

現代版錬金術—高機能酸化物を求めて—

川崎 雅 司

東北大学金属材料研究所 教授

1. はじめに

「系統的に条件を変えた試料を多数同時合成できればなー、、、」。来る日も来る日も試料合成やデバイス作製に明け暮れる研究者は誰もがつぶやく一言である。今回、戦略的基礎研究を終了する鯉沼教授の「低次元超構造のコンビナトリアル分子層エピタキシー」では、その願いを具体化する数々の成果が出た。最終年度半年間メンバーとして加わり、コンビナトリアルX線回折を中心にCRESTで作製された試料群の高速評価を担当した。講演では、試料作成も含めて、コンビナトリアル酸化物機能開発の最前線を紹介するが、要旨集では鯉沼教授の報告書と重複しない範囲で、主に高速評価について紹介する。

2. 酸化物の超機能とコンビナトリアル機能開発

表1は、我々がこれまで扱ってきた酸化物について、物性上の際だった特徴とそれを活用したデバイスの例である。酸化物の中には、一芸に秀でたひ弱な天才児とも思える貴重な才能が盛りだくさんである。コンビナトリアル技術を武器として、酸化物の機能開発を高効率化し、黎明期にある酸化物エレクトロニクスを一気に開花させようと狙っている。コンビナトリアル手法の活用には基礎から応用に向けて次の3つのフェーズがあると考ええる。

Phase-I 天才児の発掘

表1に新たな物質をリストアップすべき発見を行う。酸化物はまだ未知の物性や機能が眠っている。コンビナトリアル手法で可能性のありそうなところを網羅的に合し、露天掘り式に金鉱を掘り当てる。このフェーズで重要なのは何を狙いどこに網をかけるかの鋭い直感と金鉱を金鉱と認識できる検出方法である。この検出方法は、石炭や鉄が出ても金と間違わない選別性のよさと、金鉱のほんの端っこに当たったときにそれを見逃さない感度が必要となる。

Phase-II 天才児の筋肉トレーニング

表1に新たにリストされた物質を、その機能を活用できる材料のレベルに押し上げる。コンビナトリアル手法で振るパラメータもPhase-Iに比べると格段に少なく、良くデザインされた実験が可能になる。非常に系統的な試料が一枚の基板上に集積して作製できるので、微少な試料をきちんと評価できる評価システムが重要になる。

材料	物性	主役を演ずる粒子	特性値	デバイス
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	高温超伝導	クーパーペア	凝縮エネルギー：20meV (Nb:3meV)	ジョセフソン接合 マイクロ波デバイス
ZnO	励起子発光 ワイドギャップ	エキシトン	結合エネルギー：60meV バンドギャップ：3.4eV	高効率紫外発光 ダイオードレーザー 表示素子・照明
(LaSr)MnO ₃	超巨大磁気抵抗	スピン偏極電子	スピン偏極率：100% (Ni:11%)	磁気記録センサーヘッド スピンメモリー素子
La _{1/2} Na _{1/2} TiO ₃	高温量子常誘電性	フォノン?	???	周波数可変高周波素子

表1: 酸化物の超巨大物性と期待されるデバイス群。

Phase-III 天才児を世に出す

天才児の機能とその素性や活用方法がはっきりしても、世の中の人にはなかなか使ってくれない。世の中のニーズにマッチした雛形デバイスを作らなくては行けない。材料を動作するデバイスにするためには、わかってみれば実にくだらなようなプロセスやデバイス構造の最適化が必要である。ここでもコンビナトリアルが役に立つ。界面の鼻葉バッファ層やプロセス温度等、地道なプロセス開発を網羅的に一気にやっつける。

3. エピタキシャル薄膜のコンビナトリアル合成

図1は、超小型で汎用性に優れたコンビナトリアルレーザー-MBEの写真である。これまで10台以上の装置を設計し、その都度改良を加えて成熟させたマイルストーンであり、すでに市販を開始した。3500万円(?)と電源、5m²のスペースがあれば、誰でもコンビナトリアル薄膜試料が合成できる。図2はこの装置で可能なコンビナトリアル合成実験の模式図である。半導体レーザーによる局所加熱は基板温度傾斜法を可能にし、従来50℃刻みで1週間かけた不十分な最適化が、一回の実験で5℃の精度で最適化できる²⁾。組成制御³⁾や超格子の集積化⁴⁾などの用途に適したマスク配置となっている。

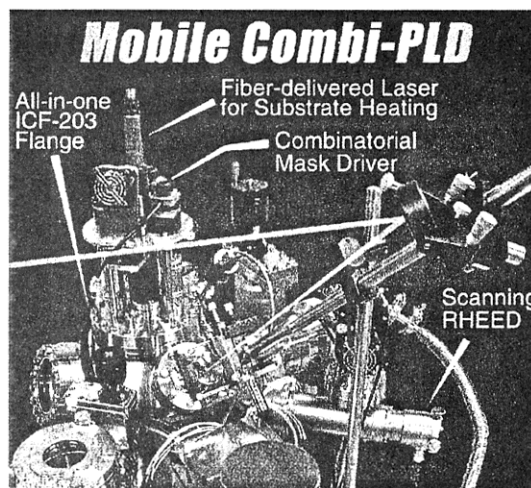


図1: 超コンパクトコンビナトリアルレーザー-MBE

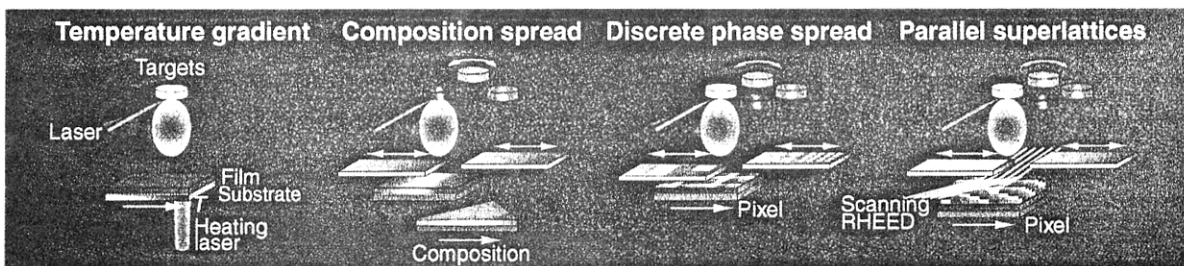


図2: 開発したコンビナトリアル薄膜試料作成法の模式図。

4. 高速評価装置

一括X線回折の概要については、鯉沼教授の要旨にすでに記述した。1cm x 0.1mmの範囲のX線回折を一括に高速に測定できる。試料ステージを0.1mmずつ動かせば、X線回折顕微鏡として利用できる⁵⁾。図3は、酸化亜鉛コンビナトリアル薄膜の電気的性質を調べるために微細加工プロセスで作製したホール効果測定用の試料である。光学顕微鏡では可視化が不可能な結晶欠陥などを瞬時に検出できる。この装置では、 2θ の回折角をCCDの一つの軸に対応させているが、厳密には ω の分散を各 2θ で積分してしまっているので、ロッキングとブラッグの回折像が混じってしまっている。従って、単結晶試料でないと測定できないが、逆にこれを利用してエピタキシャル薄膜の面内格子定数を簡便に測定できる。詳細は省くが、得られた結果を図4に示す。(Ba,Sr)TiO₃組成傾斜薄膜のストレインの分布が一括にマッピングできた。

最近、表1のリストに加えるべき超巨大物性酸化物として、Sr₂CuO₃など一次元モット絶縁体の超巨大非線形光学効果が挙げられよう⁶⁾。通信波長帯の超高速光スイッチへの応用が期待できる。

この周辺物質や、全く別の物質系で、さらに巨大な非線形光学効果を示す材料があるかもしれない。図5は、この興味で Phase-I の研究を行うために開発した「非線形光学効果テスター」である。通信波長帯のフェムト秒パルスを入射して緑の第3高調波を検出し、様々な候補物質ライブラリーからスクリーニングをかける。

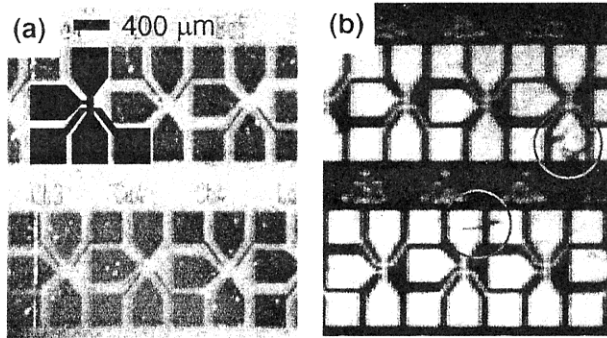


図3: 一括 XRD を顕微鏡として利用した例。左は光学顕微鏡像、右が XRD 強度マッピング。丸く囲った部分で結晶欠陥が発生している。

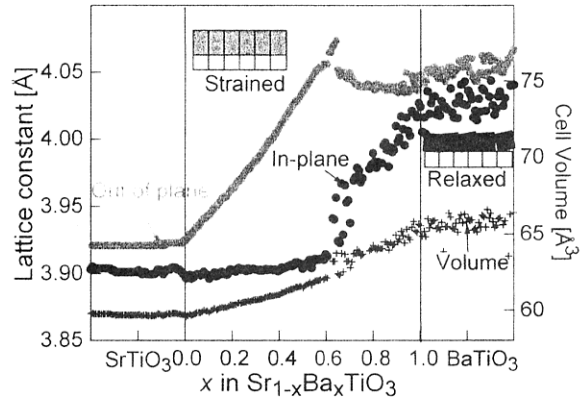


図4: 一括 XRD で求めた (Ba,Sr)TiO₃ 組成傾斜薄膜の面直、面内の格子定数と単位格子の体積。

5. 機能探索の例

(1) 透明希薄磁性半導体 (Phase-I & II)

透明磁石の発見は鯉沼教授の要旨に詳しいが、その他にも、Co ドープ ZnO で巨大磁気光学効果⁷⁾、Mn ドープ SnO₂ で巨大磁気抵抗効果を発見した⁸⁾。評価ツールとして、走査型 SQUID 顕微鏡を利用したことが大きなブレイクスルーであったといえる。

(2) 酸化亜鉛量子構造 (Phase-II)

酸化亜鉛半導体の超格子、(Mg,Zn)O/ZnO で障壁高さや井戸層幅を系統的に変化させたコンビナトリアル超格子チップを2枚作製した。超格子化で誘導放出が高効率化し、励起子の結合エネルギーが50%増加した。その他にも物性パラメータが明らかになり、2枚の試料で Appl. Phys. Lett. に10報以上の論文が出た⁹⁾。試料サイズが mm のオーダーであれば、たいいていの光物性評価はそのままコンビナトリアル試料に適用可能であることが幸いした。

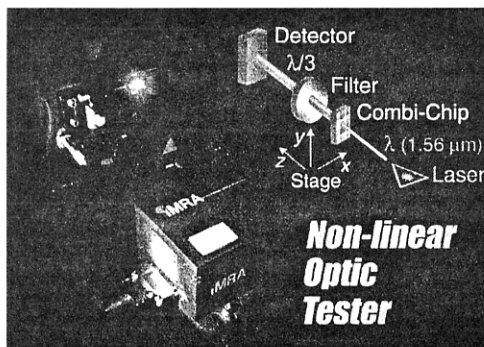


図5: 非線形光学効果を高速にスクリーニングする評価装置。第3高調波の強度を測定する。

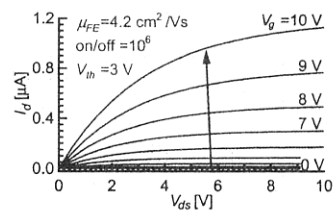


図6: 酸化亜鉛透明トランジスタの写真とデバイス特性。

(3) 酸化亜鉛透明トランジスタ (Phase III)

酸化亜鉛でトランジスタを作れば目に見えない電子回路が作製できる。透明磁石でメモリーを、酸化亜鉛紫外ダイオードと蛍光体の組合せでディスプレイを、その駆動回路に透明トランジスタを使えば、透明 IT 端末ができる。図 6 は透明トランジスタの写真と特性の一例である。構造は詳しくはかけないが、コンビナトリアル手法で最適化し、様々な添加物や界面鼻葉がふんだんに採用されている。評価には、セミオートのプローバーが役に立つ。

(4) 超巨大非線形光学材料 (Phase I)

前述の Sr_2CuO_3 の Sr サイトを Ca と固溶したコンビナトリアル薄膜を作製し、バンドギャップや非線形感受率を系統的に測定することで、探索ツール「非線形光学効果テスター」の動作を確認した。様々な人工格子を作製し、インパクトの大きい Phase-I 研究に突入する準備が整った。

参考文献

- 1) 川崎雅司、結晶成長学会誌、**27**, 203, (2000).
- 2) S. Ohashi et al., Rev. Sci. Instrum., **70**, 178, (1999).
- 3) T. Fukumura et al., Appl. Phys. Lett., **77**, 3426, (2000).
- 4) T. Ohnishi et al., Appl. Phys. Lett., **79**, 536, (2001).
- 5) M. Ohtani et al., Appl. Phys. Lett., **79**, 3594, (2001).
- 6) H. Kishida et al., Nature, **405**, 292, (2000).
T. Ogasawara et al., Phys. Rev. Lett., **85**, 2204, (2000).
H. Kishida et al., Phys. Rev. Lett., **87**, 177401, (2001).
- 7) K. Ando et al., Appl. Phys. Lett., **78**, 2700, (2001).
- 8) H. Kimura et al., Appl. Phys. Lett., in-press.
- 9) 川崎雅司他、応用物理、**70**, 523, (2001).