

## 1. 研究課題名

「低次元超構造のコンビナトリアル分子層エピタキシー」

研究代表者 鯉沼 秀臣

## 2. 研究実施概要

本研究は人工的に設計された結晶、超格子、ナノデバイスの開発効率を飛躍的に高める革新的高速合成・評価技術を確認し、よって新たな物質機能を組織的に探索することを目的とする。

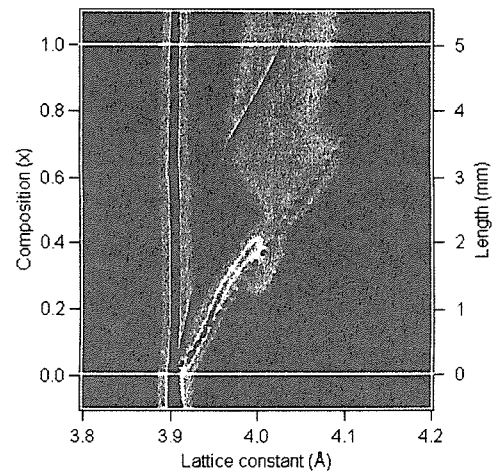
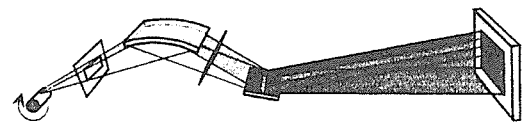
前年度までに開発を行ってきたコンビナトリアル合成装置、材料設計のための計算機シミュレーションプログラムや高速評価装置について、さらに汎用性を高めるための改良を行うとともに、コンビ手法をデバイスプロセスなど他のプロセスに適用するなど、積極的な展開を図った。その一方で高速評価法については、前年度の走査型マイクロ波顕微鏡、走査型X線回折に加え、走査型SQUID顕微鏡を用いた高速磁気特性評価法の共同研究、一括X線回折装置の企業との共同開発など、コンビナトリアル合成に見合った高速評価法の開発に著しい進展が見られた。今後は、物質設計の指針となる理論計算予測と合成、および物性評価のそれぞれが密に連携をとり、新規材料の探索と物性の発見にコンビナトリアル分子層エピタキシーが強力な手法となることを実証していく。また、実用材料のコンビナトリアル開発について、企業との共同研究に積極的に取り組む。得られたさまざまな実験結果や理論的予測はデータベースとして活用し、コンビナトリアル物質探索のさらなる高効率化を目指す。

## 3. 研究実施内容

### (1) 酸化物超構造の形成と評価

鯉沼グループでは、これまで開発を行ってきた2種類のコンビナトリアル薄膜形成装置、「コンビナトリアルレーザMBE装置」と「コンビナトリアル超格子作成装置」の試作機を用いて、新たな材料探索を積極的に進めてきた。例えば、非線形光学結晶の1つであるGdCOBの単結晶表面の原子レベル平坦化技術を確認し、その上に温度とレーザ条件をコンビナトリアルパラメータとする1日の実験でGdYCOBのエピタキシャル薄膜を成長させることに初めて成功し、組成制御や超格子化へと展開しつつある。また、ペロブスカイト型酸化物である $\text{SrHfO}_3$ を母体結晶としたTm発光体の蛍光材料の探索では、AサイトをBaで置換したコンポジションスプレッド法により、蛍光特性の系統的な失活現象が明らかにされ、原子レベルでの蛍光特性の失活機構に関する基礎的な知見が得られ始めている。さらに超格子作成では、ライブラリーの集積度を飛躍的に向上させ、一列に10個の超格子薄膜を作成できるようになった。

一方、これまでのMBE条件下でのコンビナトリアル合成に加えて、PLD条件下でのカーセル型の新たなコンビナトリアル合成システムを考案し、高温超伝導などの材料のコンビナトリアル合成に威力を発揮し始めている。さらに高温超伝導材料を用いたジョセフソン接合などのデバイス作成プロセスに、このカーセル方式を応用し、再現性のあるデバイスプロセスを考案した。評価に関しては、一括して複数のコンビ試料のX線回折を短時間で測定できるコンビナトリアルX線回折装置を理学電機と共同開発し、周期構造と組成に依存した格子定数の変化、ストレスの緩和などの現象を詳細に調べることができた(図1)。また、走査型SQUID顕微鏡を用いた磁気特性の評価では、



図：コンビX線の原理とSTO/BTOアロイの格子緩和  
STO/BTOの臨界組成前後で基板からのストレスが解放され、格子緩和が生じている。

ペロブスカイト型巨大磁気抵抗材料の磁気相図の高速評価の可能性を実証した。さらに、種々の3d元素をコンビナトリアルにドーピングしたTiO<sub>2</sub>薄膜のなかで、磁区構造が観察されるものが見い出され、面白い展開を見せ始めている。

## (2) 超構造の設計

分子層エピタキシーや低次元構造の実現には、原子・分子レベルでの結晶成長機構、析出分子の表面拡散過程、結晶核形成過程、ヘテロ接合界面などに対する深い理解が必要である。しかし、実験的にはこれら素過程を詳細に解明することは非常に困難であり、理論化学的アプローチが期待されている。宮本グループでは、有限温度下での化学反応をシミュレーションすることが可能な高速化量子分子動力学法をこれまでに開発してきた。11年度は、そのプログラムを実用系に適應させるために大幅な拡張に成功した。具体的には、シリコンなどの共有結合系にしか対応できなかった上記プログラムを酸化物対応にするための定式化とプログラム開発、上記手法を用いた結晶成長シミュレータの開発、スピンを考慮できる開殻系への拡張などを行い、表面化学反応を含むダイヤモンドの結晶成長ダイナミクス、Liイオン電池の正極材料であるLi<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>中でのLi拡散に伴うCoイオンの電子移動ダイナミクス、金属触媒表面での分子の解離吸着ダイナミクスなどを解明することに成功した。

また、昨年度までに開発した結晶成長シミュレータMOMODYを用いて、酸化物薄膜成長におけるハイヤーオーダーエピタキシー機構の解明に成功した。具体的にはサファイア(0001)面上にMgO分子を連続的に析出させた場合に、MgO薄膜は(111)配向を有し、3次元量子ドット構造をとることを予測した(図2)。さらに、本系ではハイヤーオーダーエピタキシー成長が実現されており、そのメカニズムも解明された。

## (3) 超構造の光物性

瀬川グループでは、鯉沼グループがSCAM格子整合基板上にコンビナトリアル作成したZnO薄膜ライブラリーの光学スペクトルを幅広い温度領域で測定を行った。ZnO単膜の6Kでの透過スペクトルにおいてはA(367.0nm)およびB励起子(366.3nm)共鳴に帰属できる2つのピークが分離して初めて観測された。スペクトルにおける鋭いピーク構造は小さな励起子無輻射レートを反映し、ZnOの高い結晶性に起因すると考えられる。反射スペクトルにおいてもA,B励起子共鳴に対応する2振動子構造の観測に成功した。その結果、吸収スペクトル幅の温度依存性を詳細に調べることができ、励起子・フォノン間の相互作用定数が定量的に求められ、ZnOレーザ素子の特性評価に必要な基礎データが得られた。

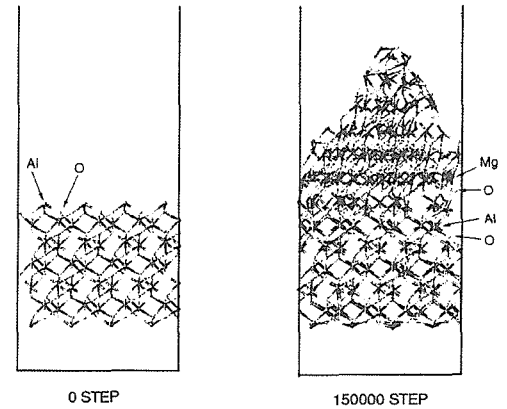


図2：サファイア(0001)面上のMgO薄膜の結晶成長ダイナミクス(1000K) - 3次元量子ドット構造の(111)配向MgO薄膜の形成が確認できる

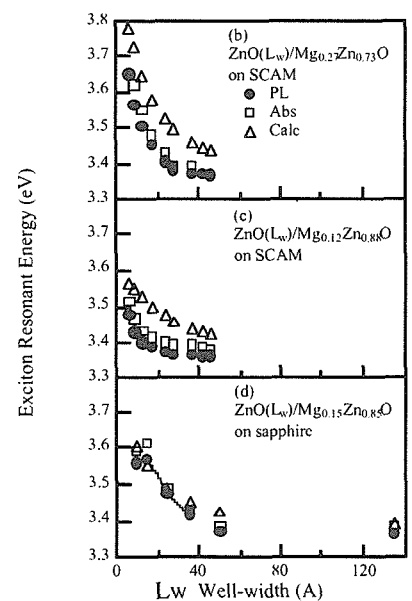
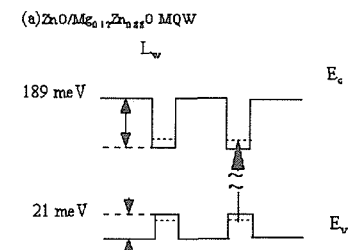


図3：ZnO/(Mg,Zn)O超格子ライブラリーの光特性

ZnO/(Mg,Zn)O超格子ライブラリーの光学的性質について、測定結果を図3に示す。格子不整合基板（サファイア）上量子井戸との主な相違点=改善点をまとめると次の3つになる。①励起子の低次元化による状態密度の先鋭化の結果、キャリアの閉じこめの限界となるような井戸厚が存在しない。②高品質の緩衝層フリーの試料を用いることによって、スペクトルの解釈が明瞭に行えるようになった。③発光の量子効率の向上がみられ、室温においても発光が観測できた。

また、井戸層と障壁層が殆ど完全に格子整合しているというGaN系にはない特色をもつ、(Cd,Zn)O/(Mg,Zn)O多重量子井戸における時間分解発光スペクトルの測定を行った。現在あるGaN系青色発光素子と比べて、ZnO系は、超格子などの積層デバイスに適しており、より短波長でかつ室温で安定したレーザ発振を低いエネルギーしきい値で達成できる可能性を強く示唆している。

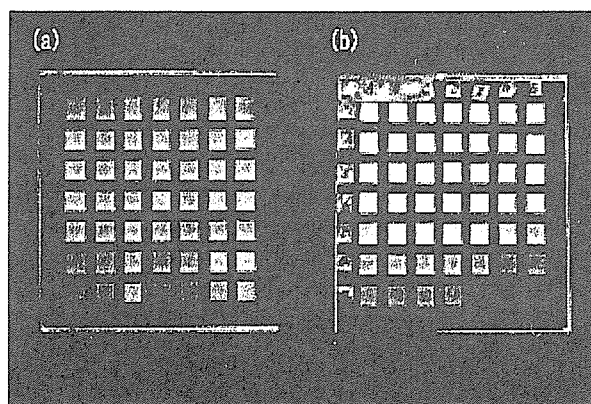
#### (4) $\pi$ 共役系の作成と評価

$\pi$  共役高分子は、主鎖に沿った一次元 $\pi$ 電子系に起因した興味深い電子・光特性を発現することから、山本グループでは、真空蒸着、およびPLDの双方で蛍光特性を有する有機 $\pi$ 共役高分子材料の薄膜作成の最適化を行うとともにpn接合などのデバイス構造のコンビナトリアル合成を行った。

これまでの単一ポリマー膜および2層膜のほかに、重縮合により共重合体Poly(PP-co-Py)およびPoly(PPy-co-MPy)を合成し、積層膜と2成分が一体のポリマー膜に入った共重合体膜との発光特性を比較検討した。Poly(PP-co-Py)を薄膜化したサンプルは青色発光を示し、中でも5:5

のコポリマーが最も高い発光強度を示した。これらにPoly(PPy-co-MPy)をクロス方向に蒸着すると、青色から緑色の強い発光を示すライブラリーが得られた。これらのうち、最も強い青色発光を示すPoly(PP5-co-Py5)/PMPyの組み合わせに関して、各ポリマーの膜厚の最適化を行い、PPPのおよそ17倍程度の強度を有する青色発光積層膜の作成に成功した（図4）。

一方、5種類のp型およびn型の $\pi$ 共役高分子を原料とし、スリットマスクを用いてコンビナトリアルに25種類のpn接合を石英ガラス、シリコンウェハー、2mm幅にエッチングしたITOガラス上に作成した。得られたpn積層膜上にAg電極をとり電流-電圧特性を測定し、整流特性を示すことを明らかにした。



図：青色発光積層膜のコンビナトリアルライブラリー

#### 4. 今後の課題

- 1) 世界最先端の新物質、デバイス開発装置と言える2種のコンビナトリアルレーザMBEの試作に成功し、試運転の段階をほぼ終了した、これを新物質・新機能の探索に有効に利用し、実証することが第一の課題である。目標としては、透明磁性、紫外レーザーダイオード、高周波デバイス用新材料、酸化物超格子における量子機能などがあげられる。
- 2) 計算化学に基づく、薄膜成長過程の予測と制御（実験と計算の融合）。
- 3) 計算化学による酸化物、アモルファス半導体および $\pi$ 共役化合物の電子物性と制御、電界効果を利用した新デバイスの設計と実証。
- 4) ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>などの酸化物をベースとする新しい磁性および光機能材料の探索と高速評価法の確立。