

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 17 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究 C

研究期間：2010～2012

課題番号：22560679

研究課題名（和文）AFM ラマン分光法を用いたセラミックス粒界の高分解構造評価

研究課題名（英文）Evaluation of ceramics grain boundary using AFM-Raman spectroscopy

研究代表者

山本 孝 (YAMAMOTO TAKASHI)

防衛大学校・電気情報学群・教授

研究者番号：70546043

研究成果の概要（和文）：AFM ラマン分光装置を用いて高感度・高空間分解能測定技術の確立を行った。TERS 測定により 5 倍近い信号強度が得られた。また 300 nm 程度の空間分解能が得られることもわかった。更にペロブスカイト型酸化物の構造欠陥に対するラマン分光法を用いた評価技術の確立を行った。A サイト及び B サイトイオンに関連するフォノンモードの変化から置換、additional モードから酸素欠陥の同定を行った。

研究成果の概要（英文）：We applied AFM-Raman combined equipment for high sensitive and high spatial resolution measurement technique. The intensity of Raman spectra at TERS was 5 times as high as that of normal Raman measurement. The spatial resolution was about 300 nm. We established the evaluation method for perovskite oxides. The changes of phonon modes related to A- and B-site ions was indicated anti-site and appearance of additional mode was showed oxygen vacancy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	800,000	0	800,000
2012年度	800,000	0	800,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	0	3,300,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス、AFM ラマン分光法

1. 研究開始当初の背景

チタン酸バリウム(BaTiO_3)やチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$)に代表される酸化物誘電体・強誘電体やルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO_3)などの導電体は、コンデンサや PTC サーミスタ (Positive Temperature Coefficient Thermally Sensitive Resistor) 等の電子パーツから不揮発性メモリまたは MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイス等の電子デバイスの最重要構成材料である。これら酸化物誘電

体・強誘電体材料の高品質・高信頼性化は、現代の様々な電子機器の発展には非常に重要である。しかしながら、酸化物においては、構成元素の内、蒸気圧の高い酸素イオンの欠陥は、避けることができない欠陥であり、これら酸化物を用いた電子デバイスの動作に大きな影響を与えると考えられている。たとえば、PTC サーミスタ等の動作原理は、誘電体材料である BaTiO_3 セラミックスの粒界に存在する酸素欠陥により生成するダブルショットキーバリアが原因であると考えら

れているが不明なままである。また、積層セラミックスコンデンサにおいては、酸素欠陥が電界印可により粒界間を移動し絶縁低下を起こす事が考えられ、デバイスの信頼性に対して大きな問題となっていると考えられる。しかし、これらに対し実際の測定報告はほとんど無く、酸素欠陥がどのように移動し、絶縁抵抗低下の原因となっているか不明なままである。また、 SrRuO_3 において Sr-Ru の格子置換は、金属-絶縁体相転移を起こし、抵抗率が大きくなると考えられている。このように、酸化物において欠陥など構造評価は非常に重要な問題となっている。この要請に対し、透過型電子顕微鏡等による研究が盛んに行われており積層セラミックスコンデンサの粒構造(コアシェル構造)の解析など、様々な成果を上げている。しかしながらこれらの評価は、破壊測定であり非常に多くの測定時間が必要となる。また、酸素量の変化つまり、酸素欠陥評価においては、材料の薄膜化、構造の微細化に伴い欠陥量の絶対量が減り、非常に測定が難しくなっている。その為、酸化物結晶中の酸素欠陥等の構造変化、特に粒界における構造変化を高空間分解能(ナノ領域)の空間分解能でその分布を知ることが必要不可欠となっている。また、学術分野においても強誘電体における強誘電体特性発現の単位である“粒”や“ドメイン”に対して酸素欠陥など構造変化(欠陥)が与える影響が注目され研究されている。一般的に粒やドメインの大きさはサブミクロンから数ミクロンである事から学術的にも極微の領域での酸素欠陥評価が望まれている。

2. 研究の目的

(1) 高空間分解能構造評価技術の確立

近年、近接場光を用いた超高空間分解能顕微鏡や銀のナノパーティクルを AFM のカンチレバー先端(図 1)につけ、試料との表面増強効果を用いて微少領域から強い信号を得る等、様々な高空間分解能を実現するための手法が研究されている。そこで、これらの手法とラマン分光法を複合させ、ナノ空間分解能で結晶構造の変化の測定手法の確立を行う。

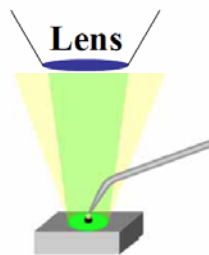


図 1 銀ナノパーティクルプローブを用いた表面増強ラマン測定の概略図

(2) 構造欠陥評価技術の確立

ルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO_3) は熱安定性、化学的安定性そして室温で低い抵抗率($\sim 280 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)を有していることから最も魅力的な酸化物電極である。MOCVD 法により高品質 SrRuO_3 の作成に成功している。しかしながら工業的に優れたマグネトロンスパッタリング法を用いた SrRuO_3 の作成は、スパッタリングダメージにより高品質結晶の成功例はない。低压で作成した SrRuO_3 膜の c 軸格子定数及び格子体積はバルク SrRuO_3 よりも大きくなることが知られている。そして、室温での抵抗率はバルクよりも大きくなる。これらスパッタリングダメージを減らすために高压スパッタリング法により SrRuO_3 膜の作成が試みられている。更に単位格子のサイズもほぼバルク SrRuO_3 と同程度であることがわかった。これらの SrRuO_3 は高い伝導率と正の温度係数を有し、ほぼ金属的性質を示した。この変化は置換や空孔(酸素欠陥)による物性への影響であり、デバイスの特性及び信頼性に大きな影響を与えると考えられる。そこで、スパッタ法で作製した SrRuO_3 の構造欠陥の評価方法の確立を行う。

3. 研究の方法

(1) 高空間分解能構造評価技術の確立

測定は顕微システムを用いる事により数ミクロンの空間分解能で測定を行ってきた。本研究においては AFM のカンチレバー先端を金でコートし、試料との表面増強効果を用いて微少領域(サブミクロン以下)から強いラマン信号を得られる様改良した AFM ラマンプローブを用いて、高分解能で構造解析する技術の確立を行う。通常ラマン散乱光はレイリー光に比べ 10^{-7} 程度と非常に弱くナノオーダーの高分解能測定に適応することは非常に難しい。そこで、表面増強効果を利用したラマンスペクトルの測定を微少領域評価に適応することを試みる。一般的には基板上に銀の微粒子を堆積させ試料との共鳴効果を用いて測定するが、この方法では測定場所を特定することが難しく、また測定に前処理を必要とするなど微少領域の測定には適さない。そこで本研究では、金コートした AFM プローブを用い、プローブを試料と接触させた任意の点における表面増強ラマンの測定を行うことを試みる。プローブ上の金コートプローブが接している領域で増強したラマン光が検出されることから、ナノスケールにおける空間分解能を持つ高感度・高空間分解能測定ができると考えられる。そこで本測定法を確立するために図 2 に示す AFM ラマン複合装置を用いてカーボンナノチューブ(CNT)の測定を行い、増強効果及び空間分解能の向上を確認する。



図 2 本実験装置の外観

(2) 構造欠陥評価技術の確立

RF マグネトロンスパッタリング法で成膜圧力(1.3 - 130 Pa)を変えて作製した SrRuO₃ 膜を用いた。膜厚は 60 nm で(001) SrTiO₃ 単結晶基板上に作成をした。基板温度は 550 度とし、RF パワーは 50 W とした。得られた SrRuO₃ 膜の組成は蛍光 X 線法を用いて化学量論比であることを確認している。結晶欠陥状態の評価としてラマン分光法を行った。顕微ラマン分光装置を用い、励起光には 514.5 nm の Ar⁺レーザー、スポット径約 1 μm、レーザーパワー ~ mW で測定を行った。評価にはリファレンスとして MOCVD で作製された高品質 SrRuO₃ 薄膜を用いた。

4. 研究成果

(1) 高空間分解能構造評価技術の確立

図 3 に単一 CNT のラマンスペクトル(Normal)と金コート AFM 探針を近接させて測定したラマンスペクトル (TERS : Tip enhance Raman spectroscopy)を示す。図 3 に示すように非常に大きな増強効果が見られると共にピーク位置が 170cm⁻¹から 164cm⁻¹へと変わっている事がわかる。これは金属探針先端の増強電場により 164cm⁻¹のラマンシフトを持つ CNT のみを選択的に観察しているためであると考えられる。

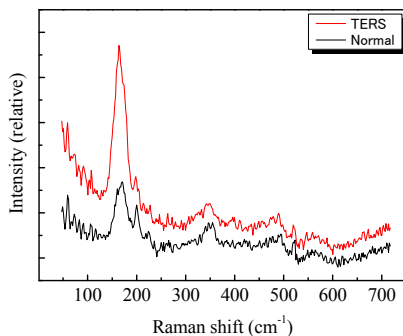


図 3 CNT の TERS 測定

図 4(a)に CNT の AFM 像、(b)ラマンスペクトル、(c)に CNT ラマンスペクトルの RBM の TERS イメージ像を示す。図 4(a)に示すように直径 100 nm 程度の CNT が確認出来る。この CNT のラマンスペクトルを示す。50 - 100 cm⁻¹の間に CNT 径と相関のあるラジアルブリージングモード (RBM)が観測された。そこで金コート AFM 探針をサンプルに近づけ 71 cm⁻¹のピーク強度で TERS マッピング測定を行った。TERS イメージ像を図 4(c)に示す。AFM 像に沿った TERS イメージ像が測定

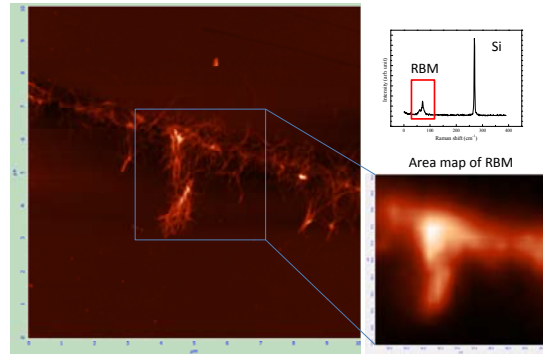


図 4 CNT の(a) AFM 像、(b) ラマンスペクトル、(c) RBM の TERS イメージ像

出来ていることがわかる。また像より空間分解能は 300 nm 程度であることがわかる。この分解能は光の回折限界以下であり、従来の顕微ラマン分光法では測定出来ない極小空間であることを表している。以上の測定により、AFMラマン分光法を用い、ラマンスペクトル信号強度の向上と共に、非常に高い空間分解能を得ることに成功した。

(2) 構造欠陥評価技術の確立

図 5 に圧力を変えて作成した SrRuO₃ のラマンスペクトルを示す。同時に MOCVD 法で作成したリファレンス SrRuO₃ のスペクトルも示す。すべてのラマンスペクトルにおいてフォノンモードは SrRuO₃ を示し、異相等は見られなかった。特に、27 Pa 以上の高圧で作成した SrRuO₃ のラマンスペクトルの形状は MOCVD 法で作成した SrRuO₃ のラマンスペクトルと近く非常に結晶性の良い SrRuO₃ であることがわかる。特に作製圧力 27 Pa のラマンスペクトルは MOCVD 法で作成した SrRuO₃ とラマンスペクトルの形状が非常に近い。これは作製圧力 27 Pa のラマンスペクトルは高い結晶性を持つことを意味する。一方、27 Pa より低圧側で作成した SrRuO₃ のラマンスペクトルは全体的にブロードなスペクトルになっており、結晶性が悪いことがわかる。これは、一般的に高圧条件でスパッタすると高速のスパッタ粒子が減り、作成した SrRuO₃ にダメージを

余り与えない事が考えられる。逆に低圧での作製は高速のスパッタ粒子が増え、これらが、 SrRuO_3 に衝突する事によりダメージを与え結晶性低下の原因となったと考えられる。また、図5より SrRuO_3 のラマンピークのうち $A_g(2)$ のピーク (208 cm^{-1}) が低圧作製条件では低波数側にシフトし $B_{2g}(5)$ のピーク (400 cm^{-1}) が高波数側へシフトしているのがわかる。この変化を図6に詳細に示す。

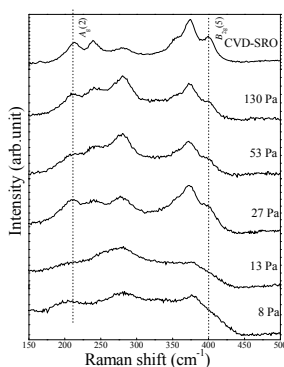


図5 圧力を変えて作成した SrRuO_3 のラマンスペクトル

図6(a)、(b)に成膜圧力に対する $A_g(2)$ および $B_{2g}(5)$ モードの変化を示す。以前の報告から $A_g(2)$ および $B_{2g}(5)$ はそれぞれ主に Sr 及び Ru イオンに関するのフォノン振動に関係することがわかっている。つまり、これらのモードのシフトは Sr および Ru イオン構造変化が生じた結果と考えられる。構造の変化としては Sr、Ru イオンの欠陥やこれらのイオン置換が考えられるが、組成においてどの条件で作製した SrRuO_3 薄膜も組成において化学量論比で変化ないことが蛍光 X 線によりわかっている。そのため、膜中からは Sr および Ru 原子の空孔は生じていないものと考えられ、Sr および Ru イオンのアンチサイトにより変化が生じていると考えられる。

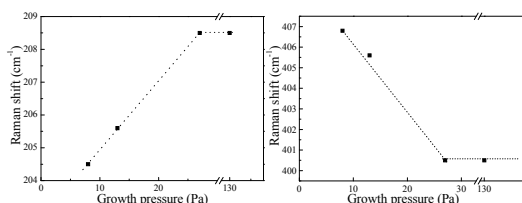


図6 成膜圧力に対する(a) $A_g(2)$ 及び(b) $B_{2g}(5)$ モードの変化

次にそこで Sr および Ru イオンのアンチサイト

量により、 $A_g(2)$ 及び $B_{2g}(5)$ モードがどのように変化するかを調和振動子モデルより見積もりを行った。図7(a)、(b)に Sr 及び Ru の置換量に対する $A_g(2)$ および $B_{2g}(5)$ モードの変化を示す。同時に図1より測定した $A_g(2)$ および $B_{2g}(5)$ のピーク位置をプロットした。Sr サイトに Ru が置換すると Sr モードが低波数側にシフトし、Ru サイトに Sr が置換すると Ru モードが高波数へシフトすることがわかった。そして図7(a)に示すように 27 Pa 以上の成膜圧力で作製した SrRuO_3 に置換は見られないが 13 Pa で製膜した SrRuO_3 は、約 7%、8 Pa で製膜した SrRuO_3 は約 9% 置換していることがわかった。また、図6(b)から 13 Pa で製膜した SrRuO_3 は 13 Pa では 10%、8 Pa では 13% 置換が生じていることがわかり Sr モードから求めた結果とほぼ一致した。

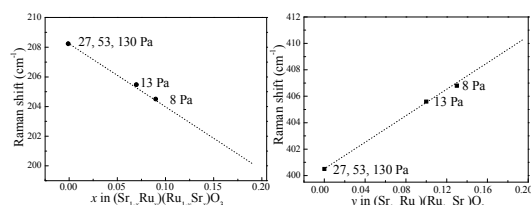


図7 Sr および Ru の置換量に対する $A_g(2)$ 及び(b) $B_{2g}(5)$ モードの変化

最後に作成条件に対する SrRuO_3 中の欠損について検討を行った。作製圧力を変化させて作製した SrRuO_3 の $600\text{--}850 \text{ m}^{-1}$ のラマンスペクトルを図8示す。圧力を下げるに従って 750 m^{-1} 付近に新たなピークが形成されている事がわかった。この additional ピークは、 SrRuO_3 の減圧加熱処理においても確認される事から、 SrRuO_3 中の酸素欠陥に起因するピークであると考えられる。減圧及び Sr-Ru 置換における電荷中性を維持するために、酸素欠陥が形成されたと考えられる。

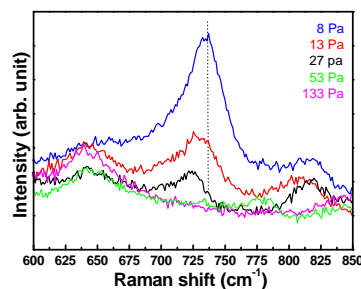


図8 圧力を変えて作成した SrRuO_3 のラマンスペクトル(高波数側)

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 5 件)

(1) T. Tai, M. Nishide, M. Matsuoka, T. Kamo, H. Funakubo, T. Katoda, H. Shima, K. Nishida, T. Yamamoto, Investigation of Sputtering Damage in SrRuO₃ Films Prepared by Sputtering with Raman and X-ray Photoemission Spectroscopies, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、51、2012、09LA19-1 - 4
DOI: 10.1143/JJAP.51.09LA19

〔学会発表〕(計 12 件)

(1) T. Tai, M. Nishide, M. Matsuoka, J. Kim, T. Kamo, H. Funakubo, T. Katoda, H. Shima, K. Nishida and T. Yamamoto, Structural investigation of SrRuO₃ films prepared by sputtering method using Raman spectroscopy and X-ray photoemission spectroscopy、IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012)、2012 年 09 月 23 日~2012 年 09 月 28 日、Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan

(2) T. Yamamoto, H. Shima, K. Nishida, T. Tai, M. Nishide, H. Kishi, Raman Spectroscopy Evaluation of Oxygen Vacancy Migration by Electrical Field in Electroceramics, 15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 2011 年 11 月 7 日、Castle Park Hotel, Kagoshima, Japan

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 孝 (TAKASHI YAMAMOTO)

防衛大学校・電気情報学群・教授

研究者番号：70546043

(2) 研究分担者

西田 謙 (NISHIDA KEN)

防衛大学校・電気情報学群・准教授

研究者番号：40299384

(3) 連携研究者

()

研究者番号：