

## 精密薄膜合成による新規生体材料開発

東京工業大学応用セラミックス研究所  
東京医科歯科大学生体材料工学研究所

○須崎友文、紫垣延洋、松崎功佑、細野秀雄  
永井亜希子、山下仁大

Surface work function control by insulating film coating

by ○Tomofumi SUSAKI, Nobuhiro SHIGAKI, Kosuke MATSUZAKI, Hideo HOSONO,  
Akiko NAGAI, and Kimihiro YAMASHITA

### 1. 研究目的

酸化物、窒化物に代表されるありふれた元素からなる化合物薄膜は、新規生体材料として興味深い。本研究では、主にパルスレーザー堆積法を用いてこれらの薄膜を作製し、電気的特性を評価して生体材料としてのポテンシャルを検討し、特に、酸化物ヘテロ構造による仕事関数変調に注力した。仕事関数は生体内における固体界面・固液界面の設計・制御のために重要と考えられ、ありふれた元素からなる系で仕事関数を自由に設計できることは大きな意義がある。

### 2 研究成果

#### 2. 1 室温堆積 MgO 薄膜による仕事関数変調<sup>1-4</sup>

代表的な導電性酸化物基板である Nb:SrTiO<sub>3</sub> 上にワイドギャップ絶縁体である LaAlO<sub>3</sub> あるいは MgO 薄膜を堆積させ、膜内の分極、また膜中の荷電欠陥を制御することで、数 eV にわたる仕事関数変調に成功した。具体的には、単結晶(Nb:SrTiO<sub>3</sub>) 上に分極を持つ LaAlO<sub>3</sub> 薄膜を堆積すると、(Nb:SrTiO<sub>3</sub>) 表面の終端条件により、また導電性 Nb:SrTiO<sub>3</sub> と絶縁性 SrTiO<sub>3</sub> の差により仕事関数の膜厚み依存性が大きく変化することが明らかになった (Fig.1)。特に、終端面を変え LaAlO<sub>3</sub> 薄膜中の分極の向きを反転させると、仕事関数の振る舞いが一変することが分かった。一方、絶縁体被覆系の仕事関数が、被覆膜内の荷電欠陥により大きく変調されることが MgO/Nb:SrTiO<sub>3</sub> 系において明らかになった。Fig. 2 に示すように、荷電欠損の入りにくい高温堆積では成膜時酸素圧の影響は小さいものの、室温では酸素圧が大きな効果を持ち、界面付近の荷電欠損が仕事関数に影響を及ぼしていることが分かった。

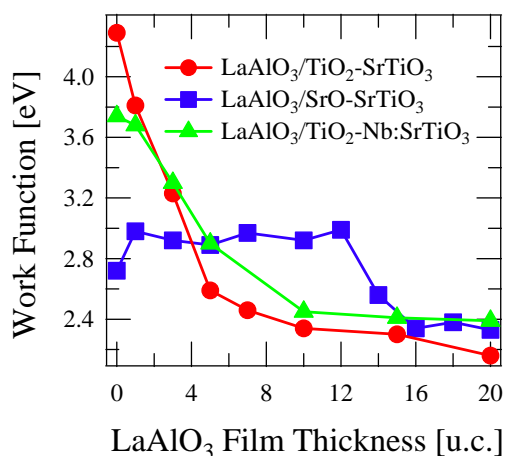


Fig.1 SrTiO<sub>3</sub> および Nb:SrTiO<sub>3</sub> の TiO<sub>2</sub> および SrO 終端面に LaAlO<sub>3</sub> 薄膜を堆積させた際の仕事関数変化。

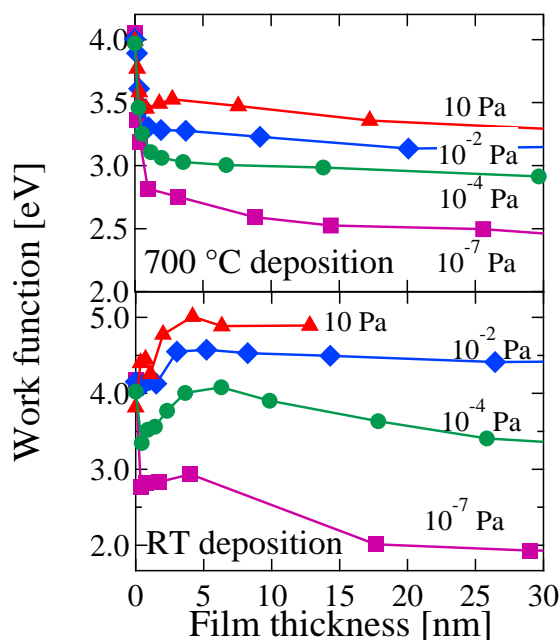


Fig.2 700 °C (上) および室温 (下) MgO 堆積による仕事関数変調。記載真空度は成膜時の酸素分圧。

このような絶縁体被覆膜中の荷電欠損による仕事関数変調は、Fig.3 に示したように、絶縁体被覆膜中の荷電欠損と、誘起される導体基板内の鏡像電荷が作る電気双極子モーメント $\mu$ によるバンドプロファイル制御として理解することが出来る。このような効果は、系がエピタキシャル界面である必要はなく、曲面などにも適用でき、また成膜時の温度は室温が望ましいため、基板下地の材料にも制約がなく、広い用途での応用が見込める。

## 2. 2 窒化銅薄膜における両極性実現<sup>5</sup>

窒化物薄膜研究は、LED など大規模な用途を持つ GaN を別にすると未知の領域が大きく、ありふれた元素を用いるといった方針も一般的ではない。我々は、これ以上ないありふれた材料からなる窒化物系である窒化銅 ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) に着目し、MBE 法において、窒素プラズマの条件を一定とし銅フラックス量を変化させることで、p 型伝導、n 型伝導の両方を実現した (Fig. 4)。この材料のバンドギャップは太陽光のスペクトルによく対応しているため、この材料を用いた pn 接合は薄膜太陽電池としても有望である。

## 2. 3 $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 界面での光触媒機能<sup>6</sup>

チタン酸ストロンチウム  $\text{SrTiO}_3$  はペロブスカイト型構造を持つため多彩な系とのヘテロ構造を試作するための基板として広く用いられている。一方、電気的・化学的な物性がきわめて類似した  $\text{TiO}_2$  は高い生体親和性を持つ酸化物として知られている。ワイドバンドギャップである  $\text{TiO}_2$  と、より狭いバンドギャップを持つ系のコンポジット化は、可視光への感度を高める目的で広く行われているが、我々はこのような系をエピタキシャル界面で実現し、その機能発現の様子を単純なモデル系で観察することを目指した。具体的には、ルチル型  $\text{TiO}_2$  基板上の一部に  $\text{CuO}$  を堆積し、硝酸銀水溶液中で光照射を行ったところ、 $\text{CuO}$  のエッジにおいて銀の顕著な析出が現れ、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{CuO}$  が組み合わせられることで光吸収の波長が変調できることが明らかになった。

## 3. 参考文献

- (1) T. Susaki, A. Makishima, and H. Hosono, "Tunable work function in  $\text{MgO}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  surfaces studied by Kelvin probe technique", *Phys. Rev. B* **83**, 115435 (2011).
- (2) T. Susaki, A. Makishima, and H. Hosono, "Work function engineering via  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  polar interfaces", *Phys. Rev. B* **84**, 115456 (2011).
- (3) T. Susaki and H. Hosono, "Control of Surface Work Function by Depositing Insulating Oxide Capping Layers", *Jpn. J. Appl. Phys. (Selected Topics in Applied Physics)*, **52**, 110125 (2013).
- (4) T. Susaki, N. Shigaki, K. Matsuzaki, and H. Hosono, "Work function modulation in  $\text{MgO}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  by utilizing highly nonequilibrium thin film growth", *Phys. Rev. B* **90**, 035453 (2014).
- (5) K. Matsuzaki, T. Okazaki, Y.-S. Lee, H. Hosono, and T. Susaki, "Controlled bipolar doping in  $\text{Cu}_3\text{N}$  (100) thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 222102 (2014).
- (6) K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, T. Susaki, and M. Miyauchi, "Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned  $\text{CuO}$  thin film deposited on  $\text{TiO}_2$ ", *APL Materials* **3**, 104409 (2015).

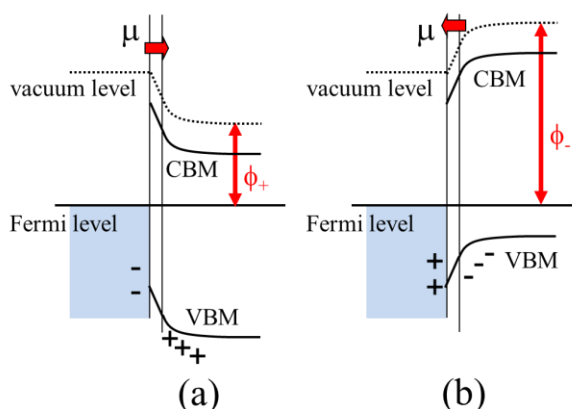


Fig.3 導体上の絶縁体薄膜に、正(a)あるいは負(b)の荷電欠損が導入されたヘテロ構造のバンドプロファイルの模式図。

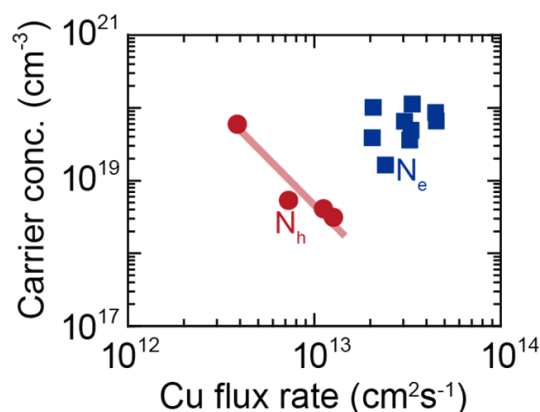


Fig.4 さまざまな銅フラックス量において作製した  $\text{Cu}_3\text{N}$  薄膜のキャリア密度。(ホール測定による)  $N_h$ ,  $N_e$  はそれぞれホール密度・電子密度である。