

機関番号：82704

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21710096

研究課題名(和文) 新規な酸化物清浄表面作製法 in-situ 固相成長法と STM への適用

研究課題名(英文) A novel fresh surface preparation technique: in-situ solid phase crystallization and its application to STM

研究代表者

中尾 祥一郎 (NAKAO SHOICHIRO)

財団法人 神奈川科学技術アカデミー・重点研究室透明機能材料グループ・研究員

研究者番号：50450771

研究成果の概要(和文)：

様々な酸化状態のターゲットを用いてパルスレーザー蒸着法によって非晶質ガラス基板上に NbO₂ 薄膜が固相成長によって作製された。ターゲットの酸化状態に依存する最適化された条件において、弱く面直に配向した(110)膜が得られた。Ta:SnO₂ や W:SnO₂ 等の機能性薄膜が(110)NbO₂ 薄膜上に形成され、性能の向上が確認された。

結晶化前の非晶質状態の表面が STM/STS によって調べられた。STM 像は原子分解能を持たない不定形の構造を示し吸着大気存在が示唆された。STM チャンバー中で in-situ 固相成長を行うことで原子分解能を伴った STM 像が期待できる。

研究成果の概要(英文)：

NbO₂ thin films were crystallized from amorphous films fabricated on glass substrates by pulsed laser deposition using various oxidative state targets. Weakly (110) oriented films can be grown in a limited condition, which is dependent on target oxidation condition. Functional materials such as Ta:SnO₂ and W:SnO₂ with improved properties were grown on (110) NbO₂ thin films. The surface of as-deposited amorphous films were probed by STM/STS. A irregular shape without atomic resolution, which suggest the existence of absorbed air were observed. An atomic resolution image is expected to be observed after in-situ solid state crystallization in STM chamber.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ構造科学

キーワード：表面・界面ナノ構造, 酸化物・STM

1. 研究開始当初の背景

清浄表面の作製は表面科学においては重要な基礎技術である。ヘキ開、アニール、ス

パッタリング、ヤスリがけ、あるいはこれらの組み合わせ等、様々な手法がこれまで用いられてきた。しかしながら多くの酸化物においては、酸素の不定比やダングリングボンド

の存在による表面の不安定性の問題などがあり、これらの手法は必ずしも有効ではない。清浄表面作製の困難さは測定手法の表面敏感の度合いが強いほど深刻であり、もっとも表面敏感である STM 測定においては、測定可能な物質は非常に限られていた。これまで STM 測定が可能な表面を得る為に様々な工夫がされてきた。たとえば薄膜作製装置と STM を組み合わせ、薄膜成長表面を大気に晒すことなく測定する事が試みられてきた。しかしこの場合は装置が大掛かりになる為、機械的なノイズに弱い STM 側の制限から実験を非常に困難な物にしていた。

2. 研究の目的

本申請者は非晶質試料を加熱によって結晶化させる固相成長法を、分析装置のチャンパー中で in-situ で行う事で、より多くの物質で、より簡単に清浄表面を作製する事が可能になるのではないかと考えた。非晶質試料を作製する成膜装置は分析装置と独立した既存の装置で十分であり、清浄表面は分析装置内での加熱、結晶化中に形成される。形成された清浄表面は大気に晒さず分析する事が出来る。分析装置内での加熱は基本的に簡単な機構である通電加熱で十分に達成できる。

以上の手法(in-situ 固相成長法)の有効性の検証として、STM を分析手法として NbO₂ 薄膜を測定試料として用いた。STM は実空間で原子分解能での表面観察と高いエネルギー分解能で状態密度を直接測定出来る強力な手法であり、かつ非常に表面敏感な測定手法である事から、清浄表面の評価としてもっとも適しているといえる。NbO₂ は固相成長で大きく(~数十 μm) 結晶粒が成長し、高品質な薄膜が得られる事が分かっている。これまで NbO₂ の原子像観察の報告は無く、良いデモンストレーションになると考えられる。また NbO₂ はバルクでは 10⁴ Ωcm 程度の抵抗率を持つ絶縁体であり、Nb⁴⁺ がダイマーを組んで絶縁性が発現していると考えられている。薄膜試料においては酸素欠損(もしくは過剰酸素)で 1 Ωcm 前後の導電性を示す。Nb⁴⁺ と酸素欠損等がどのように STM 像として観察されるかは非常に興味深い。

3. 研究の方法

NbO₂ 薄膜はパルスレーザー蒸着(PLD)法を用いてガラス基板上に作製した。ターゲットとしては NbO₂, NbO_{2.4}(共に豊島製作所)および自作 NbO_{2.5} 焼結体を用いた。基板温度は非加熱とし、様々な成膜酸素分圧で非晶質薄膜を作製した。得られた非晶質薄膜は RTA 炉 (ULVAC-RIKO, MILLA-500UHV) を用い

て 1×10⁻⁴ Torr 程度の真空中で 600°C1 時間アニールすることで結晶質の薄膜を得た。得られた試料は X 線回折(XRD), 原子間力顕微鏡 (AFM), 偏光顕微鏡(POM)を用いてその結晶構造を評価した。一部の NbO₂ 薄膜については Ta:SnO₂ や W:SnO₂ 等の機能性薄膜を成長させることで、テンプレートとしての性能を評価した。

STM 測定は超高真空低温強磁場 STM(Unisoku, USM1300)を用いて室温、無磁場、超高真空中(~ 1×10⁻¹⁰ Torr)において行った。探針には電解研磨した W 探針を用い、FIM を用いて先端を清浄化、評価した。トンネルスペクトルは電流電圧特性を数値微分する事によって得た。

4. 研究成果

4.1 NbO₂ 薄膜の作製とその評価

図 1(a)に NbO_{2.4} を用いた場合の得られた NbO₂ 薄膜の XRD パターンを示す。NbO₂ は Nb⁴⁺ のダイマー化の為、歪んだルチル構造を示す。例えば結晶学的な (400)_{NbO₂} はルチ

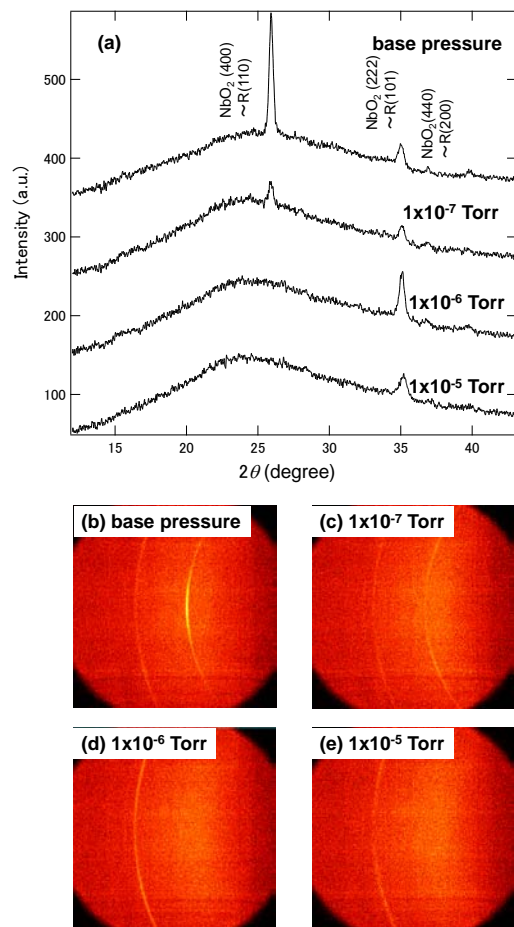


図 1 (a)NbO₂ 薄膜の XRD パターンの成膜酸素分圧依存性 (b)(c)(d)(e) それぞれの二次元ディテクター像

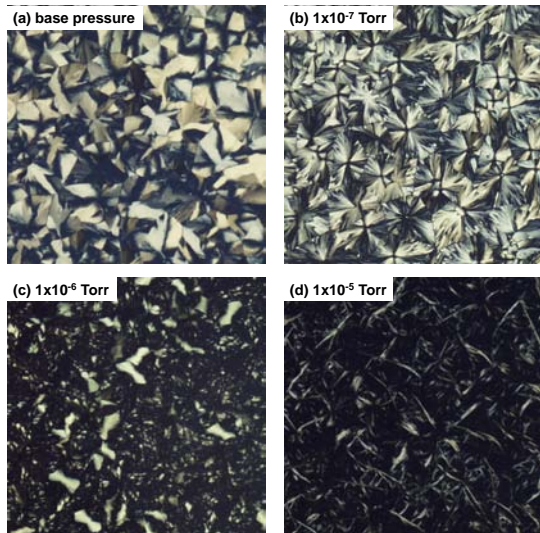


図 2 NbO₂ 薄膜の POM 像の成膜酸素分圧依存性。一辺は 200 μm。

ル構造の (110)_R に相当する。本報告書では簡単の為、ルチル構造での定義を用いる。酸素未導入(base pressure ~ 1×10⁻⁸ Torr)の場合がもっとも強度が強く、半値幅も狭いことから結晶性が良いと考えられる。図 1(b)(c)(d)(e)に XRD の二次元ディテクター像を示した。酸素未導入の試料の(110)_R ピークは完全なリングではなく面直の強度が強くなっており、面直に弱く配向した(110)優先成長であることが分かる。一般的に TiO₂ や SnO₂ といったルチル構造の物質においては(110)がエネルギー的に安定な表面であると言われている。同様に NbO₂ でも最安定面である事が予想され、(110)優先成長の機構である可能性がある。今後理論計算等の比較によって検証することが待たれる。酸素導入に伴って(110)優先成長は弱まり、ほぼランダム配向になった後、(101)成長を示す。さらに酸素量を増やすと不純物相として Nb₂O₅ が生成するようになる。気相成長の SnO₂ も酸素分圧に応じて (110)と(101)の優先成長が競合し、表面の安定化エネルギーの差として理解されている。但しその酸素分圧依存性は、酸素が少ない場合は(101)になり、固相成長の NbO₂ と全く逆の振る舞いになり、非常に興味深い。図 2 に POM 像の酸素分圧依存性を示す。酸素未導入の場合、数十 μm の非常に大きい結晶粒が観測されている。

NbO_{2.5} ターゲット用いた場合も NbO_{2.4} を用いた場合と定性的に殆ど変わらず、酸素未導入の場合、もっとも結晶性の良い薄膜が得られた。しかしながら酸素未導入においては真空チャンバーの状態、使用履歴が実験結果に大きな影響を与え、制御性が比較的悪い。その一方で NbO₂ ターゲットを用いた場合は、酸素を 5×10⁻⁷ Torr 導入することで(110)成長の薄膜が得られ、制御性が向上した。本研究

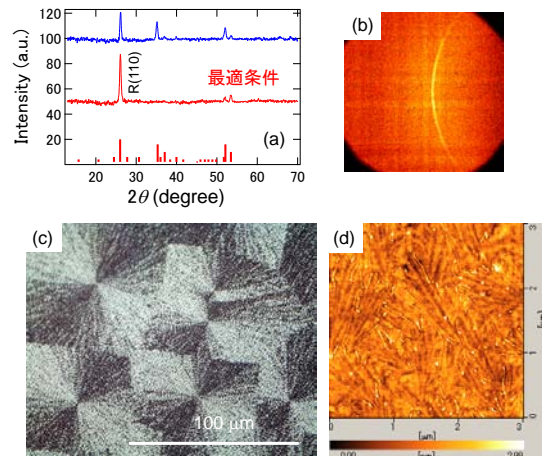


図 3 (110)優先成長 NbO₂ 薄膜の(a)XRD パターン, (b) (110)ピークの二次元ディテクター像, (c) POM 像, (d) AFM 像

で得られたもっとも(110)優先成長が顕著な薄膜(NbO_{2.5} ターゲット,酸素未導入)の XRD パターン,POM 像,AFM 像を図 3 に示す。AFM 像において矩形の構造が観測されるが、[1-10]と[001]の成長速度の異方性を反映していると考えられる。

以上のように方位が揃い、結晶粒が大きく、かつ結晶性の高い薄膜が得られることから NbO₂ 薄膜をテンプレート(シード層)として用い、機能性薄膜をその上に成長させることを試みた。機能性薄膜としては Ta もしくは W をドーピングした SnO₂ 薄膜を選択し、その透明導電性がガラス基板上のランダム配向多結晶膜と比較してどの程度向上するか調べた。図 4(a)にシード層 NbO₂ 薄膜および図 4(b)その上に成長した Ta5%SnO₂ 薄膜の AFM 像を示す。SnO₂ 薄膜成膜時の基板温度は 600°C、酸素分圧は 3×10⁻³ Torr である。この時ガラス基板上での多結晶薄膜の移動度は 13 cm²V⁻¹s⁻¹ 程度であるのに対し、シード層 NbO₂ 薄膜上に成膜した場合は 2.5 倍も高い 31 cm²V⁻¹s⁻¹ にも達した。図 4(b)では 100 nm 程度の結晶粒と NbO₂ 薄膜側の配向を反映していると考えられる 1 μm 程度の構造が

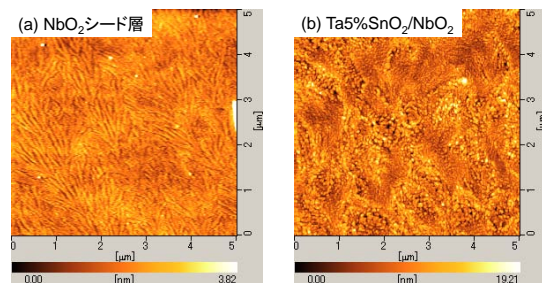


図 4 (a)NbO₂ シード層および(b)その上に成長した Ta5%SnO₂ 薄膜の AFM 像

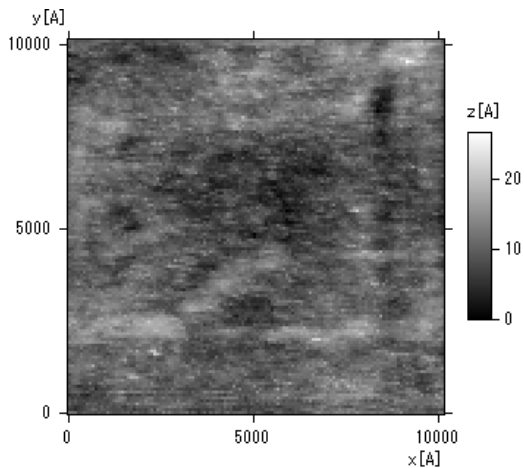


図5 非晶質 NbO_x 薄膜の STM 像 ($V_{\text{sample}} = 2.4 \text{ V}$, $I_t = 40 \text{ pA}$)

観測されている。これは高品質の ITO 薄膜で観測される grain - subgrain 構造に類似している。grain 内の配向は揃っていることから subgrain 構造の粒界は方位の揃った小角粒界であり、比較的粒界散乱が弱いと考えられ、移動度の向上の起源となっていると考えられる。

4.2 STM/STS 測定

以上によって最適化された NbO₂ 薄膜についてまず加熱を行わない非晶質 NbO_x 薄膜の状態では STM/STS 測定を行った。図 5 に STM 像を示す。表面は AFM 測定と矛盾の無い程度の平坦性を示すが、原子分解能は得られず、大気による汚染層の存在を示唆する不定形の構造が観測された。本試料において測定されたトンネルスペクトルを図 6 に示す。本試料が $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 程度の半導体であることと矛盾しない。

最後に加熱して in-situ で結晶化を行った試料について STM/STS 測定に取り組んだ。残念な事に、通電加熱条件の最適化が十分に行えず、今の所有意なデータが得られていない。今後、通電加熱による結晶化の最適化を進めることで清浄表面の STM/STS 測定に取り組

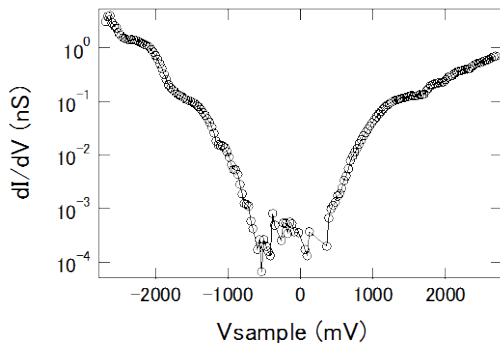


図 6 非晶質 NbO_x 薄膜のトンネルスペク

む予定であり、最終的に原子分解能を持った STM 像を得たいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

“Fabrication of highly conductive Ta-doped SnO₂ polycrystalline films on glass using seed-layer technique by pulse laser deposition”,
S. Nakao, N. Yamada, T. Hitosugi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa:
 Thin Solid Films 518 3093 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 1 件)

“ルチル(Ti,Nb)O₂ 固溶体シード層を用いた高移動度 W:SnO₂ 透明導電膜”
 中尾祥一郎, 山田直臣, 廣瀬靖, 長谷川哲也
 第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 21-024 (2011)

6. 研究組織

(1)研究代表者

中尾 祥一郎 (NAKAO SHOICHIRO)

財団法人神奈川科学技術アカデミー・重点研究室透明機能材料グループ・研究員

研究者番号：50450771

(2)研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者

なし ()

研究者番号：