グラファイト超薄膜の伝導機構の解明と制御

研究代表者名

筑波大学·大学院数理物質科学研究科·神 田 晶 申

研究分担者名

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・後藤秀徳、筑波大学・大学院数理物質科学研究科・田中翔

#### 1. はじめに

グラファイトは、電気伝導度が高いために半世紀以上にわたって多くの基礎・応用研究の対象となってきた が、特に2004年に極めて容易なグラファイト超薄膜、グラフェンの形成方法が発見されて以降はゲート電圧 によるキャリア密度の制御が可能となり、基礎科学、応用の両面においてアクティブな研究分野を形成してい る。本研究では、グラファイト超薄膜を新規メゾスコピック系実現のための舞台と捉え、その2次元電子系の さまざまな環境における振る舞いを実験的に理解することを目的としている。昨年度に引き続き、グラファイ ト超薄膜と超伝導体や磁性体との接合を形成して、電子、クーパー対、スピンの振る舞いを理解するための実 験を行った。また、今年度から、グラファイト超薄膜に各種原子分子のインターカレーションや表面吸着を施 すことによって新機能性を発現させ、それをゲート電圧によって制御することを目標とした実験を開始した。

## 2. 研究経過

劈開法によってグラファイト超薄膜を高ドープシリコン基板上に形成し、電子ビームリソグラフィー、真空蒸着、プラズマエッチングによって超伝導体、磁性体接合デバイスを作製した。その伝導特性を液体ヘリウム 温度、希釈冷凍機温度で測定した。また、インターカレーションの実験では、インターカラントとしてカリウ ムを選定した。グローブボックスに蒸着装置とアニール炉が直結した装置を立ち上げ、グラフェン表面にカリ ウムを蒸着する前後の電気伝導の比較を行った。金属材料研究所岩佐グループとのディスカッションや実験室 見学を通して有益なアドバイスを多数受け、研究に反映させた。

3. 研究成果

超伝導体接合では、昨年度に見出した、多層グラフェンにおける近接効果誘起超伝導臨界電流の特異な温度 依存性の起源を明らかにすべく実験を行った。単層グラフェン接合を用いた対照実験では、臨界電流の温度依 存性が従来の Kulik-Omel'yanchuk 理論(dirty limit)でよく説明できることが明らかになった。このことか ら、多層グラフェンで見られる特異な振る舞いには、グラフェン層間のゲート電界遮蔽によるキャリア密度の 空間分布が大きな役割を果たしていると考えられる。詳細について、理論家を交えて検討を行っている。

磁性体接合では、多層グラフェンにおいてスピン信号がゲート電圧に大きく依存することを見出した。これ は、実効的なコンタクト抵抗がキャリア密度に依存するという、多層膜に特有の性質を考慮すると、高橋・前 川の理論(Phys. Rev. B 67, 052409 (2003))によって定性的に説明することができる。

インターカレーションの実験では、以下に示す手順によって、試料作製・極低温測定を行う方法を確立した。 ①配線済みグラフェン試料上面にカリウムを蒸着、②不活性ガスで満たしたグローブボックスに試料を搬送 し、必要に応じてチューブ炉でアニール、③紫外線硬化接着剤を用いて試料を不活性ガスでシール、④試料を 低温冷却装置まで搬送、⑤低温冷却装置を真空にし、冷却・測定を実行。4Kまでの測定で、カリウム蒸着に よって移動度が減少すること、電荷中性点(キャリア密度が最小になるゲート電圧値)がマイナスに移動する ことが観測された。これらのことは、カリウムによって電子がドープされるとともに、荷電不純物が増えるこ とで散乱、電荷中性点での状態密度が増えたことに起因すると考えられる。

4. まとめ

今年度の研究で、多層グラフェンにおけるスピン、クーパー対の伝導は単層グラフェンとは大きく異なり、 ゲート電界の遮蔽が大きな役割を果たすことを示した。この性質をうまく使うことで、デバイスに新しい機能 性をもたらすことができると考えている。また、インターカレーションの実験では、4Kまでの測定で、カリ ウムがグラフェンに付着していることを確認できた。今後、希釈冷凍機を用いて極低温測定を行うとともに、 試料作製プロセスの更なる改良を行う予定である。岩佐研究室ではインターカレーションに関する豊富な知識 と経験が蓄積されているので、21年度はさらに共同研究を推進したいと考えている。

# 全電子混合基底法第一原理計算による基板上のナノ物質構造の研究

# 研究代表者名 産業技術総合研究所・村上純一

## 研究分担者名

# 物質・材料研究機構・ナノ有機センター・三木一司、横浜国立大学・大学院工学研究院・大野かおる 横浜国立大学・大学院工学研究院・石井聡、理化学研究所・中央研究所・飯高敏晃 筑波大学先端学際領研究センター・重田育照、東北大学・金属材料研究所・川添良幸

#### 1. はじめに

本所川添研の研究グループが独自に開発している全電子混合基底第一原理シミュレーションプログラムTO MBOの継続的開発と、本所のスーパーコンピューター上でTOMBOや市販の第一原理シミュレーション計 算プログラムVASP等を用いた数値計算による大規模シミュレーション計算によるナノ物質構造解析を実 験・理論の共同研究体制で行っている。特に、金属内包フラーレンの生成過程や特異な物性に関する理論解析 を詳細にわたって行った。実験的には、申請代表者のグループがタングステン・ナノクラスターのサイズ分別 生成を行い、各種基板上に担持させた構造体を作成し、NOx等との反応性を検討した。この研究からは触媒 活性の研究として極めて重要な成果が得られつつある。

#### 2. 研究経過

本研究グループは、実験と理論の共同による新規物質開発と物性発現を目標としており、日常的に電子メール での連絡を取り合って成果を共有している。また、年に数回、直接的な会合を開催し、情報交換を行った。実 験と理論の具体的な進行は全く独自に行っており、成果に関する打ち合わせが主体となる。進捗状況に応じ、 その成果を学術誌に個別、または共同で公表してきた。タングステンクラスターの原子数分別の高度化におい ては進捗があり、シミュレーション計算もそれに対応して実施した。各種基板上への整列と、触媒反応に関し ては今後の課題となるため、21年度も共同で研究を継続する予定である。

#### 3. 研究成果

我が国では珍しい定式化から全く独自の第一原理シミュレーション計算プログラムであるTOMBOの開発 を本研究グループとして継続的に行い、一般化勾配近似に関して従来より計算精度の向上を得た。クラスター に関しては全電子法の特徴を生かし、高エネルギーでの粒子衝突過程のシミュレーション計算を実施した。こ れは他の市販プログラムでは実行出来ない本研究グループ独自の成果である。結晶や表面のナノ構造体に関し ては、現在、ガンマ点のみの計算が可能であるため、その改良を行い、テスト計算と、クラスレート水和物に 対する大規模シミュレーション計算を実施した。実験は、タングステンクラスターの原子数分別をより高度化 し、基板上への整列を試みた。シミュレーション計算で実験結果の解析を行い、現在、成果をまとめて公表す る準備をしている。具体的な成果は別紙2にまとめて示した。

## 4. まとめ

実験研究家を代表とし、従来から共同でプログラム開発と共同研究を継続している理論グループの参画を得て、初期の目的を達成している。独自開発の全電子混合基底法プログラムTOMBOは結晶計算がまだ不安定であり、各種結晶構造に対してガンマ点以外でも信頼できる数値が得られる様に改良を重ねる必要がある。実験と理論の共同研究としての成果として、金属内包フラーレンや金属クラスターに関する基礎的な研究結果を公表した。

ナノケージ物質の構造と物性に関する研究

滋賀県立大・工 奥 健夫、阪大・産研 小井 成弘、菅沼 克昭 東北大・金研 川添 良幸、Rodion V. Belosludov、平賀 賢二

1. はじめに

1985年の C<sub>60</sub>の発見以来、20年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年に BN ナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものの BN 系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN 系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ(Eg = 6eV)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BN ナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN 系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。本研究では、BN ナノホーン・チューブ構造を形成し、高分解能電子顕微鏡(HREM)による原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。

2. 研究経過及び研究成果

BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>系 CVD 法により 1400-2000℃の条件で、5 回対称型 BN ナノホーンを合成した。また BN ナノ 物質の合成として、Fe<sub>4</sub>N、 Fe、 FeB、B 粉末及び B 圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備 し、100 sccm の窒素ガス流下で 450~1000 ℃加熱を行った。得られた BN ナノ物質の精製として、HCl、HNO<sub>3</sub>、 ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、Fe 内包 BN ナノ物質、巨大 BN ケージやカップスタッ ク型 BN ナノチューブを選択的に分離した。

JEM-200CX (加速電圧 200kV)、JEM-3000F (加速電圧 300 kV) を用いて HREM 観察を行った。サンプルは、 カーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM 観察は 300 kV 電子顕微鏡で行った。また、合 成した物質の組成分析は、JEM3000F に搭載されている EDX (energy disperisve X-ray spectroscopy)分析装置を用 いた。HREM 像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。

HREM による構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV-X α 法による第一原理分子軌道計算を用いた。HREM シミュレーションは、Multi-slice 法を用いた。

BN ナノホーンの BN {002} 面がナノホーン軸に対して 37 度傾いており、これらの模式図と原子配列モデル を、実験データと計算より構築したものが図1である。またこのナノホーンの成長の様子を実験的に観察し、 ナノホーン成長の活性化エネルギーが 2.3eV であることを明らかにした。カップスタック型構造のエネルギー 計算から、カップが積層することにより、構造が安定化していくことがわかった。

3. まとめ

このBNナノホーン構造の安定性と構造特異性を生かす ことにより、ガス貯蔵・電子ビーム電解放出など様々な応 用が考えられ、今後の発展が期待される。

4. 発表論文

- 1. Synthesis and nanostructure of boron nitride nanotubes grown from iron-evaporated boron, T. Oku, N. Koi and K. Suganuma, Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 1805-1807.
- Growth of boron nitride nanohorn structures, T. Oku, K. Hiraga and T. Matsuda, Mater. Trans. 49 (2008) 2461-2464.
- Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes, T. Oku, N. Koi and K. Suganuma, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 1228-1231.



図 1.(a)ナノホーン軸、(b)h-BN の<110>方向から見た BN {002}層の積層モデル図.ナノホーン軸に(c) 平行、(d)垂直方向から見た原子配列モデル.

# 新規ナノ物質開発の基盤としての金属クラスターの物性・反応性解明

研究代表者 豊田工業大学・クラスター研究室・近藤 保 研究分担者 豊田工業大学・クラスター研究室・寺嵜 亨、市橋正彦、安松久登 東北大学・金属材料研究所・川添良幸、水関博志、高橋まさえ

# 1. はじめに

2-10<sup>2</sup>個程度の原子・分子集合体であるクラスターは構成原子数(クラスターサイズ)や組成に 応じて物性および反応性が劇的に変化する。我々は、サイズ選別された金属クラスターの電子 構造、磁性、反応性を気相中で研究し、それらの関係を明らかにしてきた。また、こうしたク ラスターを固体表面に担持し、表面との相互作用による物性変化の解明も行なっている。こう したクラスターの物性・反応性の研究には、理論的手法の適用が不可欠であり、従来の分子科 学および固体物理の枠組みを越えた新たなクラスターの理論が必要となる。そのため我々は、 クラスターの物性・反応性を実験的に研究するとともに、その実験結果を解明するために密度 汎関数法を用いた理論的考察を行なってきた。ここでは特に、メタノール吸着コバルトクラス ターイオン Co<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>m</sub><sup>+</sup> の赤外領域での電子遷移に関して報告する。

#### 2. 研究経過

豊田工大・クラスター研のクラスター反応解析装置を用いて実験を行ない、ここで得られた 結果を解釈するために、東北大・金研のスーパーコンピューターを利用して量子力学計算を行 なった。

高真空下で生成した Con<sup>+</sup>にメタノール分子を吸着させ、Con<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>m</sub>を生成した。質量選別 された Con<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>m</sub> に波長可変赤外レーザー(3000-7000 cm<sup>-1</sup>)を照射し、解離生成した Con<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>m-1</sub>を質量選別器により検出した。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用

いて Co<sup>\*</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sup>\*</sup>, Co<sup>\*</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sup>\*</sup>(CH<sub>3</sub>)(OH)などの構造を精 度よく求めた。基底関数としては 6-311G+(d,p)を用い、交換・ 相関汎関数には BPW91 を用いた。このようにして構造決定 したクラスターの振動数および電子遷移エネルギーを計算し、 実験で得られたスペクトルとの比較を行なった。

## 3. 研究成果

図1にCo<sub>n</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub> (n = 1-3)の赤外光解離スペクトルを示 す。中赤外領域ではメタノールのCH (3000 cm<sup>-1</sup>)およびOH 振動(3600 cm<sup>-1</sup>)の赤外吸収に由来する解離を観測した。さら に、Co<sub>2,3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub> では、中赤外から近赤外へかけて、波数 の増加とともに光解離断面積が徐々に増加することを見出し た(図中灰色部分)。このような光解離を引き起こす要因を明 らかにするために、(時間依存)密度汎関数法を用いて、 Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>の構造、振動数および電子遷移エネルギーを求 めた。その結果、Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>には図2のような構造異性体 が存在することが示唆された。エネルギー的には Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)のほうが1.1 eV 安定である。それぞ れのOH 振動数は実験によって得られたスペクトルをよく再 現している。一方、Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)は近赤外領域に電



図1. 赤外光解離スペクトル。



図 2. Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>の異性体の構造(左)、振動スペクトル(中)、および、電子スペクトル(右)。

子遷移を持つが、Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub> はほとんど持たない。このことから、観測された吸収は Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)の電子遷移によると考えられる。またこの電子遷移は、HOMO 付近の 準位から LUMO 付近の準位への遷移に帰属される。この系では、メタノール分子の吸着構造の 違いにより、OH 振動よりも電子遷移エネルギーが敏感に変化する。

また、同様に Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(N<sub>2</sub>)においても、波数 5000 cm-1 以上の赤外領域において光解離が観測さ れた(図 3 参照)。計算により、Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(N<sub>2</sub>)の安定構造を求めたところ、図 4 に示すような 5 つの構 造異性体が得られた。Co<sub>3</sub><sup>+</sup>と N<sub>2</sub> との間の相互作用は比較的小さいが、計算によって得られた電 子スペクトルは構造異性体によって大きく異なっている。また、これらの異性体の比較では、 エネルギー的に最安定な構造が、実験で得られたスペクトルを再現しているように見える。

このように分子吸着金属クラスターの赤外領域の電子スペクトルは吸着構造の同定に決定的な情報を与える可能性を示唆している。また、金属クラスターの反応性に大きな影響を及ぼす、



図 3. Co3<sup>+</sup>(N2)の赤外光解離スペ

クトル。

# 4. まとめ

る。

Co<sub>n</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>の赤外光解離スペクトルを測定し、CH 振動 および OH 振動に由来するピーク、および、電子遷移に由来 するピークを観測した。(時間依存)電子密度汎関数を用いた 計算では Co<sub>n</sub><sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)の振動数および赤外領域の 電子遷移エネルギーが得られたスペクトルをよく再現する ことを見出した。このことから Co<sub>n</sub><sup>+</sup>上で CH<sub>3</sub>OH 分子は CH<sub>3</sub> と OH とに解離して吸着することが示唆される。

HOMO, LUMO付近の電子構造を解明できるものと考えられ



図4. Co<sub>3</sub><sup>+</sup>(N<sub>2</sub>)の異性体の構造と電子スペクトル。図中の数字はN<sub>2</sub>の吸着エネルギーを表す。

有機金属化学堆積法による酸化亜鉛薄膜成長および発光デバイスの開発

(独)物質・材料研究機構 センサ材料センター・角谷正友 東北大学・金属材料研究所・塚崎 敦 東北大学・金属材料研究所・川崎雅司

1. はじめに

III-V 族窒化物系材料の発光デバイス(LED)よりも高い発光効率が期待される酸化亜鉛(ZnO)系 LED を有機金属化学堆積法(MOCVD)で開発するために研究を行ってきた。ZnO 薄膜の p 型化が必須であり、 そのためには MOCVD-ZnO 薄膜自体の高品質化を図らなければならない。また、LED の高輝度化には活性 層に MgZnO/ZnO 量子井戸構造を形成する必要があるので、MOCVD による MgZnO 混晶化は重要な課題で ある。

#### 2. 研究経過

我々は CVD 用に開発したレーザー加熱装置による温度変調と H<sub>2</sub>ガス雰囲気によって 2 次元成長する ZnO 薄膜を実現してきた。この成長技術を基盤に、酸化ガス・Zn 原料である diethyl zinc (DEZn)の供給量をパラ メーターに a 面サファイア基板上の ZnO 薄膜の特性について検討した。また、Mg 原料として III-V 族窒化物 の p型ドーパント原料として使用されている bis-cyclopentadienyl Mg(Cp2Mg)を用いて MgZnO 薄膜成長に ついて検討を行った。

3. 研究成果

DEZn と酸化ガスに №O を用いて成長した ZnO 薄膜の(10・0)面ロッキングカーブの半値幅が DEZn の供給 量の増加とともに減少することがわかった。図に示すように FWHM 値が減少する(面内の揺らぎの低減)と 共に、発光寿命が 2.6nsec まで延びる傾向にあることもわかった。長い発光寿命を持つ ZnO 薄膜を 10K で

PL 測定したところ、FA n=2 に相当する高次の発光も観測された。ホール測定から求めた移動度は室温で 52cm<sup>2</sup>/Vsec、100K で 236cm<sup>2</sup>/Vsec であり、その温度依存性から、キャリア散乱機構が格子振動からイオン化不純物散乱が支配的になる温度が 100K に低温化することがわかった。また、キャリア濃度の活性化エネルギーは 42meV から 51meV へと向上した。ZnO 薄膜中には Zn 空孔が多数存在することが報告されているので、DEZn 供給量を増加させると Zn 空孔が低減されて特性が向上したのではないかと考えられる。

酸化源として N<sub>2</sub>O ガスを用いて Cp<sub>2</sub>Mg と DEZn を同時に 成長装置内に導入することで 485-525℃という狭い温度範囲 内で Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O の配向した薄膜を得ることができた。X 線回 折および光電子分光から求めた Mg 組成は導入した Mg/Zn の 供給量比よりも多くなる傾向にあった。これは Mg と比較し て Zn の蒸気圧が高いためにレーザー加熱温度変調において 高温アニール時に Zn が蒸発していると考えられる。熱力学 的 に 取 り 込み 可 能 と され て い る Mg15% 程 度 ま で の Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 混晶薄膜を形成することができた。



図 ZnO(10・1)面のロッキングカーブ半値幅と室温での発光寿命との相関.

4. まとめ

MOCVD-ZnO 系薄膜による LED 開発に向けて、レーザー加熱機構による基板温度変調を取り入れた MOCVD 法を用いて ZnO 薄膜の高品質化と MgZnO 混晶化について検討を行った。室温の発光寿命が 2.6nsec と光学特性に優れた ZnO 薄膜と 15%まで異相を含まない Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 薄膜を MOCVD で形成することができ た。 研 究 課 題 名 歪み誘起による新規強誘電性材料の開発とその発現機構の解明

# 研究代表者名

# 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・山田智明

## 研究分担者名

## 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・舟窪浩、東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

1. はじめに

近年、環境調和型の新規強誘電体材料の研究が盛んに行われているが、強誘電体の基本となる歪んだ格子構造を実現するためには、鉛やビスマスといった孤立電子対を持つイオンの代替を探す必要があり、これには限界がある。しかし薄膜では、格子歪みの安定化手法として、基板と膜の格子定数や熱膨張のミスマッチを利用する事ができ、例えばチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)のような本来強誘電性を示さない材料においても強誘電性の発現が可能となる。しかし一方で、このような格子歪みが他の構造相転移も引き起こし、これが誘電特性に影響を与える可能性がある。実際にSrTiO<sub>3</sub>のようなペロブスカイト構造の場合、酸素8面体が微小回転する構造相転移の存在/可能性がしばしば議論されている。従って、格子歪みよって誘起される強誘電性を明らかにする上で、高分解能な構造解析と誘電特性との比較が今後必須である。

本研究では、大きな面内圧縮歪みが導入されたエピタキシャル SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、歪みと酸素8面体の回転に伴う構造相転移の関係を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 研究経過

従来から使われている単結晶 LaAlO<sub>3</sub>, (La<sub>0.18</sub>Sr<sub>0.82</sub>)(Al<sub>0.59</sub>Ta<sub>0.41</sub>)O<sub>3</sub> [LSAT]基板等の他に、これらよりも約2倍の 熱膨張係数を持つホタル石型フッ化物 CaF<sub>2</sub> 基板上に SrTiO<sub>3</sub> 薄膜のエピタキシャル成長を試みた。

その後、最も歪み量の多かった SrTiO<sub>3</sub>/LSAT 薄膜を中心に、XRD によって薄膜の配向性・結晶性・歪みを、 東北大の高分解能 TEM を用いて薄膜のナノ構造と酸素 8 面体の回転に起因する超格子反射の観測を行った。

#### 3. 研究成果

(001)cLaAlO<sub>3</sub>, (001)LSAT, (001)CaF<sub>2</sub> 基板上に作製した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜は(001)エピタキシャル成長し、それぞれ約 -0.7、-0.9、-0.7%の面内歪み(圧縮)を有していることが XRD 測定から明らかになった。最も歪み量の多い (001)SrTiO<sub>3</sub>/LSAT 薄膜において、室温における[130]方位の TEM 回折像の (3/2 1/2 1/2)スポットに酸素 8 面体 の回転に伴う弱い超格子反射が観測されたことから、室温付近で Antiferrodistortive (AFD)相であることが示唆 された。このことから、約-0.9%歪んだ SrTiO<sub>3</sub>の AFD 相への相転移温度は、歪みの無いバルクにおけるそれ (105K)よりも 190K 以上高く、また、Landau 理論から予想される値よりも大幅に高い温度であることが明 らかになった。また[013]方位の回折像には超格子反射が見られない事から、面内圧縮歪みにより SrTiO<sub>3</sub>の酸 素 8 面体が基板垂直軸を中心に回転することが示唆された。(図)

SrTiO<sub>3</sub>薄膜における歪みの効果を再確認するために、SrTiO<sub>3</sub>基板上 にSrTiO<sub>3</sub>薄膜をホモエピタキシャル成長させた歪みの無いサンプル を作製しTEM回折像の観察を行なった。その結果、超格子反射が見 られないことから、(001)SrTiO<sub>3</sub>/LSAT薄膜で観察された超格子反射が 薄膜の歪みに由来していることが確認された。



Fig. TEM diffraction of SrTiO<sub>3</sub> film on LSAT substrate along [ $\overline{1}$ 30] and [01 $\overline{3}$ ] directions at room temperature. The schematic diagram of SrTiO<sub>3</sub> lattices is also illustrated.

# 4. まとめ

本共同研究によって、面内圧縮歪みを有する SrTiO<sub>3</sub>薄膜では、酸素 8 面体の回転に伴う AFD 相の出現温度 が、これまでの予測値よりも大幅に高いことが明らかになった。同様に高い AFD 相転移温度を観察した例が 過去1件報告されているが、XRD が使用されたため LSAT 基板のように基板に超格子反射が現れる組み合わ せでは観測できなかった。本研究では、東北大学のナノプローブを用いて断面 TEM 回折像をとることでこれ を実現しており、-0.9%と非常に大きく歪んだサンプルでの測定が初めて可能なった。今後、温度調節可能な TEM フォルダーを使用して、超格子反射の温度依存性を観察する事により、AFD 相転移温度の同定および強 誘電体相転移との関連性が明らかにできると期待している。