

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04248

研究課題名(和文) Cathodoluminescence study of oxygen vacancy in SrTiO₃研究課題名(英文) Cathodoluminescence study of oxygen vacancy in SrTiO₃

研究代表者

陳 君 (CHEN, Jun)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：90537739

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)は代表的なペロブスカイト構造をもつ酸化物である、抵抗変化型メモリの材料として注目され。多くの酸化物は酸素空孔(酸素の格子空孔)を含んで、この酸素空孔が材料の電気抵抗値に大きく影響している。一方で、転位欠陥が酸素空孔の移動に関与しているという報告がある。本研究では、SrTiO₃中の酸素空孔と転位欠陥が、どのように関連しているかを研究する。カソードルミネッセンス(CL)法によって試料内の酸素空孔と転位欠陥を調べ、メモリ作用との関連を明らかにする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、カソードルミネッセンス法によって、初めてチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)中の転位と酸素空孔の空間分布に関する情報を得た。

研究成果の概要(英文)：Strontium titanate (SrTiO₃) as a typical perovskite oxide has attracted many attentions in the application for resistive random access memory. Oxygen vacancies are the major defects in SrTiO₃, and play an important role in the resistive switching. On another hand, the resistance switching is sometimes ascribed to the interaction between dislocations and oxygen vacancies. In this work, we applied cathodoluminescence (CL) to study the oxygen vacancies and dislocations in SrTiO₃. The influence of dislocations on V_o distribution and diffusion is visualized by CL mapping. The correlation between resistive switching, V_o and dislocations is clarified.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：カソードルミネッセンス チタン酸ストロンチウム 転位 酸素空孔

1. 研究開始当初の背景

(1) チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は、誘電性、強誘電性、超伝導性、大きな負の磁気抵抗などの材料特性により、酸化物エレクトロニクスで多くの注目を集めている。特にバルクおよび界面特性を直接支配する酸素空孔 (V_o) について、新たな関心が寄せられている。

(2) V_o の挙動は、抵抗スイッチングメカニズムの研究における重要な鍵となる。通常の SrTiO_3 結晶には、 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ オーダーの高密度転位がある。 V_o が転位を通して拡散していく過程が、スイッチングメカニズムに関係していると考えられる。

(3) SrTiO_3 中の V_o は、電子ビームまたは光注入で発光することが報告されている。この発光は、 V_o の欠陥準位を介したキャリアの再結合による。これまでの V_o の発光に関する研究はスペクトル分析に限られていて、 V_o の空間分布に関する情報は報告されていない。

2. 研究の目的

本研究は、カソードルミネッセンス法 (CL) によって、 SrTiO_3 中の V_o と転位の相関を研究することを目的としている。 V_o のスペクトルと発光像を、高空間分解能 CL 装置によって取得する。これを解析することで、転位が V_o の分布と拡散に与える影響を知ることが可能となる。この結果より、抵抗スイッチング、 V_o の挙動および転位との関係を解明できると考える。

3. 研究の方法

(1) CL の原理：走査型電子顕微鏡 (SEM) で半導体や絶縁体に電子ビームを照射すると、電子ビームが到達する試料内部で電子と正孔が発生する。これらの生成された電子と正孔は、欠陥準位などを介して再結合し、光が放出される。CL は、バンドギャップ、欠陥準位、不純物の分布、結晶欠陥などの情報を提供できる。CL は SEM に取り付けられており、高解像度のマッピングが可能である。

(2) 本研究では、ベルヌーイ法によって成長させた市販の非ドーブまたは Nb ドーブ SrTiO_3 単結晶を使用した。サンプルは、 V_o の濃度を変調するために、酸化 (空気) または還元 (真空) 雰囲気の内いずれかで、 1000°C で 2 時間の高温アニールを行った。CL 測定は FE-SEM (日立 SU6600) に CL システム (HORIBA MP32 CL) を取り付けで行った。加速電圧は 7 kV、温度は 80 K と 300 K で行った。

4. 研究成果

(1) CL スペクトル： V_o の発光

室温 (300 K) で SrTiO_3 結晶の CL スペクトルを図 1 に示す。 V_o の発光は、 2.8 eV あたりにブロードな発光として現れる。この発光は、非ドーブまたは Nb ドーブ SrTiO_3 結晶いずれにも存在する。

一方、 V_o の発光の強度は、図 1 に示すように、熱処理の雰囲気によって変化する。成長したまま (As-grown) 試料と比較して、空気アニール試料の発光強度は約 50% 減少し、真空アニールのものも 80% 近く増加した。この現象は、 V_o の濃度変化で説明できる。空気中または真空中でアニールすると、酸素イオンの拡散によって SrTiO_3 の V_o が消滅または生成される。

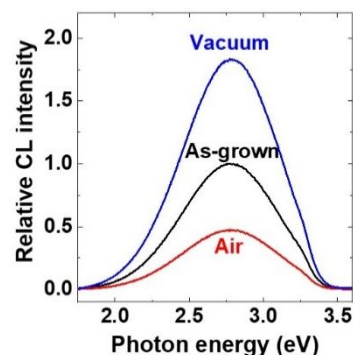


図 1 成長したまま (As-grown) 空気中または真空中アニール処理した SrTiO_3 結晶の CL スペクトル。

(2) CL 発光像： V_o の分布と転位

図 2(a) の CL 発光像では、ループとドット状の欠陥から V_o の発光が検出されている。これらのループとドットは、図 2(b) に示すように、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって転位であることを確認した。明るい点は表面に垂直な転位であり、曲線と円は (100) 面または表面に対して微傾斜した転位ループである。 V_o の発光強度は、これらの転位で約 10 ~ 30% 増加している。

一方、転位のない場所でも発光の増強が観察された。図 3 は、(110) SrTiO_3 結晶の 80 K と 300 K で得た CL 発光像を示す。転位のすべり線だけでなく、すべり線の周囲 (サイト A) にも明るいコントラストが表示される。これは、 V_o の分布がひずみ場などの他の要因によって影響を受ける可能性があることを示唆している。

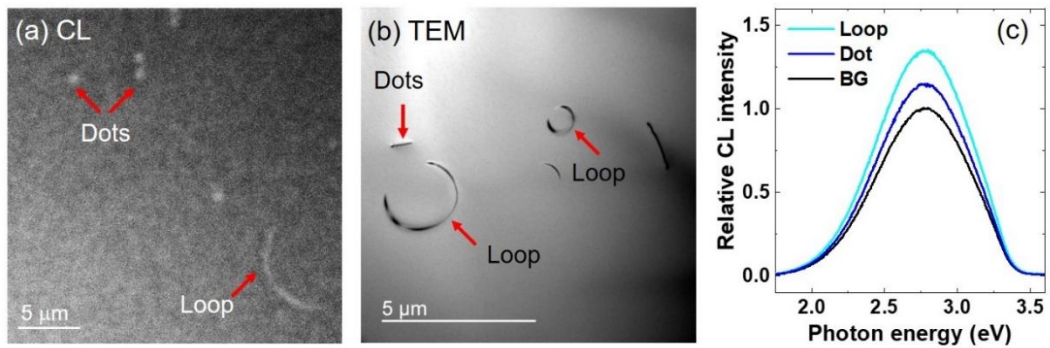


図2 (a) 室温で 2.8 eV の発光エネルギーで撮影した(100) SrTiO₃ の CL 像、(b) 転位とループの明視野 TEM 像、(c) CL スペクトル。ドットとループはバックグラウンド(BG)より明るい。

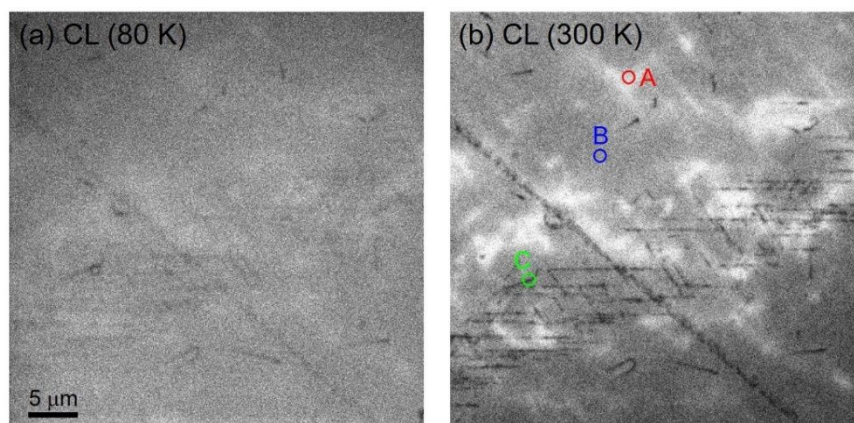


図3 (110) SrTiO₃ 結晶の CL 発光像 (2.8 eV)。 (a) 80 K、 (b) 300 K。サイト A はすべり線に近く、B はバックグラウンド、C は湾曲した転位。

(3) V_o の発光に対するドーパントの効果

V_o の発光強度は、Nb ドーピング濃度によって大きく異なる。Nb 濃度がゼロから 0.05wt% に増加すると、発光強度が増加する。しかし、さらに Nb ドープ濃度を上げると発光強度が抑制される。この現象は、高濃度ドーピングで発生した遮蔽効果に起因すると考える。それに加えて、ドーピング濃度が増加し、ドーパントの不均一な分布と偏析が発生する可能性がある。これらのテーマについては、今後の研究としたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yi Wei, Chen Jun, Sekiguchi Takashi	4. 巻 10
2. 論文標題 Electron-Beam-Induced Current and Cathodoluminescence Study of Dislocations in SrTiO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 736-1 ~ 736-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10090736	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Wang Peng, Yi Wei, Chen Jun, Ito Shun, Cui Can, Sekiguchi Takashi	4. 巻 52
2. 論文標題 Oxygen vacancy migration along dislocations in SrTiO ₃ studied by cathodoluminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 475103 ~ 475103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6463/ab3b3e	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 Wei Yi, Jun Chen, Seiji Higuchi, Takashi Sekiguchi	4. 巻 12
2. 論文標題 Wafer-scale analysis of GaN substrate wafer by imaging cathodoluminescence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 051005 ~ 051005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab0db8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Jun Chen, Wei Yi, Takashi Kimura, Takashi Sekiguchi
2. 発表標題 Cathodoluminescence Characterization of GaN-based Materials: From Wafer-scale Mapping to Nano-scale 3D analysis
3. 学会等名 8th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Chen, Wei Yi, Peng Wang, Shun Ito, Takashi Sekiguchi
2. 発表標題 Cathodoluminescence study of oxygen vacancy migration along dislocation in SrTiO ₃
3. 学会等名 2020年 第67回応用物理学会春季学術講演会 (開催中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jun Chen
2. 発表標題 Application and prospect of electron-beam-induced current technique: from defect characterization to device diagnosis
3. 学会等名 The 19th International Microscope Congress, Sydney, Australia, Sep. 9-14 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Chen, Takashi Sekiguchi
2. 発表標題 Applications of EBIC in semiconductor research
3. 学会等名 The 3rd International Conference on Microstructure and Properties of Materials, Hangzhou, China, May27-28 (招待講演)
4. 発表年 2018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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------