

論文の内容の要旨

論文題目 非化学量論組成ペロブスカイト型酸化物薄膜 における欠陥構造に関する研究

Defect structures of off-stoichiometric perovskite-type oxide films

氏 名 小林 俊介

1. 緒言

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は多様な物性を示し、学術的また工業的な両側面から精力的に研究が行われている。A サイトにはアルカリ土類金属、アルカリ金属及び希土類金属が入り、B サイトには A サイトの価数に依存して、数多くの元素が入る。つまり、各サイトの元素を任意に選択する事で、強誘電性、磁性、伝導性等の多様な物性を制御する事ができる。さらに、近年、この物性の制御方法として、格子歪や界面の電子状態を利用したエピタキシャル薄膜や超格子構造が提案され、材料科学の分野に大きな影響を与えてきている。ここで、ペロブスカイト型酸化物は、A サイト及び B サイトの自由度が高い事に起因して容易に不定比性を含むことができる。陽イオン不定比性に着目すると、A サイトイオンが過剰の場合、B サイトの面間に他の構造の層、すなわち AO 層が形成される。この構造はペロブスカイト型構造に関連した構造として、Ruddlesden-Popper (R.P.) 相と呼ばれている。一方で、B サイトイオンが僅かに過剰な場合、A サイト空孔が形成される。過度に B サイト過剰な場合は新たなペロブスカイト型関連化合物は形成されず、他の異なった化合物が形成される。上記の陽イオン不定比性に起因する構造は熱平衡状態におけるものである。非平衡状態で作製されるペロブスカイト型酸化物薄膜においては、平衡状態では形成されない不定比性に起因した欠陥構造を薄膜中に形成させる事が可能となる。これらの欠陥構造変化を明らかにし、その欠陥構造を任意に制御することにより、新たな材料設計の指針を確立することを本論文の目的とした。本論文は 4 章構成になっている。第 1 章において不定比性を含むペロブスカイト型酸化物に関する過去の研究成果について言及する。第 2 章では代表的なペロブスカイト型酸化物である $SrTiO_3$ 薄膜中に任意の欠陥構造を形成させ、電子移動度と強誘電性の向上を試みた成果を示す。第 3 章では、ペロブスカイト型酸化物の不定比性の一つである酸素欠損に着目し、この酸素欠損が形成する構造及び酸素欠損量は、基板との格子不整合性に密接に関係している事を明らかにする。第 4 章において、これらの欠陥構造に起因する原子変位の可視化をフーリエ変換処理から情報を抽出することにより試みた成果を示す。下記にそれぞれの章の概要を示す。

2. 非化学量論組成 SrTiO₃ 薄膜

Pulsed Laser Deposition 法においてレーザーフルエンスを精密に制御する事により SrTiO₃ 薄膜中の組成を任意に制御し、Sr 過剰から化学量論組成、および Ti 過剰までの SrTiO₃ 薄膜を作製した。Sr 過剰では R.P.型の欠陥が形成され、Ti 過剰では Sr 空孔クラスターが形成される。さらに、成膜温度及び成膜雰囲気制御することで、SrTiO₃ 薄膜中に任意の欠陥構造を制御できる事を見出した。この欠陥構造制御技術を用いて、電子移動度及び強誘電性に適した欠陥構造を薄膜中に形成させることにより、物性の向上及び発現を達成した。Sr 空孔クラスターおよび点欠陥量を詳細に検討し、作製した各 Ti 過剰 SrTiO₃ 薄膜において、現在報告されている中で最も高い 53,743 cm²V⁻¹s⁻¹ という電子移動度を達成した(図 2.1)。これは、薄膜中の点欠陥濃度を減少させるとともに Sr 空孔クラスターにより歪場を形成することで、電子移動度向上を達成したものと考えられる。また、図 2.2 に示す様に成膜温度と成膜雰囲気を制御することにより、Sr 空孔クラスターサイズを制御し、量子場誘電体である SrTiO₃ において、陽イオン不定比性に伴う強誘電性発現させる事に成功した。

従来のペロブスカイト型酸化物における物性向上および制御の代表的な手法は、薄膜と基板との格子不整合性を利用したヘテロエピタキシャル薄膜や超格子構造による界面における物性制御である。一方、本研究で着目した陽イオン不定比性に伴う欠陥構造制御による物性制御は新たな着想点からの成果であり、これまでの代表的なヘテロエピタキシャル薄膜に代わる物性向上手法を提案できる可能性を示唆していると言える。

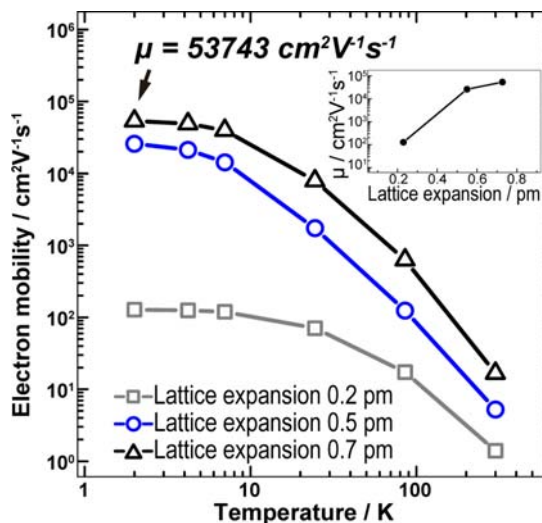


図 2.1 格子膨張の異なる Ti 過剰 SrTiO₃ 薄膜の電子移動度の温度依存性

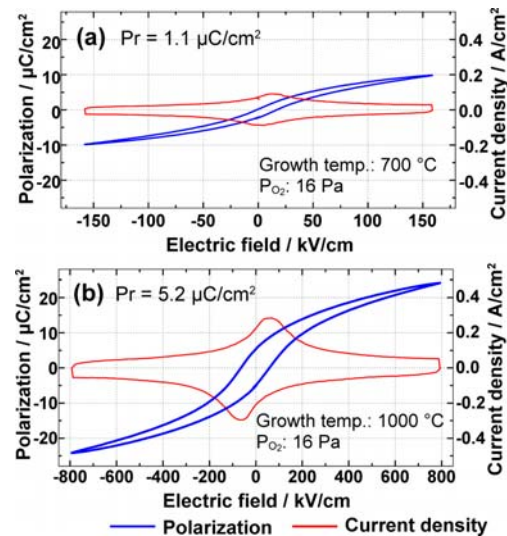


図 2.2 成膜温度(a)700°C および(b)1000°C にて作製した Ti 過剰 SrTiO₃ 薄膜の 7 K で測定を行った P-E ヒステリシス曲線と I-V カーブ。

3. 組成変化における SrMnO_{3-δ} 薄膜の成長挙動

酸素不定比性が存在する SrMnO_{3-δ} 薄膜に関して薄膜と基板との格子不整合性に着目し、薄膜中の構造および酸素欠損状態は格子不整合性と密接に関係している事を示した。SrMnO_{2.5} (δ = 0.5) 薄膜では、図 3.1 に示すように非常にユニークな迷路状のドメイン構造を形成する。このドメイン構造は、これまで明瞭に観察されてこなかった斜方晶系ペロブスカイト型酸化物薄膜のドメイン構造を示すものである。この SrMnO_{2.5} 薄膜におけるドメイン構造は、基板と薄膜の格子不整合性に起因した歪を緩和さ

せるために、迷路状のドメイン構造が形成する。さらに、このドメイン幅は薄膜と基板との格子定数による幾何学的な関係で説明できる事を明らかにした。この事実は、 $\text{SrMnO}_{2.5}$ 薄膜に限らず、他の斜方晶系ペロブスカイト型酸化物、もしくは他の対称性を有するペロブスカイト型酸化物薄膜におけるドメイン構造にも応用できる可能性を示唆している。また、 $\text{SrMnO}_{3.5}$ 薄膜中の酸素欠損量は格子不整合性による歪みにより、格子不整合性の大きな基板を用いた場合、酸素欠損が必然的に存在することを明らかにした。図 3.2 に SrTiO_3 および LSAT 基板上に成膜した $\text{SrMnO}_{3.5}$ 薄膜の As-deposited($\text{SrMnO}_{2.5}$ 薄膜)および熱処理後 (Postannealed) の格子定数を示す。グラフ横軸は薄膜面内の格子定数、縦軸は c 軸方向の格子定数の測定結果である。熱処理後の挙動に着目すると、いずれの薄膜も処理後に格子定数が減少していることが確認される。ここで注目すべき点は、この熱処理後の格子定数の基板依存性が、 SrMnO_3 から予想される挙動 (点線 B) と一致していないことである。この事は薄膜中に熱処理を行ったとしても酸素欠損が存在している事を示しており、電子状態解析からも酸素欠損を示唆する結果が得られている。つまり、酸素欠損の回復は、単なる酸化条件に依存するわけではなく、基板との格子不整合性と密接に関係し、その不整合性が高いほど本質的に酸素欠損が生じるものと考えられる。これらの実験的事実は、これまで着目されてこなかった、ペロブスカイト型酸化物における酸素欠損状態と格子不整合性に関する重要な知見を与える成果である。

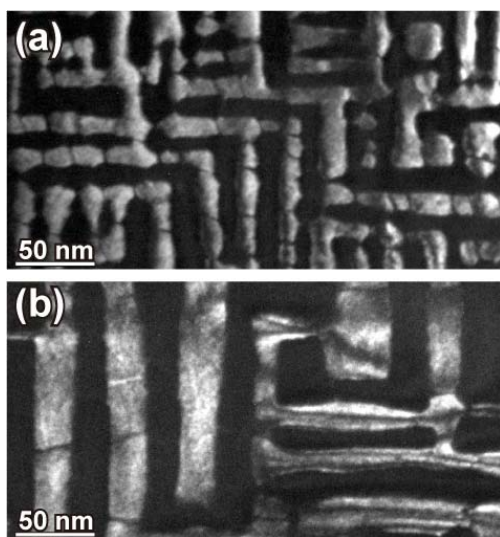


図 3.1 (a) SrTiO_3 および (b) LSAT 基板上に成膜した $\text{SrMnO}_{2.5}$ 薄膜の [001] 方向から観察した暗視野 TEM 像。

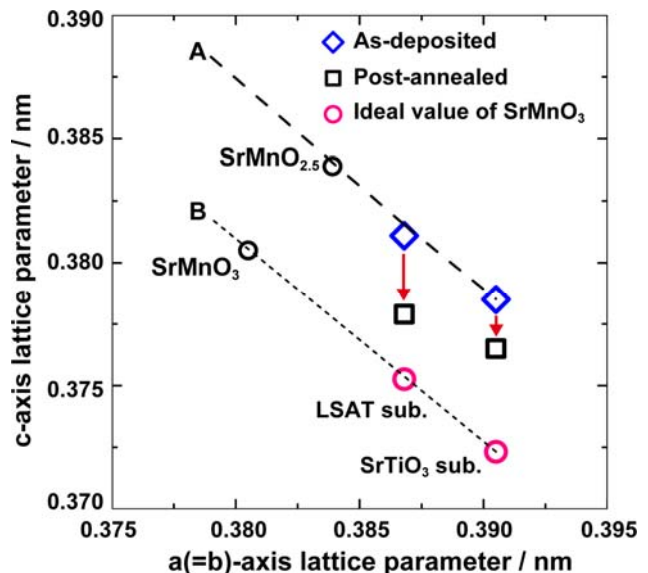


図 3.2 $\text{SrMnO}_{3.5}$ 薄膜の格子定数と酸素欠損量の関係。黒丸はそれぞれ、バルク SrMnO_3 および $\text{SrMnO}_{2.5}$ の格子定数。各基板との格子不整合性を考慮して見積もった $\text{SrMnO}_{2.5}$ および SrMnO_3 焼結体の格子定数変化それぞれ波線 A および点線 B に示す。

4. 陽イオン変位の可視化

結晶において周期構造の乱れ、すなわち格子欠陥、ドメイン構造やヘテロ界面等が存在する場合、その近傍には歪み場が存在し、その応力場を緩和するため原子変位を伴う。原子変位を可視化するための、フーリエ変換すなわち、逆空間から原子変位の情報を抽出することにより、酸素欠損近傍における原子変位の可視化を行った。具体的には酸素欠損が周期配列した $\text{SrMnO}_{2.6}$ を使い、その酸素欠損近傍の僅か数 pm の Sr 原子および Mn 原子の変位を可視化することに成功した。図 4.1 に本手法を用いて酸素欠損近傍の原子変位を可視化した結果を示す。まず図 4.1(c)に $\text{SrMnO}_{2.6}$ の結晶モデルを示す。このモデルから、酸素欠損近傍の Sr 原子および Mn 原子はそれぞれ 18.9 pm および 3.6 pm 変位する。

ここで、図 4.1(a)に示す通り、この僅かな変位方向を可視化できており、この事はシミュレーション像によっても確認された。また、実空間上にて取得した像を用いているため、STEM 像だけではなく、HRTEM 像や SPM 像においても本手法は適用できるものである。

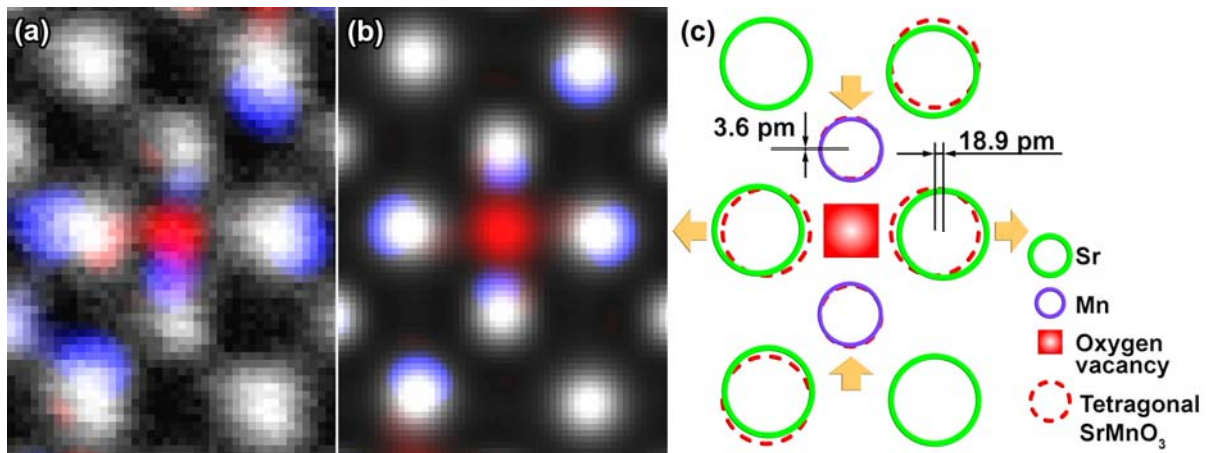


図 4.1 フーリエ変換を用いた可視化を行った(a)実験および(b)シミュレーション像。(c)は(a)および(b)の箇所に対応する $\text{SrMnO}_{2.6}$ の結晶モデル。赤い点線は O 欠損がない場合の仮想的な tetragonal- SrMnO_3 モデルである。変位量はこの仮想的なモデルからのずれを示している。

5. まとめ

これまで、ペロブスカイト型酸化物薄膜の不定比性はあまり着目されてこなかった研究分野である。本研究では、ペロブスカイト型酸化物における陽イオン不定比性及び酸素不定比性における欠陥構造を明らかにした。その結果、陽イオン不定比性ペロブスカイト型酸化物中における欠陥構造を制御することにより、その欠陥構造に起因した物性の向上及び発現に応用することができる事を示した。これは、これまでのペロブスカイト型酸化物の物性制御方法である、元素置換、もしくはヘテロエピタキシャル薄膜に変わりうる、新たな研究指針であると言える。また、これまでの物性制御手法と組み合わせる事により、さらなる物性の発現及び向上が期待される。さらには、酸素不定比性は基板と薄膜の格子不整合性に起因する歪み場の影響により変化することを示した。この事は、薄膜中の酸素欠損量や酸素欠損の回復過程を制御する為の一つの指針として、この格子不整合性を利用することができる事を示している。そして、これらの欠陥構造による原子変位のフーリエ変換を用いた可視化手法と欠陥構造制御さらに高度に組み合わせ行くことで、材料科学の分野において大きな貢献を達成しうる成果であると結論づけられる。