

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 20 年度
修士論文

SrTiO₃(100)単結晶基板の表面構造

2008 年 7 月 15 日提出

指導教員：山本 剛久 准教授



47-66161 : 川瀬 瑛樹

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 SrTiO ₃ の諸性質	2
1.2.1 結晶構造	2
1.2.2 SrTiO ₃ 単結晶(100)表面の原子構造	3
1.3 表面構造の幾何学	4
1.3.1 ステップ-テラス構造	4
1.3.2 表面の二次元周期構造の表記法	5
1.4 表面構造の主な解析手法	7
1.4.1 SPMの原理	8
1.4.2 CAISSSの原理	10
1.5 SrTiO ₃ の(100)表面構造の研究	12
1.5.1 (100)表面の終端面に関する研究	12
1.5.2 表面再構成やナノストラクチャーに関する研究	19
1.5.3 表面近傍領域の原子構造に関する研究	30
1.5.4 SrTiO ₃ 表面構造に関する研究の展望	33
1.5.5 本研究の目的	35
第2章 実験方法	36
2.1 実験方法	36
2.1.1 AFMによる表面観察	36
2.1.2 HRTEMによる表面観察	36
2.1.3 STEMによる表面観察	41
第3章 実験結果	43
3.1 プランビュー観察	43
3.1.1 (100)表面のステップ-テラス構造観察	43
3.1.2 TEM試料の膜端における端面の観察	53
3.2 クロスセクション観察	59
3.2.1 (100)表面のクロスセクション観察	59
3.2.2 表面近傍領域の組成変化に対する熱処理雰囲気、および添加物の効果	67
第4章 考察	71
4.1 空孔形成エネルギーの計算	71
4.1.1 計算方法	71
4.1.2 計算結果および考察	74
4.2 結論	76
参考文献	77

第1章 序論

1.1 緒言

代表的な電子セラミック材料である SrTiO_3 は薄膜堆積用の基板材としても広く用いられている。その理由としては、室温以上で相転位がなく安定であること、潮解性がなく耐腐食性にも優れていること、単結晶が比較的容易に得られること、などが挙げられるが、最大の理由は特異的な性質を有する多くのペロブスカイト型酸化物材料との格子整合性が良いことである。 SrTiO_3 を基板材として用いるペロブスカイト型酸化物薄膜材料には、高温超電導体として知られる銅酸化物(YBCO など[1])、巨大磁気抵抗を有するマンガン酸化物(LaBaMnO_3 など[2],[3])、金属的な電気特性を示す SrRuO_3 [4]、強誘電性材料($\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3$ [5])などが挙げられる。このような特異的な性質を有する酸化物薄膜は次世代のデバイスへの応用が期待されている。薄膜の結晶性や表面の平坦性は基板の表面構造に大きく依存することが知られており、薄膜の品質をより向上させるためには、 SrTiO_3 基板の表面構造を原子レベルで制御することが必要である。以上のような理由から、 SrTiO_3 基板の表面構造は多くの研究者たちの研究対象となっている。

これまでの研究では SrTiO_3 単結晶基板を熱処理、または酸で腐食することで単結晶(100)表面にはステップ-テラス構造が形成されることが知られており、薄膜を堆積させる際にはこのステップ-テラス構造を形成させた基板が多く用いられてきた。しかしながら、基板温度の上昇や酸素分圧の変化に伴い、表面の終端面の変化、第二相の析出、表面近傍の領域に置ける組成の変化など、基板表面の構造は大きく変化することが報告されている。しかしながら、このような基板表面の原子構造の変化について、詳細なメカニズムはいまだに解明されていない部分が多い。その原因としては、表面の原子構造は熱処理の温度、時間、雰囲気、表面の洗浄方法など様々なパラメータによって大きく左右され、統一的な解釈が難しいことが挙げられる。

そこで本研究では、これまで SrTiO_3 単結晶表面の原子構造解析にはあまり用いられてこなかった、高分解能透過型電子顕微鏡(High-Resolution Transmission Electron Microscopy:HRTEM)法、および走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscopy:STEM)法を用いて、 SrTiO_3 (100)表面の原子構造を観察・解析することを目的とした。さらに、添加物や、熱処理雰囲気の变化が SrTiO_3 (100)表面の原子構造に及ぼす影響について、系統的に調査することを目的とした。

1.2 SrTiO₃の諸性質

1.2.1 結晶構造

SrTiO₃、BaTiO₃ などのように、ABX₃(A, B: 陽イオン、X: 陰イオン)の化学組成を持つ化合物の中で、A のイオン半径が X のイオン半径と同程度であり、かつ B の陰イオン配位数が 6、即ち B が X₆ 八面体の中心に存在できる大きさの化合物はペロブスカイト構造、あるいはペロブスカイト構造と密接に関連する結晶構造となる。ここで、A はアルカリ土類金属、アルカリ金属及び希土類金属が、また X はフッ素、塩素や酸素などが典型的であるが、B の種類は A や X の電荷にも依存してきわめて多くの元素があり、そのためペロブスカイト構造を有する化合物は多種多様に存在する。

結晶の晶系も多岐にわたるが、多くの場合、立方晶である場合にはその構造は図 1.1 のように単純で、BX₆ 八面体が頂点共有で三次元網目構造を形成し、A イオンはその空隙に位置する。しかしながら、室温で立方晶構造をとるものは比較的少なく、多くの化合物が立方晶からゆがんだ構造をとる。そのゆがみの大きさや結晶の対象性との関係は、次式で与えられる許容因子(t)と密接に関連があることが経験的に知られている[6]。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1.1)$$

(ここで、r_A、r_B、r_X はそれぞれ A、B、X 各イオンのイオン半径をあらわす。)

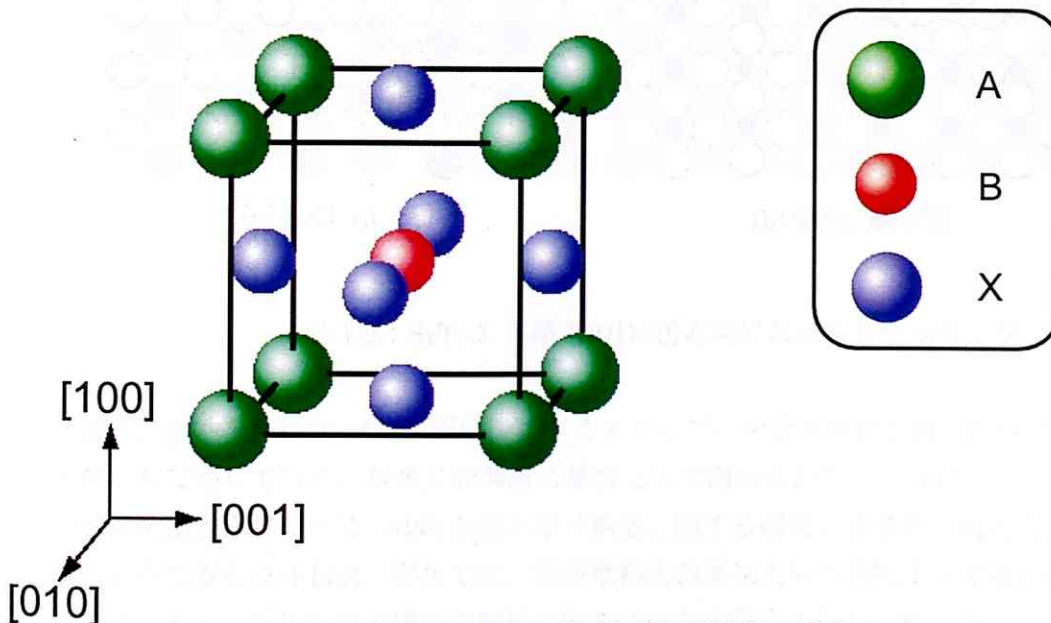


図 1.1: ペロブスカイト型結晶の構造モデル

ここで、理想的な値は $t=1$ であるが、実際には $0.75 \leq t \leq 1.1$ でペロブスカイト構造となる。SrTiO₃ では、 $t=1.01$ となるため室温においては立方晶となる。しかしながら、SrTiO₃ は温度低

下に伴い逐次相転位を示すことが知られ、105K で立方晶⇌正方晶、65K で正方晶⇌斜方晶、35K で斜方晶⇌菱面体晶のように相転移する。SrTiO₃は 105K 以上で立方晶として安定に存在するため、ペロブスカイト構造のモデル材として、非常に多くの研究がなされている [7]-[13]。

1.2.2 SrTiO₃ 単結晶(100)表面の原子構造

単結晶表面の原子構造は結晶のスタッキングを考えることで理解できる。SrTiO₃ 単結晶の[100]方向のスタッキングは図 1.2 に示すような SrO 原子層と TiO₂ 原子層が交互に連続する構造となっている。したがって SrTiO₃ 単結晶において、原子レベルで平坦な(100)表面は理想的には SrO 原子層または TiO₂ 原子層のどちらかで終端していると考えられる。基板表面の面方位が異なればスタッキングも異なるため最表面の原子層も異なる。例えば、[110] 方向のスタッキングは、SrTiO₄⁺原子層および O₂⁴⁻ 原子層から成り、終端面として考えられる原子層は(100)面とは異なる。実際は、結晶表面では後述するような表面再構成が起こることがあるので、必ずしも結晶構造から考えられる理想的な表面原子構造が実現されるとは限らない。しかしながら、面方位は薄膜堆積の際の基板の選択や、再構成後の表面の原子構造を理解する上でひとつの重要な目安となる。

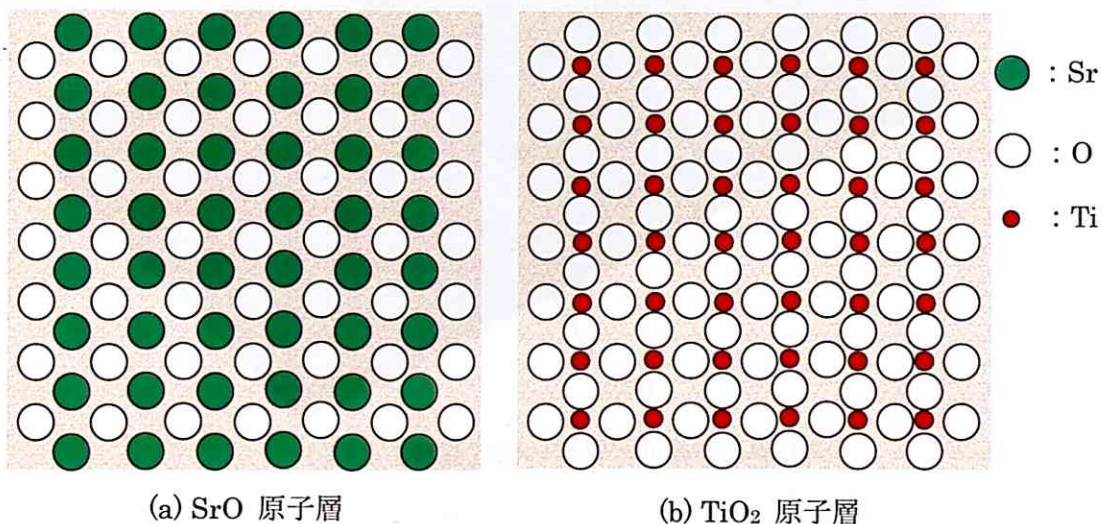


図 1.2 : SrTiO₃ 単結晶の[100]方向におけるスタッキング

表面に極性を持たない(100)面は後述するステップ-テラス構造が得られやすく、薄膜成長の基板材として適しており、数多くの薄膜の基板として用いられている[14]-[20]。このような理由から他の低指数面に比べて(100)表面の原子構造に関する研究の重要性は特に大きく、多くの研究が行われてきた[21]-[35]。現在では、薄膜堆積用の基板という実用上の用途に関わる研究だけではなく、表面の特異な原子構造の解析に関する研究が数多く行われている。

1.3 表面構造の幾何学

この項では、表面の原子構造を記述するのに必要な基本的な語句を説明する。

1.3.1 ステップ-テラス構造

図 1.3 に結晶表面の原子レベルでの幾何学的構造の模式図を示す。原子レベルで平坦な領域をテラス、数原子程度の段差をステップ、ステップの曲がりやキックをキックと呼ぶ。結晶表面にはこの他にも第 2 相の析出物や、空孔などの種々の欠陥が存在する。

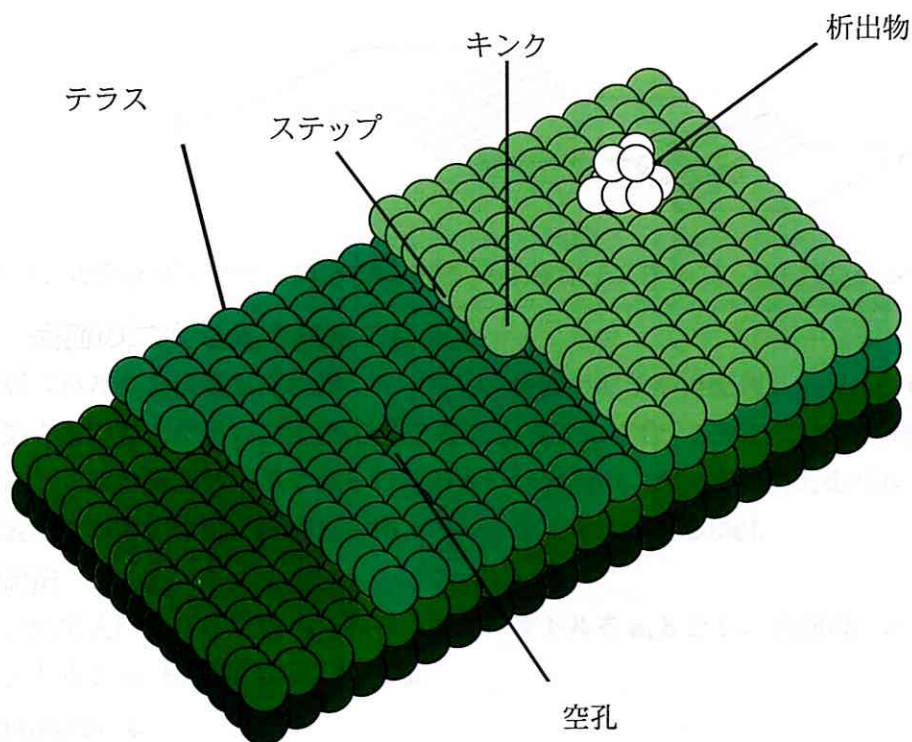
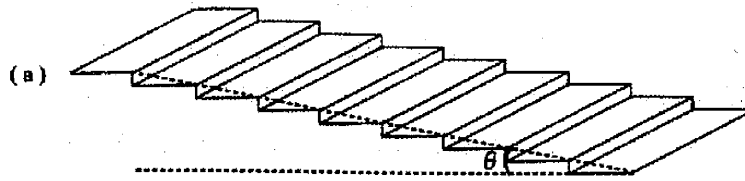


図 1.3 : 結晶表面の幾何学的構造の模式図

機械研磨等で表面を加工した単結晶表面は一般的に原子レベルで凹凸が存在する。低指数面からわずかな角度だけ傾けて切り出した単結晶の場合、このような表面に熱処理を施すことにより、表面には低指数面で構成されるテラスとステップからなる階段状の構造(ステップ-テラス構造)が形成されることが知られている。切り出し角が小さい場合はステップの高さは 1 原子程度であり、テラスの幅は切り出し角に依存する。切り出し角度が大きくなると数個のステップがバンチングしたステップ構造(bunched step)を形成することが知られている。図 1.4(a)は単原子ステップがほぼ等間隔で並んだステップ構造、図 1.4(b)はバンチングしたステップ構造の模式図である [36]。



テラス幅 : d ステップ高さ : t 切り出し角 : θ の時、
 $d = t \times \tan \theta$ で表わされる。

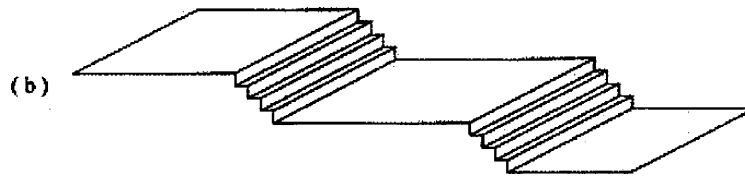


図 1.4 : ステップ-テラス構造の模式図 (a).単原子ステップ (b).バンチングしたステップ

1.3.2. 表面の二次元周期構造の表記法

表面層はバルクとは異なる状態にあるため、表面の原子が再配列し、バルクの構造とは異なる周期構造をもつことが多い(表面再構成と呼ぶ)。多くの場合、表面の二次元周期構造は、バルクの構造とある一定の規則的関係にあることが多い。表面の二次元周期構造をバルクの二次元格子を基準に表記する方法には、行列表記法と Wood の表記法がある[36]。

行列表記法

バルク内で表面に平行な面内での基本格子ベクトルを \mathbf{a} , \mathbf{b} とし、表面の二次元周期構造の基本格子ベクトルを \mathbf{a}_s , \mathbf{b}_s とする。これらは、

$$\mathbf{a}_s = m_{11}\mathbf{a} + m_{12}\mathbf{b}$$

$$\mathbf{b}_s = m_{21}\mathbf{a} + m_{22}\mathbf{b}$$

で表わされる。ここで、 m_{ij} を 4 つの要素とする 2 行 2 列の行列 \mathbf{M} を用いると、

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_s \\ \mathbf{b}_s \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix}$$

で表わされる。 \mathbf{a} , \mathbf{b} は既知であり、 \mathbf{M} を与えることにより、表面の二次元周期構造は一意的に定まる。従って、行列 \mathbf{M} を用いて表面の二次元周期構造を表記することができる。

Wood の表記法

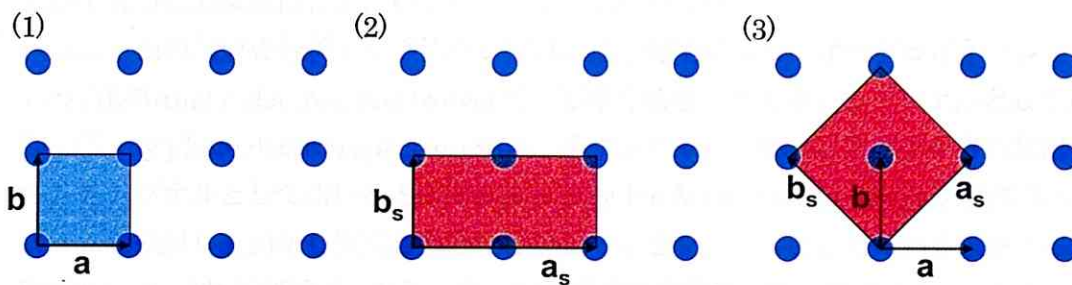
表面の二次元周期構造の基本格子ベクトル間の角度がバルクの基本格子ベクトル間の角度と等しいときには、Wood の表記法という簡便な方法が用いられる。

Wood の表記法では、バルクの基本格子ベクトルが \mathbf{a}, \mathbf{b} で与えられる A という基板物質の (hkl) 表面上に、基本格子ベクトル $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$ の二次元格子が形成される場合、その表面の二次元格子を

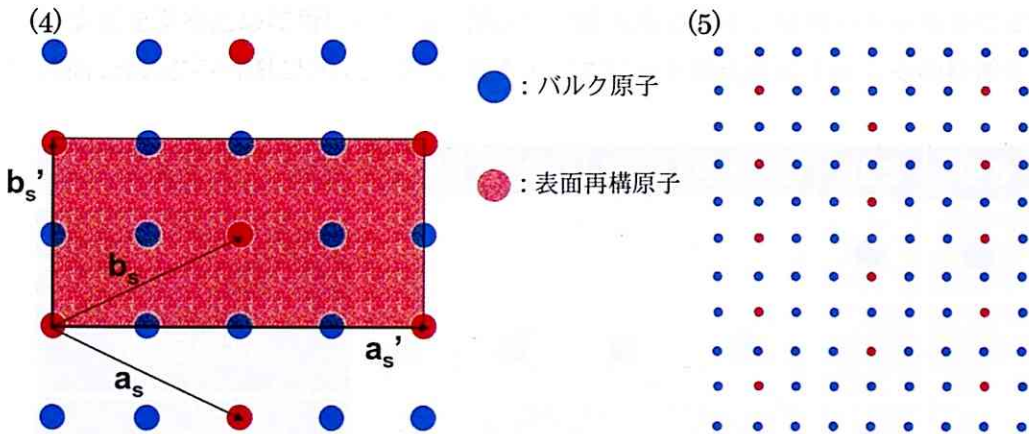
$$A(hkl) - (|\mathbf{a}_s|/|\mathbf{a}| \times |\mathbf{b}_s|/|\mathbf{b}|) R \theta$$

と表す。2 番目の括弧の中は表面の二次元格子の基本格子ベクトルとバルクの二次元格子の基本

格子ベクトルの長さの比である。また、 R は表面の二次元単位格子がバルクの二次元単位格子に対して回転していることを表示する記号で、 θ はその回転角度である。表面の研究に関する論文では $A(hkl)$ は省略され、 (1×1) 、 (2×2) 、 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ のように表記されることも多い。また、表面の二次元格子の基本格子ベクトル間の角度がバルクの基本格子ベクトル間の角度と異なる場合の表記法として、 $c(2 \times 2)$ のような表記法もある。この c は centered の略で、 (2×2) 格子の中心にも格子点が存在することを示している。 $c(4 \times 2)$ 、 $c(6 \times 2)$ のような表記で基本ベクトルの角度がバルクの基本ベクトル間の角度と異なる二次元格子についてもある程度は記述することが可能である。 SrTiO_3 表面の再構成に関する研究ではこの Wood の表記法が用いられることが多い。Wood の表記法の一例を図 1.5 に示す。



* a, b はバルクの二次元格子の基本格子ベクトル。 a_s, b_s は表面の二次元周期構造の基本格子ベクトル。表面再構成構造の基本格子ベクトルが(1)~(3)のようにあらわされる場合、Wood の表記法ではそれぞれの表面再構成構造は、(1) : (1×1) 、(2) : (2×1) 、(3) : $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ のように表わされる。



* (4) のような表面再構成構造では、表面の二次元周期構造の基本格子ベクトル間の角度がバルクの基本格子ベクトル間の角度と異なるため、 a_s', b_s' を見かけ上の基本格子ベクトルとする。見かけ上の基本格子の中央に再構成原子が位置するため、 $c(4 \times 2)$ のように表す。
(5) の表面再構成構造は $c(6 \times 2)$ で表わすことができる。

図 1.5 : Wood の表記法の一例

1.4 表面構造の主な解析手法

この項では、これまで報告されている研究において、表面の原子構造を解析するために用いられている主な手法について述べる。表面構造の解析手法は、主に構造を解析する手法と、主に組成を分析する手法がある。

主に構造を解析する手法としては、LEED(Low Energy Electron Diffraction)および RHEED(Reflection High-Energy Electron Diffraction)といった電子線回折を用いた手法と、STM(Scanning Tunneling Microscopy) や AFM(Atomic Force Microscopy)などの走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy ;SPM)が挙げられる。特に STM は原子分解能を有する顕微鏡で、LEED や RHEED などの電子線回折で得られる表面の周期構造を、実空間で観察することができる強力な表面構造解析ツールとして知られている。

主に表面の組成を分析する手法としては、電子線で励起したオージェ電子をシグナルとして用いる AES(Auger electron spectroscopy)、X 線で励起した光電子をシグナルとして用いる XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)、イオンビームを照射しスパッタされ放出される二次イオンをシグナルとして用いる SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)、低エネルギーのイオンビームを照射し表面から散乱されたイオンビームをシグナルとして用いる ISS(Ion Scattering Spectroscopy)などが挙げられる。オージェ電子や光電子の脱出深さは \sim nm 程度であるため、最表面および 2nd レイヤー、3rd レイヤーの原子の組成の情報が得られる。SIMS では表面から深さ方向の組成分析を行うことが可能であり、表面近傍層(表面から数百 nm 程度深さ)の原子の組成の情報を得るために用いられる。ISS では最表面の原子の情報のみを得ることができるため、終端面を決定する際に用いられる。表 1.1 に主な表面構造解析手法とその特徴をまとめて記す。

能力\装置名	STM	AFM	LEED	RHEED	AES	XPS	ISS	SIMS
組成分析					●	●	●	●
構造解析	●	●	●	●				
電子状態解析	●				●	●		
原子分解能	●	▲						
最表面敏感性	●	●	●	●	▲	▲	●	▲
表面近傍領域解析					●	●		●

表 1.1 主な表面構造解析手法とその特徴。

●は特に優れた能力を有することを示す。▲は能力を有しているがや他の装置に比べ劣ることを示す。空欄は対応する能力を持たないことを示す。

実際に表面の原子構造を解析する際には、これらの手法を併用して原子構造を決定していくことが多い。LEED や RHEED で表面の周期構造を大域的に調べ、STM や AFM を用いて、マクロな表面形状と局所的な原子配列を観察する。さらに AES, XPS, SIMS, ISS などを用いて組成分析を行い、STM など得られた像と比較し原子構造を決定するのが一般的な手法であると考えられる。以下では、過去の研究で多く用いられている STM、AFM、同軸型直衝突 ISS (Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy: CAISS) について簡単にその原理を述べる。

1.4.1. SPM の原理

・ STM の原理

適切な電圧を印加した状態で、原子スケールで鋭利な探針先端を試料表面に 1nm 程度まで接近させると、両者の間に微小なトンネル電流が流れ出す。このトンネル電流が一定になるように探針先端と試料表面の空間を制御しながら、試料表面上を探針で走査して表面凹凸像を描き出す装置が走査トンネル顕微鏡 (STM) である。STM の簡単な模式図を図 1.6 (a) に示す。

探針先端から試料表面に流れるトンネル電流 I は量子力学的に近似計算すると以下の式で表される。

$$I \propto \exp\left(-2s\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(\langle\phi\rangle - \frac{e|V|}{2}\right)}\right)$$

s は試料と探針の距離、 m は電子の質量、 e は電子電荷、 $\langle\phi\rangle$ は探針と試料の仕事関数の平均、 V は印加電圧である。 $\langle\phi\rangle - e|V|/2$ が 5eV、 s が 1nm とすると、 s が 0.1nm 変動すると I は一桁変化する。STM の垂直方向の高分解能はこの s に対する I の変化率の高さから生まれ、1Å より高い垂直分解能を得ることができる。また、探針先端の先鋭度に依存するが、水平方向にも Å 程度の分解能を持ち STM の分解能は原子スケールに到達している。STM の開発者である Binnig 等は Si(111)7x7 の表面原子構造を原子分解能で観察し、STM の表面分析における能力の高さを示した[37](彼等は 1986 年にノーベル賞を受賞している)。しかしながら、注意すべきことは STM はあくまで探針-試料間に流れるトンネル電流の増減を凹凸信号に変換している点である。すなわち STM で直接観察しているのは、表面原子構造ではなく表面における電子分布を反映する局所状態密度の分布である。そのために原子スケールでの観察を行った場合、像中の輝点の位置には必ずしも原子があるとは限らない。これまでの研究では原子構造モデルを考えた上で、第一原理計算による像シミュレーションを行い、観察像との比較により原子構造を決定していく手法が一般的である。しかしながら、SrTiO₃ のような複合酸化物では考えうる原子構造モデルが多岐にわたるため、後述するように、同じ STM 観察像に対して異なる解釈が報告されている。

・ AFM の原理

原子間力顕微鏡 (AFM) は、先端を尖らせた探針を表面の上で走査して表面の性質を調べる走査プローブ顕微鏡の一種である。最大の特徴は導電性のあるなしにかかわらず、あらゆる試料の表面構造を観察できるという点にあり、1986 年に Binnig らによって考案されて以来、数多く存

在する表面分析手法の中でも中心的な役割を果たしてきた。基本的な原理は、一端を固定された弾性的な片持ち梁(カンチレバー)の先に先鋭な探針を取り付けて、この探針と試料表面の間に作用する原子間力をカンチレバーの変位から測定する。この原子間力が一定となるようにフィードバックを働かせながら、探針を表面に沿って走査することで表面の像を形成する、というものである。近接する二つの物体間には必ず力が作用するため、AFM は原理的にはあらゆる試料に対して測定を行うことができる。AFM の簡単な模式図を図 1.6 (b) に示す。

力を検出するカンチレバーは AFM の分解能に直接寄与する重要な構成要素である。試料表面の構造を高分解能に観察するために、探針は非常に鋭くなければならず、理想的には先端が単原子であることが望まれる。現在では、曲率半径が 10nm 以下の探針を有する Si 製の薄膜カンチレバーが実用化されている。カンチレバーの微小変位を検出する変位検出計は、光をカンチレバー背面に照射し、その反射光の角度変化を位置検出センサーで検出することにより、カンチレバーの変位を検出する光でこ方式が多く用いられる。通常、光源には半導体レーザー光が用いられ、位置検出センサーには 4 分割フォトダイオードが用いられる。

AFM の動作方式としては、大別すると、(1)探針を試料表面に接触させ、カンチレバーの変位から表面形状を測定する接触方式、(2)探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング(あるいは、周期的接触)方式、(3)探針を試料表面に接触させずに、カンチレバーの振動周波数の変化から表面形状を測定する非接触方式の三つの方式がある。接触方式は、強い斥力により試料表面あるいは探針先端を破壊する可能性が高いと考えられており、摩擦力を測定するなど特定の場以外に用いられることは少ない。現在では、探針から試料表面に及ぼす力の影響が極めて少ない非接触方式が主流となっている。非接触方式では探針の機械的共振周波数を検出する。探針と試料を接近させると、探針と試料表面との間に働く原子間力の力勾配により、カンチレバーの機械的共振周波数が変化する。この共振周波数の変化が一定となるようにフィードバックを働かせながら試料を走査することにより、表面形状の画像を得るのが非接触方式の一般的な手法である[38]。

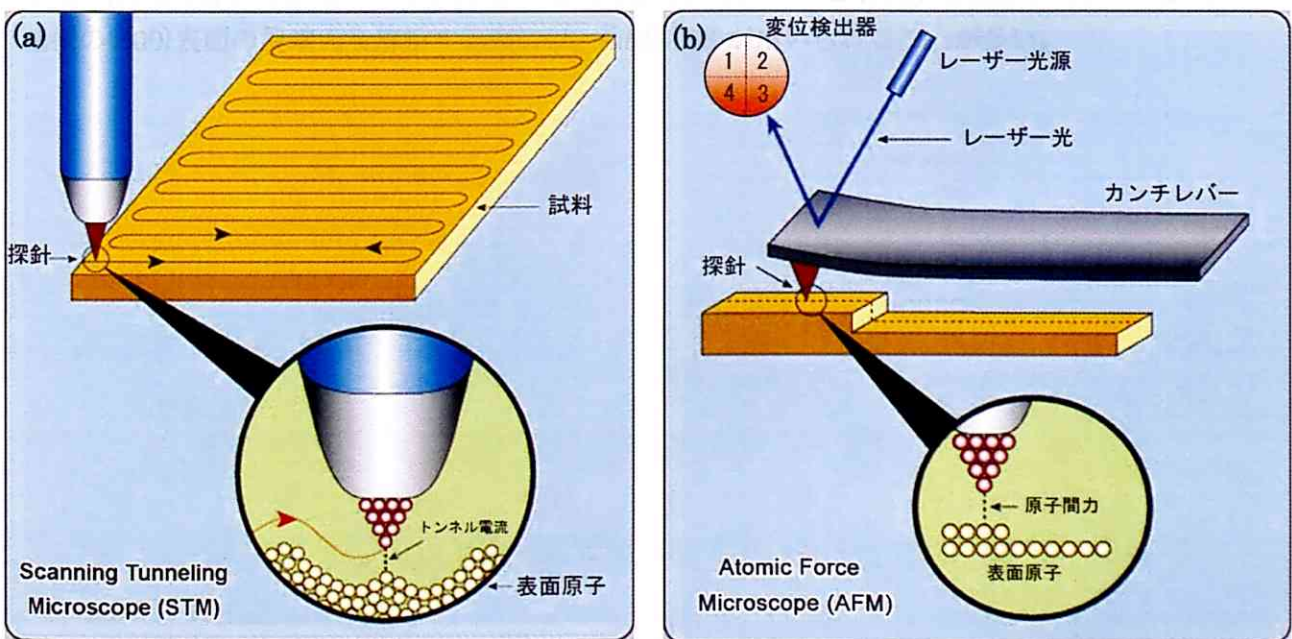


図 1.6 : (a) STM の測定原理の模式図 (b) AFM の測定原理の模式図

1.4.2. CAISSISS の原理

図 1.7(a)(b)に CAISSISS の測定原理の簡単な模式図を示す。図 1.7(a)に示すように、1~2keV 程度に加速したヘリウムイオンを結晶表面に照射する。入射粒子が進行方向を大きく変えるような衝突の時間スケールはおよそ 10^{-16} 秒以下で、表面原子が格子振動する時間スケールに比べてはるかに短い。また、イオンビームのド・ブロイ波長は格子間隔よりもはるかに短いため、回折や干渉の効果は無視できる。したがって、入射イオンと表面原子との相互作用は古典力学の二体衝突モデルで近似することができる。図 1.7(b)に示されるように入射イオンが散乱された場合、散乱されたイオンのエネルギー E_1 は入射イオンのエネルギー E_0 、質量 M_1 、表面原子の質量 M_2 、散乱角 θ を用いて、

$$E_1 = E_0 [M_1 / (M_1 + M_2)] [\cos \theta \pm M_2 / M_1 - \sin^2 \theta^{1/2}]^2$$

で表わされる。 E_0 のエネルギーに加速した質量 M_1 のイオンを散乱後のエネルギー E_1 を θ 方向に検出器を置いて測定することで、上式から表面原子の質量 M_2 を求めることができる。実際の測定ではイオンの散乱に寄与した表面原子の質量に応じたエネルギースペクトルが得られる。 $\theta = 180^\circ$ の場合、特に CAISSISS (Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy) と呼ぶ。最表面原子の組成分析には主にこの CAISSISS が用いられるが、CAISSISS が他の表面組成分析手法に比べて特に最表面原子の組成分析に優れているのは、シャドーイング効果による。入射イオンは原子から散乱を受けるため、原子の後ろにはイオンが入り込めない領域が存在することが容易に想像できる。このイオンが入り込めない領域をシャドーコーンと呼ぶ。シミュレーションにより得られたシャドーコーンの形状を図 1.7(c)に示す。図 1.7(d)に示すように、最表面の原子により作られるシャドーコーンに 2nd レイヤー、3rd レイヤーの原子が覆われている場合、イオンは最表面の原子からの散乱しか受けず、最表面の原子の情報のみを含むことになる。これをシャドーイング効果という。SrTiO₃(100)表面の場合、イオンを[111]方向より入射することで、2nd レイヤー、3rd レイヤーの原子を最表面原子のシャドーコーンで覆うことができる(図 1.7(e))。したがって、(100) 表面の終端面が SrO 面であるか、TiO₂ 面であるかを解析することができる。SrTiO₃ 基板の(100)表面の終端面を解析する際には、CAISSISS が用いられることが多い。

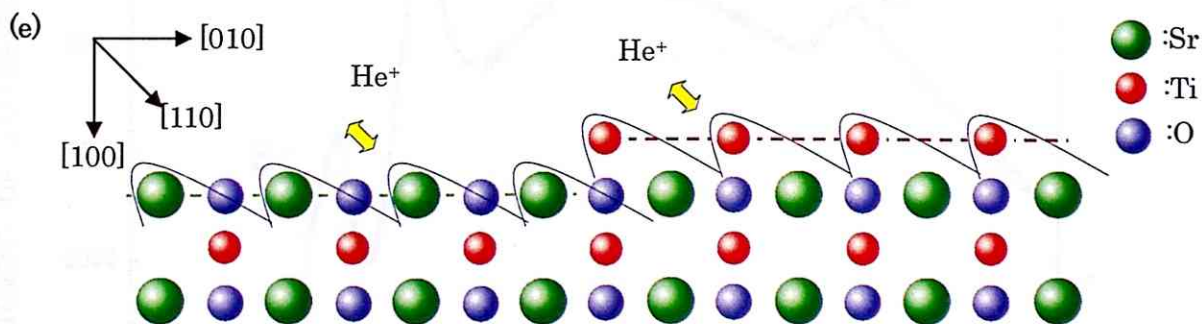
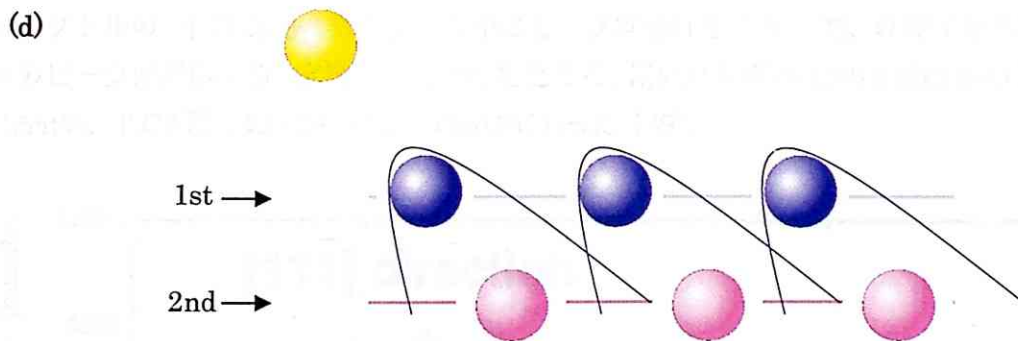
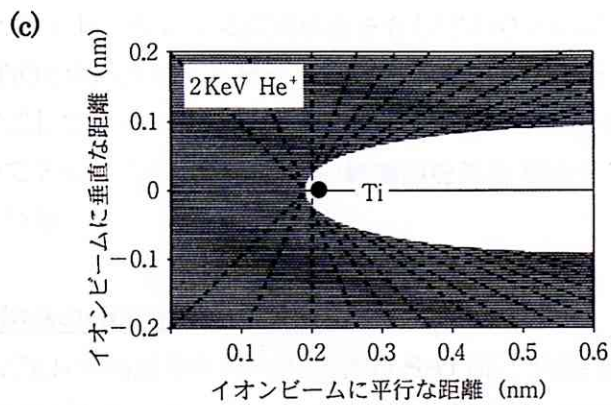
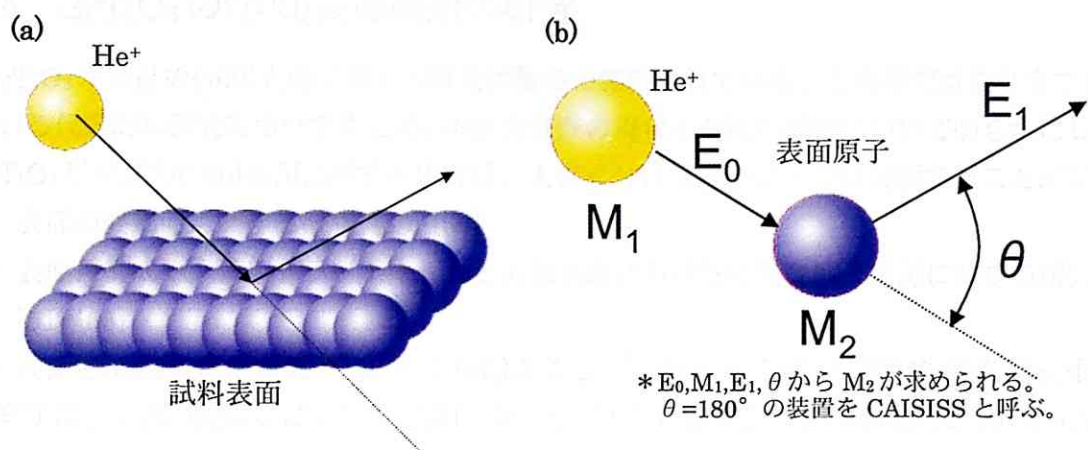


図 1.7 (a),(b) CAISSS の原理の模式図 (c),(d),(e) シャドーイング効果

1.5 SrTiO₃の(100)表面構造の研究

SrTiO₃単結晶の(100)表面に関する研究は数多く報告されている。この章ではこれまで報告されている代表的な研究についてまとめ、本研究分野の現状と今後の課題について明らかにしていく。SrTiO₃単結晶の(100)表面に関する研究は、大きく分けて以下の3つに分類することができる。

- ① 表面の終端面に関する研究 [39]-[50]
 - ② 表面再構成やナノストラクチャーなどの最表面における特異な原子構造に関する研究 [51]-[65]
 - ③ 表面近傍層(表面から数十 nm 程度の深さまでの領域)の原子構造に関する研究 [66]-[69]
- まずは、表面の終端面に関する研究についてこれまで報告されている研究について記す。

1.5.1 (100)表面の終端面に関する研究

SrTiO₃はペロブスカイト型立方晶の結晶構造を有しており、[100]方向のスタッキングは前述したように SrO 面と TiO₂ 面が連続する構造となっている。(100)表面が SrO 面もしくは TiO₂ 面のいずれの原子面で終端しているかというのは、薄膜堆積用の基板材として用いる場合には、非常に重要な因子の一つである。これまで、単一の終端面を得る方法や二つの終端面の安定性を調査した報告がなされている。

・市販の SrTiO₃ 単結晶の(100)表面の終端面

通常入手できる SrTiO₃単結晶基板の(100)表面は SrO 面と TiO₂ 面が混在している。図 1.8 は Kawai らによって報告された、市販されている SrTiO₃単結晶の(100)表面から得られた CAISSS のスペクトルの一例である。スペクトル中のピークはそれぞれ Sr、Ti、O 原子から散乱されたイオンのピークに対応する。定量分析を行ったところ、用いた基板の(100)表面は SrO 終端の領域が 5~25at%、TiO₂ 終端の領域が 75~95at%であった [39]。

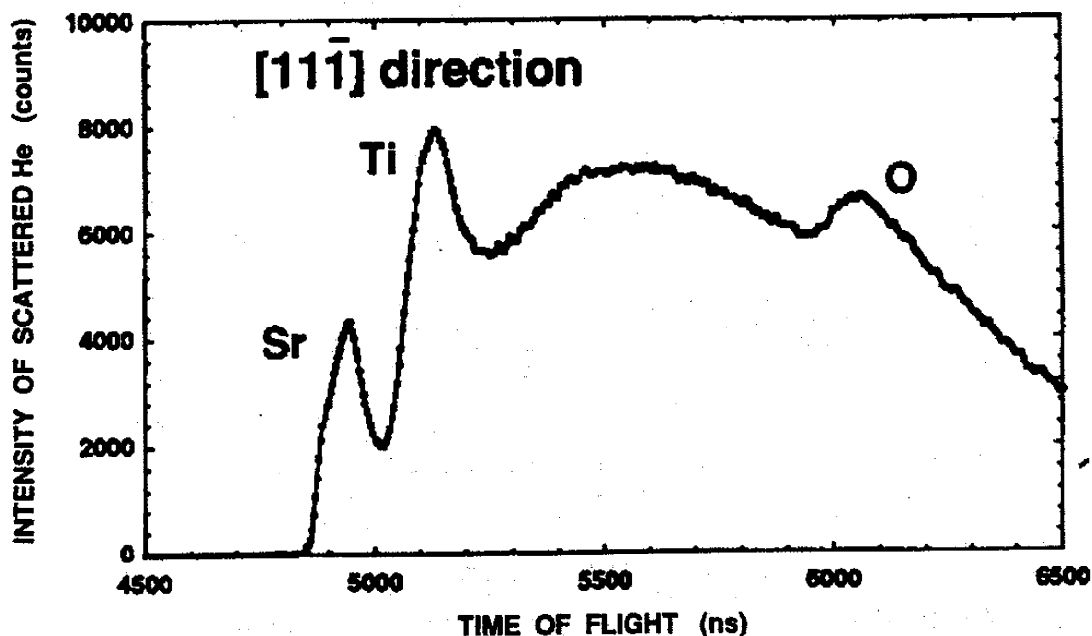


図 1.8 市販の SrTiO₃単結晶基板の(100)表面から得られた CAISSS スペクトル

・熱処理を施した単結晶の(100)表面の終端面

Iwahori らは、機械研磨を施した SrTiO₃ 単結晶基板に大気中で 1000℃、2 時間の熱処理を施し、その(100)表面の終端面を AFM および CAISSISS を用いて分析している[42]。図 1.9(a)は熱処理後の基板の(100)表面の AFM 像である。表面にはステップ・テラス構造が観察され、ステップの高さは 0.2nm または 0.4nm であり、0.2nm 高さのステップが支配的であった。0.2nm は SrTiO₃ の格子乗数の半分に相当する高さであるので、終端面は SrO 面と TiO₂ 面が混在していることを示唆している。また、AFM 像には図に示すように幅の広いテラスと狭いテラスが観察され、これらのテラスは 0.2nm 高さのステップで分けられていた。幅の異なるテラスは異なる終端面で構成されるテラスであると考えられる。また、その面積比はおおよそ 4:1 程度であった。図 1.9(b)はこの表面から得られた CAISSISS スペクトルである。Sr、Ti および O のピークが観測され、定量分析からこの表面では TiO₂ 終端面が支配的であることが明らかとなった。AFM の測定結果と照らし合わせ、広いテラスは TiO₂ 終端、狭いテラスは SrO 終端の領域であると結論付けている。

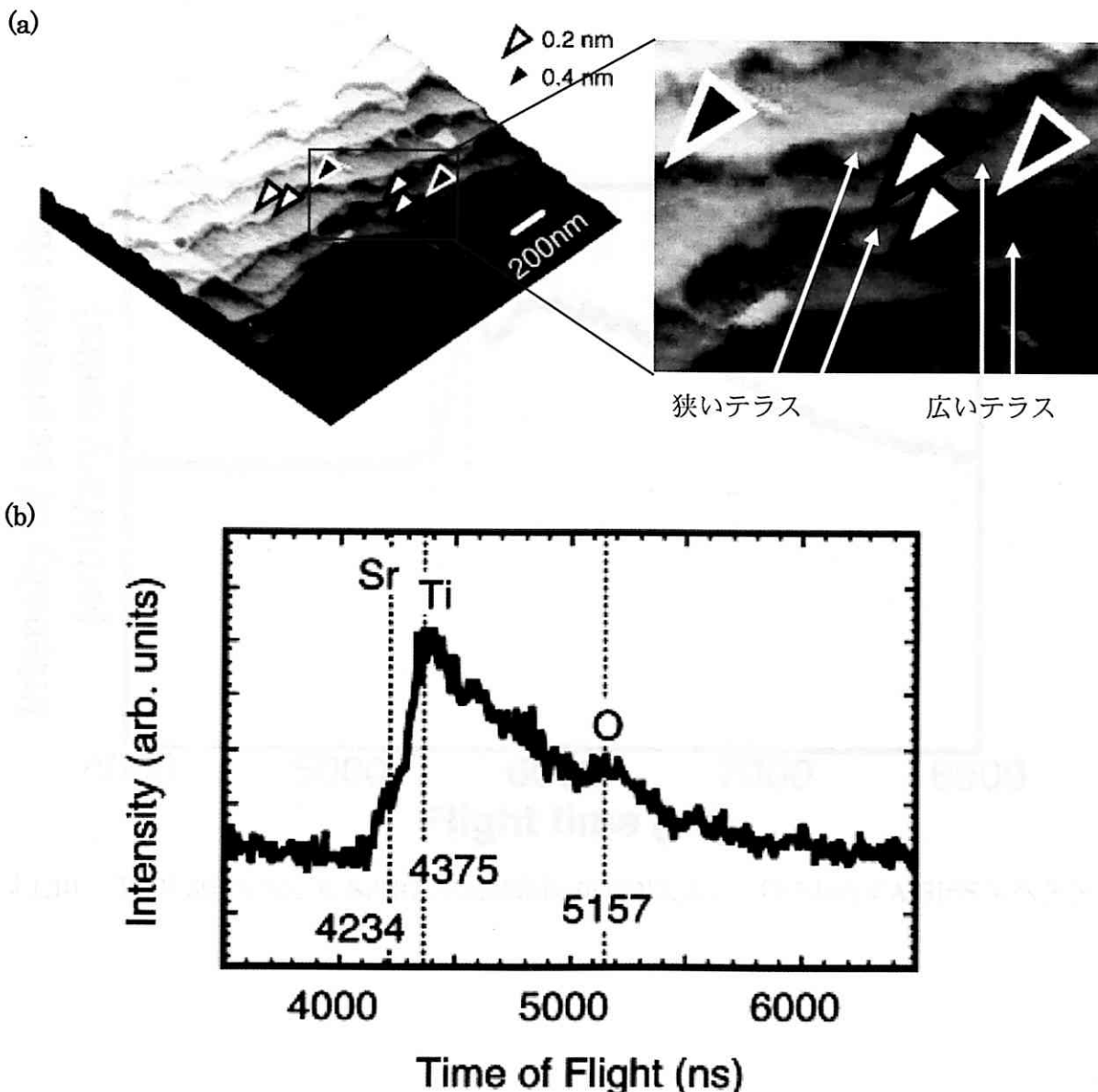


図 1.9 (a) 大気中で 1000℃、2 時間の熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の AFM 像
(b) 試料表面から得られた CAISSISS スペクトル

・BHF 処理を施した単結晶の(100)表面の終端面

Kawasakiらは、SrO面とTiO₂面が混在している(100)表面をpH4.5程度に調整したフッ酸(Buffered-HF;BHF)溶液に10分浸すことで、単一の終端面からなる基板表面を得る方法を報告している[40]。図1.10はBHF処理後の単結晶(100)表面から得られたCAISSSのスペクトルである。Srによる散乱のピークは観察されておらず、(100)表面はTiO₂面のみで終端していることが明らかとなった。図1.11はBHF処理後のSrTiO₃単結晶基板の(100)表面のAFM像と高さプロファイルである。AFM像中には原子レベルで平坦なテラスと、0.4nm高さのステップが観察される。0.4nmはSrTiO₃の格子乗数に相当するので、表面は単一の原子層で終端していることが示唆され、CAISSSの測定結果と一致する。SrOは塩基性の酸化物であるのに対し、TiO₂は酸性の酸化物であることから、BHF溶液は塩基性のSrO層のみ溶解し、TiO₂終端の表面を得ることができると考えられている。BHF溶液による腐食を施した単結晶基板は、現在薄膜堆積用の基板として多く用いられている。

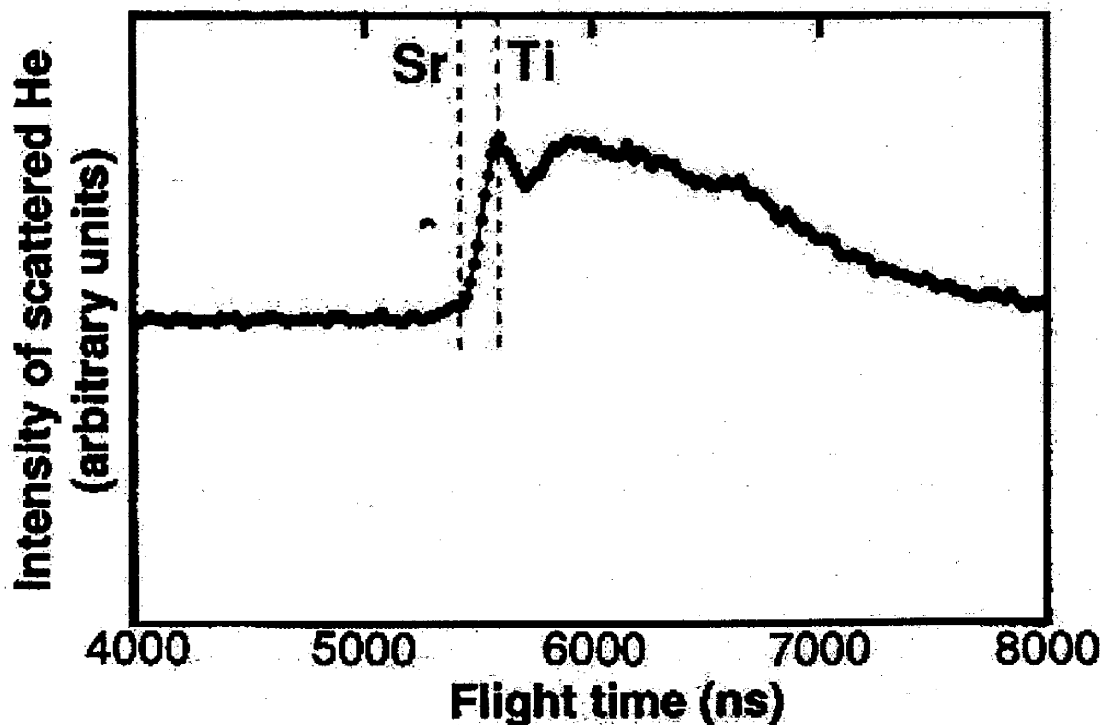


図 1.10 BHF 処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面から得られた CAISSS スペクトル

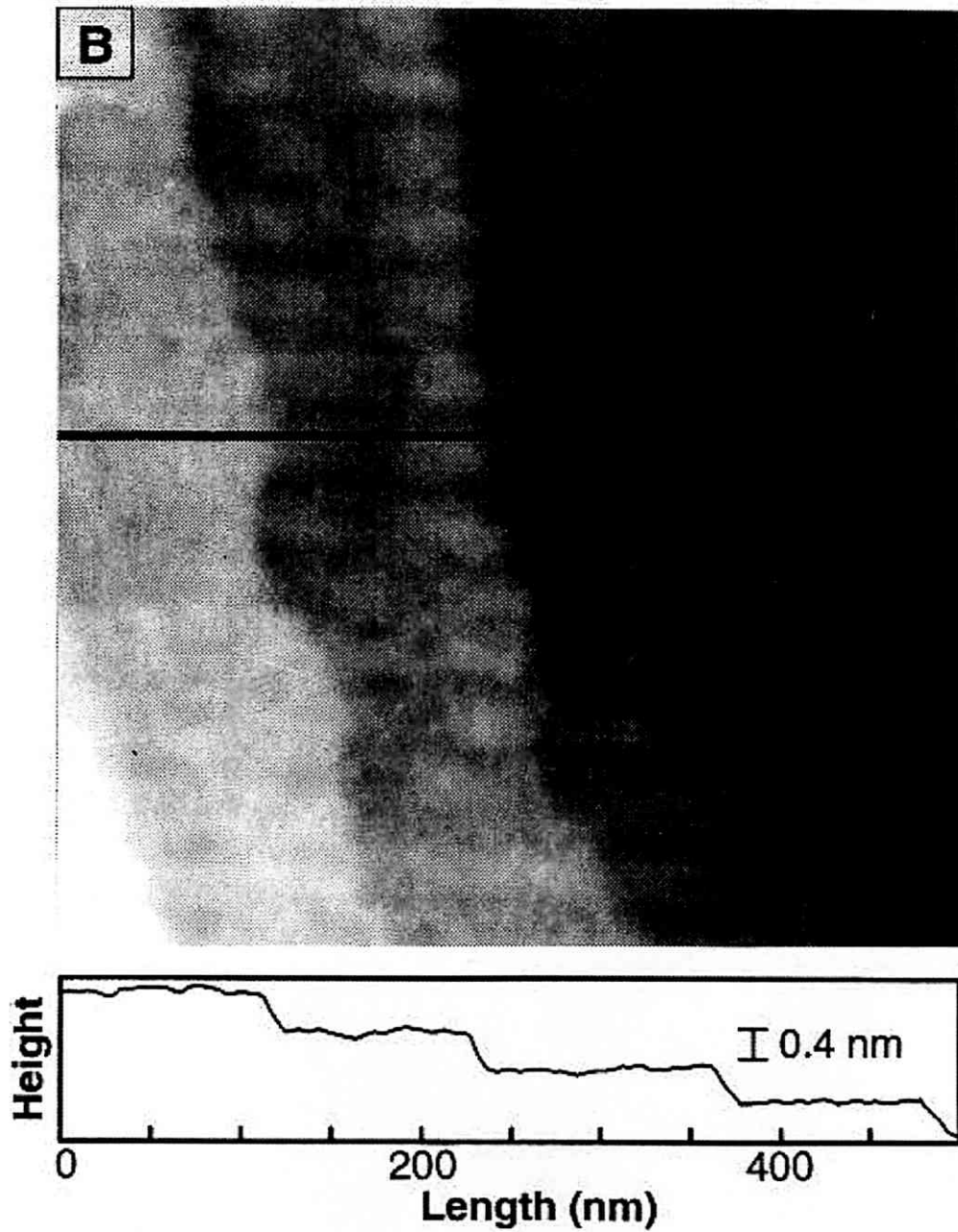


図 1.11 BHF 処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の AFM 像および高さプロファイル

・ BHF 処理後さらに熱処理を施した単結晶の(100)表面の終端面

Ohnishi らは、BHF 溶液処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板の(100)表面の熱的安定性を調べる実験を報告している[41]。BHF 処理を施した試料(as-supplied)、BHF 処理後高真空中(10⁻⁶Torr)で 1050°C 2 時間の熱処理を施した試料(as-annealed)、熱処理後再び BHF 処理を行った試料(re-etched)を用意し、それぞれに関して CAISSISS による最表面原子の組成分析を行った。図 1.12 はそれぞれの試料から得られた CAISSISS スペクトルである。As-supplied の試料にはほとんど Sr による散乱のピークは観測されなかったのに対し、as-annealed の試料では Sr のピークが観測され、re-etched の試料では Sr のピークは観測されない。AFM による測定では、表面には析出物は観察されなかったため、Sr のピークは最表面の SrO 終端面によるものであると考えられる。すなわち、高温での熱処理によって、TiO₂ 終端の領域の一部が、SrO 終端面の領域に変化したということを示唆している。次に、as-supplied と re-etched の試料に関して高真空中での熱処理と CAISSISS による組成分析の同時観測を行った。図 1.13(a)は as-supplied、(b)は re-etched の試料から得られたスペクトルである。As-supplied の試料では、Sr のピークがおよそ 300°C で観測され始め、およそ 400°C でその強度が頭打ちとなる。定量的な解析では最表面における SrO 面の割合は 10~20at%程度であるということが明らかとなった。一方で Re-etched の試料では 700°C 程度まで完全に TiO₂ 終端であった。大気中で熱処理を施した試料でも同様の傾向が見られた。彼等は熱処理の雰囲気によらず、BHF 処理後さらに熱処理を施した基板の(100)表面には 10~20at% 程度の SrO 終端面が現れると結論付けている。

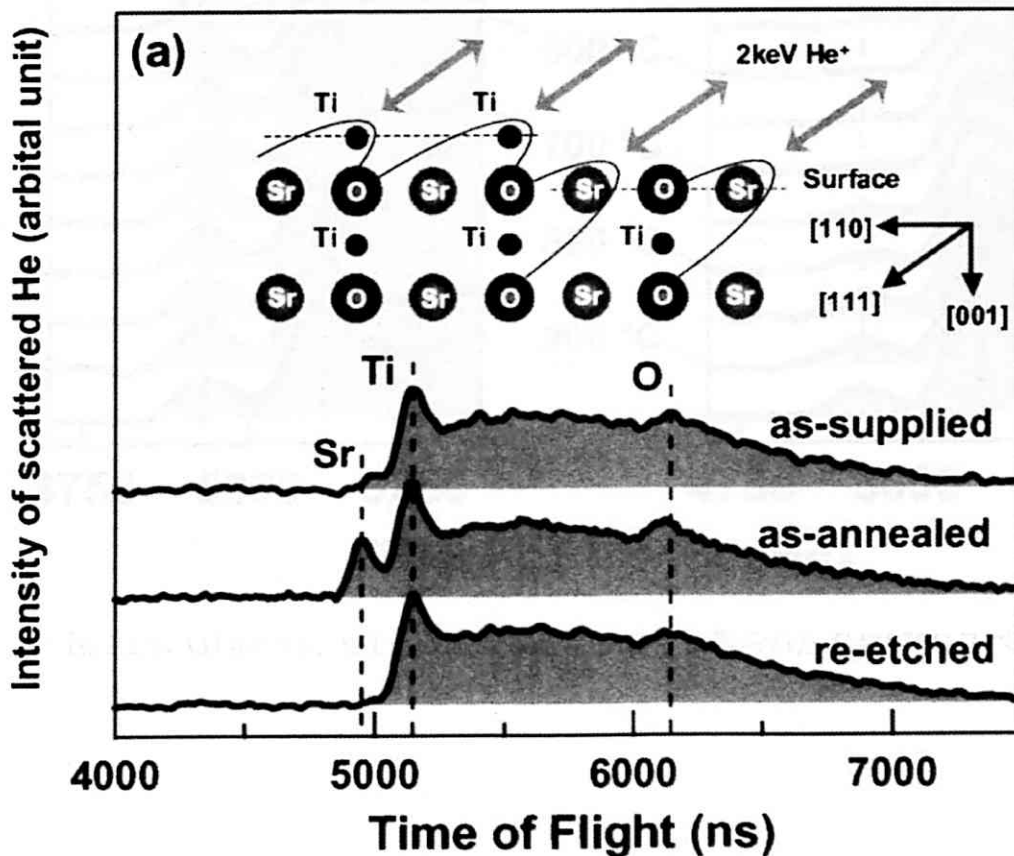


図 1.12 各試料から得られた CAISSISS スペクトル

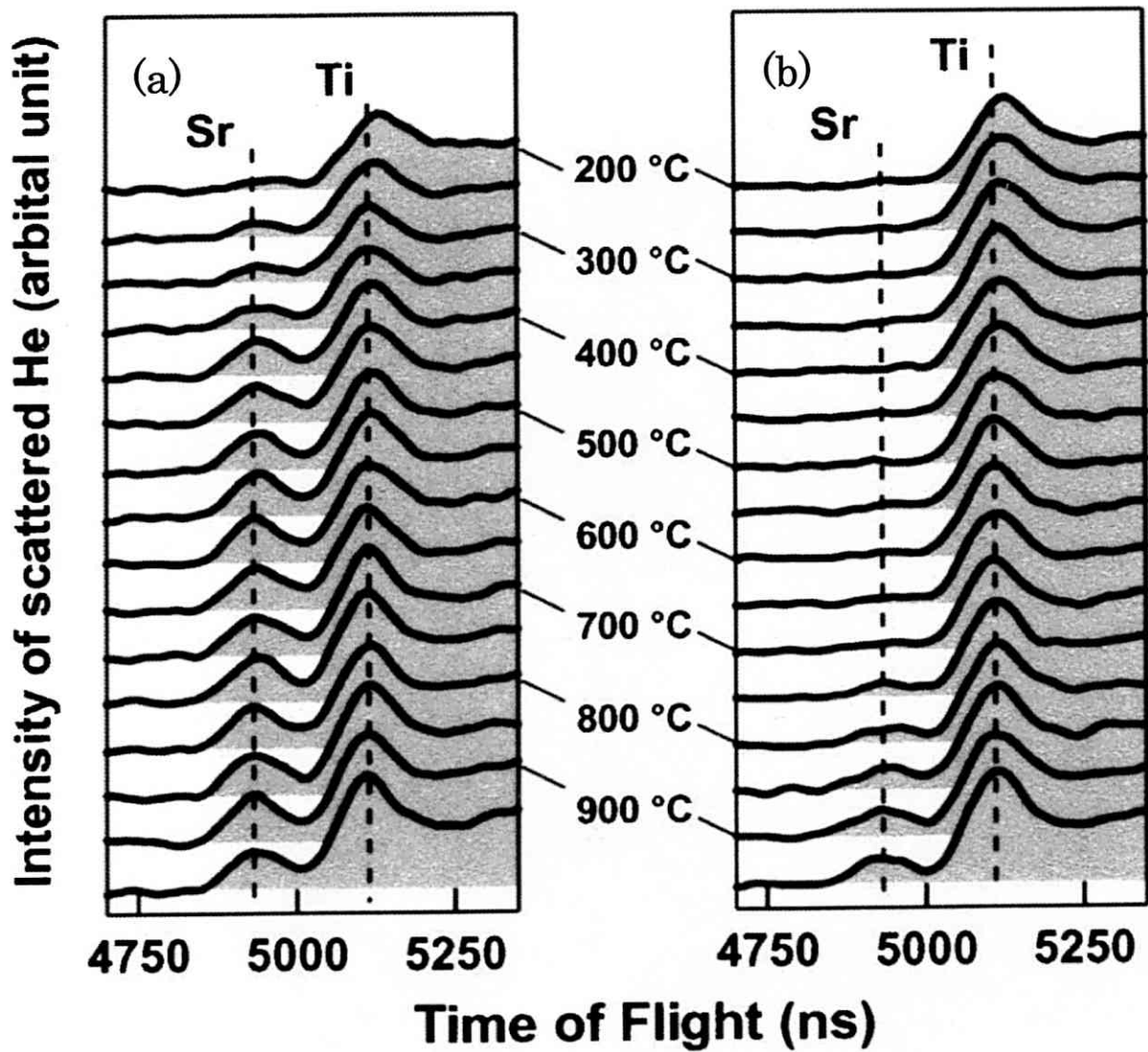


図 1.13 (a) as-supplied (b) re-etched の試料から得られた CAISSIS スペクトル

以上のように、BHF 処理を施した単結晶では 100%TiO₂ 終端の(100)表面が得られるが、熱処理を施した単結晶では単一の終端面からなる(100)表面は得られない。表にこれまで報告されている終端面に関する研究をまとめて記す。熱処理後の試料では TiO₂ 面および SrO 面が混在しており、かつ、TiO₂ 終端面が支配的であるという報告が多い。これは、SrO 終端面に比べ TiO₂ 終端面の安定性が高いことを示唆している。しかしながら、第一原理計算を用いた理論計算では、SrO 終端面と TiO₂ 終端面の(100)面の表面エネルギーに大きな差異がないとしており[44][45]、TiO₂ 終端面が支配的である原因は明らかになっていない。

BHF 処理	熱処理			観察・分析	表面	参考文献
	温度(°C)	時間(h)	雰囲気		終端面	
—	—	—	—	CAISS	TiO ₂ (75%) SrO (25%)	[39]
—	1000	2	大気	CAISS	TiO ₂ (80%) SrO (20%)	[42]
●	—	—	—	CAISS	TiO ₂ (100%)	[40]
●	1050	2	大気	CAISS	TiO ₂ (85%) SrO (15%)	[41]
			高真空			
●	710	1	高真空	UPS/AES	TiO ₂ (83%) SrO (17%)	[48]
—	950	4	酸素	AFM/FFM*1	TiO ₂ *2 SrO	[49]
—	700	数時間	高真空	XPS/AES	TiO ₂ (50%) SrO (50%)	[50]

表 1.2 SrTiO₃ (100)表面の終端面に関する主な研究

*1 FFM(Friction Force Microscopy): SPM の一種で探針を試料表面に接触させ走査し、摩擦力を測定する。終端面によって摩擦力が異なるため、形状観察と同時に終端面の解析を行うことができる[43]。

*2 定量的な記述はない。

1.5.2 表面再構成やナノストラクチャーに関する研究

一般的に最表面の原子の電子状態はバルク中のそれと異なるために、一定の条件下で熱処理すると原子配列が変化し、新たな周期構造を形成することが知られている。これを表面再構成という。再構成が起きた試料の最表面には LEED や RHEED によりバルク中の構造とは異なる二次元周期構造が観察される。図 1.14 に再構成を起こしていない SrTiO₃(100)表面から得られた LEED パターン((a))と、再構成表面から得られた LEED パターン((b))の一例を示す[51]。再構成表面から得られた LEED パターンには余分な回折スポットが観察される。1990 年代からは、STM の発展によりこのような表面再構成構造を原子分解能で実空間観察した報告が多くなされてきた。以下にその代表的な研究報告を記す。

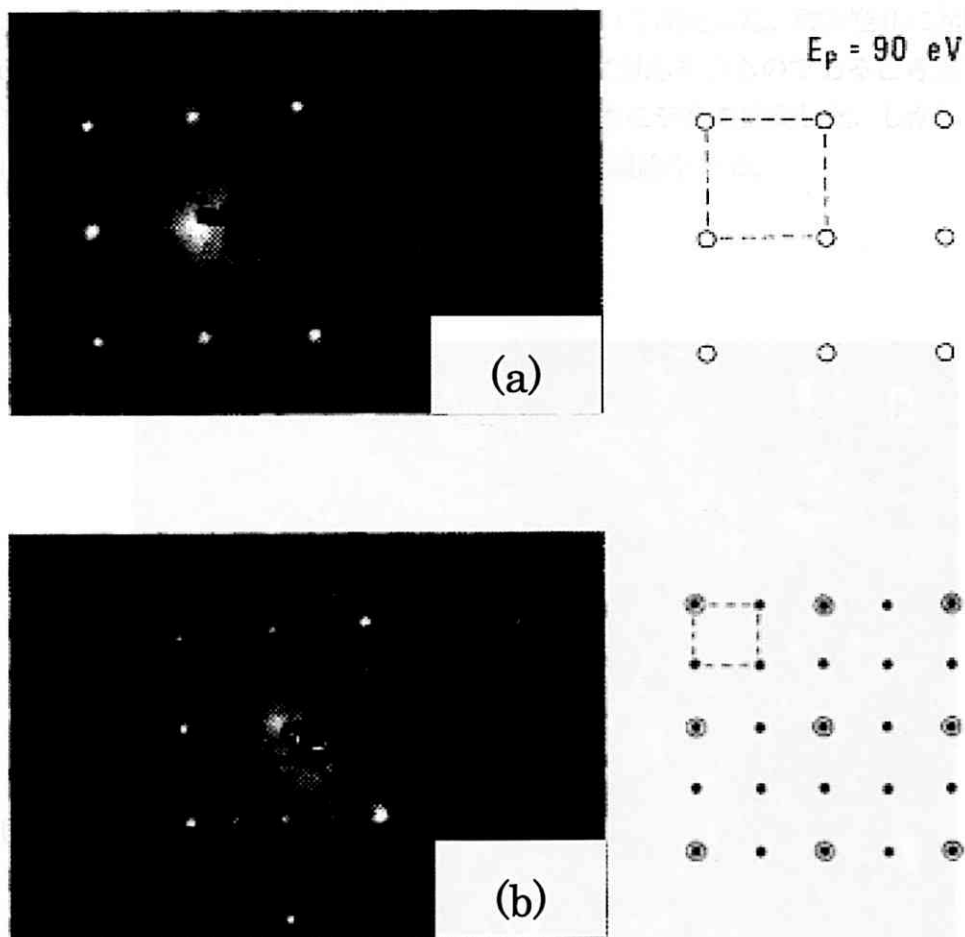


図 1.14 (a) (1x1)の LEED パターン (b) (2x2)の LEED パターン

・STMによる表面再構成構造の観察

Tanaka らは高真空中(10^{-9} Torr)で 1200°C 、2分の熱処理を施した SrTiO_3 単結晶基板の(100)表面を STM により高分解能観察した[52]。図 1.15 は観察された STM 像である。表面には周期的に配列した輝点とパーティクルが観察された。図 1.16(a)は表面の一部をさらに高分解能で観察した STM 像および白線で示した領域の高さプロファイルである。輝点間の距離は 0.87nm であり、輝点が構成する単位格子の基本ベクトルは $[001]$ 方向からおよそ 26° 傾いていた。したがって、輝点が構成する周期構造は $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^{\circ}$ であり、RHEED パターンから得られた周期構造と一致した。輝点はテラス上でいくつかのドメインを構成しており、例えば図 1.15 において A と B のドメイン間では輝点のユニットセルが半周期スライドしている。次に彼らは STM で観察された輝点に対応する原子を決定するために、輝点とその周囲の暗いコントラストの領域においてそれぞれ STS(Scanning Tunneling Spectroscopy)測定を行った。図 1.16(b)にそれぞれの領域から得られたスペクトルを示す。A は暗い領域から得られたスペクトル、B は輝点から得られたスペクトルである。暗い領域においては 3eV 程度のバンドギャップが観察されたのに対し、輝点直上においてはフェルミレベルの下 1.35eV に新たな準位が形成されていた。これは、Cord ら[53]が PES(PhotoEmission Spectroscopy;光電子分光法)を用いて測定した、酸素空孔に起因する表面準位 (1.3eV)に近いと、彼らは像中の輝点は酸素空孔に対応するものであると考察している。彼らは図 1.16(c)に示すような酸素空孔が規則的に配列したモデルを提案した。しかしながら、以下に示すように STM の輝点の解釈についてはさまざまな議論がある。

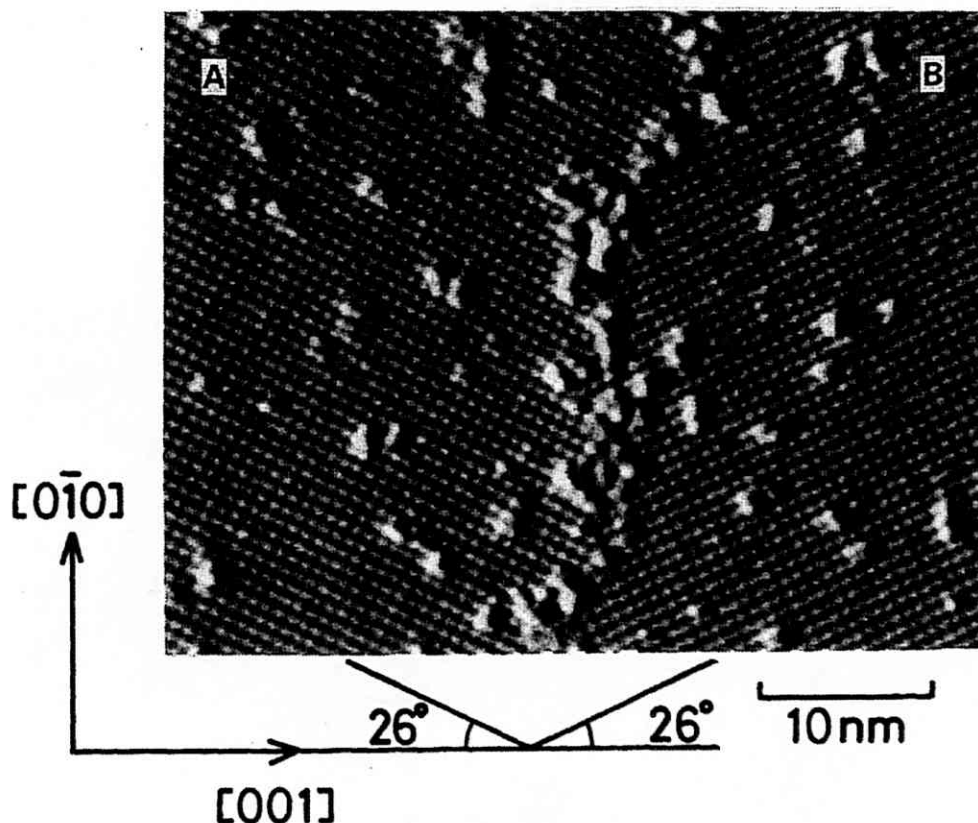


図 1.15 熱処理後の SrTiO_3 単結晶(100)表面の STM 像

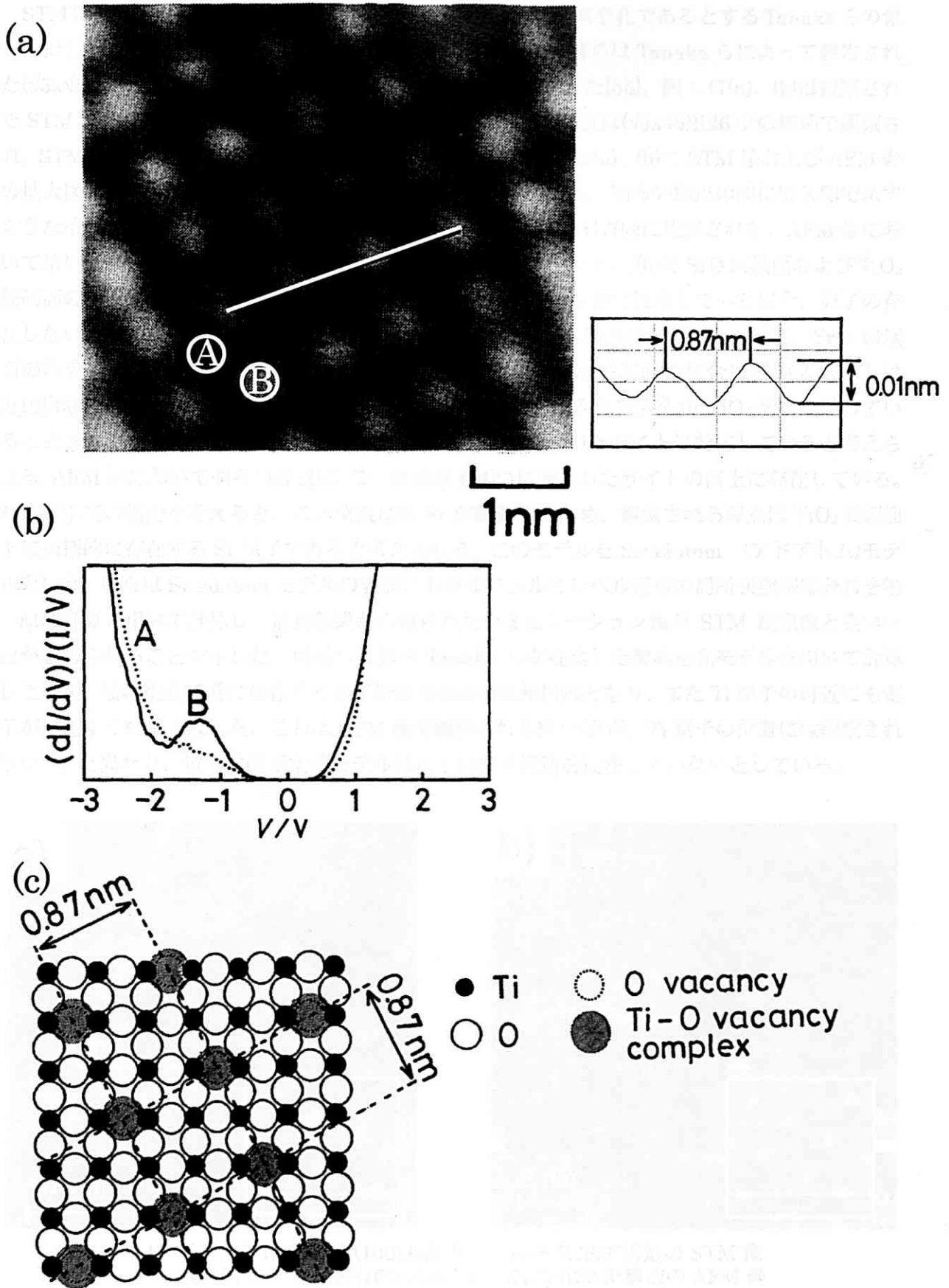


図 1.16 (a) 輝点を拡大した STM 像および高さプロファイル
 (b) 暗い領域(A)および輝点(B)から得られた STS スペクトル
 (c) 輝点の原子構造モデル

STMにより観察される輝点が表面上に周期的に配列した酸素空孔であるとする Tanaka らの報告に対し、Kubo らは異なる原子構造モデルを提唱している。彼らは Tanaka らによって報告された $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ$ 構造を STM および NC-AFM を用いて観察した[55]。図 1.17(a)、(b)は観察された STM 像、AFM 像の一例である。AFM 像では最も明るい輝点は $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ$ の周期で観察され、STM 像における輝点に対応するものと考えられる。図 1.18(a)、(b)に STM 像および AFM 像の拡大図および高さプロファイルを示す。AFM 像に着目すると、明るい輝点の間には矢印で示すような暗いスポットが観察され、この暗いスポットは $[010][001]$ 方向に観察された。AFM 像において暗いスポットは原子の存在しないサイトに対応する。図 1.19(a)、(b)に SrO 終端面および TiO_2 終端面の原子構造の模式図を示す。表面が SrO 層および TiO_2 層で終端している場合、原子の存在しないサイトはそれぞれ図 1.19(a)、(b)に示す黒丸のように配列する。したがって、SrO 終端面の場合は暗いスポットは $[011][01\bar{1}]$ 方向に観察され、 TiO_2 終端面の場合は暗いスポットは $[010][001]$ 方向に観察されるはずである。このことから、AFM 像は表面が TiO_2 層で終端していることを示唆しており、暗いスポットは酸素原子 4 つに囲まれたサイトに対応していると考えられる。AFM 像において明るい輝点は、この酸素原子 4 つに囲まれたサイトの直上に存在している。バルク中での構造を考えると、この位置には Sr が位置するため、観察される輝点は TiO_2 終端面上に周期的に存在する Sr 原子であると考えられる。このモデルを Sr-adatom (アドアトム)モデルという。彼らは Sr-adatom モデルの表面におけるフェルミレベル近傍の局所状態密度分布を第一原理計算を用いて計算し、計算結果から得られたシミュレーション像が STM 観察像と良い一致が認められることを示した。同様の計算を Tanaka らが提案した酸素空孔モデルを用いて計算した結果、酸素空孔付近に局在する電子密度分布の形は楕円形となり、また Ti 原子の付近にも電子が局在する結果となった。これは STM 像で観察される輝点(真円、Ti 原子の位置には観察されない。)と異なり、彼等は酸素空孔モデルは正しい原子構造を反映していないとしている。

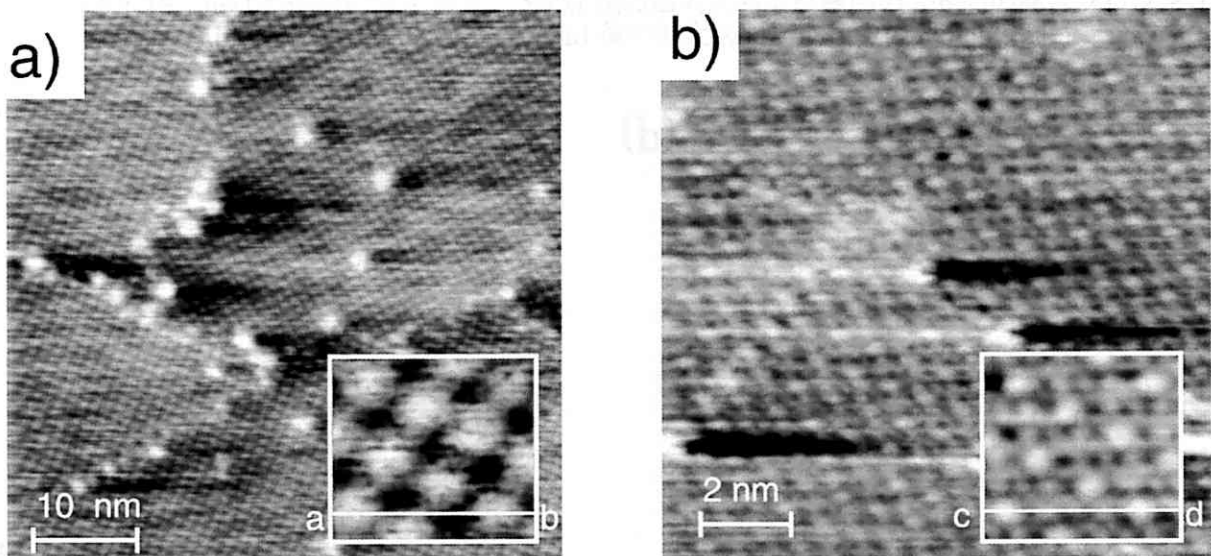


図 1.17 (a) SrTiO_3 単結晶(100)表面上の $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ$ 構造の STM 像
 (b) SrTiO_3 単結晶(100)表面上の $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ$ 構造の AFM 像

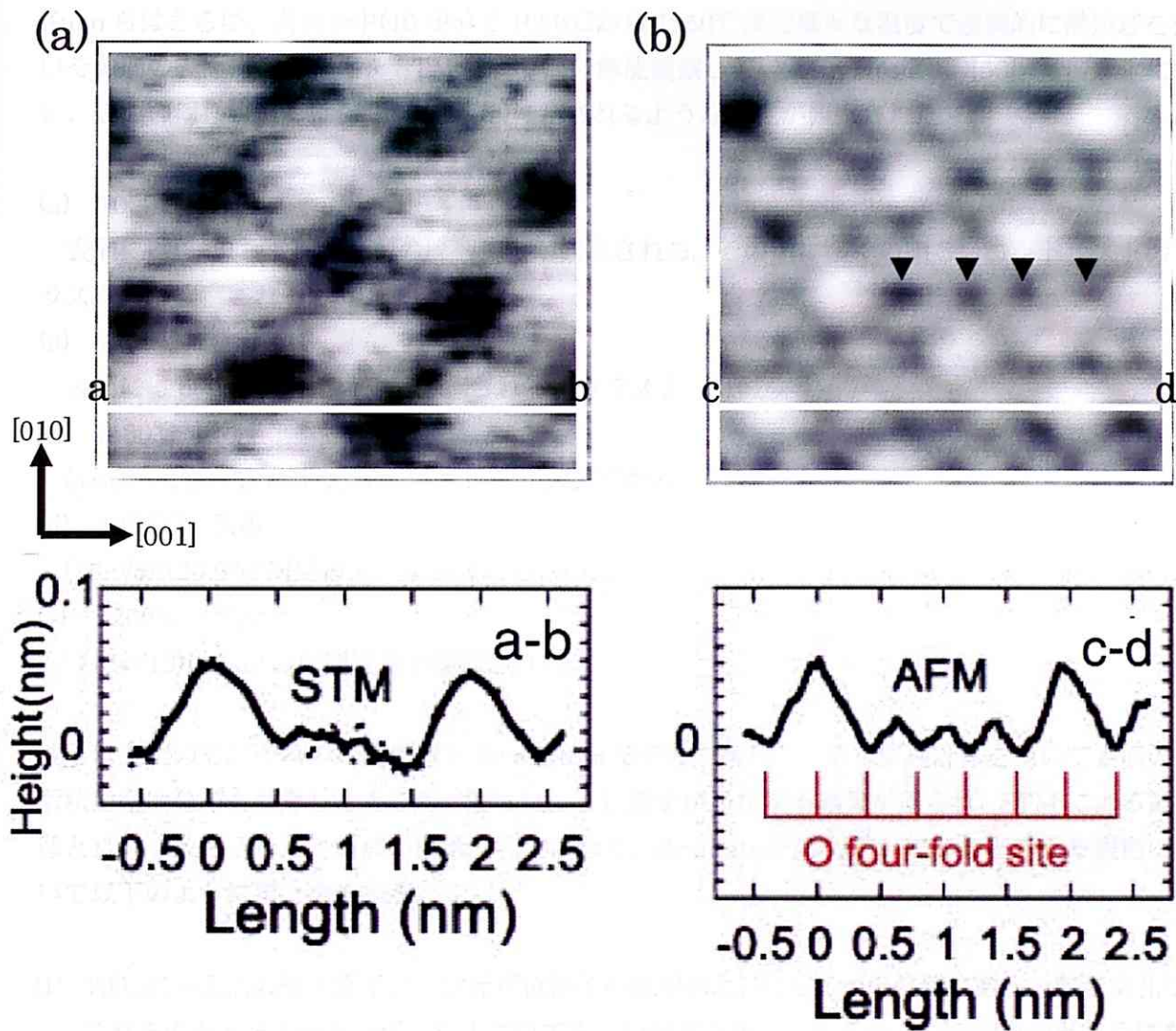


図 1.18 (a) $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ 構造の STM 像の拡大図および像中の a-b 間の高さプロファイル
 (b) $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26.6^\circ$ 構造の AFM 像の拡大図および像中の c-d 間の高さプロファイル

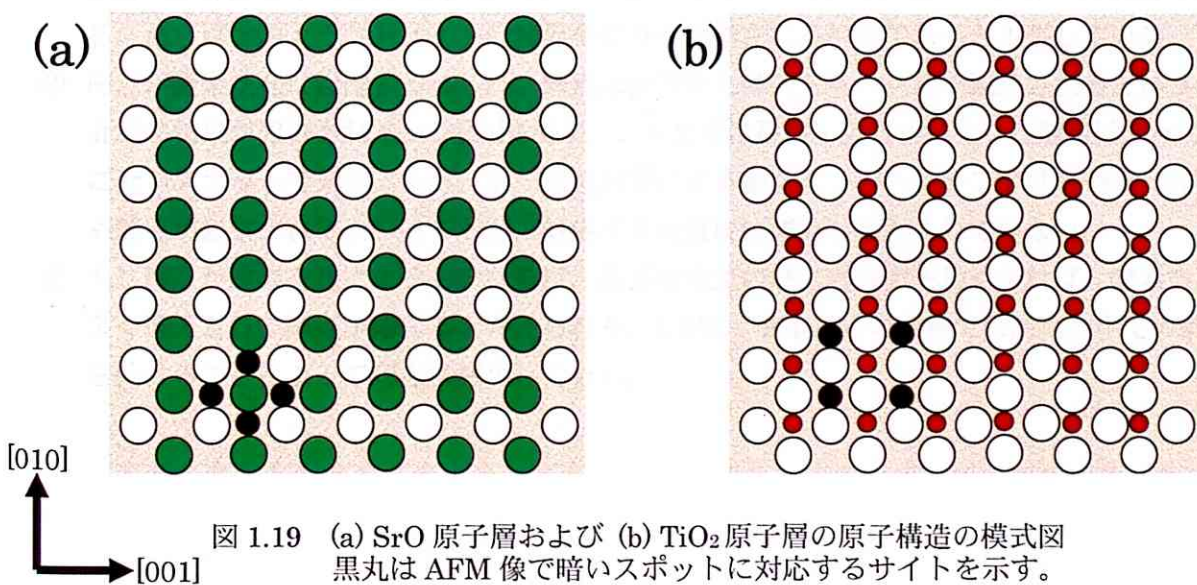


図 1.19 (a) SrO 原子層および (b) TiO_2 原子層の原子構造の模式図
 黒丸は AFM 像で暗いスポットに対応するサイトを示す。

Kuboらはさらに、高真空中(10^{-8} Pa)で 1000°C から 1250°C まで様々な温度で連続的に熱処理を行いその間の表面構造の変化を STM により高分解能観察している(in-situ 観察)[56]。温度変化に伴い、表面の周期構造には図 1.20(a)~(e)に示されるような変化が観察された。

(a) 1000°C 20分

表面には(2x2)およびc(4x4)の周期構造が観察される。その他に多くの明るいコントラストのクラスターが観察される。

(b) 1100°C 数秒

表面にはc(4x4)の周期構造が観察される。クラスターは減少する。

(c) 1180°C 数秒

(4x4)および($\sqrt{5}\times\sqrt{5}$)R26.6°の周期構造が観察される。

(d) 1200°C 数秒

($\sqrt{5}\times\sqrt{5}$)R26.6°の周期構造が観察される。

(e) 1250°C 数秒

($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)R26.6°の周期構造が観察される。

彼らは上記のそれぞれの周期構造を Sr-adatom モデルで再現し、第一原理計算を用いて表面の局所状態密度分布を計算したところ、Sr-adatom に電子が局在する結果が得られ、STM による観察像と良い一致を示した。輝点が酸素空孔ではなく、Sr-adatom に対応していると考えた根拠について以下のようにまとめている。

- ① TiO_2 終端面上の酸素原子は二次元単位格子の(0,0)および(1/2,1/2)の位置にある。酸素空孔はこれらのどちらの原子位置に導入されてもよいはずだが、これらの二つの位置のどちらにも輝点が観察されるような周期構造はこれまで観察されていない。これは一つのドメイン内では酸素空孔が(0,0)または(1/2,1/2)のいずれか一方にしか導入されないということを示している。彼らはこのようなドメインの境界や転移が観察されるべきであると主張している。
- ② 輝点が酸素空孔に起因するならば、輝点は楕円またはストリーク状に観察されるという理論計算の結果が報告されている[57][58]が、これまでに観察・報告されている輝点はすべて真円に近いスポットである。また、第一原理計算による像シミュレーションではTi原子の位置にも輝点が観察されてよいはずだが、対応する位置には輝点は観察されていない。
- ③ もし輝点が酸素空孔によるものならば、高真空中での熱処理時間を長くすれば、酸素空孔が多く導入されて輝点が増えると考えられる。しかし、Kuboらの実験では高真空中での熱処理を続けることによって輝点は減少している。

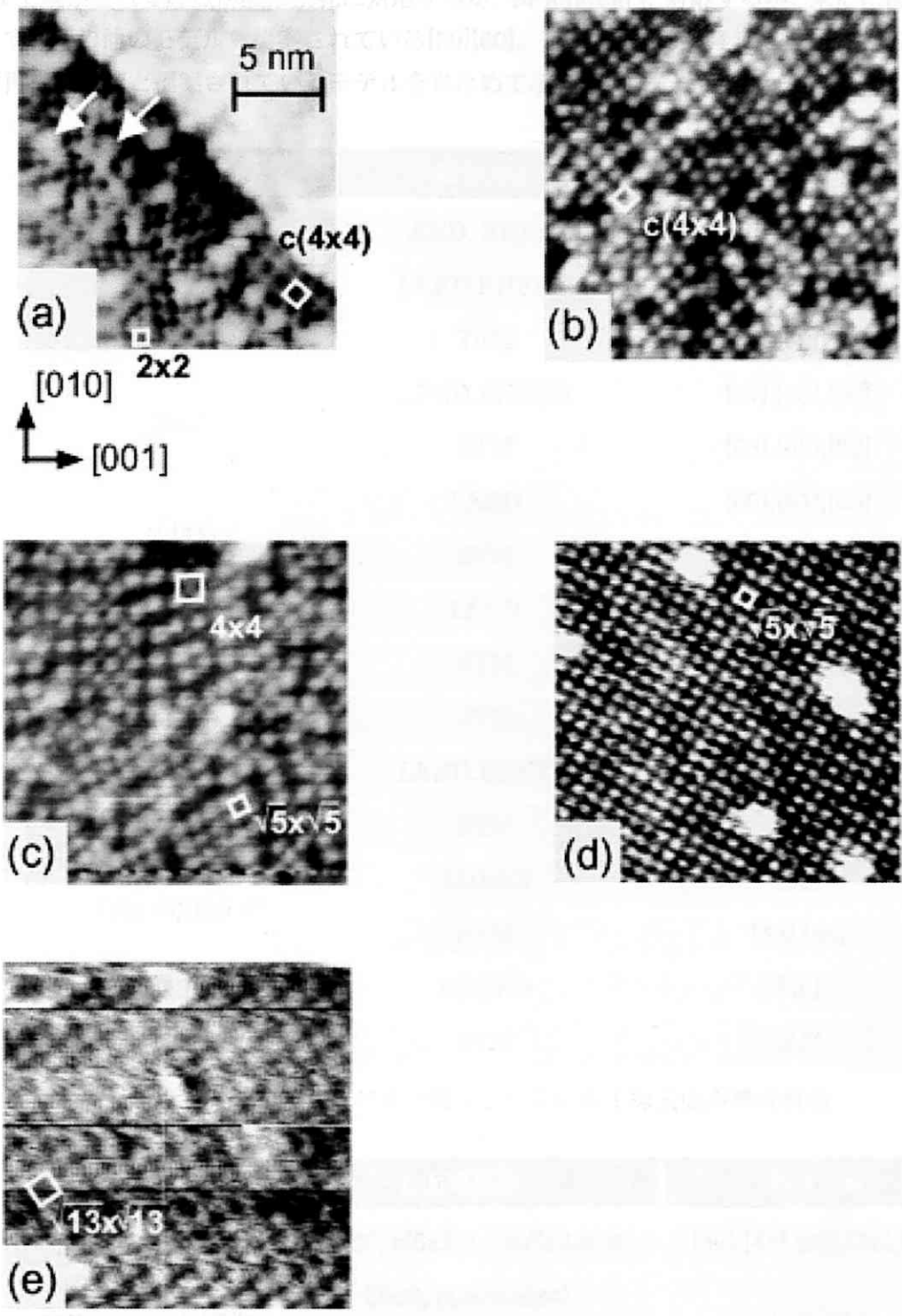


図 1.20 (a) 1000°C 20分 (b) 1110°C 数秒 (c) 1180°C 数秒 (d) 1200°C 数秒 (e) 1250°C 数秒 高真空中で熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶(100)表面の STM 像

STM で観察される輝点が酸素空孔に対応するか、Sr-adatom に対応するか、未だに決着はついておらず、その他のモデルも提案されている[59][60]。表 1.3 および 1.4 にこれまで報告されている表面再構成構造と提案されているモデルをまとめて示す。

表面周期構造	観察方法	参考文献
(1x1)	LEED, RHEED	[61],[46],[47],[48],[49]
(2x1), (1x2)	LEED, RHEED	[61],[65],[46]
	TEM	[59]
(2x2)	LEED, RHEED	[47],[48],[50]
	STM	[56],[63],[62]
c(4x2)	LEED	[60],[61],[65]
	STM	[60],[61],[65]
c(4x4)	LEED	[61]
	STM	[56],[61],[63]
(4x4)	STM	[56]
c(6x2)	LEED, RHEED	[65],[46]
	STM	[65]
$(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ$	RHEED	[52]
	STM	[52],[56]
$(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R37.7^\circ$	RHEED	[46]
	STM	[56]

表 1.3 これまで報告されている主な表面再構成構造

原子構造モデル	表面周期構造	参考文献
酸素空孔モデル	c(4x2), c(6x2), $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ$	[47],[48],[50],[52],[65]
Sr-adatom モデル	(2x2), c(4x4), (4x4), $(\sqrt{5}\times\sqrt{5})R26.6^\circ, (\sqrt{13}\times\sqrt{13})R37.7^\circ$	[55],[56]
TiO ₂ -double layer	(2x1)	[59]
Ti ₂ O ₃ など	c(4x2), c(4x4)	[60],[61]

表 1.4 これまで報告されている表面再構成構造の原子構造モデル

・ナノストラクチャーに関する報告

前述した表面周期構造のほかに、SrTiO₃基板の(001)表面には nm~Å 程度大きさのナノストラクチャーが観察されている。Castell らは、BHF 処理を施した SrTiO₃ 単結晶基板に、高真空中で熱処理を施すことで、(001)表面にナノストラクチャーが形成される過程を STM により観察している[61]。600°C で 30 分の熱処理を行った後、アルゴンイオンビームを用いたスパッタリングを施し、その後続けて以下のような熱処理を行い、表面構造を STM により観察した。図 1.21(a)~(e)は各温度での(001)表面の STM 像である。

(a) 750°C 15 分

ステップ、テラスが形成されてくる。LEED パターンは(2x1)の周期構造。

(b) 860°C 5 分

LEED パターンは c(4x2)の周期構造。

(c) 950°C 20 分

図に示すようにテラス上に[100],[010]方向に並ぶナノラインが現れる。

(d) 975°C 10 分

ナノラインが表面を覆う。LEED パターンは(6x2)の周期構造。

(e) 900°C 33 分

ナノラインが減少し、ナノドットが現れる。ナノドットは[100],[010]方向に観察される。

(f) 1235°C 3 分

ナノラインやナノドットなどのストラクチャーが観察されなくなる。LEED パターンは c(4x2)の周期構造が観察される。

図 1.22(a)、(b)はナノラインを拡大してスキャンした STM 像および高さプロファイルである。ナノラインの高さは 0.2nm であった。ナノラインは二つの輝点の列からなり、輝点同士の間隔は 0.8nm であった。図 1.22(c)に示されるように、上段の輝点の列と、下段の輝点の列が揃っている領域と、半周期(0.4nm)ずれている領域が存在し、矢印で示した領域でずれが生じている。

図 1.23(a)、(b)はナノドットを拡大してスキャンした STM 像である。図 1.23(c)、(d)は図 1.23(b)中に[010]および[100]方向の点線で示される領域の高さプロファイルである。ナノドット同士の間隔は 2.8nm で一つのドットの高さは 0.2nm であった。ドット中にも高さの分布があり、[100]方向の最大高さの間隔は 0.4nm、[010]方向の最大高さの間隔は 0.8nm であった。

XPS による解析では基板とは異なる組成のピークは観測されず、観察されたナノストラクチャーは不純物ではないことが明らかとなった。これらの構造に関して彼らは SrO 相もしくは TiO_x 相であると考え図 1.24 に示すような原子構造モデルを提案している。しかしながらこれらのモデルは推測の域を出ず、観察されたナノストラクチャーの組成や詳細な原子構造については明らかとなっていない。

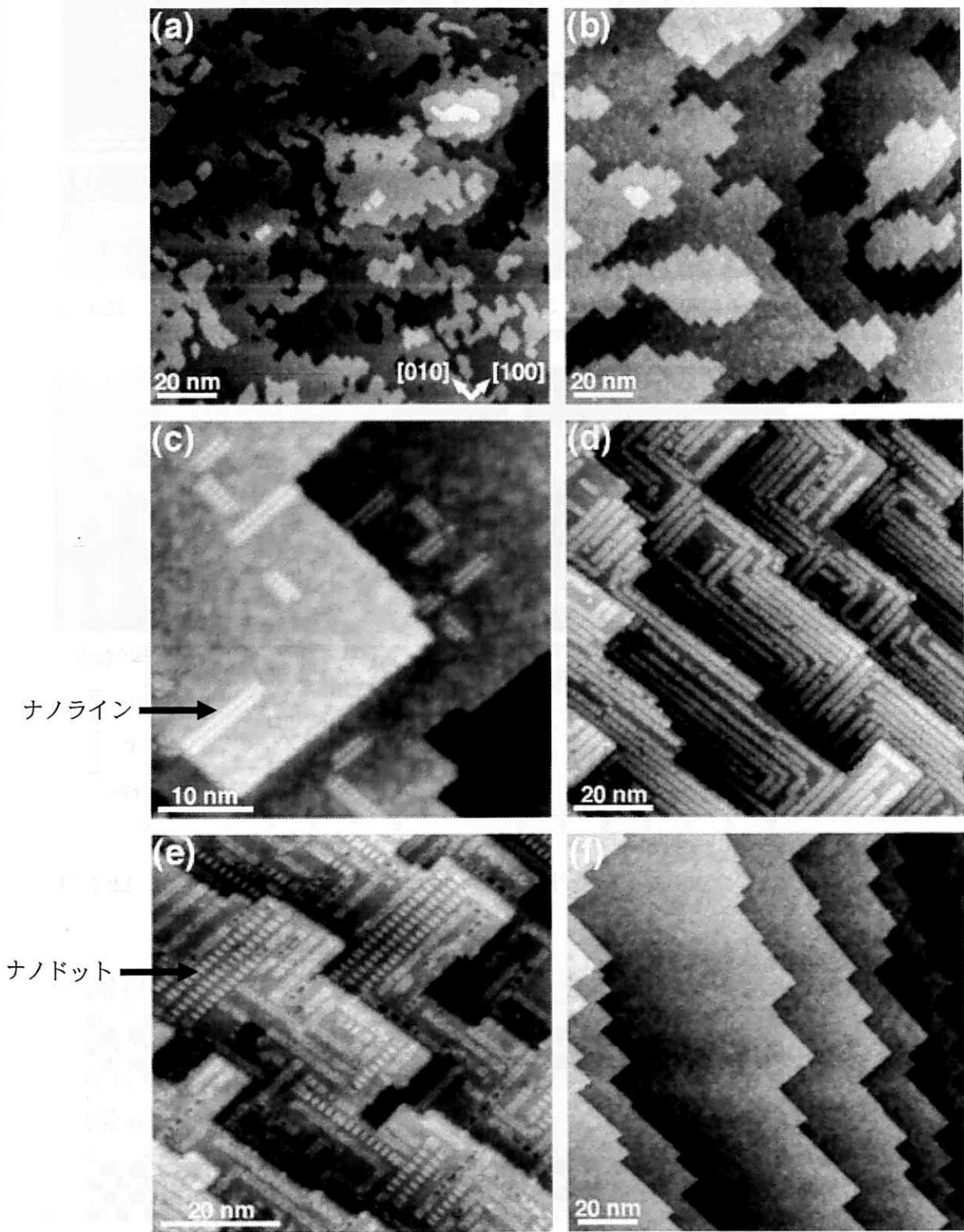


図 1.21 (a) 750°C 15 分 (b) 860°C 5 分 (c) 950°C 20 分 (d) 975°C 10 分 (e) 900°C 33 分 (f) 1235°C 3 分高真空中で熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶(100)表面の STM 像

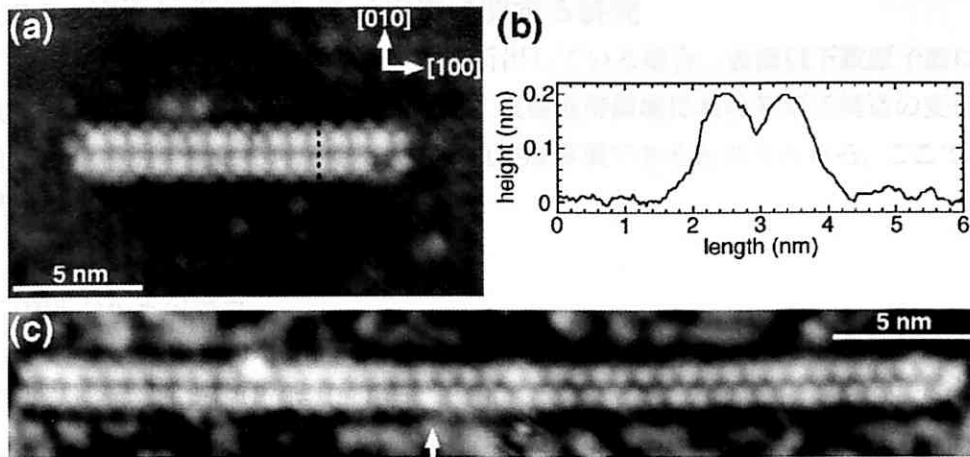


図 1.22 (a) ナノラインのSTM像 (b) ナノラインの高さプロファイル(c) ナノラインのSTM像。矢印の領域で上段と下段の輝点が0.4nmずれる。

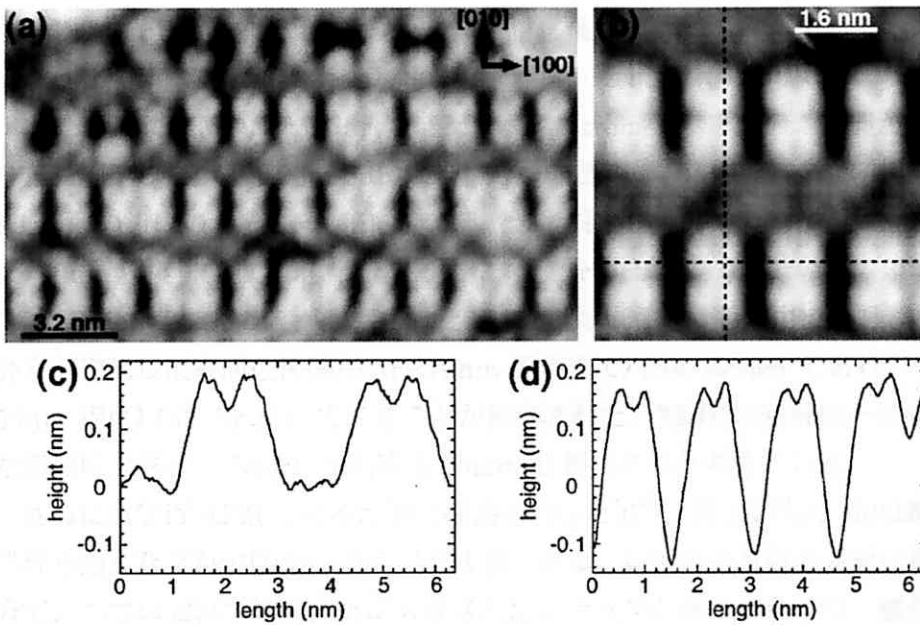


図 1.23 (a) (b) ナノドットのSTM像 (c) ナノドットの[010]方向の高さプロファイル (d) ナノドットの[100]方向の高さプロファイル

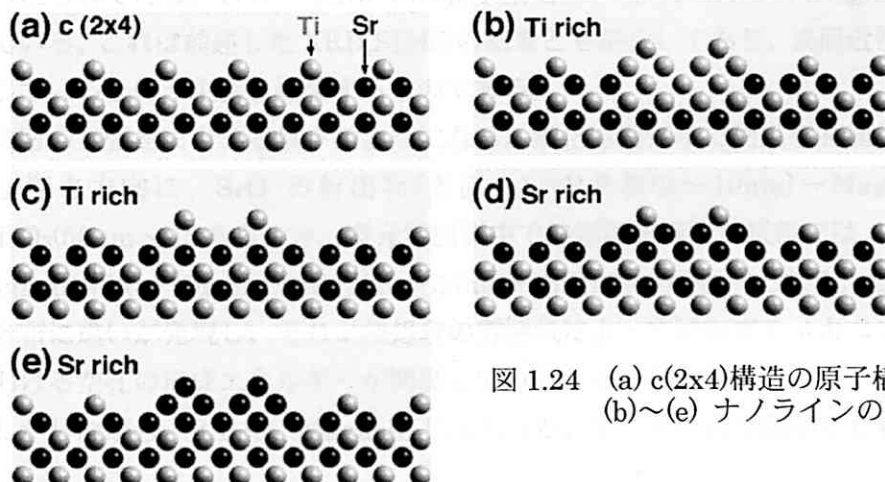


図 1.24 (a) c(2x4)構造の原子構造モデル (b)~(e) ナノラインの原子構造モデル

1.5.3 表面近傍領域の原子構造に関する研究

表面に SrO や TiO₂ などの第 2 相が析出している場合、表面以下数原子層における組成が化学量論組成からずれていると考えられる。表面近傍領域における原子構造の変化について研究は表面の原子構造の変化を理解する上では重要な事項であると考えられる。ここでは Szot らによる研究について述べる。

・ Szot らによる報告

Szot らは酸化雰囲気中(P_{O2}=200Torr)で 1000℃, 40 時間の熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶試料、および還元雰囲気中(P_{O2}=10⁻⁷Torr)で 1000℃, 20 時間の熱処理を施した SrTiO₃ 単結晶試料について粉末法 XRD(X-Ray Diffraction)測定を行った。図 1.25(a)~(c)は熱処理前の試料と熱処理後の試料から得られた XRD パターンである。酸化および還元雰囲気中で熱処理を施した試料では、どちらの試料においても、SrTiO₃ とは異なる回折ピークが観察される。これらピークは Ruddlesden-Popper Phases (以下、R.P 相。組成は SrO(SrTiO₃)_n)および Magnelli-phases(以下 Magnelli 相。組成は Ti_mO_{2m-1})の回折ピークと一致した[66]。

次に彼等は SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)を用いて表面から深さ方向における組成分布を測定した。図 1.26(a), (b)はそれぞれの試料で SIMS 測定により得られた、Sr(上段)および Ti(下段)の組成の Depth-profile である。酸化雰囲気中で熱処理を施した試料では最表面近傍(深さ 0~10nm 程度まで)では化学量論組成に対し Sr-rich であり、その下の領域(深さ 10~50nm 程度)では Ti-rich であることが観察された。これに対し還元雰囲気中で熱処理を施した試料では、組成分布が逆転し最表面近傍(深さ 0~10nm 程度まで)では Ti-rich であり、その下の領域(深さ 10~50nm 程度)では Sr-rich であることが観察された。XRD の回折ピークの結果とあわせ、Sr-rich な領域は R.P.相、Ti-rich な領域は Magnelli 相であると考えている。

さらに彼等は AFM による詳細な観察を行った[67]。図 1.27(a), (b)は酸化・還元雰囲気中で熱処理を施した試料の(100)表面の AFM 像である。いずれの試料も表面に析出物が観察された。一方で、二つの試料では表面上に形成されたステップの高さが異なり、酸化雰囲気中で熱処理した試料では 11.8Å の高さのステップが支配的であったのに対し、還元雰囲気中で熱処理した試料では 4.8Å の高さのステップが支配的であった。表 1.5 は AFM により観察されたステップ高さをまとめたものである。11.8Å は R.P.相の格子乗数に一致し、4.8Å は Magnelli 相の格子乗数に一致している。これは前述した XRD, SIMS の結果とも整合しており、表面近傍層において第二層が形成しているという主張を補強するものである。

彼らの主張をまとめる以下のようなになる。酸化雰囲気中で熱処理を施した試料構造は、最表面から深さ方向に、SrO の析出物(表面上)→R.P.相(0~10nm)→Magnelli 相(10~50nm)→SrTiO₃(50nm~)である一方、還元雰囲気中で熱処理を施した試料では SrO の析出物(表面上)→Magnelli 相(0~10nm)→R.P.相(10~50nm)→SrTiO₃(50nm~)となる。このように Sr と Ti の濃度分布に違いが発現し、それが熱処理の雰囲気によって逆転するメカニズムについては各雰囲気における空孔の形成エネルギーが関係していると示唆している。

しかしながら、R.P.相、Magnelli 相といった、第二相を直接観察した報告例はいまだに無い。

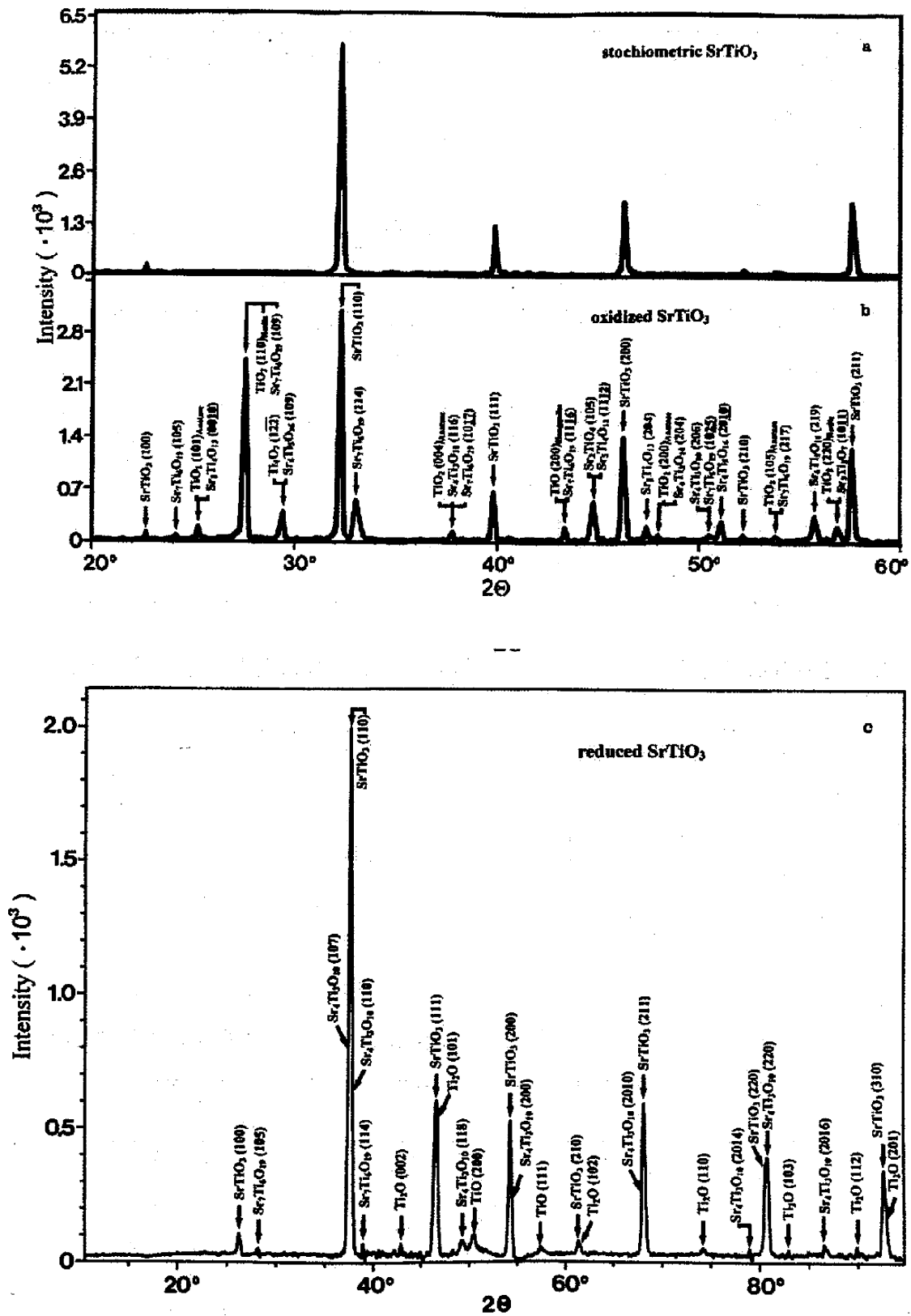


図 1.25 (a) 熱処理前の SrTiO₃ 試料 (b) 大気中で熱処理した試料 (c) 還元雰囲気中で熱処理した試料の XRD 回折ピーク

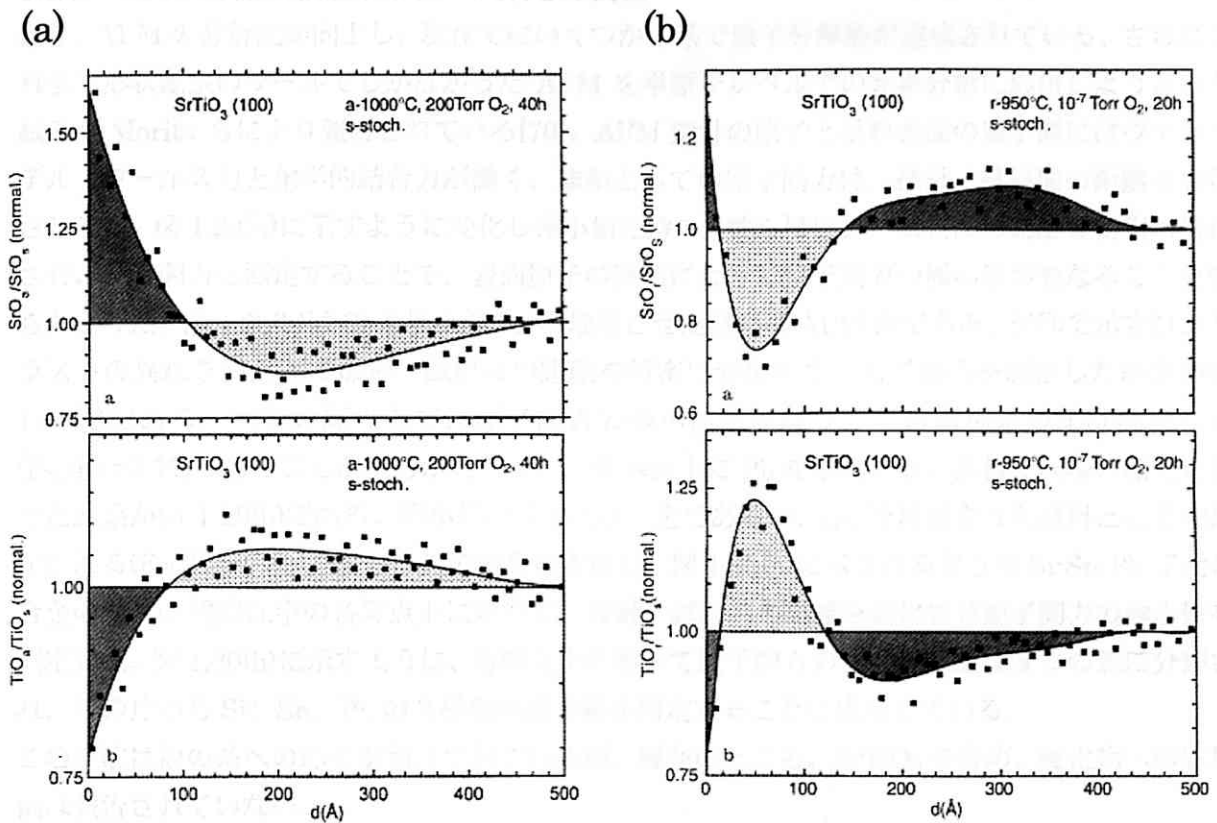


図 1.26 (a) 酸化雰囲気中および (b) 還元雰囲気中で熱処理した試料の Depth-profile

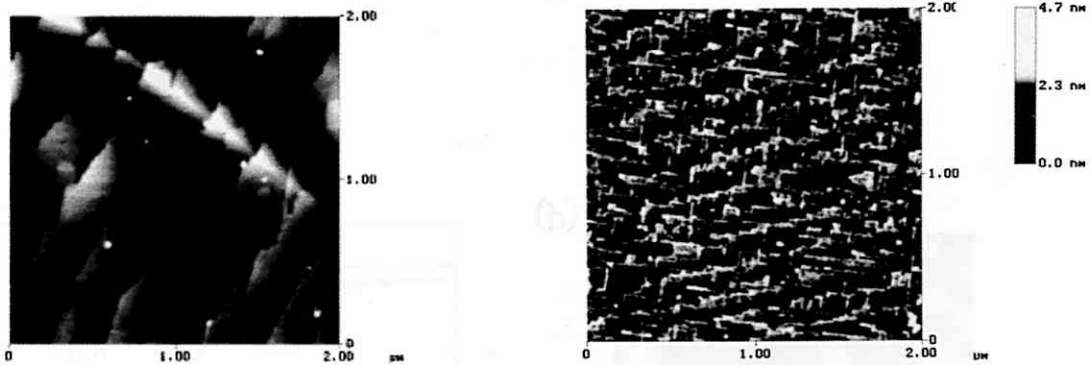


図 1.27 (a) 大気中および (b) 還元雰囲気中で熱処理した試料の AFM 像

Preparation conditions				
SrTiO ₃ (100)	1.9 Å	3.9 Å		
stoichiometric	(40%)	(50%)		
SrTiO ₃ (100)	1.9 Å	3.9 Å	5.9 Å	
800 °C, 200 Torr O ₂ , 24 h	(20%)	(30%)	(40%)	
SrTiO ₃ (100)		3.9 Å	5.9 Å	11.8 Å
900 °C, 200 Torr O ₂ , 24 h		(20%)	(30%)	(30%)
SrTiO ₃ (100)			5.9 Å	11.8 Å
1000 °C, 200 Torr O ₂ , 24 h			(10%)	(80%)
SrTiO ₃ (100)		4.1 Å	4.8 Å	
1000 °C, 10 ⁻⁸ Torr O ₂ , 24 h		(30%)	(60%)	

表 1.4 AFM 像で観察されたステップ高さ

1.5.4 SrTiO₃表面構造に関する研究の展望

近年、AFMの分解能が向上し、現在ではいくつかの系で原子分解能が達成されている。さらにこれまで形状観察のツールでしかなかったAFMを単原子レベルでの元素分析に応用しようという試みがMoritaらにより報告されている[70]。AFM探針の原子と試料表面の原子間にはヴァン・デル・ワールス力と化学的結合力が働く。総和としての原子間力は、探針-試料間の距離を変化させると、図1.28(a)に示すように変化し極小値を持つ。彼らは探針-試料間の距離を精密に変化させ、原子間力を測定することで、表面原子の種類によって原子間力の極小値が異なることを明らかとした。図1.28(b)はSi基板上にSnを堆積させた試料のAFM像である。矢印で示すコントラストの異なる輝点上で探針-試料間の距離を精密に変化させ、原子間力を測定した結果が図1.29(a)である。二つの輝点上では原子間力の極小値が異なり、この極小値の比はほぼ一定($F_{\text{Sn}}/F_{\text{Si}}=0.77$)であることが明らかとなった。Si基板上にPbを堆積させた試料で同様の測定を行った結果が図1.29(b)である。極小値の比はほぼ一定であるが、Snを堆積させた試料とはその比が異なる($F_{\text{Pb}}/F_{\text{Si}}=0.59$)。彼らはこの現象を応用し、図1.30(a)に示されるようなSi-Sn-Pb三元系合金のAFM観察像中の各輝点上において、探針-試料間の距離を変化させ原子間力の極小値を測定した。図1.30(b)に示すように、各輝点上において原子間力の極小値はほぼ3つの値に分類され、その比からSi、Sn、Pbの3種類の原子種を同定することに成功している。この手法は他の系への応用が期待されているが、現在のところ、SrTiO₃を含め、酸化物への応用例は報告されていない。

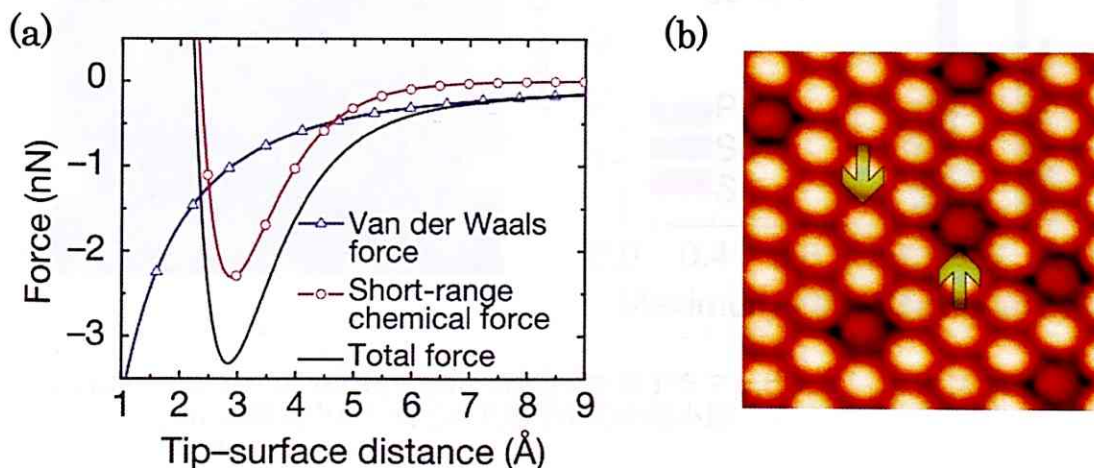


図1.28 (a) 探針-試料間の距離と働く力 (b) Si基板上にSnを堆積させた試料のAFM像

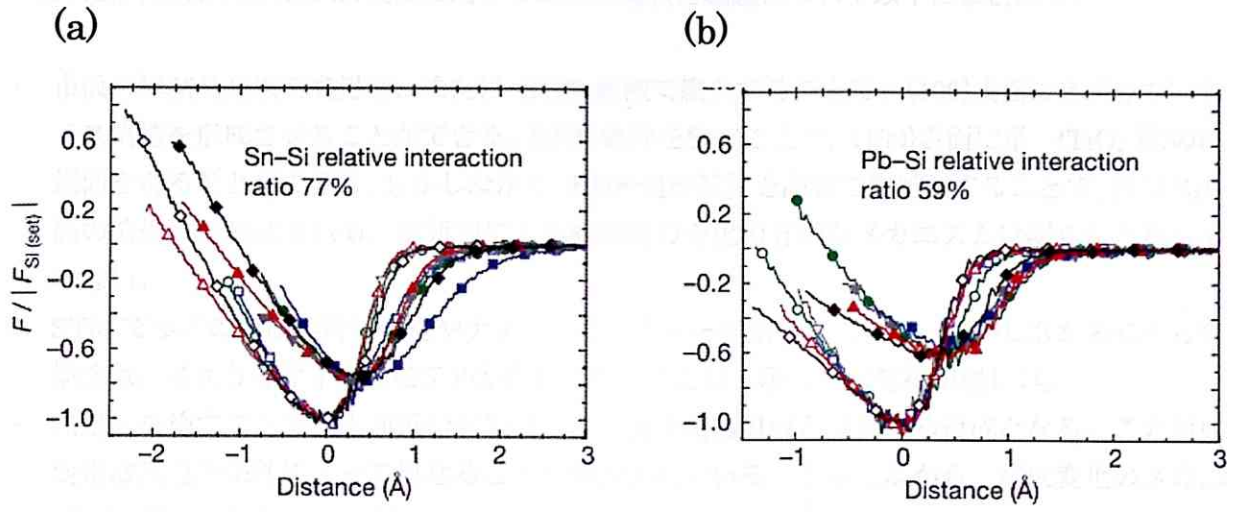


図 1.29 (a) Si 基板の上に Sn を堆積させた試料から得られたフォースカーブ
 (b) Si 基板の上に Pb を堆積させた試料から得られたフォースカーブ

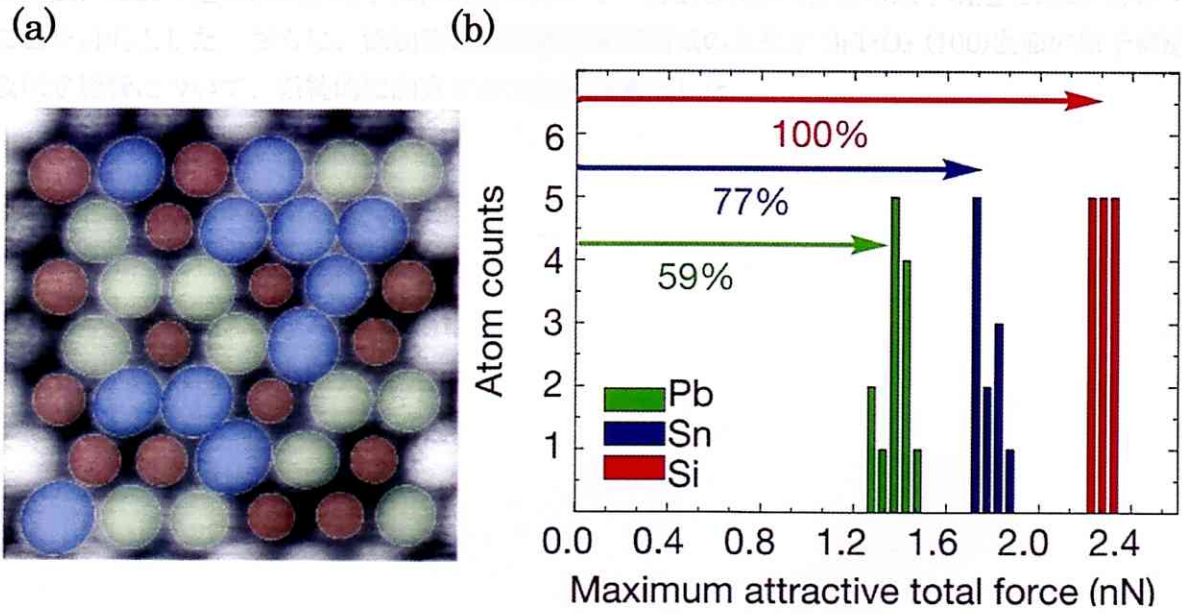


図 1.30 (a) 原子間力の極小値から同定した原子をマッピングした AFM 像
 (b) 各輝点上から得られた原子間力の極小値

1.5.5 本研究の目的

SrTiO₃単結晶基板の(100)表面に関する研究の現状と課題について以下にまとめる。

- 市販の単結晶基板を熱処理、または BHF 溶液で腐食することで、(100)表面にステップーテラス構造を形成させることができる。BHF 処理を施すことで、(100)表面に単一(TiO₂層)の終端面を得ることができる。しかしながら、BHF 処理基板を高温で熱処理することで、再び SrO 層の終端面が形成される。熱処理による終端面の変化の詳細なメカニズムは明らかとなっていない。
- STM で多くの表面再構成構造やナノストラクチャー観察されている。しかしながらこれらの構造は、考える原子構造モデルが多岐にわたるため、現状では解析が難しい。
- 熱処理を施すことで、表面近傍の領域では、化学量論組成とは異なる組成となる。この組成変化は熱処理条件によって異なることが報告されている。しかしながら、組成変化のメカニズムは明らかとなっていない。

SrTiO₃単結晶基板の(100)表面に関して新たな知見を得るには、原子レベルの分解能を持ち、かつ微小な領域の組成分析を行える手法で、熱処理条件などのパラメータが表面構造に及ぼす影響について系統的に調査を行う必要があると考えられる。そこで、本研究では高分解能透過型電子顕微鏡法、および走査透過型電子顕微鏡法を用いて、SrTiO₃(100)表面の原子構造を観察・解析することを目的とした。さらに、添加物および熱処理雰囲気の変化が SrTiO₃(100)表面の原子構造に及ぼす影響について、系統的に調査することを目的とした。

第 2 章 実験方法

2.1 実験方法

本実験では、(100)面にメカノケミカル研磨による鏡面仕上げ処理が施された SrTiO₃ 単結晶基板を用いた。表面構造に及ぼす添加物の効果を調査するために、無添加単結晶基板と添加物が添加された単結晶基板を用いた。添加物には、ドナータイプの添加物として Nb、アクセプタータイプの添加物として Fe を選択し、それぞれ 0.2at% 添加された SrTiO₃ 単結晶基板を用いた。熱処理は大気中およびアルゴン水素(Ar:95%、H₂:5%)中で行った。熱処理後の単結晶基板の(100)表面構造を AFM、HRTEM、STEM を用いて観察、解析した。以下に実験方法の詳細を記す。

2.1.1 AFM による表面観察

市販の単結晶基板をダイヤモンドカッターで 2mm×2mm×0.5mm の形状に加工したのち、熱処理を施して観察用試料とした。AFM 観察には JEOL JSPM-5200 を用いた。動作方式は、非接触方式を選択し、カンチレバーはシリコン製カンチレバー(Mikro Masch, ULTRASHARP NSC12/15)を用いた。測定後解析ソフト(WinSPM)を用いて表面構造の解析を行った。

2.1.2 HRTEM による表面観察

HRTEM による観察は、図 2.1 に示すようにプランビューおよびクロスセクションの二方向からの観察を行った。TEM では、観察試料を透過した電子を結像に用いているので、観察用試料は電子線に対して十分に薄くなければならない。TEM 観察用試料は以下のような方法で作成した。

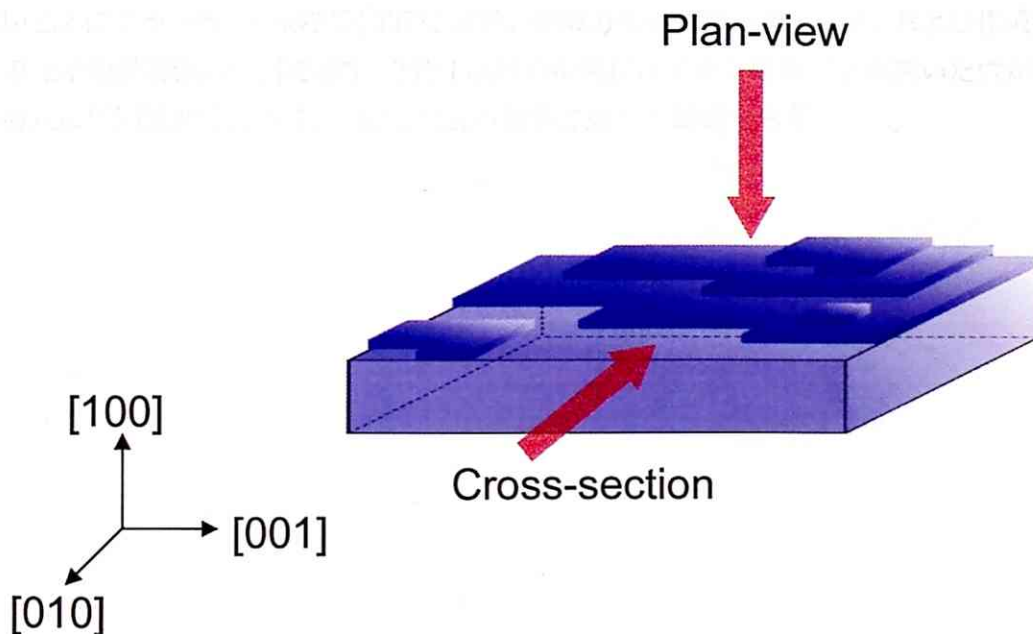


図 2.1 プランビューおよびクロスセクション観察の模式図

・プランビュー観察用試料の作成方法

メカノケミカル研磨が施された(100)表面を保護するために、以下に記す機械加工およびイオン研磨は全て、単結晶基板の片側のみから行った(バックシニング法)。

1.機械加工

SrTiO₃単結晶基板から、直径 3mm の円柱状薄板を打ち抜いた。打ち抜きには超音波ディスクカッター(Gatan, Model601)を用いた。

円柱状に打ち抜いた基板を、自動研磨機((株)マルトー、ML-150P)を用いて厚さ 80 μ m まで機械研磨し、表面を鏡面に仕上げた。機械研磨は 9 μ m のダイヤモンド砥粒を用いて行い、鏡面仕上げは 3 μ m、1 μ m のダイヤモンド砥粒を用いて行った。このとき、表面にほぼ傷が残っていないことを光学顕微鏡で確認した。この後、観察試料の強度を保ちながら薄片化するため、試料の中央部のみにくぼみをつけるデインプリング処理を行った。デインプリング処理では 3 μ m のダイヤモンド砥粒を用い、試料中心部を 20 μ m 程度の厚さまで研磨した後、1 μ m のダイヤモンド砥粒を用いたパフ研磨を施し鏡面仕上げした。

2.イオン研磨

さらに試料を薄くするためイオン研磨装置(Gatan, Precision Ion Polishing System Model 691)を用いた。Ar⁺イオンを真空中で 3.5kV の加速電圧で加速し、ビーム角度 7° とし、回転させながら試料に衝突させてスパッタを行った。試料に穴が開いたところでイオン研磨を終了した。

3.熱処理

薄片化した試料に熱処理を施した。試料をタンマン管に入れ、タンマン管を管状電気炉に設置した。熱処理は大気中で行い、昇温および降温条件は 300 度/時間とし、1000℃で 2 時間または 10 時間保持した。

図 2.2 にプランビュー観察用 TEM 試料の作成方法のフローチャート、および作成した TEM 試料の光学顕微鏡像の一例を示す。TEM 試料の中央にはイオン研磨により開いた穴が観察される。この穴の周囲は非常に薄く、TEM による観察に適した領域である。

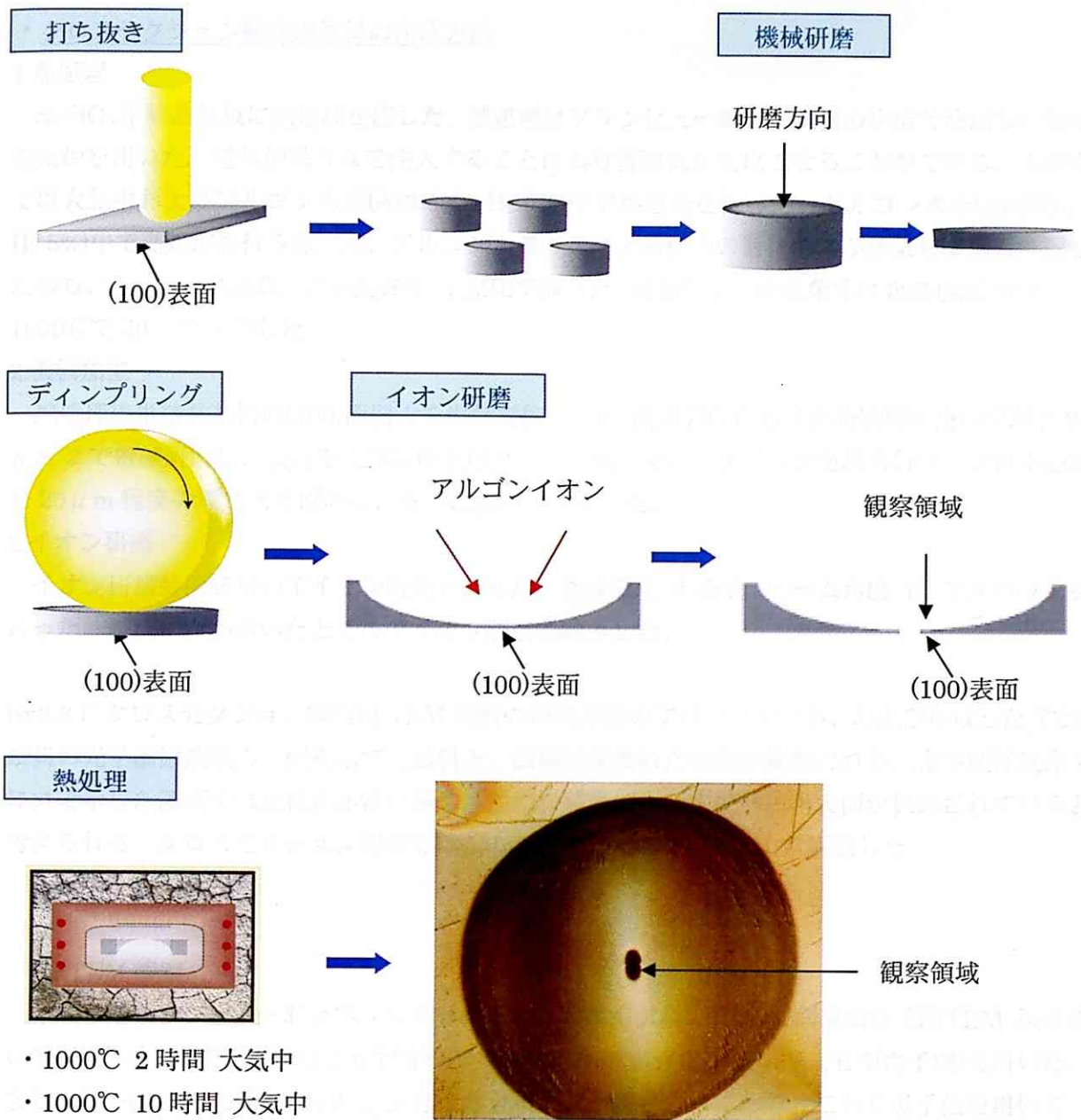


図 2.2 プランビュー観察用 TEM 試料の作成フローチャートおよび光学顕微鏡像

・ クロスセクション観察用試料の作成方法

1. 熱処理

SrTiO₃単結晶基板に熱処理を施した。熱処理はプランビュー観察用試料の作成で使用した管状電気炉を用いた。電気炉はガスを注入することにより雰囲気を変化させることができる。本研究では大気中およびアルゴン水素(Ar:95%、H₂:5%)中で熱処理を行った。アルゴン水素(Ar:95%、H₂:5%)中で熱処理を行う際には、アルゴン水素ガスによる炉内の置換および排気を2回繰り返したのち、アルゴン水素ガスを流動させ、1気圧で行った。昇温および降温条件は300度/時間とし、1000℃で20時間保持した。

2. 機械加工

熱処理後単結晶基板の(100)面同士を樹脂で接合した。断面方向から自動研磨機を用いて厚さ80μmまで機械研磨し、表面を鏡面に仕上げた。その後、ディンプルング処理を行い、試料中心部を20μm程度の厚さまで研磨し、さらに鏡面仕上げした。

3. イオン研磨

イオン研磨装置を用いてイオン研磨を行った。加速電圧3.5kV、ビーム角度7°でスパッタを行った。試料に穴が開いたところでイオン研磨を終了した。

図2.3にクロスセクション観察用TEM試料の作成方法のフローチャート、および作成したTEM試料の光学顕微鏡像の一例を示す。試料と、試料に挟まれた樹脂が観察される。光学顕微鏡像中に丸で示した領域では試料が非常に薄く、かつ、樹脂によって試料の再表面が保護されていると考えられる。クロスセクション観察ではこのような領域をTEMにより観察した。

・ HRTEM 観察

作成したプランビューおよびクロスセクション観察用試料の(100)表面構造をHRTEM法を用いて観察した。HRTEM観察にはTOPCON EM-002BF(加速電圧200kV、FE型電子銃)を用いた。また、EM-002BFにはEDSおよびEELS分析装置が搭載されており、これらの手法を用いて、表面近傍の領域の組成分析を行った。EDS、EELS測定を行う際には電子線を直径およそ1nm程度まで収束させているため、直径およそ1nm程度の微小な領域の情報が得られる。

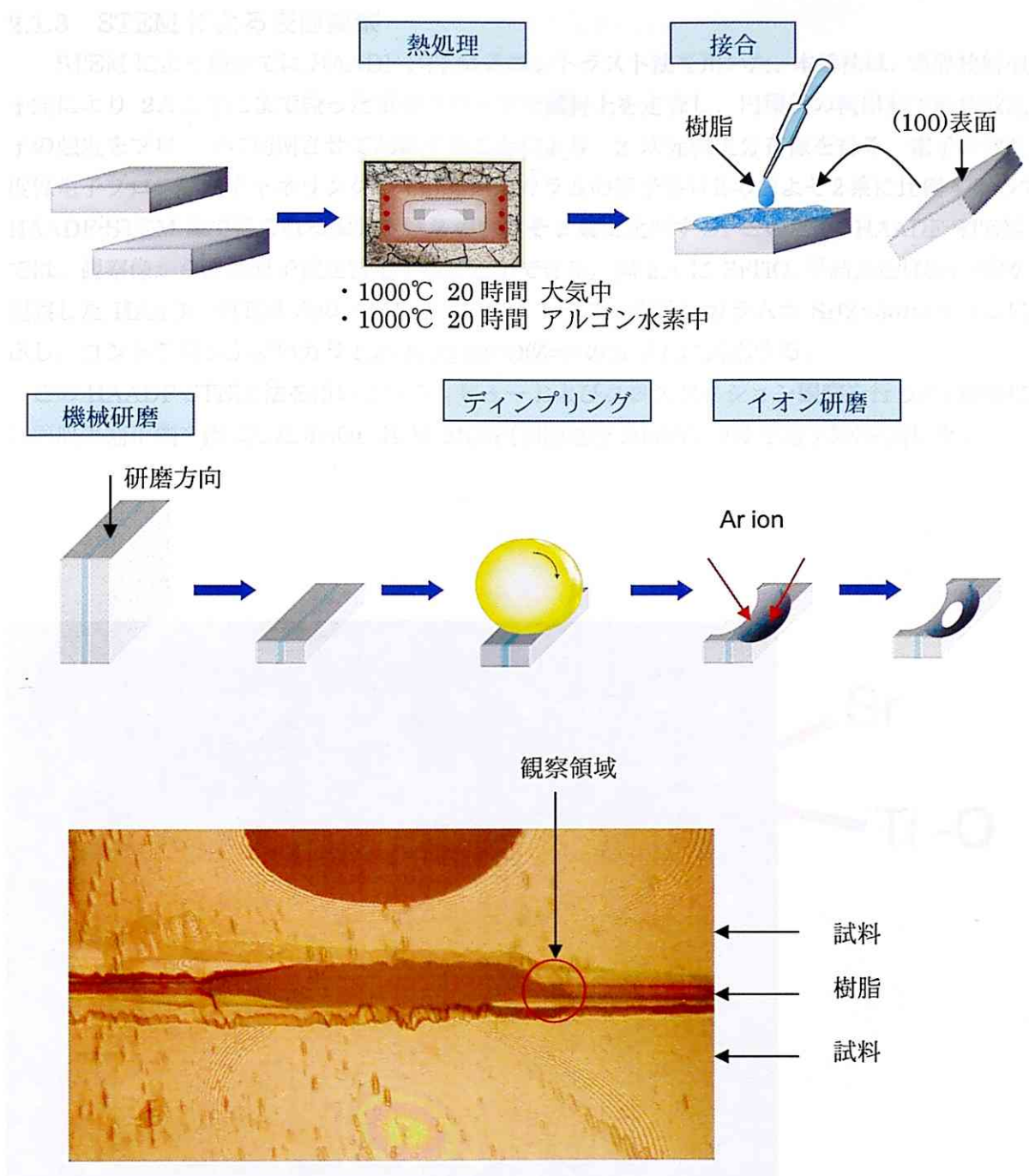


図 2.3 クロスセクション観察用 TEM 試料の作成フローチャートおよび光学顕微鏡像

2.1.3 STEMによる表面観察

STEMによる観察ではHAADF-STEM Zコントラスト法を用いた。本手法は、電界放射型電子銃により 2\AA 以下にまで絞った電子プローブで試料上を走査し、円環状の検出器で高角散乱電子の強度をプローブに同期させて記録することにより、2次元強度分布像を得る。電子の散乱強度は電子プローブがチャネリングしている原子カラムの原子番号 Z のおよそ2乗に比例するので、HAADF-STEM像で得られる像強度は Z のおよそ2乗に比例する。このため、HAADF-STEM法では、観察像から直接原子種を特定することができる。図2.4に SrTiO_3 単結晶を $[100]$ 方向から観察したHAADF-STEM像の一例を示す。コントラストが強いカラムがSr($Z=38$)のカラムに対応し、コントラストが弱いカラムがTi($Z=22$)-O($Z=8$)のカラムに対応する。

このHAADF-STEM法を用いてプランビューおよびクロスセクション観察を行った。観察には球面収差補正機を搭載したJEOL JEM-2100F(加速電圧 200kV 、FE型電子銃)を用いた。

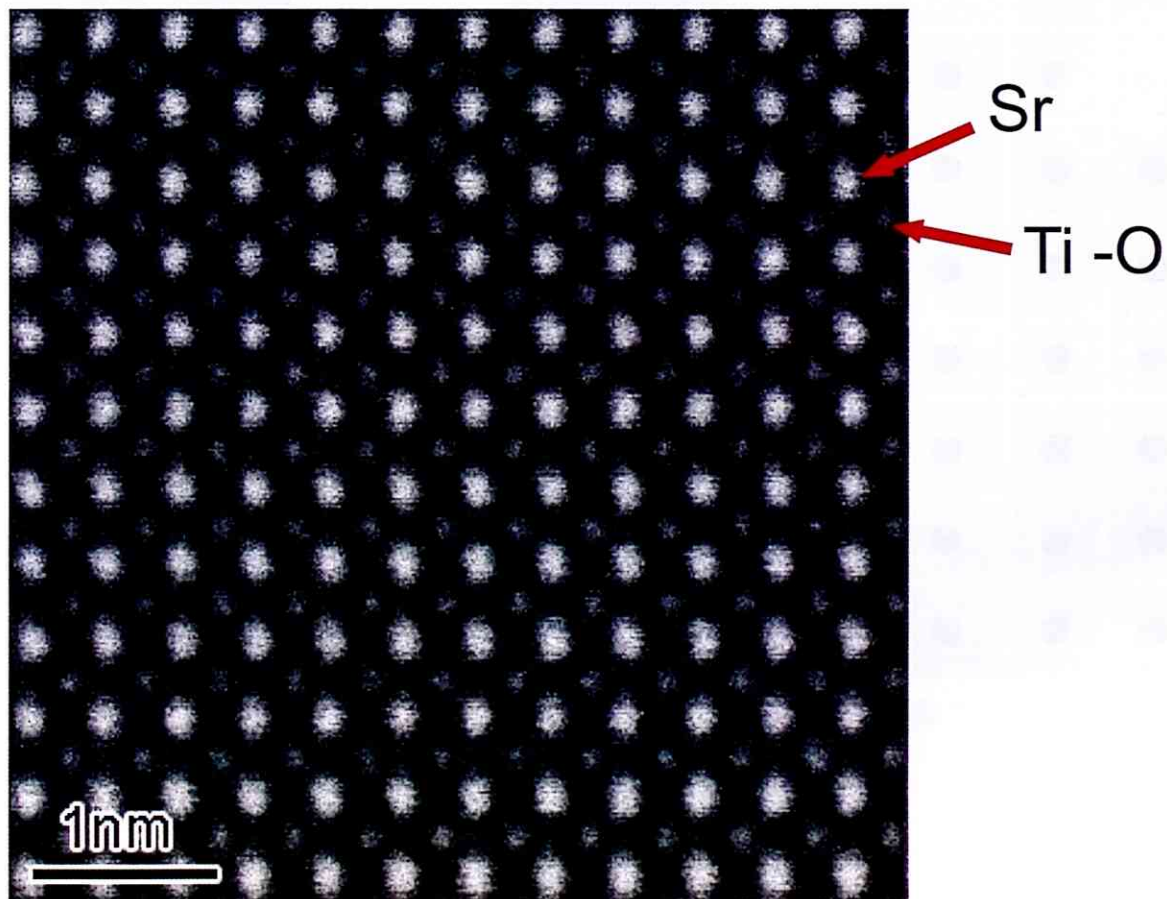


図 2.4 SrTiO_3 バルク中の HAADF-STEM 像の一例

本研究で用いた試料、熱処理条件、および観察方法を表 2.1 にまとめて記す。

観察方向	試料	熱処理			観察・分析			
		温度(°C)	時間(h)	雰囲気	AFM	HRTEM	STEM	EDS/ EELS
プランビュー		1000	2	大気	●	●	●	
			10		●	●	●	
クロスセクション	無添加	1000	20	大気	●	●	●	●
	無添加	1000	20	アルゴン 水素	●	●	●	●
	Nb*	1000	20	大気	●	●	●	●
	Nb*	1000	20	アルゴン 水素	●	●	●	●
	Fe*	1000	20	大気	●	●	●	●
	Fe*	1000	20	アルゴン 水素	●	●	●	●

表 2.1 作成した試料と観察・解析方法

*添加物の添加量は 0.2at%