

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03378

研究課題名(和文) 高い表面原子密度を有し点欠陥密度を極少化した精緻なステップテラス構造の構築

研究課題名(英文) Construction of precise step terrace structure with high surface atom density and minimized point defect density

研究代表者

山本 剛久 (Yamamoto, Takahisa)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20220478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：薄膜成長に用いる結晶基板表面には、原子レベル平坦なステップテラス構造が必要となる。この構造の構築は、基板表面での表面拡散を用いる熱処理法がしばしば用いられている。ところが、熱処理を行うことにより、基板最表面部でその熱処理温度と平衡する濃度の点欠陥が形成し、最表面部の原子密度が低下する可能性が生じる。本研究では、この原子密度の低下をできるだけ緩和させる手法として、熱処理時の酸素分圧の調整、超純水の利用について基礎的な知見を収集した。また、基板表面の状態を変化させる手法として電界印加の効果についても取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶最表面部の原子構造に関する研究はこれまでに多数報告されている。その主な内容は、原子構造自体の変化や、組成変化に関するものである。一方、結晶表面のような格子不整合となる領域は点欠陥の生成消滅箇所として作用することが知られている。これまでに、このような点欠陥生成に伴う原子密度の変化という視点からの研究はなされていない。原子密度という観点からの基礎的な知見が得られれば、表面構造の新たな制御方法の確立へと結びつく可能性が考えられる。

研究成果の概要(英文)：An atomic level flat step terrace structure is required on the surface of the crystal substrate used for film growth. For the construction of this structure, a heat treatment method using surface diffusion on the substrate surface is often used. However, by performing the heat treatment, point defects having a concentration equilibrium with the heat treatment temperature are formed on the outermost surface portion of the substrate, and the atom density of the outermost surface portion may decrease. In this study, we collected basic knowledge about adjustment of oxygen partial pressure during heat treatment and use of ultrapure water as a method to alleviate this decrease in atomic density as much as possible. We also worked on the effect of electric field application as a method of changing the state of the substrate surface.

研究分野：セラミック材料学

キーワード：酸化物結晶 原子構造 STEM TEM 結晶表面

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

意図する構造を精緻に作り込むことが可能な薄膜成長技術は、バルク材では得ることのできない新たな構造を実現できる有用な物質開発手法の一つとして広く認識されている。このような薄膜成長のための基板表面や各種触媒粒子担持のための母材結晶表面などには、原子レベルで規則的な構造が構築されていることがしばしば求められる。この構造は、単に基板表面を機械的工法で研磨加工されただけでは構築することができないため、その加工後に、熱処理や化学的な腐食（エッチング）処理が行われる。薄膜成長法においては、結晶品質が高く、空孔・転位などの格子欠陥の少ない結晶薄膜を成長させるためには、上述したような原子レベルで平坦なテラスを有し、薄膜成長時の核生成サイトとなるステップが存在する、ステップテラス構造が形成された基板結晶が不可欠となる。ステップテラス構造の形成には、表面拡散を促進させる熱処理法が広範に用いられており、これまでに多くの酸化物結晶についてその条件が検討されてきた。しかしながら、同じ結晶においても、適切とされる熱処理条件が研究者ごとに異なることが多く、ステップテラス構造構築のための熱処理に関する統一的な指針が未だ確立されていないのが現状である。後述するように、結晶を熱処理すると、表面を起点とした空孔が形成し、その拡散に起因した組成、原子構造の変化などが生じる。これまでの国内外における関連研究は AFM を用いた最表面観察が主体であったために、この現象の本質を担う表面極近傍領域における知見の蓄積が欠落していた。申請者は、この点に着目し、基板最表面を含むその極近傍領域を、超高分解能 STEM を用いて直接観察する研究手法を構築し、AFM では得られない、より詳細な知見の集積を進めてきた。この一連の研究において、AFM 観察では同様のステップテラス構造が確認できる結晶であっても、その実際の構造には大きな違いが存在する、という従来の常識を覆す結果を見出すに至っている。この事実は、熱処理で誘起される表面を起点とした空孔形成が、表面構造の構築過程において重要な役割を果たすことを強く示唆するものである。基板結晶表面部における高い空孔密度（低い原子密度）は、薄膜成長時に核生成や欠陥成長サイトとして、また、原子配列過程時の障害として作用するため、得られる薄膜品質の劣化をもたらすことは容易に想像できる。ステップテラス構造の形成だけではなく、如何にして原子密度が高く、かつ、欠陥の少ない表面最終端原子層を作り込むことができるか、これが基板表面制御の本質的な研究指針であるとの着想に至った。

2. 研究の目的

酸化物単結晶を対象として、陽イオン空孔と陰イオン空孔とがバランスする臨界酸素分圧領域において熱処理時を実施し、高原子密度を実現した精緻なステップテラス構造を構築することに取り組む。そのための手法として、臨界酸素分圧領域で熱処理を行った酸化物結晶の作製と、超高分解能透過走査型電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) によるステップテラス構造の原子配列直接観察とを密接に連携させ、最終的には、酸化物結晶最表面へのステップテラス構造構築に関する統一的な熱処理指針を体系化させる。

3. 研究の方法

熱処理における考え方は以下の通りである。熱処理を行うと、結晶格子が不連続となっている格子不整合領域において点欠陥が生成し、その後、その濃度を平衡濃度とするように結晶不整合領域外へと拡散していく。ここで述べている結晶格子不整合領域は、結晶粒界、転位、表面などを指している。本研究で対称とする結晶最表面を例にとると、図 1 のように熱処理によって生じる空孔は、格子の連続性が欠如する表面で生成し結晶内部へと拡散していく。原子密度の高い高品質な結晶表面を形成するためには、この空孔形成量をできるだけ減少させればよい。この観点に立って、空孔形成挙動に関する従来から周知の事実を精査すると、以下に述べるように、きわ

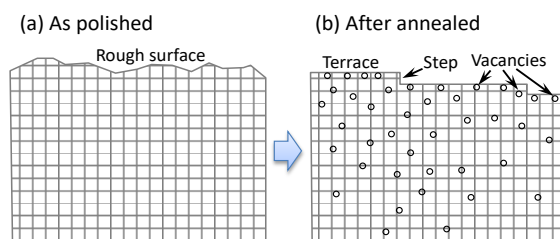


図 1 ステップテラス構造のための熱処理に伴い結晶表面を起点として生じる空孔分布の模式図

研磨後の表面の荒れ (Roughness) が熱処理による表面拡散で均されて形成される。一方、この熱処理温度における平衡濃度まで、空孔が表面を起点として生成し、その空孔は結晶内部へと拡散する。

めて単純な解にたどり着く。酸化物結晶の空孔種は酸素分圧に依存して変化する。この空孔種の変化は、結晶の電気伝導度の変化として捉えることができる。図 2 に、Szot らによって報告されている SrTiO₃ の報告例を示す。高酸素分圧下では、酸素過剰領域となり、陽イオン空孔が支配的欠陥となる。この陽イオン空孔の形成に伴い、伝導キャリアである正孔が生成し、電気伝導は p 型となる。一方、酸素分圧が低い状態では、酸素空孔が支配的となり、電子生成による n 型伝導となる。電気伝導度はこれらの伝導キャリア濃度と相関するため、図 2 に示すように、酸素分圧の低下とともに電気伝導度が減少し、極小値の後に、再び上昇する挙動を示すこととなる。ここで注目できることは、電気伝導度の極小点は、伝導キャリア濃度が最も少ない、言い換える

と、空孔形成量が最も少ない状態に相当するのである。熱処理後の結晶表面近傍における空孔密度の違いは、図2に示すように、熱処理時における酸素分圧が極小点からずれていたことに起因すると予想される。多くの酸化物結晶は、大気中、1000°C程度の温度領域ではp型伝導を示す。そのため、ステップテラス構造が形成されやすい極小点近傍の条件とするためには、より低い酸素分圧下での熱処理が求められるだろう。この予想は、これまでに報告されている各種酸化物結晶におけるステップテラス構造のための熱処理条件の多くが、低酸素分圧領域（高真空中）に集中していることと符合する。点欠陥化学の分野では当然のこととして理解されている基礎的な学理が、ステップテラス構造形成に関する研究領域において欠落していた点に着目した。

そこで、LSAT、SrTiO₃などの酸化物結晶を対象として、ステップテラス構造構築のための熱処理時の酸素分圧を臨界酸素分圧（図2における極小点近傍）に調整して実施し、その最表面原子構造を超高分解能透過走査型電子顕微鏡法（HAADF-STEM）等を用いて調べた。

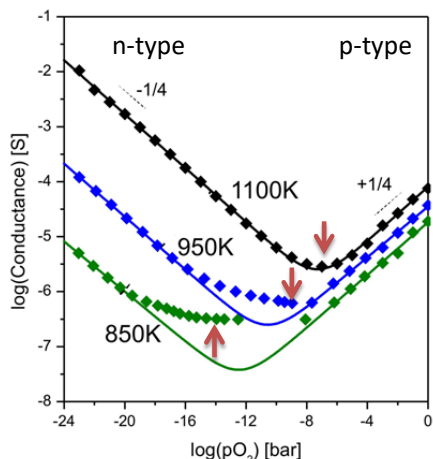


図2 SrTiO₃結晶の電気伝導度酸素分圧依存性の実測値。実線は計算値、ドットは実測値を示す。酸素分圧低下とともにp型からn型へと移行することが分かる。

図中矢印で示す電気伝導度の極小値近傍は、最も伝導キャリア（空孔）が少ない状態に対応している。（Szot et al., Phys.Rev.B60 5909 (1999)）。

4. 研究成果

図3は、LSAT結晶のHAADF-STEM像を示している。この結晶は(La, Sr)(Al, Ta)O₃で表記されるペロブスカイト型構造を有しており、LaとSrはA-site、AlとTaはB-siteにそれぞれ配位している。この結晶の特徴は、結晶成長条件等に依存して、B-siteに配位したAlとTaイオンが不規則配位する領域と規則配位する領域とが混在する構造を呈する。規則配位している領域では、AlとTaイオンはNaCl構造と類似した構造となる。この二つの領域は、原子カラムに配位した原子の原子番号にコントラストが依存するHAADF-STEM法を用いると視覚的に区別することが可能となる。図3は、その一例を示している。観察方位は、B-siteを区別して観察できる{110}方位から行っている。図に示すように、B-site原子カラムのコントラストに変化が認められていない領域と、周期的に変化する領域が区別されている。前者は不規則領域であり、後者は規則領域である。このような原子構造上の特徴を利用すると、熱処理時に生じる結晶最表面部の原子構造の変化を視覚的に捉えることが可能となる。図4に、LSAT結晶大気中および還元雰囲気中（AR-5%H₂）において熱処理を行ったときの、結晶最表面近傍のHAADF-STEM像を示している。図4(a)に示した大気中熱処理試料の内部を見てみると、B-site原子カラムに周期的なコントラスト変化が認められている。このことからこの観察領域では上述した規則構造が形成されていることが分かる。ところが、その最表面部の原子カラムには、図3に示したような規則的なコントラスト変化が認められていない。この結果は、大気中の熱処理によって、本来存在していた規則構造の周期性が破綻していることを意味している。熱処理時の酸素分圧を低下させた図4(b)に示したHAADF-STEM像を見ると、基板最表面部においても周期的なコントラストが確認される。結晶内部の構造が、熱処理後においても維持できていることが分かる。熱処理時の温度が同じであっても、その雰囲気における酸素分圧を調整することで、結晶の最表面での原子構造が大きく変化するのである。図5は、***らが報告しているLSATの電気伝導度の酸素分圧依存性を示す。LSATは、大気中ではp型を示すが、低酸素分圧下では、電気伝導度が低下すると

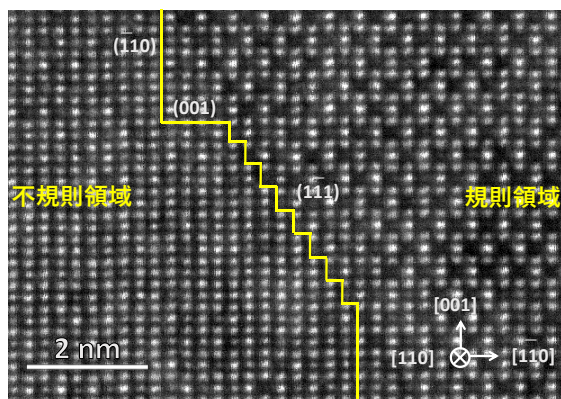


図3 LSAT結晶のHAADF-STEM像。観察方向は[110]

図中の左の領域と右の領域とで原子カラムのコントラストの現れ方が異なっている。これらは、B-siteに配位するAl、Taイオンの規則・不規則配位に起因している。コントラストの強度に規則性が無い左の領域は不規則領域、周期的に強度が変化している右の領域は規則領域に対応している。

ともに、酸素分圧依存性が減少していることが分かる。図 4(b) に示した熱処理酸素分圧は、図 5 に示すこの低酸素分圧領域の条件と整合しているものと考えられる。

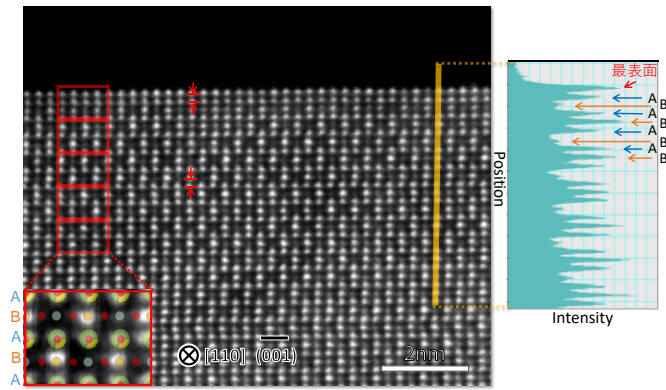


図 4(a) 大気中熱処理 LSAT 結晶表面の HAADF-STEM 像。図中には、黄色線で示した原子カラムのコントラスト強度、および、単位格子の原子配列をそれぞれ示している。最表面の原子層は、B-site 末端となっており、その原子層には規則構造が明瞭には認められていない。

このような酸素分圧を適切に調整する条件設定は、上述したように結晶最表面部の原子構造の制御に有効であることは確認されたが、その酸素分圧を適切に制御する手法の構築が予想以上に困難であった。この一因として、酸素分圧の調整部分から熱処理に用いている炉心管（酸化物セラミック製）内の雰囲気との整合をとることが非常に難しく、実験としての再現性が非常に低いものであった。そこで、腐食液として超純水に着目して、結晶基板最表面部の構造解析について引き続き以下のように実験を進展させた。

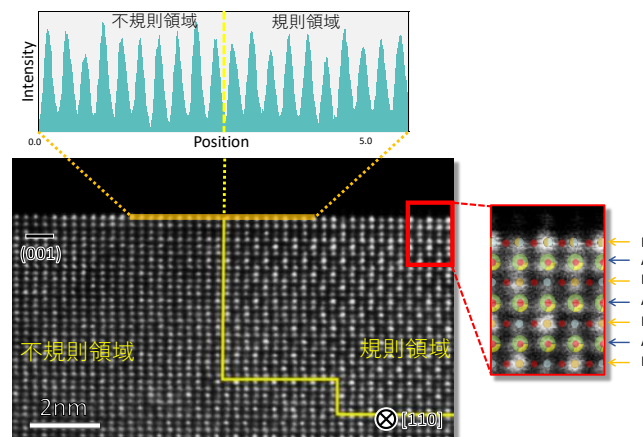


図 4(b) Ar-5% H_2 雰囲気中熱処理を行った LSAT 結晶表面近傍部の HAADF-STEM 像。結晶内部の規則構造、不規則構造が最表面においても連続していることが確認できる。

図 5 は、超純水でエッチング処理を行った Al_2O_3 、 LAO 結晶の AFM 像をそれぞれ示す。いずれの結晶においても表面にステップテラス構造が形成されていることが確認される。そこで、 $SrTiO_3$ 結晶について、HAADF-STEM 観察を行った結果を図 6 に示す。図 6 は、比較として一般的な熱処理を施したものについて示している。熱処理は、 $Ar-5\%H_2$ 雰囲気中において行っている。 Ti L23-edge に注目すると、熱処理材では、 $eg/t2g$ のピーク分離が不明瞭になっていることが分かる。これは、熱処理中に生じた酸素空孔形成により、 Ti イオンの価数が一部 3 価へと減少していることに起因する。これに対して、図 7 に示した超純水処理を行ったものでは、そのピーク分離の状況が明瞭に保たれていることが分かる。この結果は、超純水処理によって最表面原子における化学量論組成が保たれていることを意味している。

一方、結晶最表面部と同様な格子不整合領域として結晶粒界にも注目した。特に電界を用いるとその点欠陥構成を変化させられる可能性についても一部検討を行った。この関連研究として電界を印加しながら焼結を実施するフラッシュ焼結法に着目して、幾つかの関連研究を参考に、その技術を基板表面の原子構造制御に応用することを試みたが、最終的には、基板表面の原子構造の制御には至らなかった。

最終的には、熱処理による酸素分圧を臨界値に保ちながらステップテラス構造を構築し、図 5 に示すような結果が得られれば、その利用範囲は大きく広がるものと考えられる。今後は、炉心管との酸素分圧の整合性をどのように確保できるかが技術開発上のポイントとなる。また、新た

な手法として基板最表面部に電界を印加しながら処理を行う方法についても今後取り組んでいきたい。

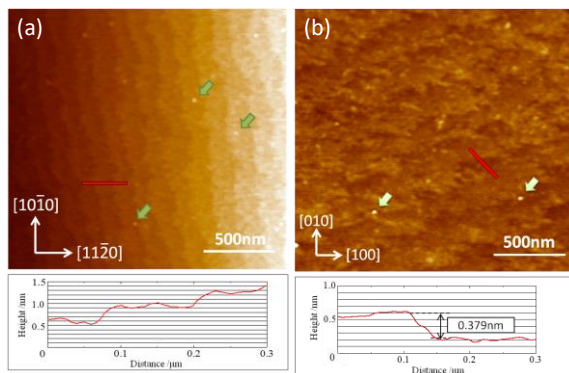


図 5 超純水処理を施した、(a)Al₂O₃ および(b)LAO 結晶の AFM 像

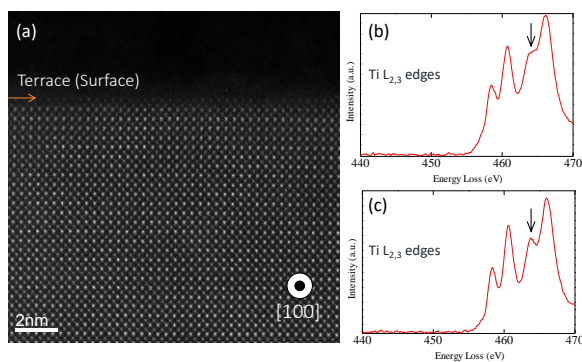


図 6 熱処理を行った SrTiO₃ 単結晶の
(a) HAADF-STEM 像
(b) 最表面原子層の Ti L_{2,3}-edge
(c) 結晶内部の Ti L_{2,3}-edge

結晶表面部では Ti のピーク分離が不明瞭となっていることが分かる。

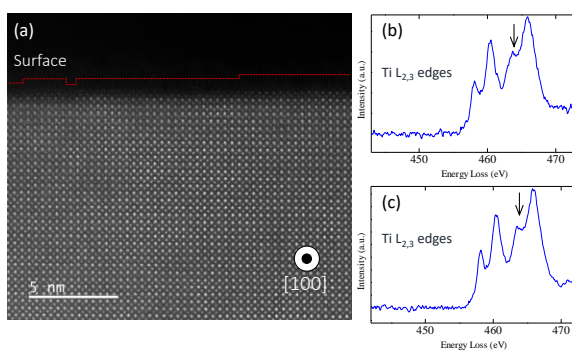


図 7 熱処理を行った SrTiO₃ 単結晶の
(a) HAADF-STEM 像
(b) 最表面原子層の Ti L_{2,3}-edge
(c) 結晶内部の Ti L_{2,3}-edge

結晶表面部においても、Ti のピーク分離が明瞭であり、結晶内部と同様であることが分かる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 山本 剛久、吉田 英弘	4. 巻 57
2. 論文標題 酸化物系セラミックのフラッシュ焼結と 今後の進展	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 までりあ	6. 最初と最後の頁 373-380
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 N.. Morisaki, H. Yoshida, T. Kobayashi, T. Tokunaga, T. Yamamoto	4. 巻 0
2. 論文標題 Intergranular amorphous films formed by DC electric field in pure zirconia	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J Am Ceram Soc.	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） DOI: 10.1111/jace.15485	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 山本剛久 徳永智春 小林俊介	4. 巻 58
2. 論文標題 LSAT:(La0.3Sr0.7)(Al0.65Ta0.35)O3単結晶のBサイト秩序構造	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 までりあ	6. 最初と最後の頁 93-93
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Tokuda, T. Irimoto, N. Nishiyama, T. Tokunaga, T. Yamamoto	4. 巻 6
2. 論文標題 Atomic Structure of (Al0.3Sr0.7)(Al0.65Ta0.35)O3 (001) Single Crystal Substrate Treated by Ultrapure Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Advanced Microscopy and Theoretical Calculations	6. 最初と最後の頁 164-165
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山本 剛久 吉田 英弘
2. 発表標題 酸化物系セラミックのフラッシュ焼結における印加電界の波形効果
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋季（第163回）講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本剛久
2. 発表標題 酸化物セラミックスのフラッシュ焼結
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 平成 30 年 度 春 季 大 会 (第121回講演大会) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 浜田 哲, 徳永 智春, 山本 剛久
2. 発表標題 熱処理に伴うSrTiO ₃ 単結晶表面の組成変化
3. 学会等名 日本セラミック協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田 康暉, 吉田 英弘, 徳永 智春, 山本 剛久
2. 発表標題 SrTiO ₃ 単結晶のフラッシュ現象
3. 学会等名 日本セラミック協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Tokuda, T. Irimoto, N. Nishiyama, T. Tokunaga, T. Yamamoto
2. 発表標題 Atomic Structure of (Al _{0.3} Sr _{0.7})(Al _{0.65} Ta _{0.35})O ₃ (001) Single Crystal Substrate Treated by Ultrapure Water
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考