成長モードを確認した。振動の周期に合わせて照射するレーザーパルス数を調整することで、成長薄膜を原子層レベルで制御した。

PLD 法は他の薄膜作製法と比較しても、特に高融点酸化物の蒸発には適している。高密度のエキシマーレーザーはターゲットに照射されると、そのエネルギーを表面数マイクロンの範囲内で吸収し加熱されて局所的に融解する。レーザーの照射時間である 20 ns は、この吸収・融解時間と比べて十分長いため、融解したターゲットはレーザー光に照射され続け、さらに温度が上昇し、蒸発が加速される。また、蒸発のエネルギー源が超高真空チャンバーの外部に設置されているため、チャンバー内の改造が容易であること、異なる物質を積層する際に超高真空を解放せず容易に物質の変更が可能であること、レーザー出力やレーザー集光光学系を調整すること [34] で、一度に蒸発させる物質の量を調整できることなどが利点として挙げられる。一方欠点としては、多元素から構成される物質の場



合精密に元素比を制御した薄膜を作製するには、レーザー強度を精密に調整する必要があり、大面積の薄膜を堆積させることが困難であること、薄膜作製の最適な条件を定量的に予測することが困難であることなどが挙げられる [35]。

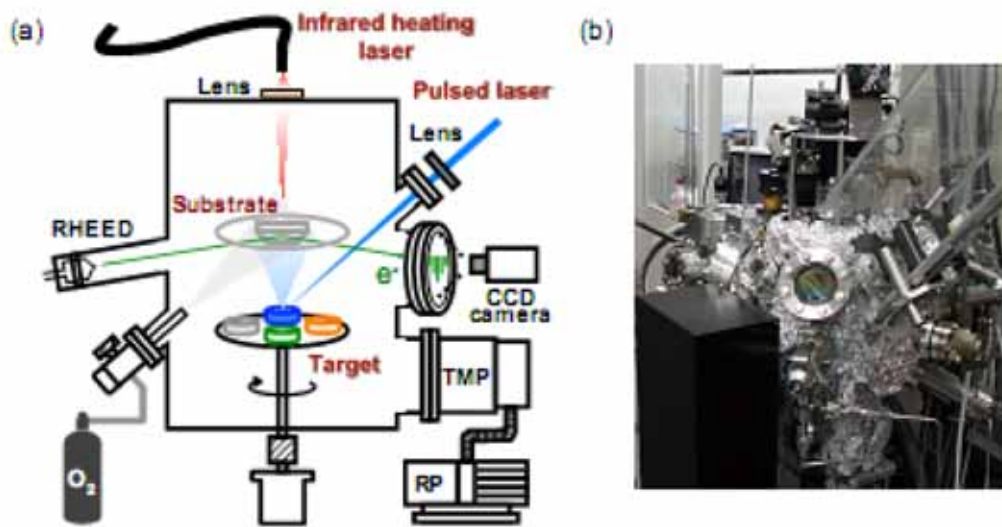


図 3.1 PLD 成膜装置の (a) 模式図と (b) 写真。

### 3.2 反射高速電子線回折 (RHEED)

成長表面を観察するために基板表面に対して、低角に電子線を入射させ、電子線回折像から成長表面のその場観察を行った。電子線は低角 ( $0.5^\circ \sim 3^\circ$ ) で入射されるため、回折像は表面の原子構造に非常に敏感である。回折像は図 3.2 のように基板表面逆格子空間に対応したものとなる。回折像の強度振動をモニターすることで、薄膜成長モードを観察した。物質の構造を調べるのに用いられる電子線回折法は、電子の波動性を利用している。de Broglie は量子力学の成立時期の 1924 年に、電子が波動性を示し、その波長  $\lambda$  と運動量  $p$  との間には

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

なる関係があるとの仮説を提案した。ここで、 $h = 6.6260755 \times 10^{-34}$  Js なるプランク定数である。一方、電子のエネルギー  $E$  は、その質量を  $m$  ( $9.1093897 \times 10^{-31}$  kg) とすると、電子の波長  $\lambda$  Å は

$$\lambda = \sqrt{\frac{p^2}{2m}} \quad (3.2)$$

という式で与えられる。式 (3.1) と式 (3.2) より、

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}} \quad (3.3)$$

となる。電子のエネルギーを電子ボルト eV で表すと、その波長  $\lambda$  は、

$$\lambda = \sqrt{\frac{150.4}{E}} \quad (3.4)$$

で与えられる。従って、電子の加速電圧の値を、たとえ 150 V とすると、その波長は  $\sim 1 \text{ \AA}$  となる。これは原子間距離と同程度の値であるから、試料表面における周期構造に電子を入射させて、散乱される電子の回折像から、試料表面の状態を原子レベルで観察することが出来る。

RHEED 回折ピークの強度振動から成長表面状態をモニターすることが出来る。強度振動は GaAs 表面上の分子線エピタキシー成長において発見されて以来、次のように成長が行われていると考えられている。図 3.3 より、基板表面に少しも粒子が堆積していない状態では、回折ピークは結晶基板表面の規則的な配列を反映するため高い強度を示す (a)。基板表面に粒子が堆積してくると入射した電子が堆積した粒子で散乱されるため、強度は粒子の被覆率に対応して低くなる (b)。粒子の被覆率が高くなると、強度は回復する (c)。この過程から 1 振動が 1 原子層に対応して成長していく過程を回折ピークの強度振動からその場観測することが可能である。

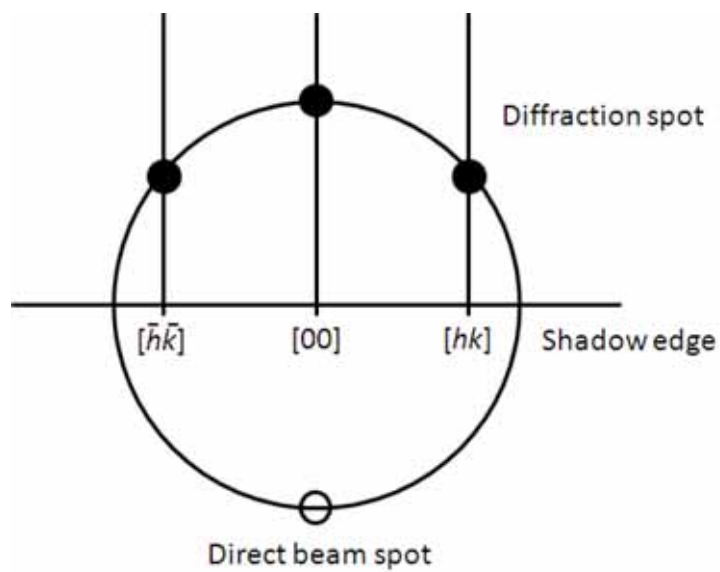


図 3.2 RHEED 回折像。

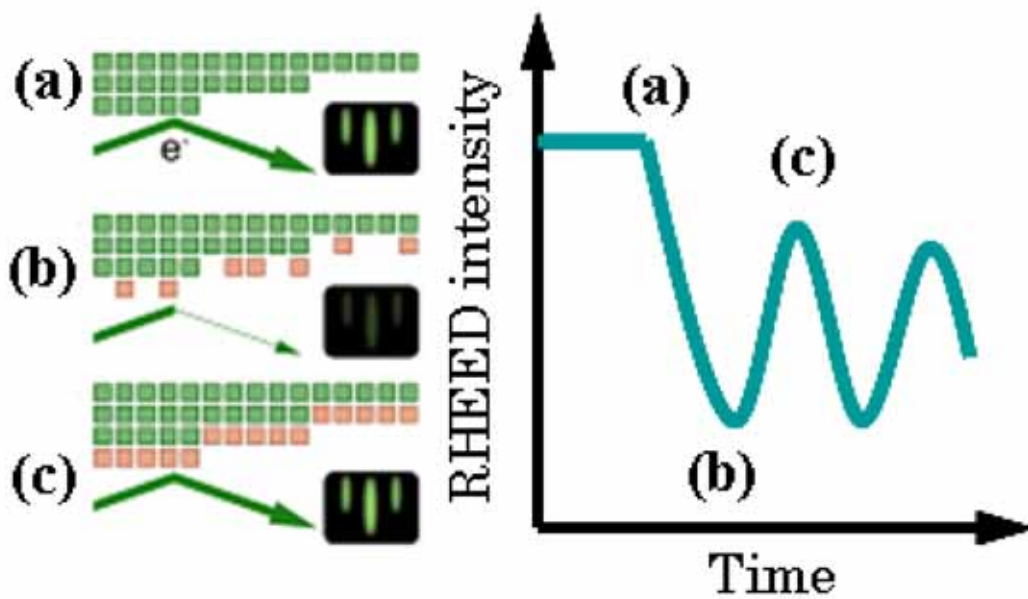


図 3.3 RHEED 概念図と観測される振動強度。

### 3.3 薄膜成長様式

#### 3.3.1 薄膜成長機構

結晶成長機構は大きく二つの過程により記述される。ひとつは核形成、もう一つはステップ前進である。今、原子レベルで平坦な表面の上に原子をいくつかおいたとする。これは、蒸発した原子が基板表面に吸着する過程に対応する。これらの原子は基板表面と何らかの引力相互作用を持つ。絶対零度では吸着原子は運動エネルギーを持たないため吸着した位置から動きえないが、有限温度において熱エネルギーにより表面上を動き回ることが出来る。これを表面拡散過程と呼ぶ。初めランダムに表面に分布している吸着原子は、表面拡散の結果、偶然別の吸着原子と隣り合う位置にくることがある。このとき、原子間の横同士の引力相互作用が存在すれば、隣り合う位置に来た吸着原子の対は、ある有限時間だけ安定して結合を作ることになる。この吸着原子対の寿命が、原子間の衝突が起きる平均時間よりも十分長ければ、ある確率をもって複数個の原子が集合した「二次元核」が形成される。このような二次元核には臨界半径が存在し、あるサイズよりも小さいものは生成消滅を繰り返し、臨界半径より大きくなると消滅しないことが知られている。これが核形成の基本的な機構である。核形成過程については、一般的に次のようなことが知られている。

- (1) 形成核の密度は、表面に存在する吸着原子の密度が高いほど高い。
- (2) ある臨界密度より吸着原子密度が低ければ、核形成は起きない。
- (3) 温度が低いほど形成核の密度は高い。

(1) は吸着原子密度が高ければ吸着原子間の衝突回数も高いため、核形成頻度も高くなることを意味する。(2) は臨界核半径以下では二次元核形成が行われなことを示している。(3) は温度が低いとエントロピーの効果が小さいため、いったん核形成された核が消滅することが少ないことを表している。

いったん臨界核半径より大きな二次元核が出来てしまえば、この核の縁を形成するステップへの吸着原子の取り込み過程が進み、二次元核からよりおおきな二次元島へ発達する。図 3.4(a) にステップ近傍における原子の振る舞いを示す。ステップ近傍に吸着した原子はステップ間の平らな領域(テラス)の上を表面拡散し、ステップに辿り着く。このとき原子間の横方向の相互作用により、ある有限時間だけ原子はステップ上に存在し、その後再放出される。この再放出までの寿命の逆数より高い頻度で、吸着原子のステップへの取り込みが起きれば、ステップが前進する。

完全結晶の成長面では、図 3.4 に示すようにテラス (terrace)、ステップ (step)、キンク

(kink) が存在する。表面上の原子はテラス位置、ステップ位置、キンク位置の存在する順により安定状態になる。そのため、テラス表面に吸着した原子は、表面拡散をしてステップにぶつかり、続いてステップに沿ってキンクに位置に来て結晶化する。これをコッセル (Kossel) 機構による成長という。キンクやステップが表面に沿って前進し、層ごとに成長が進むため、この成長様式を層状成長 (layer growth) と呼ぶ。層状の成長が完成するとステップはなくなるが、新たにテラスに吸着した原子が合体して臨界半径以上の大きさになれば、安定な二次元島として存在出来る。この二次元島の縁にはステップやキンクがあるため、新しい成長の二次元核となることができ、層状の結晶成長が繰り返される。層状成長に対比して付着成長 (adhesive growth) があり、付着原子が到達点で表面拡散を行わずに成長が起こる。

こうしたエピタキシャル成長機構からは、次に挙げる成長モードを考えることが出来る。図 3.4 に示すように三つの典型的なモードに分類できる。Frank-van-der-Merwe(2D 成長) 型は、基板表面上に二次元成長核が形成されて、それが成長して表面全体を覆い、再びこの過程を繰り返し成長層が 1 原子層ずつ規則正しく層状成長する成長モードである。Stranski-Krastanov(2D-3D 成長) 型は、成長初期は二次元核から層状成長し、ある厚さになるとその上に三次元的な島が形成され三次元成長していく成長モードである。Volmer-Weber(3D 成長) 型は成長初期から三次元的な島が形成され成長していくモードである [30]。

### 3.3.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜成長の例

図 3.5 に Murakami らが報告した PLD 法による TiO<sub>2</sub> 膜の成長中の RHEED 振動と XRD、TEM による試料結晶構造を示す [31]。作製は LaAlO<sub>3</sub>(001) 基板の上に KrF エキシマーレーザーを用い、フルエンスを 1.5 J/cm<sup>2</sup>、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr、 $T_s = 650$  であり、典型的な堆積速度は、0.002 nm/pulse である。堆積速度は、分子線エピタキシー法による作製においても薄膜の結晶性に大きく影響し、一般的に 0.1 Å/sec よりも遅いと高品質な薄膜ができるとされている [32]。図 3.5(a) に見られるように、連続した RHEED 初期振動が確認でき、これらの一周期はアナターゼ 1/4 格子に相当することがわかっている [33]。層状成長で作製された薄膜は、原子レベルで整っており、かつ平坦な界面が出来ていることがみられる。

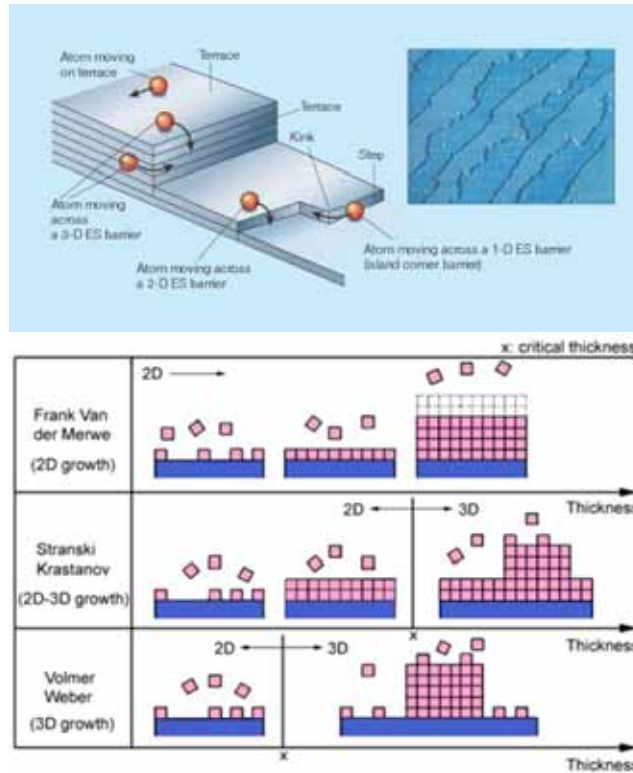


図 3.4 (a) 薄膜成長表面の粒子の動きと (b) 薄膜成長様式概念図 [30]。

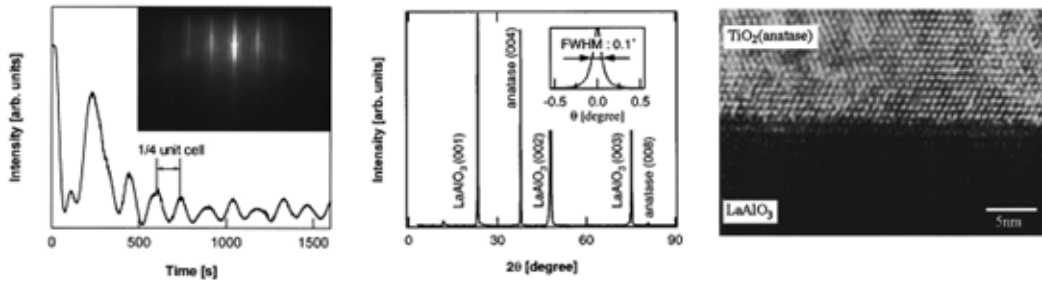


図 3.5  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造における (a)  $\text{TiO}_2$  薄膜成長中の RHEED 強度振動、(b)  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターン、(c) 界面 TEM 像 [31]。

### 3.4 原子間力顕微鏡 (AFM)

試料の表面形状を観るために AFM を用いた。試料の表面形状はエピタキシャル成長した薄膜における薄膜成長機構を反映しており、間接的に成長状態に関する情報を得ることが出来る。

AFMはカンチレバー端に付いた短針と試料表面との間に働く原子間力が一定になるように、試料表面を走査させることで表面の凹凸を観測する。AFMはその動作方式から接触方式、タッピング方式、非接触方式に大別されるが、本研究ではタッピング方式を用いた。図3.6に見るようにタッピング方式では、 piezo共振器を用いてカンチレバーを振動させて測定を行う。振動したカンチレバーの裏面にレーザー光を当て、その反射光を光検出器で検出する。検出した信号からカンチレバーの振動振幅が一定になるようにフィードバックをかけ、piezoスキャナの $z$ 軸を上下させる。同時に $x$ 、 $y$ 軸方向にもラスタースキャンし、これらの駆動信号をもとに三次元の表面形状を得ることが出来る。本研究では、Veeco Digital Instruments社製 Dimensionを用いて測定を行った。

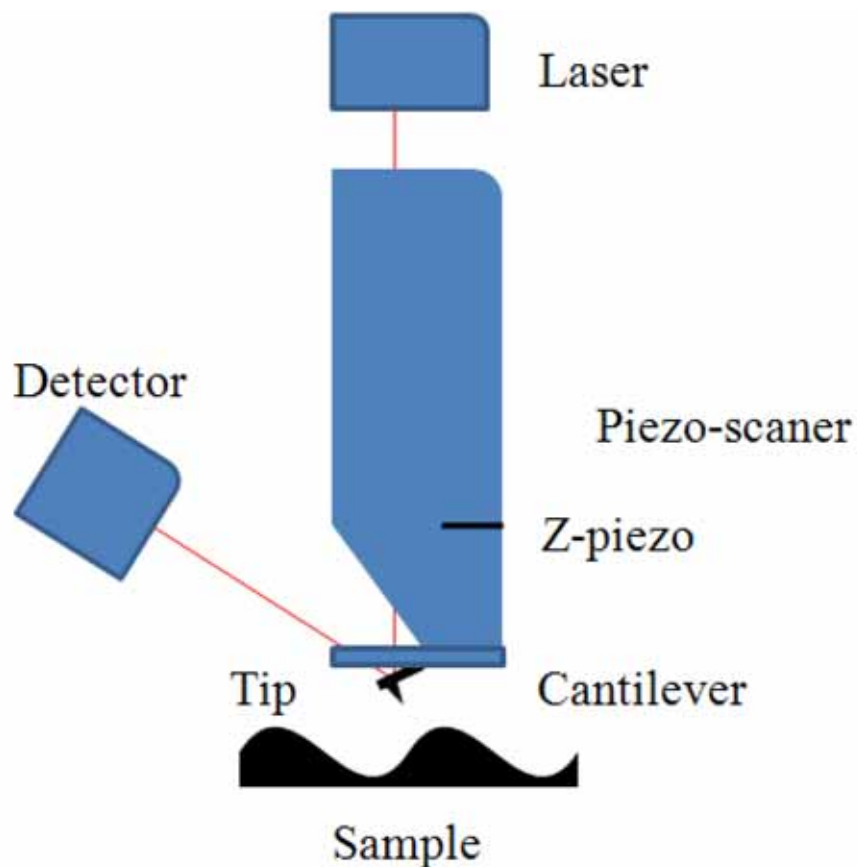


図 3.6 AFM 操作原理。

### 3.5 X線回折 (XRD)

試料薄膜の結晶性を評価するため X 線回折装置を用いた。図 3.7 は  $2\theta$ - $\omega$  XRD 回折の装置図である。XRD は広く結晶構造を決定するのに用いられている。X 線の波長 ( $\text{CuK}\alpha$ :  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ) が結晶を構成する原子間隔 ( $\sim 0.2 \text{ nm}$ ) に非常に近く、原子間距離、配置及び元素に応じた回折パターンから結晶構造を特定するのに適しているからである。回折パターンは逆格子を用いて考えることができる。これは実空間をフーリエ変換したものである。図 3.7 のように逆格子空間においてエwald球が逆格子点と交わるとき、試料からのびる逆格子ベクトルをえることができる。これは散乱ベクトルを  $q$  とすると、

$$q = k_s - k_i \quad (3.5)$$

のように表される。ここで、 $q$  は逆格子点よりのびたエwald球上である点からある点へのびたあらゆるベクトルを表す。 $k_s$  は散乱ベクトル、 $k_i$  は入射ベクトルをそれぞれ表す。

図 3.7(b) のように  $2\theta$ - $\omega$  測定は、対称反射に関する情報が得られる。ここで、 $\theta$  は結晶の  $(hkl)$  面と入射 X 線のなす角を表す。仮に薄膜が基板の上にエピタキシャル成長したも

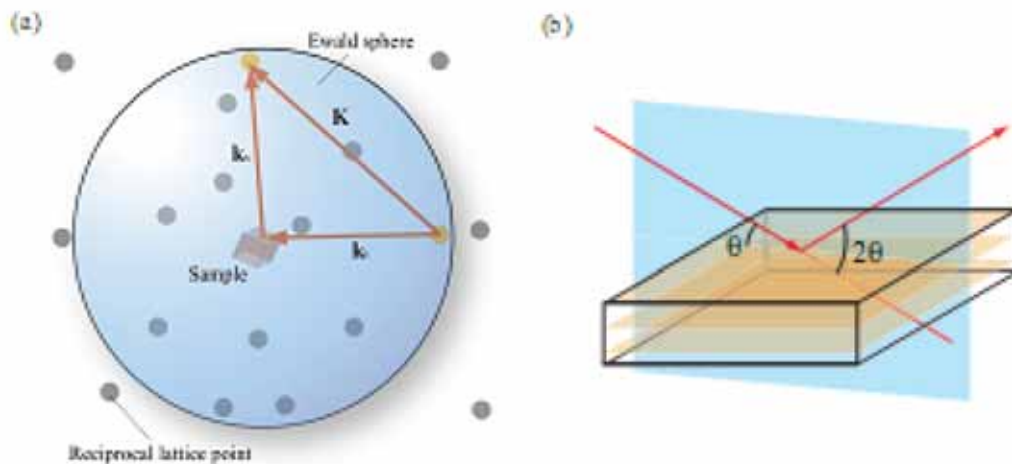


図 3.7 (a) 逆格子空間における試料表面から伸びる波数ベクトルとエwald球。  
(b)  $2\theta$ - $\omega$  測定における試料表面と X 線の関係。



のなら、対称反射は薄膜の面外方向の格子情報を次のブラッグの式に従って与える。

$$d_{00l} = \frac{l\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.6)$$

ここで  $l$  は面外のミラー指数、 $d$  は面外の面間隔、 $\theta$  は基板面入射角度を表す。

本研究では、ブルカーエーエックスエス社製 D8 Discover 四軸 X 線回折装置を用いて測定を行った。

### 3.6 電気輸送特性測定

電気輸送特性を評価するために、PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design Inc.) を用いた。まず電気抵抗測定として、標準四端子測定を行った。図 3.8 に測定試料面の概略図を示す。四端子測定法は二端子測定と異なり、測定機器内での接触抵抗の影響を原理的に無視できる。また、外部磁場として  $\pm 8$  T を試料面垂直にかけ、磁気抵抗とホール抵抗を測定した。測定したホール抵抗より、伝導に寄与するキャリア種とキャリア密度、そしてその移動度を算出した。

電気抵抗測定、ホール測定の概略図をを図 3.8 に示す。電場  $E_x$  は  $x$  方向に掛かっており、電流密度  $j_x$  が試料に流れている。さらに磁場  $H$  は正の  $z$  方向に向いている。その結果、ローレンツ力

$$-e\mathbf{v} \times \mathbf{H} \quad (3.7)$$

が働いて電子を負の  $y$  方向に偏向させる。電子は試料の縁に蓄積されていくにつれて、電子の動きを妨げるように  $y$  方向に電場が出来る。平衡状態では形成されたホール電場  $E_y$  はローレンツ力と釣り合い、電流は  $x$  方向のみに流れる。

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H} \quad (3.8)$$

で表されるホール係数を測定することで、

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (3.9)$$

で表されるホール係数からキャリア密度  $n$  を求めた。

抵抗率  $\rho$  は  $\rho = 1/en\mu$  の関係にあるため、式 (3.6) よりホール移動度  $\mu_H$  は

$$\mu_H = \frac{1}{\rho en} \quad (3.10)$$

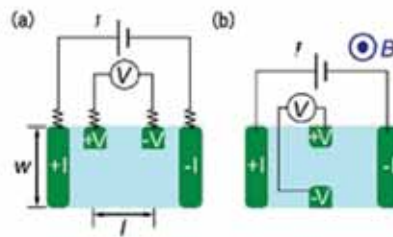


図 3.8 (a) 四端子電気抵抗測定、(b) ホール測定の概略図。

と表される。

電気抵抗の温度依存性は、測定試料の電気特性に関して有力な情報を与える。典型的には、非縮退半導体ではキャリア密度が電気抵抗を支配しているため、電気抵抗は温度の減少とともに指数関数的に増加する。一方で、縮退半導体や金属の電気抵抗は、キャリアが十分に存在するため、キャリアの移動度によって決まり、格子との散乱が温度の減少とともに減少するため、低温において電気抵抗は残留抵抗という一定の値に収束する。図 3.9 に Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  薄膜の電気輸送特性の温度依存性を示す。Nb をドープしない場合、電気抵抗は温度の減少とともに上昇し、典型的な半導体的振る舞いを示している。Nb ドープ量を増加させるにつれ、抵抗率は全温度領域で減少し、また温度依存性も負の方向きから正の方向きへと系統的に変化していることがわかる。キャリア密度は、Nb ドープ量の増加に伴って線形に増加していることが図 3.9(b) の挿入図からわかる。一方で、温度依存性は Nb ドープ量に寄らず一定であることがわかる。これは縮退半導体的な振る舞いであり、図 3.9(a) の抵抗の温度依存性の結果とも一致している。さらに、ホール移動度は、おおむねドープ量 Nb ドープ量の増加に伴って減少している。これは、不純物濃度が増えたことによる不純物散乱の影響の現れである。さらに、温度の減少に伴っていずれの場合もホール移動度が上昇しているのは、格子散乱の減少に伴う増加として理解できる。

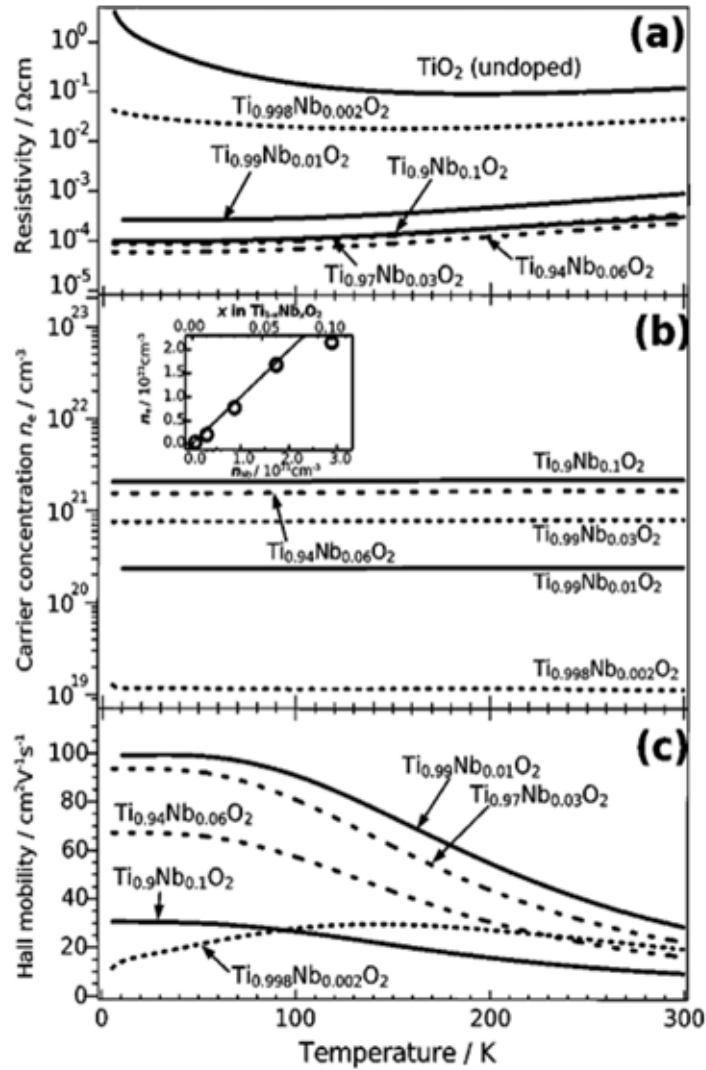


図 3.9 PLD 法によって  $\text{SrTiO}_3(001)$  上に  $P_{\text{O}_2} = 1.3 \times 10^{-3}$  Pa、 $T_s = 820$  K、レーザーフルエンス  $5 \text{ J/cm}^2$  にて作製した Nb ドープ  $\text{TiO}_2$  薄膜の (a) 抵抗率、(b) キャリア密度、(c) ホール移動度の温度依存性 [23]。

## 4 実験結果

### 4.1 成長条件の最適化

#### 4.1.1 $\text{LaAlO}_3(001)$ 基板アニール

薄膜成長前の基板表面は、ステップ端およびテラスが荒れていることが予想される。基板表面の荒れはその後成長する薄膜の成長様式に大きな影響を与える。そこで、成膜前に基板表面をアニールする(熱処理を加える)ことで、基板表面で再構成が起こり、ステップ端をそろえることを目指した。この際、温度上昇に伴って表面に吸着している有機物や水などの物質が解離するため、基板表面のクリーニング効果も期待した。

$\text{LaAlO}_3$  は高融点 (2180 ) であり、435 で擬立方格子から立方格子への転移が報告されている [42-46] 整頓されたステップ端および基板表面にすることと、立方格子への転移を目的として、基板アニールを行い、その最適条件を AFM による表面像から探した。一般的に、ペロブスカイト型の結晶基板で行われる成膜前アニール条件 [47] をもとに最適と考えられる条件を探した。図 4.1 に温度  $T_s = 850 \sim 950$  、系内酸素圧  $P_{O_2} = 10^{-6} \sim 10^{-5}$  Torr の条件範囲のもと、30 分間アニールを行った  $\text{LaAlO}_3$  基板の AFM 表面像を示す。図 4.1 より、どの条件においてもステップ端は整頓されており、 $T_s = 900$  、 $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-6}$  Torr において最もステップ端が平坦であることが確認できる。これより、 $\text{TiO}_2$  成膜前基板アニール条件として、 $T_s = 900$  、 $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-6}$  Torr を採用した。

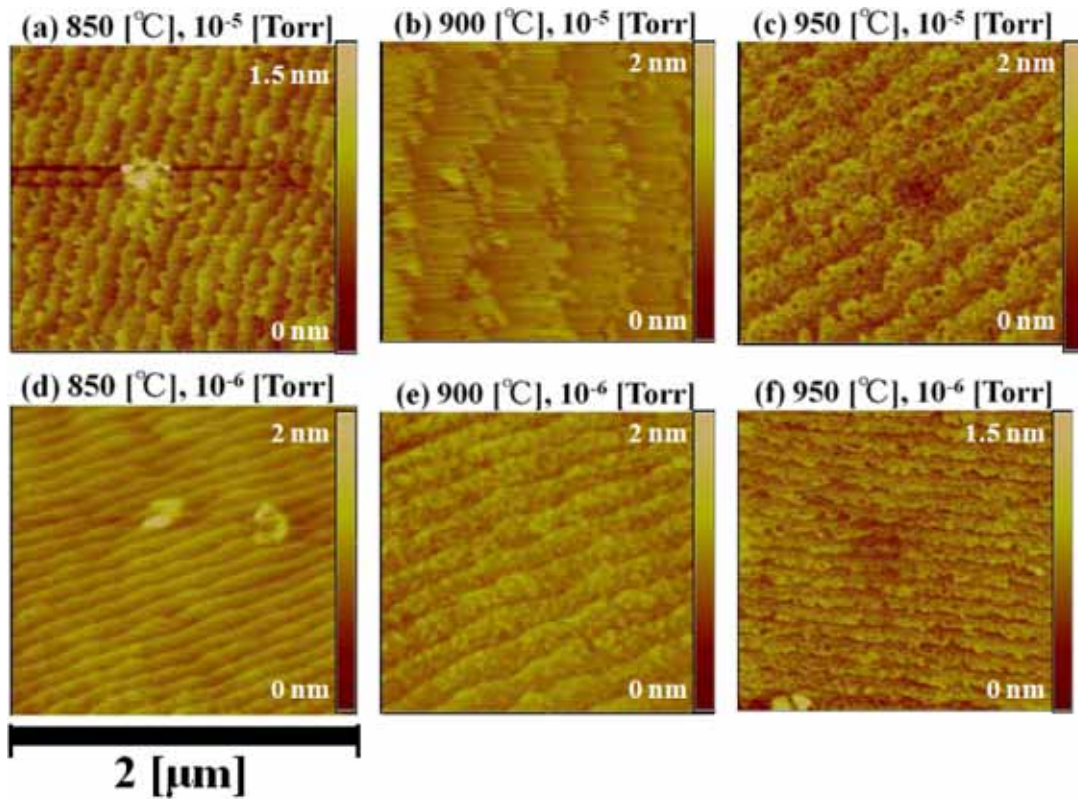


図 4.1 (a) 850 °C,  $10^{-5}$  Torr、(b) 900 °C、 $10^{-5}$  Torr、(c) 950 °C、 $10^{-5}$  Torr、(d) 850 °C、 $10^{-6}$  Torr、(e) 900 °C、 $10^{-6}$  Torr、(f) 950 °C、 $10^{-6}$  Torr の条件における 30 分アニール処理後の  $\text{LaAlO}_3(001)$  基板の AFM 表面像。

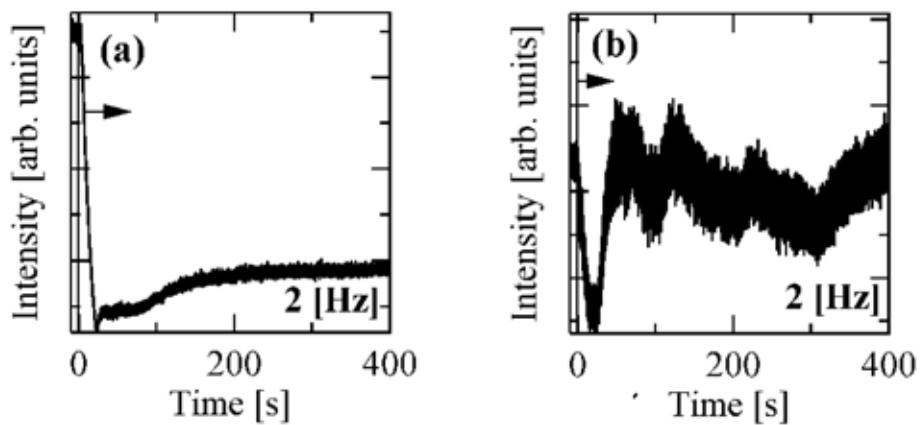


図 4.2 基板アニール処理 (a) 不施行、(b) 施行後堆積した  $\text{TiO}_2$  薄膜の RHEED 振動。

#### 4.1.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製

図 4.2 に採用した基板アニール条件をもとに、TiO<sub>2</sub> 薄膜成長前アニールの施行・不施行時における TiO<sub>2</sub> 成膜中の RHEED 強度振動を示す。基板アニール施行後の条件では、急峻な初期振動の立ち上がりが観測でき、その後振動が続いている。これより、アニールにより基板表面が整頓されたことにより、成長初期において付着成長に移行することなく層状成長が続いたと考えられる。すなわち、成膜前の基板アニール処理は信頼性の高い構造を作製する上で効果的な処理であることがわかった。パルスレーザー周波数 2 Hz での条件では、RHEED 初期振動での立ち上がりは見えるものの安定せず、振動が継続しないことから、TiO<sub>2</sub> 膜成膜開始後、層状成長が継続することなく付着成長へ移行していることが分かる。また、振動の波形から振動が下がりきらずに次の振動が始まり、徐々に減衰していつていることが分かる。以上より、成長表面上において反応種過多になっていると予測した。単位時間当たりの反応種供給量を減らす目的で 2 Hz で行っていたパルスレーザー周波数を 1 Hz にした。TiO<sub>2</sub> 成長中の RHEED 振動を確認したところ、1 Hz で堆積した場合、連続した振動を確認することが出来た。これより、1 Hz での成膜条件を用いることで、層状成長に適した反応種供給を実現され、安定した層状成長を達成出来たと考えられる。

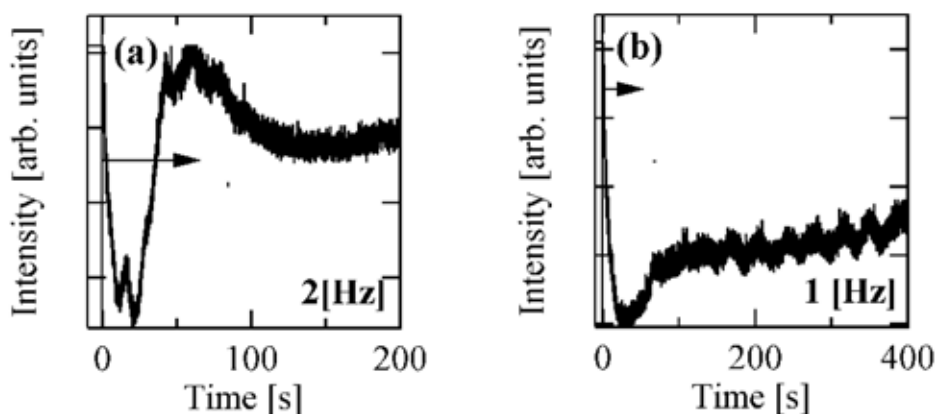


図 4.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜をパルスレーザー振動数 (a) 2 Hz、(b) 1 Hz で堆積した際の RHEED 振動。

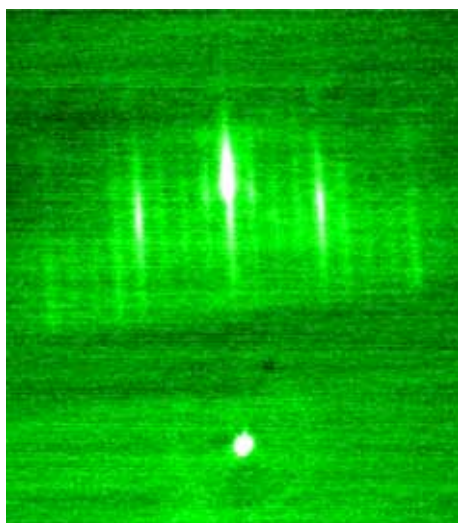


図 4.4 TiO<sub>2</sub> 成膜後の試料表面 RHEED 像。

#### 4.1.3 TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の作製

LaTiO<sub>3</sub> はペロブスカイト型の結晶構造を示し (バルク格子定数は  $a = 0.394 \text{ nm}$ )、[001] 方向では LaO 層と TiO<sub>2</sub> 層とを交互に重ねた構造をとる。そのため、AlO<sub>2</sub> 終端された LaAlO<sub>3</sub> 基板には LaO 層、TiO<sub>2</sub> 層の順で堆積し TiO<sub>2</sub>/LaO/AlO<sub>2</sub> の界面構造を形成することが予想される。一般的にチタンは、Ti<sup>4+</sup> と Ti<sup>3+</sup> の安定なイオンを持ち、Ti<sup>4+</sup> がより安定である。これより最も安定な構造は Ti<sup>4+</sup> から構成される La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> であり、LaTiO<sub>3</sub> は Ti<sup>3+</sup> イオンを持つ準安定相である。そのため、LaTiO<sub>3</sub> 構造を得るためには、強還元雰囲気での成膜による化学量論比のシフトが必要となる。また、LaTiO<sub>3</sub> での継続した二次元成長は難しい。図 4.5 に PLD 法による LaTiO<sub>x</sub> の  $P_{O_2} - T$  相図を示す。図 4.5 より LaTiO<sub>3</sub> 成膜条件として、酸素圧  $10^{-6} \text{ Torr}$ 、基板温度  $700$  を採用した [36]。

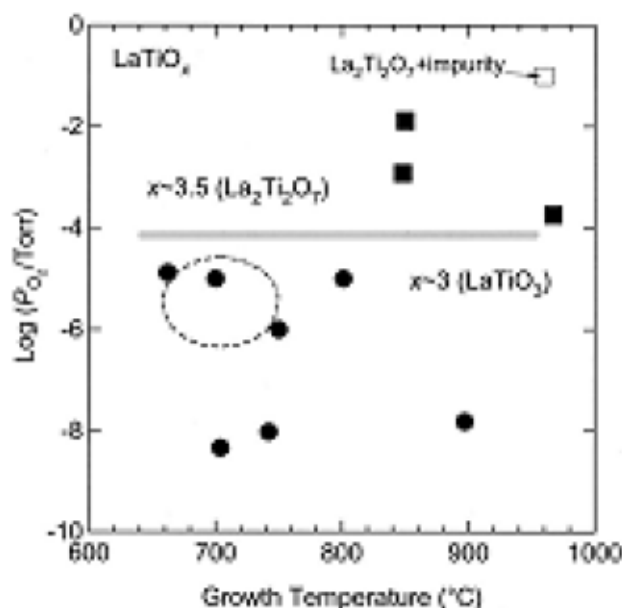


図 4.5  $\text{LaTiO}_x$  成膜条件 [36]。

さらに  $\text{LaTiO}_3$  のような三元系ペロブスカイト構造の成膜では、ターゲットに照射されるレーザーのエネルギー密度が成長様式や膜質に影響を与えることが知られている [36]。本研究では界面構造の違いを議論することを目的とするため、正確に  $\text{LaTiO}_3$  を一原子層堆積させる必要がある。また、原子層制御には層状成長条件のもと RHEED 強度振動を観察しながら入射パルス数を調整する必要があり、これは振動が鮮明であることが望ましい。そこで、レーザーエネルギーとレーザーの照射されるターゲット上のスポットサイズの条件を振り、安定した RHEED 強度振動が観測される層状成長条件を探した。図 4.6 にそれぞれの条件における  $\text{LaTiO}_3$  堆積時の RHEED 強度振動を示す。どの条件においても連続した振動が継続してはいないが、初期の約三振動を確認することが出来た。初期振動の立ち上がりははっきり確認でき、1 パルス当たりの粒子供給量が最も少ないスポットサイズ  $3.98 \text{ mm}^2$ 、レーザーエネルギー  $18.5 \text{ mJ}$  を採用した。



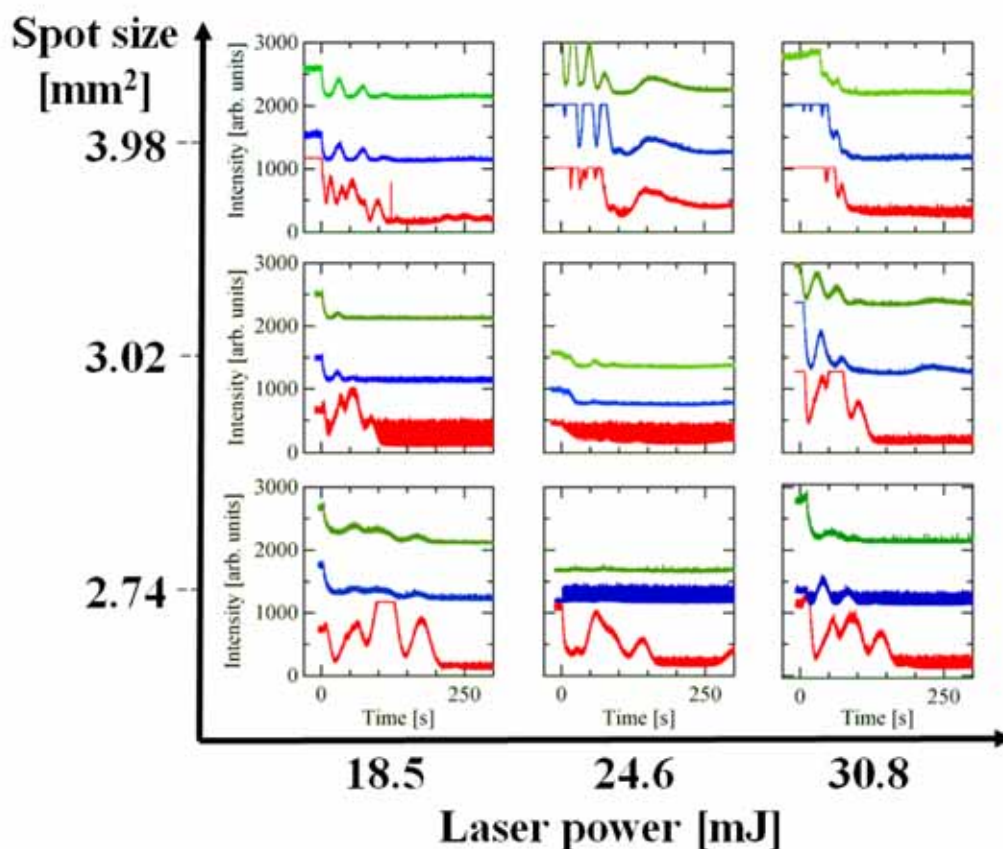


図 4.6 LaTiO<sub>3</sub> 成膜における初期 RHEED 強度振動。三つの波形は上から順に [00], [01], [0 $\bar{1}$ ] の回折点での強度振動波形を表している。

LaTiO<sub>3</sub> 一原子層成長させた直後から TiO<sub>2</sub> を層状成長条件で堆積させたところ、初期振動は確認できたものの、その後連続した振動を観測できなかった [図 4.7(c)]。これを LaTiO<sub>3</sub> 表面が粗く、付着成長が即座に開始されたのではないかと考え、LaTiO<sub>3</sub> 一原子層成膜後  $T_s = 900$ 、 $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6}$  Torr のもと 50 分間アニール処理を行い、その後 TiO<sub>2</sub> の成膜をした。その結果、TiO<sub>2</sub> の成膜中連続した RHEED 強度振動が確認でき、層状成長させることに成功した。図 4.7 に (1 u.c.)LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> のアニール (a) 施行時・(b) 不施行時における AFM 画像を示す。不施行のものに比較して施行された AFM 像ではステップ端が整っていることから、アニールにより (~1 u.c.)LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 終端面が整い、続く TiO<sub>2</sub> 膜成長時に層状成長が継続しやすくなったもの考えられる。この成膜条件をもって、層状成長での TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造および TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の作製した。

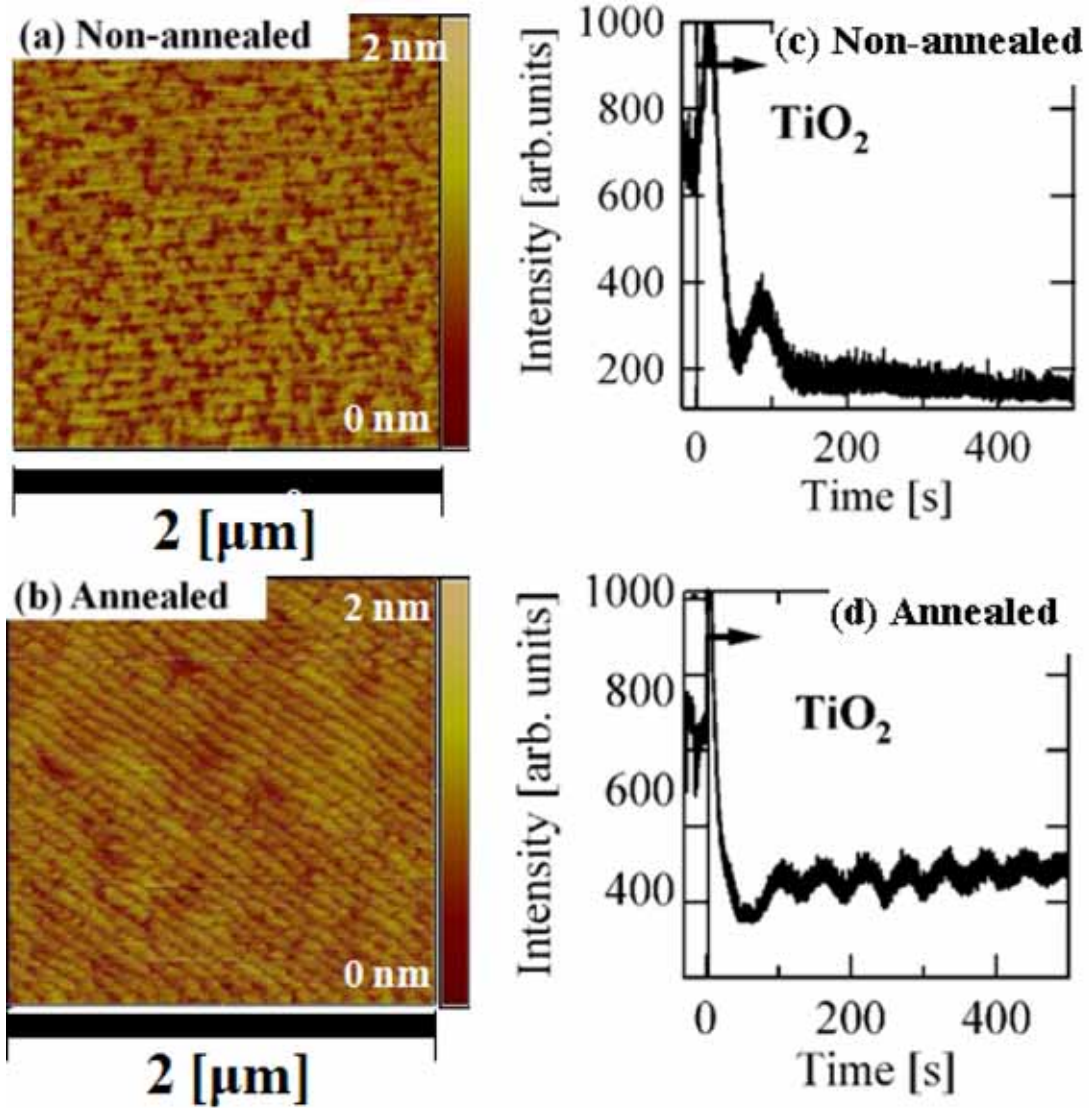


図 4.7  $\text{LaTiO}_3(1 \text{ u.c.})$  堆積後にアニール処理を (a) 不施行、(b) 施行後の基板表面の AFM 図と、アニール処理 (c) 不施行、(d) 施行後の  $\text{TiO}_2$  成膜中の RHEED 強度振動。

## 4.2 TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における電気特性と構造評価

### 4.2.1 電気輸送特性の比較

同じ TiO<sub>2</sub> 成膜条件のもと TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造および TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造を作製した。図 4.8 に両構造における抵抗率の温度依存性を示す。抵抗率に大きな差が見られる。TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造が半導体的な抵抗率上昇を示しているのに対して、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造では 300 K から 100 K 付近まで金属的な温度依存性を示し、100 K から低温でも抵抗率の立ち上がりがないことが分かる。抵抗の絶対値を報告されている文献 [23] と比較すると、TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造では Nb をドーピングしない TiO<sub>2</sub> と同程度の値と温度依存性を示していることがわかる (図 3.9)。一方、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の 300 K での抵抗率の値は、Nb ドーピング TiO<sub>2</sub> と比較すると Nb = 0.002 wt% と温度依存性も含めてよく一致することがわかる。

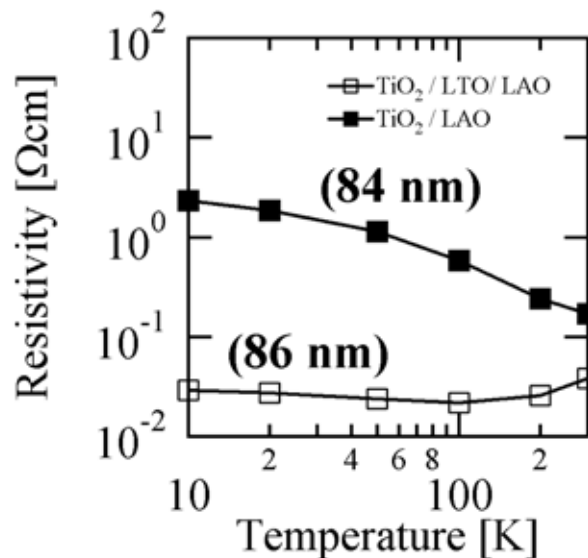


図 4.8 TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造と TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の抵抗率の温度依存性。

両構造における抵抗率の差の起源を探ることを目的に、ホール測定からキャリア密度を求めた (図 4.9)。グラフを比較すると抵抗率  $\rho$  の差に支配的な影響を与えているのは移動度  $\mu$  であることが分かる。これより、図 4.8 にみる TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の低い抵抗率は TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造に比較して高い移動度を持っていることが明らかとなった。

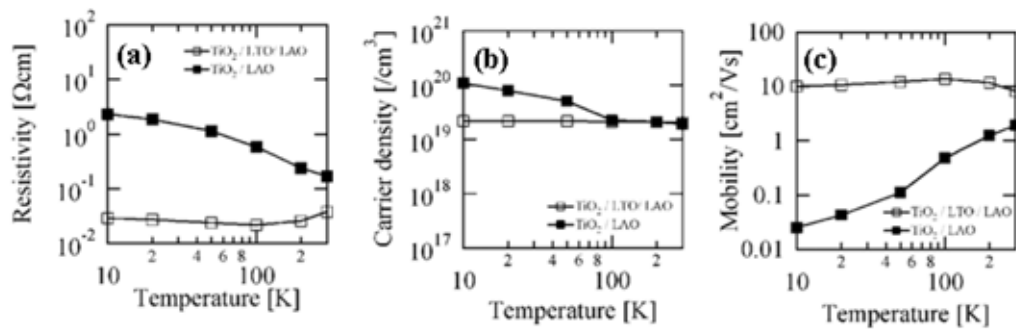


図 4.9  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  と  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  の電気輸送特性。(a) 二次元抵抗率, (b) 二次元キャリア密度, (c) 移動度。(d) 三次元抵抗率, (e) 三次元キャリア密度。

#### 4.2.2 構造評価

作製した  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造について薄膜の結晶構造を比較する。図 4.10 に 2つの構造の  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターンおよび AFM 像を示す。両構造ともに鋭いアナターゼ (004) ピークを有していることから、結晶性の高いアナターゼエピタキシャル膜が出来ていることが分かる。計算される  $\text{TiO}_2$  薄膜の  $c$  軸格子定数は、それぞれ  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造が 0.9491 nm と  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造が 0.9489 nm であり、 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造の方が若干  $c$  軸が長いことがわかる。

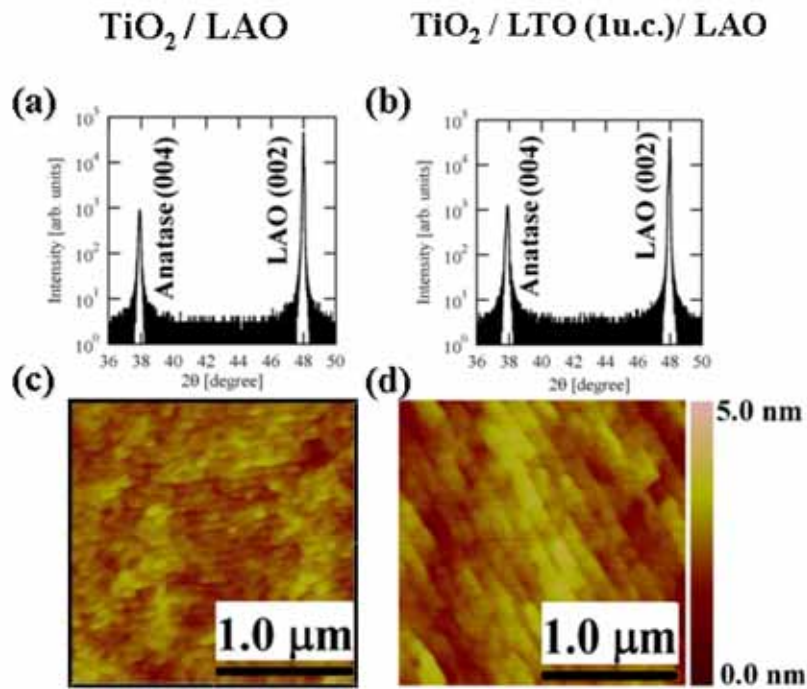


図 4.10  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  の (a)  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターン、(c) AFM 像、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造の (b)  $2\theta$ - $\omega$  XRD パターン、(d) AFM 像。

作製した試料において逆格子空間測定を行った (図 4.11)。 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造ともに明瞭な  $\text{LaAlO}_3$  基板 (103) ピークと  $\text{TiO}_2$  薄膜 (107) ピークを確認した。 $\text{TiO}_2$  薄膜 (107) ピークの広がりが狭く、 $\text{LaAlO}_3$  薄膜 (103) ピークとの  $Q_x$  のずれが小さいことから、試料  $\text{TiO}_2$  薄膜が基板  $\text{LaAlO}_3$  に強く歪んでいることがわかる。

格子定数は次に定義するミスマッチ率により算出する。 $\text{LaAlO}_3(103)$  ピークからのかい離を次のように定義し、ミスマッチ率とする。

$$\frac{\Delta d}{d_{in}} = \left( \frac{d_L - d_S}{d_S} \right)_{in} = \frac{Q_{xS} - Q_{xL}}{Q_{xL}} = \frac{\Delta Q_x}{Q_{xL}} \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta d}{d_{out}} = \left( \frac{d_L - d_S}{d_S} \right)_{out} = \frac{Q_{zS} - Q_{zL}}{Q_{zL}} = \frac{\Delta Q_z}{Q_{zL}} \quad (4.2)$$

ここで、 $d_{in}$ 、 $d_{out}$  はそれぞれ面内 (in-plane)、面外 (out of plane) の格子定数を表す。 $Q_{xS}$  は基板 (Substrate) の [100] 方向の逆格子ベクトル、 $Q_{xL}$  は薄膜 (Layer) の [100] 方向の逆格子ベクトルを表す。 $Q_{zS}$ 、 $Q_{zL}$  はそれぞれ基板、薄膜の [001] 方向の逆格子ベクトルを表す。

ミスマッチ率から、TiO<sub>2</sub> 薄膜の格子定数を次のように算出した。

$$d_{in}^L = \left( \left( \frac{\Delta Q_x}{Q_{xL}} \right) + 1 \right) d_{in}^S \times 1 \quad (4.3)$$

$$d_{out}^L = \left( \left( \frac{\Delta Q_z}{Q_{zL}} \right) + 1 \right) d_{out}^S \times \frac{7}{3} \quad (4.4)$$

ここで、 $d_{in}^L$  は薄膜の面内格子定数を表し、 $d_{out}^L$  は薄膜の面外格子定数を表す。

以下に異なるレーザーエネルギー条件の元作製した TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における TiO<sub>2</sub> の格子定数を比較する (図 4.12)。全てのレーザーエネルギー密度条件において、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における  $a$  が大きく、低レーザーエネルギー密度条件においてその差は小さいが、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における  $c$  が大きい値を示している。基板 LaAlO<sub>3</sub> における  $a = 0.379$  nm であるから、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造、TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造ともに基板 LaAlO<sub>3</sub> に完全に歪んでいるわけではなく、僅かに LaAlO<sub>3</sub>(001) よりも緩和していることが分かる。そして、その緩和は、TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の方が若干大きいことが分かる。

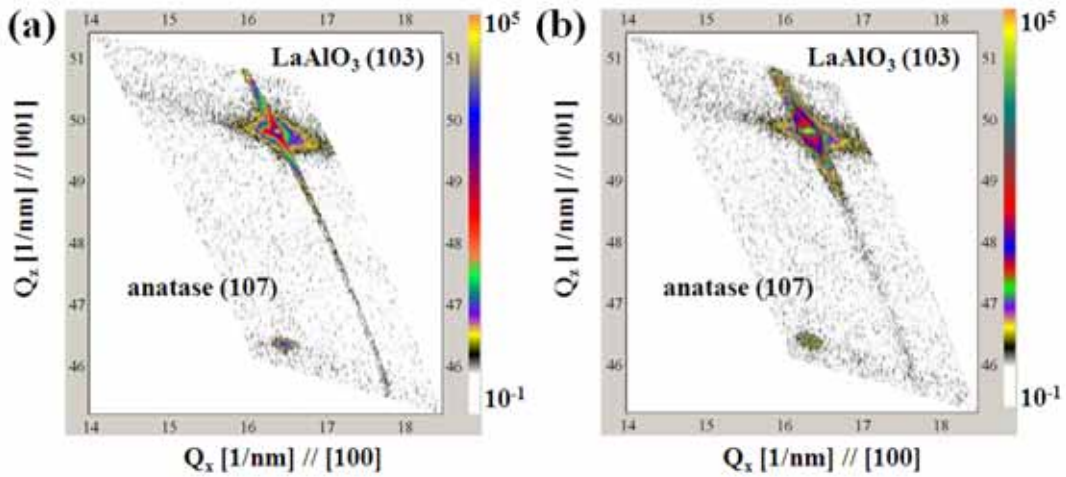


図 4.11 (a)TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造, (b)TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における逆格子分布図。

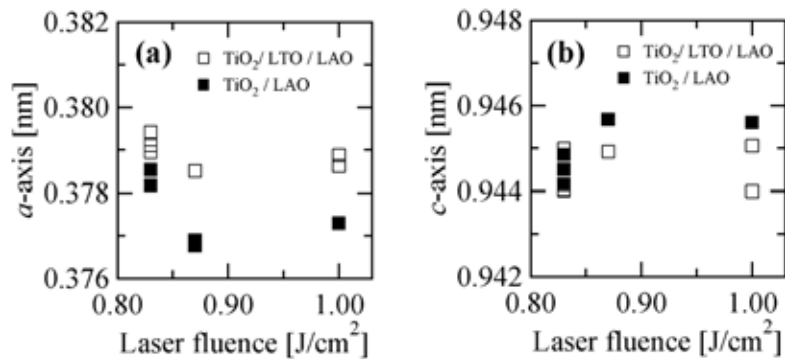


図 4.12 TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造と TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における格子定数 (a) *a* と (b) *c* のレーザーエネルギー密度依存性。

これら試料における電気輸送特性を図 4.13 に示す。三次元抵抗率は移動度の変化に対応しており、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造が TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造に比較して移動度が高い傾向は、図 4.12 における格子緩和の違いと相関があると考えられる。

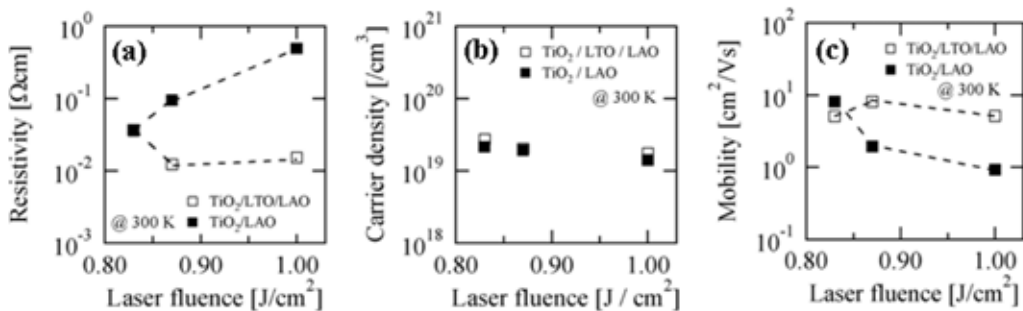


図 4.13 TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造と TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における (a) 三次元抵抗率、(b) 三次元キャリア密度、(c) ホール移動度のレーザーエネルギー密度依存性。

#### 4.2.3 TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における TiO<sub>2</sub> 膜厚依存性

TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における低抵抗率は前節において、移動度に起因するところが大きいとわかったが、伝導がヘテロ構造内のどこを流れているかは不明である。そこで、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造において TiO<sub>2</sub> 膜厚の異なる試料を作製し、電気輸送特性の膜厚依存性を調べることで伝導の形を調べた。

図 4.14 に二次元抵抗率と三次元抵抗率の概念図を示す。二次元抵抗率、三次元抵抗率はそれぞれ式 (4.2.2) と式 (4.2.2) であらわされる。三次元抵抗率は膜厚 *t* の寄与を加味

している。ここで、 $R$  は測定された抵抗値、 $W$  は試料の幅、 $L$  は試料の長さを表す。

$$\rho_{2D} = R \frac{W}{L} \quad (4.5)$$

$$\rho_{3D} = R \frac{Wt}{L} \quad (4.6)$$

伝導が界面のみに起因する二次元伝導である場合、試料膜厚の寄与を加味していない二次元抵抗率は  $\text{TiO}_2$  膜厚に依存することなく一定であり、三次元抵抗率は膜厚に比例して大きくなる。伝導が  $\text{TiO}_2$  膜厚を均一に分布している場合は、三次元抵抗率は  $\text{TiO}_2$  膜厚に依存することなく一定となり、二次元抵抗率が膜厚に比例するはずである。

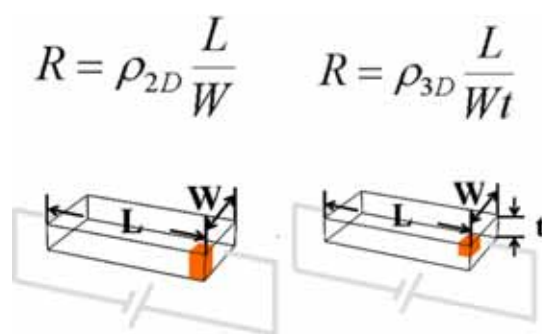


図 4.14 二次元抵抗率と三次元抵抗率の概念図。

作製した  $\text{TiO}_2$  膜厚の異なる  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造において、二次元抵抗率と三次元抵抗率の温度依存性を図 4.15 に示す。図では  $\text{TiO}_2$  膜厚が厚くなるにつれて二次元抵抗率、三次元抵抗率はともに減少している。これは伝導が  $\text{TiO}_2$  膜厚に依存していることを意味している。



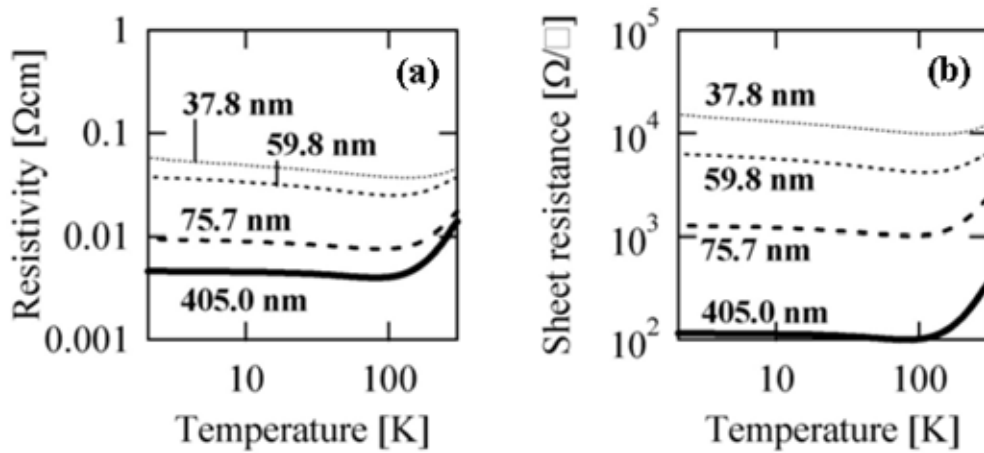


図 4.15 TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造の (a) 三次元抵抗率と (b) 二次元抵抗率の TiO<sub>2</sub> 膜厚依存性。

伝導の形からさらに詳細をつかむため、ホール測定を行いキャリア密度を算出した。

TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造中のキャリアの分布を考察するために、二次元および三次元キャリア密度の膜厚依存性を示す (図 4.16)。グラフから、二次元キャリア密度は TiO<sub>2</sub> 膜厚に対してほぼ比例しており、三次元キャリア密度は膜厚にほぼ依存しない。これより、伝導に寄与するキャリアは TiO<sub>2</sub> 膜中全体に均一に分布していることが明らかとなった。

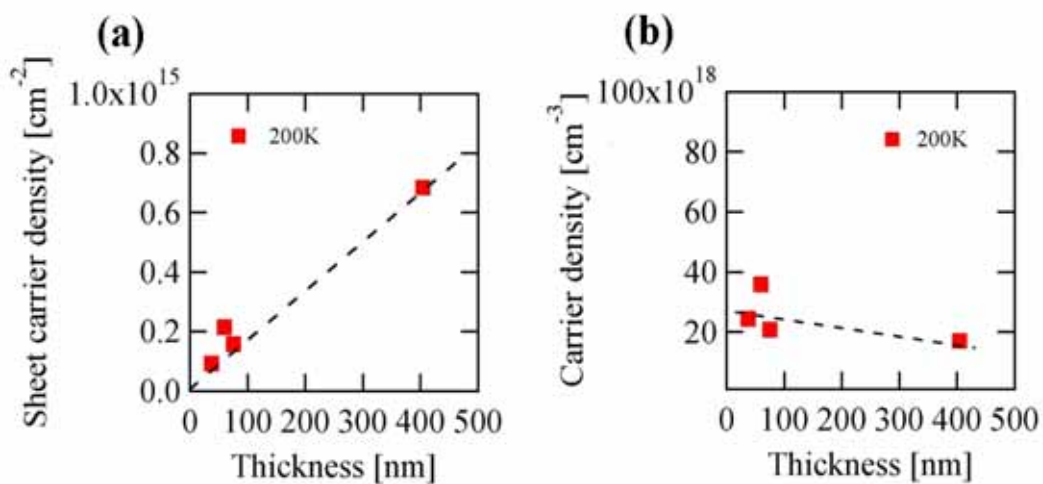


図 4.16 200 K における (a) 二次元、(b) 三次元キャリア密度の膜厚依存性。

キャリアが膜中に均一に分布していることが確認できたが、三次元抵抗率における厚膜ほど抵抗率が下がる傾向はどのように解釈できるのだろうか。作製した  $\text{TiO}_2$  膜厚の異なる  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造においてそのキャリア密度と移動度の温度依存性を比較する。

図 4.17 に  $\text{TiO}_2$  膜厚の異なる  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  試料における電気輸送特性を示す。三次元キャリア密度は僅かではあるが厚膜の試料ほど小さい値を示しており、移動度は厚膜試料ほど高い値を示していることが確認できる。抵抗率  $\rho$  は  $\text{TiO}_2$  膜厚における抵抗率の変化は移動度の変化による寄与が大きいことが分かる。

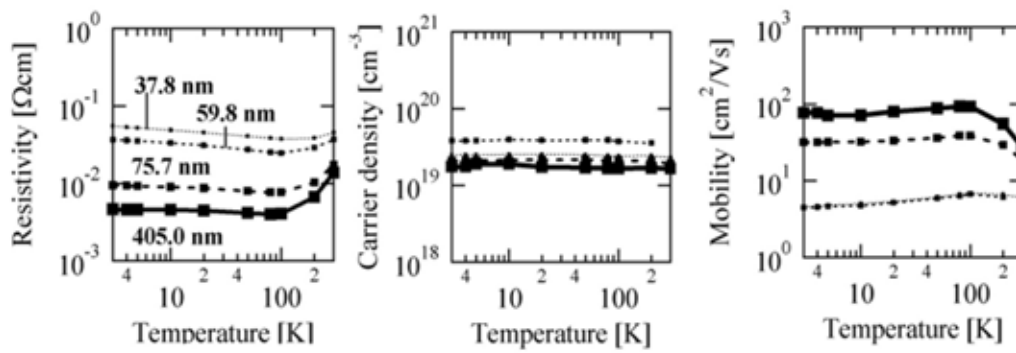


図 4.17  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造の三次元 (a) キャリア密度と (b) 移動度の  $\text{TiO}_2$  膜厚依存性。

$\text{TiO}_2$  中で誘起されるキャリア電子の候補として酸素欠損から生じる電子が挙げられる。欠損は不純物散乱因子となるため、物性値として緩和時間  $\tau$  に影響を与える。欠損が少なければ散乱因子が減るため、緩和時間が長くなると予想される。したがって、仮に  $\text{TiO}_2$  薄膜中でのキャリアが酸素欠損によって生成された電子であったとすると、「厚い薄膜ほど三次元キャリア密度が低く移動度が大きい」という傾向は、「厚い薄膜ほど酸素欠損が補完され、欠陥密度が減少し不純物散乱因子が減少したことにより移動度が向上した」と考えることが出来る。

図 4.18 に X 線逆格子点測定から算出した  $\text{TiO}_2$  薄膜格子定数の膜厚依存性を示す。図 4.18 から  $\text{TiO}_2$  膜厚が大きくなるほど  $c$  軸が伸びていることが確認できる。バルクの Anatase  $\text{TiO}_2$  の格子定数は  $a = 0.3782$  nm,  $c = 0.9502$  nm であるので  $c$  軸は、厚膜程バルクの格子定数に近付いている。格子の大きさがバルクの値に近づくことは、欠陥が少ない結晶に近付いていることを示唆している。

以上から、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造における  $\text{TiO}_2$  膜厚が大きくなるほど、三次元

抵抗率が低くなる傾向は、厚膜ほど伝導の起源と考えられる酸素欠損が補完されたために不純物散乱因子の減少から移動度が向上し、抵抗率が低い値を示しているものと考えられる。

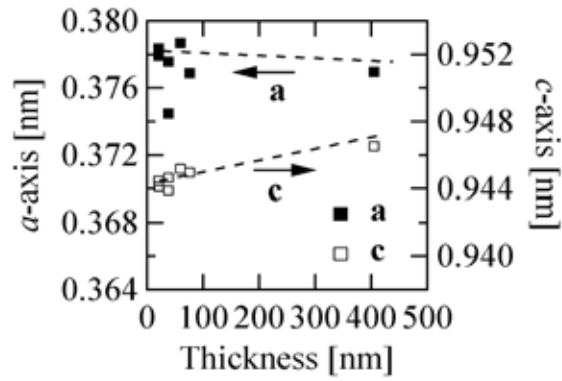


図 4.18  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造における  $\text{TiO}_2$  膜格子定数の  $\text{TiO}_2$  膜厚依存性。

## 5 考察

TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における伝導 (移動度) 向上の起源は何なのであろうか？  
これまでの TiO<sub>2</sub>/ LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における結果をまとめる。

- 1) 伝導は移動度に大きく依存する。
- 2) 伝導に寄与するキャリアは負の電荷を持ち、TiO<sub>2</sub> 薄膜全体に広がっている。
- 3) TiO<sub>2</sub> 薄膜の格子歪みが移動度と関係している。

これより、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造は TiO<sub>2</sub> 薄膜の格子緩和が TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造よりも弱まり、移動度が向上したものと考えられる。

ところで、アナターゼ TiO<sub>2</sub> は面内方向に圧縮する歪みを持った TiO<sub>2</sub> 層が [001] 方向に幾層も重なった構造をしている。伝導に寄与すると考えられる電子は 3d 軌道に存在する。観測された格子歪みは面内方向に引き伸ばされる形である。つまり、TiO<sub>2</sub> 層における Ti-O-Ti 歪みが引き伸ばされることになる。3d 軌道において伝導帯底に位置するのは、面内方向に広がりを持つ 3d<sub>xy</sub> 軌道であるから、Ti-Ti 距離が伸びると面内方向の Ti 同士の 3d<sub>xy</sub> 軌道の重なりが小さくなることを意味する。この場合、軌道間の重なりによる有効質量の低下から生じるであろう移動度の向上は考えづらい。そこで、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 薄膜における格子歪みは別の移動度を上げる要素の変化の結果として副次的に生じたものではないかと考える。

ここに、異なるレーザーエネルギー密度において作製した TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における AFM 表面像を示す。AFM 表面像は、成長初期の成長表面を反映して成膜後の表面が出来あがっていることを考えると、成長機構をを考察するに当たり重要な結果である。全ての条件において、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における AFM 表面像は TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造に比較して、ステップ端が整然しており、同じ高さのテラスの続いている。これは、[100] 方向に整列してアナターゼ TiO<sub>2</sub> 結晶格子が並んでいることを表し、さらにテラスが連続して同じ高さで伸びていることから、成長表面において TiO<sub>2</sub> 薄膜が数百 nm のオーダーで同時に層状成長していることを示唆している。

したがって、TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における AFM 表面像の違いから、両構造における TiO<sub>2</sub> 薄膜成長の違いがあることが予想される。

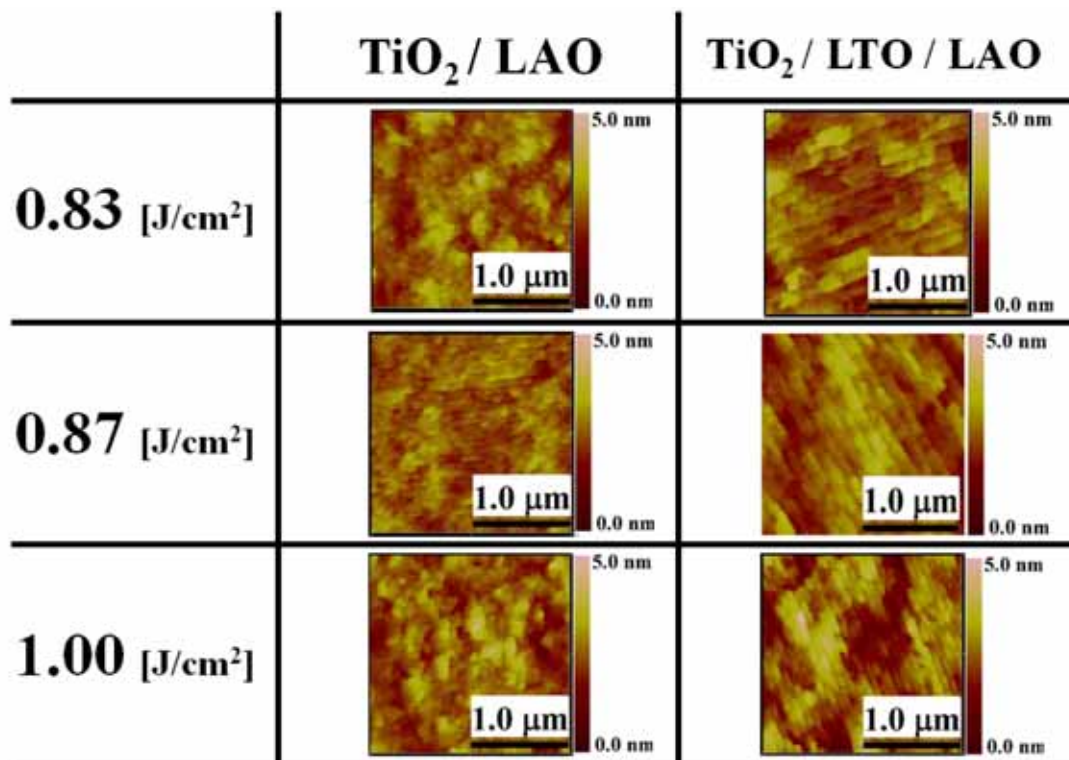


図 5.1 レーザーエネルギー密度の異なる条件で作製した TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造と TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造における AFM 表面像。

今回研究に用いた LaAlO<sub>3</sub>(001) 基板は、ロッキングカーブ測定において、双晶を反映したピークがそれぞれの試料で確認されたため、基板双晶を反映した TiO<sub>2</sub> 薄膜におけるロッキングカーブも双晶に対応して分裂するため、結晶性の評価が難しい。

そこで、間接的ではあるが、 $2\theta - \omega$ XRD 測定におけるアナターゼ TiO<sub>2</sub>(004) ピーク強度を、基板 LaAlO<sub>3</sub>(002) ピーク強度で規格化した値と半値幅 (FWHM) を図 5.2 に示す。おおよそ TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造は TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造に比較して、大きいピーク強度と小さい半値幅 (FWHM) を示していることが確認できる。僅かな差ではあるが、TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造におけるピーク強度の傾向と半値幅における傾向は一致しており、この傾向は移動度の傾向とも一致している (図 4.13)。したがって、TiO<sub>2</sub>/LaTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> は TiO<sub>2</sub>/LaAlO<sub>3</sub> 構造に比較して面外方向では、高い結晶性を有していると考えられる。AFM 像におけるテラス面は [001] 方向であるから、XRD による比較は AFM 像の景観における傾向と一致している。

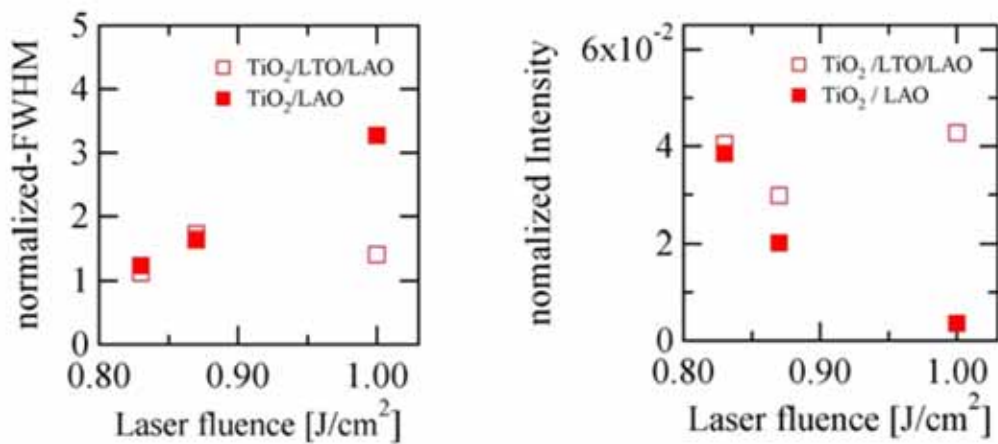


図 5.2 レーザーエネルギー密度の異なる条件で作製した  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  と  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造における 2 - XRD 測定より算出したアナターゼ (004)(a) ピーク FWHM と (b) ピーク強度。

では、 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造において  $\text{TiO}_2$  薄膜成長の違いとして、 $\text{TiO}_2$  薄膜成長前における基板終端面が挙げられる。

$\text{LaAlO}_3(001)$  基板終端面に関していくつかの報告があるが [37-40]、本研究で用いた成膜条件と同じ、基板温度  $T_s = 700$ 、 $P_{\text{O}_2} = 10^{-5}$  Torr で作製した  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3(001)$  構造における STEM 界面像 (図 5.3) から、この成膜雰囲気では  $\text{AlO}_2$  終端面であることを確認している。これより、本研究で作製した  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造における  $\text{LaAlO}_3$  終端面は  $\text{AlO}_2$  であるものと考えている。

したがって、 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造では  $\text{AlO}_2$  終端面を持ち  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造では  $\text{TiO}_2$  終端面持つことから  $\text{TiO}_2$  薄膜成膜前の終端面の違いが、 $\text{TiO}_2$  成長に影響を与えたのではないかと予想される。

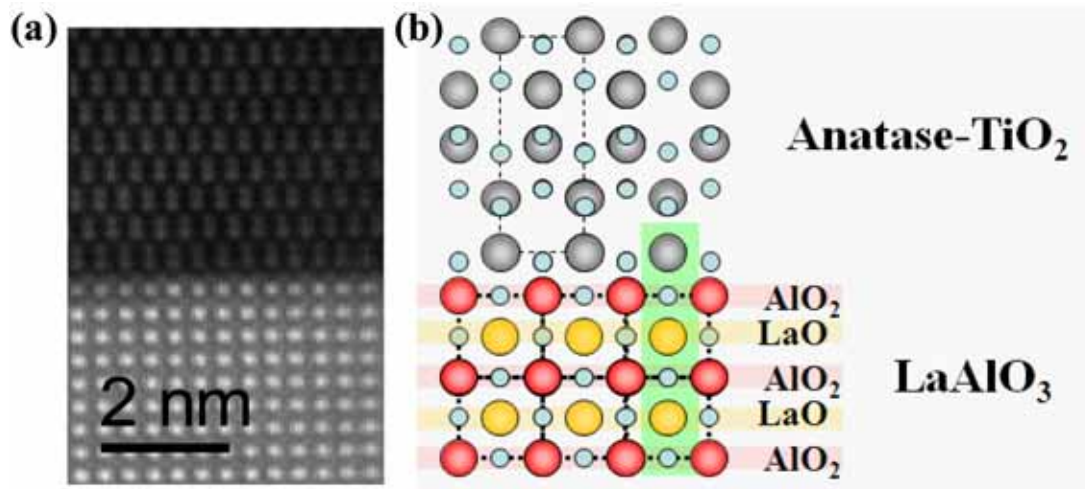


図 5.3  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造における界面 STEM 像。

$\text{LaAlO}_3$  の終端面は YBCO などの高温超電導体基板に用いられていたため、高品質の研究試料作製を目的として基板研究も行われた [37-40]。特に、 $[001]$  面は  $\text{AlO}_2^-$  または  $\text{LaO}^+$  の電荷局在面であるため、不安定であることが、LEED による表面観察から明らかである [41]。

図 5.4 (a) は  $\text{AlO}_2$  終端面を持つ  $\text{LaAlO}_3$  の  $[001]$  方向における層状構造の描画である。さらに対応する電場、電位を示す。最表面が不安定である  $\text{AlO}_2$  終端面は電位の発散を防ぐために、格子あたり  $+1/2e$  のホールが存在すると安定である。しかし、表面近傍に存在する Al、O、La 原子は安定な価数が一種類であるため、酸素欠損を伴った表面原子再構成を行う必要がある。

これに対して、図 5.4 (b) は  $\text{LaTiO}_3$  一原子層堆積後の  $\text{TiO}_2$  終端された  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3(001)$  構造の  $[001]$  方向における描画である。同様に対応する電場、電位を示す。

$\text{LaTiO}_3$  中の Ti は  $\text{Ti}^{3+}$  であると考えると  $\text{AlO}_2$  終端面同様に、格子あたり  $+1/2e$  の電荷が存在することで安定である。ここで、Ti は安定な価数として  $\text{Ti}^{4+}$  と  $\text{Ti}^{3+}$  とをもつので、イオンの化学両論比を調整することで  $+1/2$  価を産み出すことが可能である。したがって、表面原子再構成を行わず電荷再構成をもって安定表面となる。

これより、 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造において  $\text{TiO}_2$  成長前の終端面は表面原子再構成しており、原子オーダーで荒れていた。もしくは、薄膜成長表面に極性が働いているため基板上における粒子の表面拡散が阻害され、数十 nm のオーダーでの層状成長がしにくいものと推測する。

一方  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造においては、 $\text{TiO}_2$  薄膜成長前の終端面は電荷再構成により、極性が中和しているため安定した  $\text{TiO}_2$  層状成長をしていると考えられる。

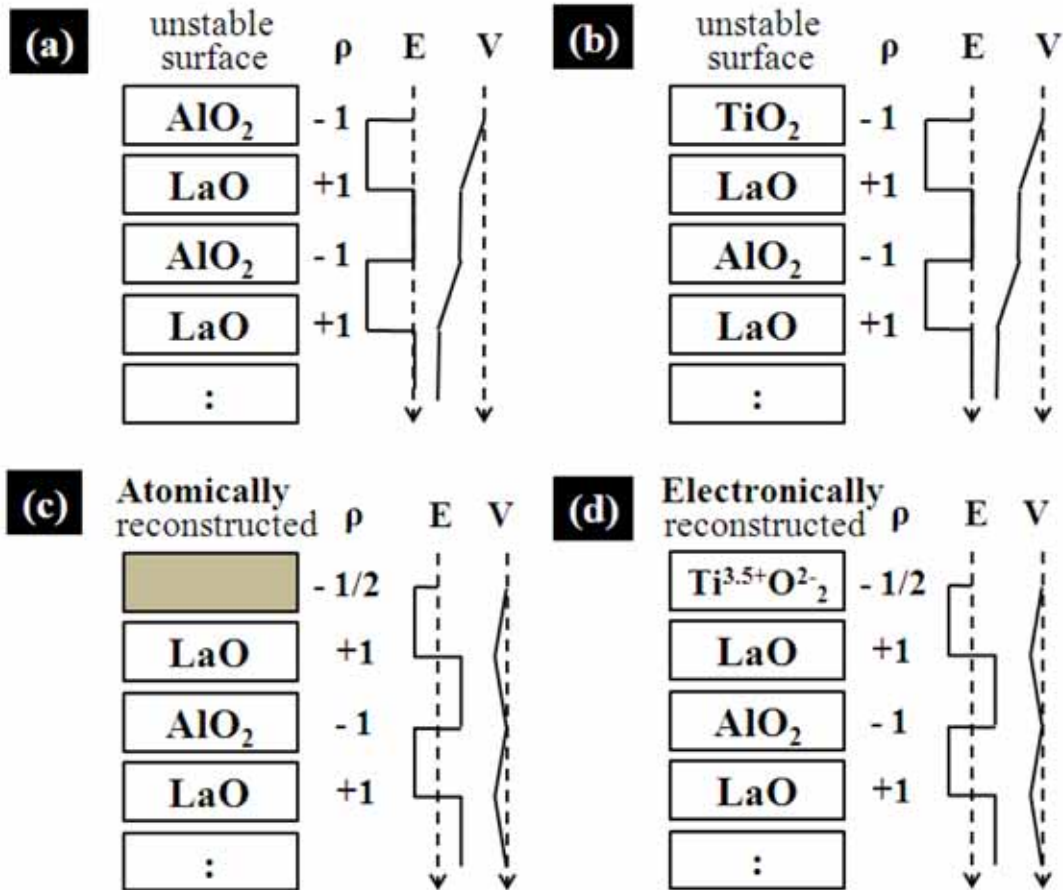


図 5.4  $\text{AlO}_2$  終端面の (a) 表面再構成前 (c) 再構成後の描像。  $\text{TiO}_2$  終端面の (c) 表面再構成前 (d) 再構成後の描像。

したがって、 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造における移動度の違いは、 $\text{TiO}_2$  成膜前の基板終端面の違いに起因した  $\text{TiO}_2$  薄膜の結晶性の差により生じたものと考えられる。終端面の違いは  $\text{LaAlO}_3$  基板の極性不連続性から生じているものと考えられ、極性不連続性による表面再構成の方法が  $\text{TiO}_2$  薄膜成長に影響を与えているものと推測される。



## 6 結論

本研究では、界面の原子層レベルで制御して作製したアナターゼ  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3(001)$  ヘテロ構造の作製を行い、その電気輸送特性について研究を行った。

$\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3(001)$  の界面構造に着目し、 $\text{TiO}_2/\text{AlO}_2$  界面を有する  $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造と  $\text{TiO}_2/\text{LaO}$  界面を有する  $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造を作製してその電気輸送特性を評価したところ、 $\text{TiO}_2/\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  構造では、 $\text{TiO}_2/\text{LaAlO}_3$  構造と比較して電気伝導度が高いことを見出した。さらに、両構造での  $\text{TiO}_2$  全体に分布したキャリア密度は同程度であり、 $\text{TiO}_2$  薄膜の巨視的な乱れの違いによってもたらされた移動度の違いが伝導度の違いの原因であることを明らかとした。

僅か一原子層の違いによって引き起こされた薄膜の構造の違いは、その成長初期表面状態と深く関係していると考察した。極性表面では、静電ポテンシャルの発散を補償すべく、表面原子の移動や脱離によって再構成がされている。このような表面に成長させた薄膜は、層状成長させることが難しい。ここで、極性表面の極性不連続性を電子的に補償できる層を原子層レベルで堆積することで、表面を電荷補償することで安定した層状成長を実現することが可能となる。本研究では、極性表面を有する  $\text{LaAlO}_3$  の  $\text{AlO}_2$  層上の  $\text{TiO}_2$  薄膜が前者に相当し、 $\text{LaTiO}_3$  一層の堆積後の  $\text{TiO}_2$  薄膜が後者に相当する。

本研究は酸化物エピタキシャル成長において重要な意味を持つ。特に、遷移金属など複数の安定な価数を持つ原子層を用いることで原子の再構成ではなく、電子による再構成のもと極性不連続性の解消し、安定した結晶成長を実現できる手法として期待される。ペロプスカイト型構造を初めとする複合酸化物薄膜の特異な物性を評価・探索する上で、高品質かつ信頼性の高い試料作製は必須である。本研究結果は、極性面を持つ酸化物を用いた人工ヘテロ構造作製において、信頼性の高い薄膜作製を行う方法を捻出したという点で、複合酸化物薄膜研究に大きな自由度を与えるものと考えられる。今後、本研究結果における極性終端界面エンジニアリングから、近年の特異な物性が発見され、試料構造の信頼性の観点から議論を必要とする研究分野において、新しい物性を議論し、理論を進展させることを期待する。

また、本研究で作製した高伝導性  $\text{TiO}_2$  薄膜は、透明導電材料としての応用も期待できる。伝導度の発現が不純物ドーピングに依存しないため、透過率の低下なく伝導性の向上が期待できる技術を見出したと言える。そのためには、移動度のさらなる向上と現在伝導に寄与しているキャリアの生成機構に関する研究が必要である。

## 参考文献

- [1] <http://www.nikkeibp.co.jp/archives/381/381372.html>
- [2] <http://gomu.jp/item/10672>
- [3] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [4] 鯉沼秀臣、「酸化物エレクトロニクス」培風館 (2001).
- [5] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [6] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A. S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J. M. Triscone, and J. Mannhart, *Science* **317**, 1196 (2007).
- [7] W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop and R. W. Grant, *Phys. Rev. B* **18**, 4402 (1978).
- [8] N. Nakagawa, H. Y. Hwang and D. A. Muller, *Nature Materials* **5**, 204 (2006).
- [9] G. Herranz, M. Basletic, M. Bibes, C. Carretero, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzic, J.-M. Broto, A. Barthelemy, and A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 216803 (2007).
- [10] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Borjesson, E. Olsson, T. Claesson, and D. Winkler, *Phys Rev. B* **75**, 121404 (2007).
- [11] A. Brinkman, M. Huijben, M. Van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, G. Van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgenkamp, *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
- [12] M. Basletic, J. -L. Maurice, C. Carretero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, and A. Barthelemy, *Nature Mater.* **7**, 621 (2008).
- [13] P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martoccia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca, and Y. Yacoby, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155502 (2007).
- [14] C. Lee, J. Yahia and J. L. Brebner, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1971).
- [15] Y. Hotta, T. Susaki, and H. Y. Hwang, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 236805 (2007).
- [16] G. S. Herman and Y. Gao, *Thin Solid Films* **397**, 157 (2001).
- [17] K. S. Takahashi and H. Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 082112 (2008).
- [18] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).

- [19] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997)
- [20] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8269 (2005).
- [21] B. Oregan and M. Graetzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [22] M. B. Farah, F. Lapique, and M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3350 (1998).
- [23] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- [24] T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1063 (2005).
- [25] Y. Yamada, H. Toyosaki, A. Tsukazaki, T. Fukumura, K. Tamaura, Y. Segawa, K. Nakajima, T. Aoyama, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *J. Appl. Phys.* **96**, 5097 (2004).
- [26] S. J. Wang, W.-T. Chang, J.-Y. Ciou, M.-K. Wei, and M. S. Wong, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 898 (2008).
- [27] S. Yamamoto, T. Sumita, T. Yamaki, A. Miyashita, H. Naramoto, *J. Crystal Growth* **237**, 569 (2002).
- [28] S. Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto, and T. Yamaki, *Thin Solid Films* **515**, 1901 (2006).
- [29] Y. Li and T. Ishigaki *J. Crystal Growth* **242**, 511 (2002).
- [30] <http://www-sp.phy.cam.ac.uk/research/HASooverview.php3>
- [31] M. Murakami, Y. Matsumoto, K. Nakajima, T. Makino, Y. Segawa, T. Chikyow, P. Ahmet, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2664 (2001).
- [32] T. C. Kasper, S. M. Heald, C. M. Wang, J. D. Bryan, T. Droubay, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, A. J. Kellock, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217203 (2005).
- [33] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **39**, 105 (2000).
- [34] 中山元志、「酸素欠損を導入した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の輸送特性と電子状態」、東京大学 卒業論文 (2006).
- [35] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*, Wiley, New York (1994).

- [36] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3922 (2002).
- [37] J. -P Jacobs, M. A. S. Miguel, and L. J. Álvarez, *J. Mol. Struct.* **390**, 193 (1997).
- [38] J. -P Jacobs, M. A. S. Miguel, J. E. Sánchez, and L. J. Álvarez, *Surf. Sci.* **389**, L1147 (1997).
- [39] P.A. W. van der Heide and J. W. Rabalais, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 350 (1998).
- [40] Yao, P. B. Miguel, S. S. Perry, D. Marton, and J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **108**, 1645 (1998).
- [41] C. H. Lanier, J. M. Rondinelli, B. Deng, R. Kilaas, K. R. Poeppelmeier, and L. D. Marks, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 086102 (2007).
- [42] S. Geller and V. B. Bala, *Acta Crystallogr.* **9** 1019 (1956).
- [43] H. Fay, C.D. Brandle, *Crystal Growth*, Pergamon, Oxford, p.51 (1967).
- [44] H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser, C. D. Brandle, *J. Mater. Res.* **5** 183 (1990).
- [45] Z.L. Wang, A.J. Shapiro, *Surface Sci.* **328**, 141 (1995).
- [46] Z.L. Wang, A.J. Shapiro, *Surface Sci.* **328**, 159 (1995).
- [47] T. Higuchi, Y. Hotta, T.Susaki, A. Fujimori, and H.Y. Hwang. *Phys. Rev. B* **79**, 075415 (2009).

## 7 謝辞

本研究はハロルド・ユンス・ファン教授指導のもと東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻の修士課程修了研究として行われました。

初めに、私にこのような未開でたいへん興味深い研究テーマを与えてくださったハロルド・ユンスン・ファン教授に深く感謝の意を示します。研究をとおして先生は高い開拓精神のもと、私に次の実験への指針を示し続けてくださいました。本研究を進めるにあたり、助教の疋田育之先生に大変お世話になりました。先生はお忙しい中、研究進行指導、学会発表指導をしてくださいました。さらに、先生の人情厚く、熱心なご指導により、たくさんの挫折の中でも研究生活を続けることができました。

ベル・クリストファー助教には電気抵抗測定のご指導から、英語での中間発表を指導して下さった際に大変お世話になりました。先生は料理や陶芸がご趣味で、たびたび研究室内でパーティーを企画して下さり研究室内を盛り上げてくださいました。

入学当初、研究室内で右も左もわからない私に、懇切丁寧に研究・発表指導をして下さいました太田裕一(三菱電機株式会社)さんへの感謝は計りしれません。小塚裕介(東北大学助教)さんはPLD装置を初め試料作製、実験手法のノウハウたくさん教えてくださいました。また、研究室全体をみて後輩に親しみ易い雰囲気をもって気遣いをされる姿勢は、組織の中での役割を考える際に大変勉強になりました。立川卓君には拙い説明を根気強く聴いてくれたことに感謝します。彼の研究に対する高いモチベーションと、先輩として実験をともに遂行することで、私に研究の楽しさを再認識させてくれる機会を与えてくれたことに感謝します。簗原誠人博士にはPLD法による薄膜作製についての深い知見を私にご教授下さったことを感謝いたします。

私が出会うことのできた、優秀かつ高いモチベーションをもったファン研究室のすべてのメンバー、謝燕武(シエ ヤンウー)博士、矢嶋 起彬(D2)さん、樋口卓也(D2, 東京大学五神研究室)さん、金 民祐(D1)さん、細田雅之(D2)さん、佐藤弘樹(M2)君、原島 慧(M2)君、武安 光太郎(M2, 東京大学福谷研究室)君、日高 剛朗(M2, 東京大学十倉研究室)君、Hans Boschker(Univ. of Twente)さん、川村 元秀(国際技術開発株式会社)さん、栗田 萌(M1, 東京大学今田研究室)君、若村 太郎(東京大学大谷研究室 M1)君、井上 悠(M1)君、Boggi Kim 准教授(Pusan National University), Daeyoung Kwon(D3, Pusan National University)さん、Bongju Kim(D2, Pusan National University)さん、Youngsoo Wu(D1, Pusan National University)さんに感謝の意を捧げたいと思います。

さらに、いつも明るくファン研究室の雰囲気盛り上げてくれました秘書の田中 真紀  
子さんに感謝を捧げます。