

単結晶から人工超格子へ



河合七雄*

昭和48年に東京、銀座で人工鉱物討論会が開かれました。その折りのパネルディスカッションのパネラーとして当時の東芝総研副所長犬塚さん、電々公社から東芝技師長に移られた新関さん、電総研からソニー中研に変わられた菊池さんが出席されました。犬塚さんは、将来の結晶育成について、「原子を1つ1つピンセットでつまむようにして結晶を作る時代がくる」と述べられました。この意見に対して、「それは自然の原理に反する。自然の法則と流れに従って結晶を作る以外に方法はない」と強く反論されました。しかし、若い研究者は斬新なアイデアに大変魅力を感じていました。そして現在、原子レベルの制御による薄膜作製が新しい材料の進む方向として、強く認識される時代になり、犬塚さんの本当に材料を理解していると、その読みの深さを感じるばかりです。

単結晶から薄膜への発展を少し振り返ってみます。このパネルディスカッションのパネラーは日本における単結晶育成に関する当時の第一人者の方々でした。岩波新書「結晶の話」の著者である犬塚さんは東芝の単結晶育成の基礎を作られ、また優れた業績を残されました。新関さんは電々公社時代に強誘電体、非線形光学結晶などの多くの単結晶を育成し、結晶性や格子欠陥の評価を行い、それをを用いたデバイスの作製までの一貫した研究を進め、大きい足跡を残されました。菊池さんは半導体とデバイスについての啓蒙活動や「半導体の理論と応用」の著者としてご存じの方も多いと思います。

そのころ、チョコラルスキー法を用いてシリコン単結晶育成以外では、金属酸化物が大切な

対象物質として取り上げられていました。強誘電体を出発として、非線形光学結晶、またバブルドメインによる記録材料としてガーネットの結晶、表面弾性波の応用を指向したリチウムナイオベートなどが話題となっていました。このパネルディスカッションで新関さんは「小さい結晶を作ることと、それを大きい結晶にすることの間には非常に大きいギャップがある。小さい結晶の育成に成功したとしても、大きい結晶の育成に成功する保証はない」、そして「私は一生、単結晶育成にかける」、という意味のことを述べ、私たちを感動させたものでした。

大学における単結晶育成の研究は民間企業や国立研究所に比べると大変遅れていました。私も、若い頃水溶液から単結晶を作り、それをを用いて物質の構造や性質を調べていました。しかし、応用を意図した単結晶は、デバイスにした時の安定性、対環境性が強く求められます。しかし、水溶液から育成した単結晶は対環境性に劣り、実用になりにくい欠点を持っています。この欠点を克服するために、融体から単結晶を育成する技術の研究開発が積極的に進められるようになりました。当時、単結晶育成はアートの段階で、多くのノウハウを必要とし、論文にまとめにくく、また高い温度を必要とするので、それなりの研究費が不可欠です。このために、大学ではチョコラルスキー法やフローティング法による研究は殆ど見るべきものがありません。融体からの結晶成長の理論的研究はそれなりの成果がありましたが、この理論を用いて良い単結晶を作る指針を得ることは出来ませんでした。私も、国立研究所に7年間在籍し、融点が2,500度以上の高融点物質の単結晶を作りましたが、大学では良質の大型単結晶育成に関する研究は難しいという感を一層深めました。

*河合七雄(Nanao KAWAI), 大阪大学産業科学研究部, 金属無機材料研究部, 無機結晶材料部門, 教授, 理学博士

将来を考えるために、よく過去を振り返ります。これまでに、役だった単結晶を調べますと、その数は驚くほど少ないことがすぐに理解されます。例えば、熱水反応による人工水晶、表面弾性波を利用したリチウムナイオベートなどです。従って、新しい単結晶材料を模索することは勿論のことですが、実用化されている単結晶の特性の改善と、異種原子などをドーピングして新しい特性を付与することが大事な研究課題となります。本来ならば、新しい単結晶を見だし、パーフェクトに近い結晶を育成し、それに新しい物理現象を見だし、未知の応用分野を開拓することが目的ですが、これは大変困難な仕事です。

5, 6年前、神戸の国際会議場での文部省特定研究シンポジウムに前述の新関さんを招いて材料の将来についてのお話を伺いました。かつて、新関さんは「私は単結晶育成にかける」と述べられました。このシンポジウムでは、「単結晶は薄膜材料の基板としての役割を持つ」と強調されました。つまり、単結晶材料から薄膜材料へと急速な発展と変化があり、この動向に将来の方向を見いださざるを得ないということに他なりません。しかし、これで酸化物単結晶材料が地位の低下を来したと見るのは早計なことは周知のことです。薄膜材料から見た基板単結晶は単に薄膜を支える材料の役割にとどまらず、結晶性、半導性、絶縁性や誘電率の値などの特性が厳しく要求されるからです。

薄膜作製の研究開発で最も進んだ分野に原子レベルの制御による薄膜作製があります。これは、薄膜の原子配列を正確にコントロールし、さらに単に熱平衡状態の固相反応では得られない人工の物質・材料を作製し、新しい物性と機能を見出すことを目的としていることに他なりません。そこで、我々は酸化物超伝導体やペロブスカイト型金属酸化物を対象として、レーザーアブレーションによって原子レベルの制御により薄膜を作製しています。

レーザーアブレーション法とは、ターゲット材料にレーザー光を照射し、ターゲットからばらばらの原子・イオンを飛びださせ、それを基板上に堆積して薄膜を作製することです。最近

になって、レーザー源して真空紫外領域のエキシマレーザーが用いられるようになってから、この方法が飛躍的に発展しました。特徴は、第一にばらばらの原子・イオンが励起状態にあるということです。つまり、原子・イオンは余分の、しかもある一定のエネルギーを持ち、このエネルギーが膜成長に役立ちます。第二は、膜成長の主なエネルギー源を光として、反応容器の外部から導入するため、装置が簡単で、比較的高いガス圧下でも製膜可能です。特に、酸素ガス圧を必要とする酸化物の作製に適していると言えます。

最近、我々は層状構造を持つ金属酸化物の薄膜を原子1層ずつ積み上げることに成功しました。このプロセスを酸化物超伝導体の薄膜作製にも拡張しました。酸化物超伝導体の原子配列は層状構造を持つために、原子レベルで膜を作製するのに好都合の物質と見なすことが出来ます。しかし、この場合には、原子層単位ではなく、むしろ単位格子層ごとに膜を積み上げ、またいくつもの新しい物質をも作製することが出来ました。化合物半導体では、分子線エピタキシャル法で原子層単位で膜を作製することが出来るようになっていますが、この化合物の結晶構造は簡単ですので、この作製プロセスに適しています。しかし、酸化物超伝導体の構造は複雑です。つまり、銅イオンの配位は6, 5あるいは平面4配位の構造をとり、電荷の中性のためにアルカリイオンや希土類イオンが占め、銅を配位多面体層の間にピスマス酸化物の層がサンドイッチされています。このように複雑な構造の物質の薄膜を原子レベル作製できたことの意義は大きいと言えます。現在、酸化物超伝導体をベースとした超格子薄膜の作製を試みています。酸化物超伝導体とほぼ同じ結晶構造を持っている半導体との人工超格子です。作製に成功した超格子は単位格子、即ち約20オングストロームの膜厚の超薄膜を半導体でサンドイッチした構造を持っています。このような超薄膜でも超伝導性を示すことは特筆すべきものと考えています。さらに、超格子を作ることによって、超伝導層に歪を与え、原子間距離を変化させて超伝導性への影響を検討しています。

このような超格子は全く新しい物質であり、またこれまでに知ることが出来なかった性質や機能を示すものと期待できます。これまで、自然に逆らわず、あくまでも穏やかに単結晶を育成し、この単結晶がデバイスとして役だって来

ました。現在は、人工的に原子を1層ずつ積み重ねて薄膜材料を作ることが出来るようになってきました。このようにした異種物質の組合せの種類は極めて多く、材料としての可能性を切り開くものと考えています。

