SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

磁場印加PLD法による半導体/絶縁体超格子薄膜の自発的生成と巨大熱電特性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学 公開日: 2019-05-08 キーワード (Ja): ダイナミックオーロラPLD, スピノーダル分解, 自発的超格子構造生成, エピタキシャル成長, 熱電特性, 酸化物, 薄膜 キーワード (En): 作成者: 脇谷, 尚樹 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/00026446

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ３０ 年　 ６ 月 １４ 日現在

機関番号：１３８０１
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2015～2017
課題番号：１５Ｈ０４１２３

研究課題名（和文）磁場印加PLD法による半導体／絶縁体超格子薄膜の自発的生成と巨大熱電特性

研究課題名（英文）Spontaneous formation of semiconductor/insulator superlattice thin film using Dynamic Aurora PLD and its large thermoelectric property

研究代表者
脇谷　尚樹（Wakiya, Naoki）

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：４０２５１６２３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　12,900,000円

研究成果の概要（和文）：ダイナミックオーロラPLD法を用いて、磁場中でチタン酸ストロンチウム単結晶基板上に作製したニオブまたはランタンをドープしたチタン酸ストロンチウム薄膜とコバルト酸ランタンストロンチウム薄膜のエピタキシャル成長薄膜のいずれについても、自発的な超格子構造の生成が生じた。これらの薄膜に共通する事項として、熱電性能指数は超格子構造の周期が小さくなるにつれて高くなることが見いだされた。このことは、周期が短くなるにつれてキャリアがドープされている層の膜厚が薄くなり、2次元電子ガス構造に近づいていくことを示唆し、人工超格子薄膜で高い熱電性能指数が報告されている構造と類似した構造が自発的に生成することを示す。

研究成果の概要（英文）：Using a “Dynamic Aurora PLD” we deposited La or Nb-doped strontium titanate or lanthanum strontium cobalt oxide thin film on strontium titanate single crystal substrate, and found out spontaneous superlattice formations. For these thin films, it was clarified that the figure of merit of thermoelectric properties increases with decreasing the superlattice period. This phenomenon suggests that the thin films are approaching to the 2-dimensional electron gas structure by decreasing the thick ness of spontaneously formed carrier doped layer. These results are in good agreement with the previous reports of artificial superlattice.

研究分野：電子セラミックス薄膜の作製と評価

キーワード：ダイナミックオーロラPLD　スピノーダル分解　自発的超格子構造生成　エピタキシャル成長　熱電特性　酸化物　薄膜

１．研究開始当初の背景

①研究の学術的背景

研究代表者らが作製したダイナミックオーロラ PLD（成膜中の磁場印加可能な PLD）を用いて Nb をドープした $SrTiO_3$(001)単結晶基板上に Sr 過剰組成（Sr/Ti=1.4）のチタン酸ストロンチウム薄膜をホモエピタキシャル成長させたところ、成膜時に磁場を印加した場合には自発的に超格子構造が生成するとともに、強誘電性が発現することを見いだしてきた。自発的に超格子構造が生成する現象は AlGaAs 等の化合物半導体では報告例が多いが、酸化物では $BaSnO_3$ 薄膜など数件しか報告例がない。Tersoff らは熱力学的な考察から自発的な超格子構造の生成の原因は成膜時におけるスピノーダル分解にあることを報告している。また、Chen らは成膜時に薄膜表面に向かって Ar^+イオンを衝突させると、up-hill 拡散の活性化エネルギーが低下するため、スピノーダル分解が生じることを報告している。

PLD 法の成膜時に磁場の印加はプルーム中のイオンの濃度を著しく増加させる。そこで、研究代表者らは、増加したイオンは成長中の薄膜の表面に入射して up-hill 拡散の活性化エネルギーを低下させ、それゆえスピノーダル分解が生じて自発的に超格子構造が生成すると考えている。

Ohta らは $SrTiO_3$（絶縁体）と Nb ドープ $SrTiO_3$（半導体）を交互に積層させた人工超格子薄膜では Nb-$SrTiO_3$ 層が薄い場合には２次元電子ガス（2DEG）となり、バルクの $SrTiO_3$ より１桁以上高い巨大な熱電性能が得られることを報告している。研究代表者はドープした Sr 過剰組成の $SrTiO_3$ 薄膜をダイナミックオーロラ PLD 法で作製すると、絶縁体層と半導体層からなる超格子構造が自発的に生成するのではないか？さらに、半導体層の厚さを小さくすることができれば２次元電子ガスが生じて、高い熱電性能が得られるのではないかと考えるに至った。

２．研究の目的

本研究の目的は、［１］ドープした Sr 過剰組成 $SrTiO_3$ 薄膜において、磁場中で成膜すると半導体層と絶縁体層からなる超格子構造が自発的に生成するか解明する、［２］自発的に生成する半導体層の厚さを小さくした場合に２次元電子ガスが生じてバルクの $SrTiO_3$ を超える巨大な熱電特性が発現するか解明する、［３］超格子構造の生成機構と熱的安定性を解明することにある。

３．研究の方法

KrF エキシマレーザー(λ=248nm)および Nd:YAG レーザー（λ=266nm）を用いたダイナミックオーロラ PLD 法で成膜を行った。本研究期間の途中でエキシマレーザーが故障して修理不能となったため、途中から Nd:TAG レーザーに切り替えて実験条件を出し直したが、最適化された実験条件を用いることにより、作製した薄膜の結晶構造、微構造および自発的に生成する超格子構造の周期や物性（電気特性やゼーベック係数）は変化しないことを確認した。

基板には $SrTiO_3$(001)単結晶を用い、ターゲットには Nb または La をドープした $SrTiO_3$ 焼結体または(La,Sr)CoO_3 (LSCO)焼結体を用いた。成膜は基板温度 700℃、酸素圧力 1.0×10^{-4} Torr、印加磁場 2,000G にて実験を行った。

４．研究成果

４．１　Nb-ドープ $SrTiO_3$ 薄膜における自発的超格子の生成と特性評価

Nb-ST 薄膜（Nb ドープ量 6.3mol%）の XRD を図 1 に示す。メインピークの両側に明瞭なサテライトピークが観測されたため、この薄膜でも自発的に超格子が生成することが明らかになった。超格子の周期は約 19nm でであった。

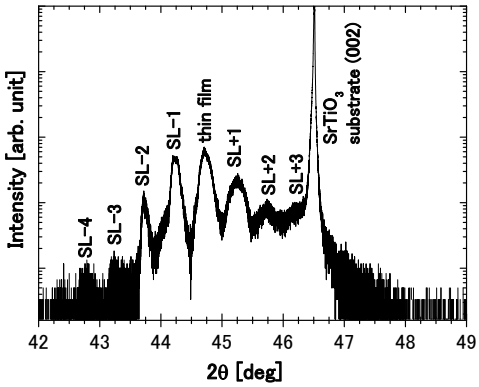

図１　Nb-ドープ $SrTiO_3$ 薄膜の XRD

この薄膜の断面 TEM 写真を図２に示す。この図より、超格子構造の生成が微構造の面からも確認された。

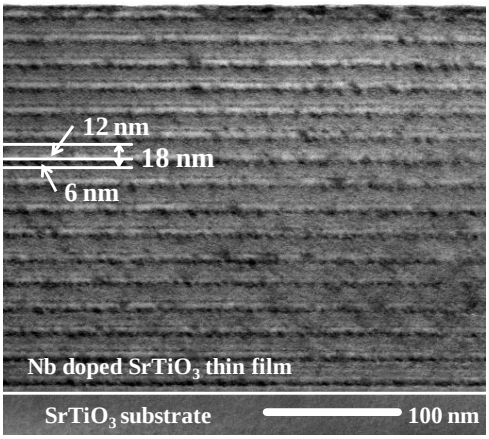

図２　Nb-ドープ $SrTiO_3$ 薄膜の断面 TEM 写真

このような自発生成超格子構造は Nb ドープ量が 18mol%まで維持され、30mol%以上では観察されなかった。一方、電気伝導度の観点では、18mol%までは 0.04S/cm と小さく、30mol%を超えると高くなった（図３）。このことより、Nb-ドープ $SrTiO_3$ 薄膜では自発的に超格子構造が生成する組成では熱電特性が測定できないことが明らかになった。

４．２　La-ドープ $SrTiO_3$ 薄膜における自発的超格子の生成と特性評価

B サイトへの Nb ドープの場合には電気伝導度が小さすぎて熱電特性の評価ができなかったため、A サイトへの La ドープを行った。この場合には 15mil%まで自発的に超格子構造が生成した。図３に Nb-および La をドープした、自発的に超格子構造の生成している $SrTiO_3$ 薄膜における電気伝導度とドープ量の関係を示す。この図より、La ドープの場合の電気伝導度は Nb ドープと比べて劇的に電気伝導度が高くなることが明らかになった。

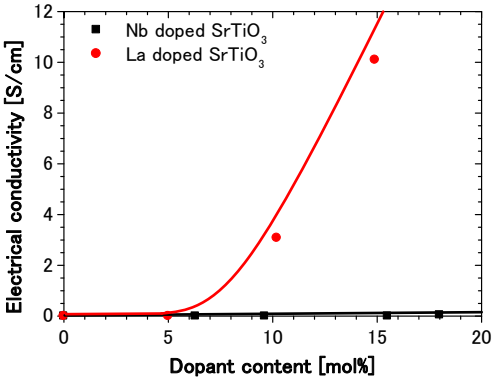

図３　Nb-および La をドープした自発的に生成した超格子構造を有する $SrTiO_3$ 薄膜における電気伝導度のドープ量依存性

この図より、超格子構造が自発的に生成している組成で最も電気伝導度が高い La ドープ量が 15mol%の試料に対して、熱電特性を測定した結果を図４に示す。この図より、温度の上昇に伴い、性能指数が増大し、673 K において無次元性能指数 ZT = 0.002 を示したことが明らかになった。この結果は当初期待していた巨大な熱電性能には至らなかったことを示すが、このことより、超格子構造は自発的に生成したものの、2 次元電子ガス構造にはなっていなかったことが明らかになった。

A サイト過剰組成を有する $SrTiO_3$ への Nb または La ドープでは定比組成を有する $SrTiO_3$ 薄膜に報告されているような高い電気伝導度が得られなかった。このことは、過剰に加えている SrO が岩塩構造の二重層を形成して電気抵抗を大きくしたためと考えられた。このため、バルクにおいて Nb または La ドープ $SrTiO_3$ よりも高い電気伝導度を示す $(La,Sr)CoO_3$ (LSCO)について検討を行うこととした。

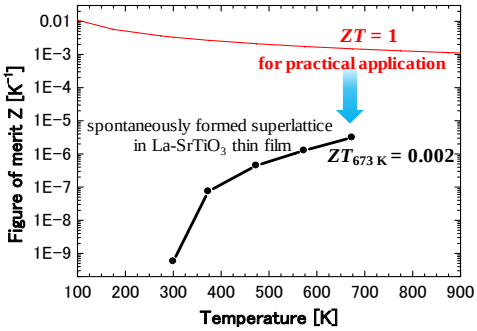

図４　La をドープした自発的に生成した超格子構造を有する $SrTiO_3$ 薄膜における熱電性能指数 ZT の温度依存性

４．３　LSCO 薄膜における自発的超格子構造の生成と熱電特性

成膜時の磁場の印加によって自発的に超格子構造が生成することは LSCO の系でも確認された（図５）。この薄膜の断面 TEM 写真と高分解能像を図６(a)と(b)にそれぞれ示す。これらの図より、超格子の周期は約 15nm であり、基板と薄膜の界面の整合性が非常に高いことが明らかになった。

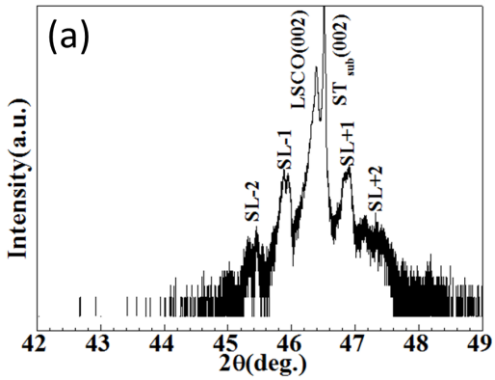

図５　LSCO 薄膜における自発的に超格子構造が生成している XRD

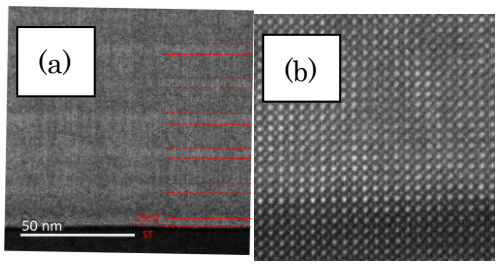

図６　自発的に超格子構造が生成している LSCO 薄膜の
(a)断面 TEM 写真と(b)高分解能像

LSCO は 3 種類の陽イオンから構成されること、自発的に生成する超格子構造は A サイト過剰組成の場合に限られることから、図５に示したような超格子構造が観察される組成範囲は限定されている。実験的の求められたこの組成範囲を図７に示す。

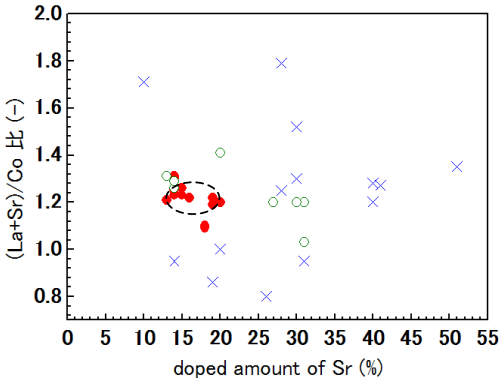

図７　LSCO 薄膜において自発的に超格子構造が生成する組成範囲。点線で囲まれた領域のみ超格子構造が自発的に生成する。

二次元電子ガス構造となるためには、少なくとも超格子の周期が小さくなる必要がある。このため、上記の組成範囲で周期が短くなる実験条件を検討した。成膜時に磁場を印加することにより自発的に超格子が生成する理由として、我々は基板へのイオン衝突の効果を考えている。PLD では集光した紫外線レーザーをターゲットに照射してプルームと呼ばれているプラズマを発生させるが、プルーム内に存在する陽イオンと電子の平均寿命は短く、そのほとんどはすぐに再結合して中性となることが実験的に確かめられている。成膜時に磁場を印加すると Lorentz 力によって陽イオンと電子の軌跡が閉じ込められて再結合が大幅に抑制されることが知られている。この場合、陽イオンが基板に向かって衝突して薄膜が形成される。ここで、イオン衝突は up-hill 拡散の活性化エネルギーを低下させ、それゆえスピノーダル分解が生じることがパルス DC スパッタリング法による TiC 薄膜などで報告されている。本研究における自発的な超格子構造の生成は基板の垂直方向に組成波が伝搬するスピノーダル分解のため生じたと考えることができる。このため、自発的に生成する超格子構造の周期を小さくするためには成膜時の印加磁場を小さくすることが有効であると考えられた。ダイナミックオーロラ PLD 法における成膜時に印加する磁場の強度と、自発的に生成する超格子構造の周期の関係を図８に示す。この図より、研究代表者らの予想通り、印加磁場の低下は周期の低下をもたらすことが明らかになった。

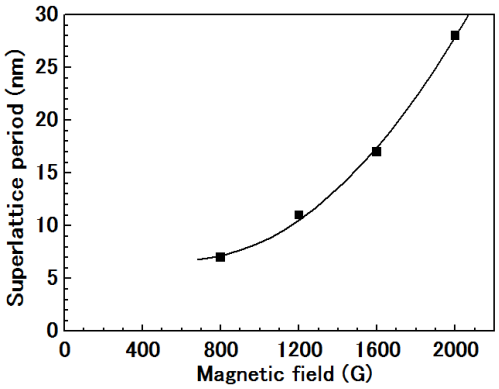

図8　LSCO 薄膜における、自発的に生成する超格子構造の周期と成膜時に印加する磁場の強度の関係

超格子の周期を制御できるようになったため、電気特性の周期依存性を調べた。図９はゼーベック係数と超格子周期との関係を示す。この図より、磁場を印加していない、超格子構造が生成していない薄膜よりも超格子構造が生成している薄膜の方がゼーベック係数が高く、超格子の周期が短い方がゼーベック係数が高くなることが明らかになった。超格子の周期の低下は 2 次元電子ガス構造に近づくことを示す。

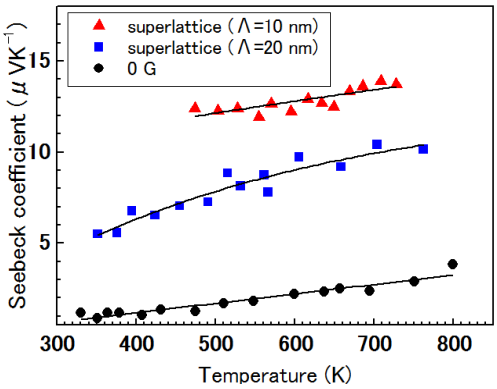

図９　LSCO 薄膜のゼーベック係数の温度依存性における超格子の周期の関係

図１０は電気伝導度と超格子周期の関係を示す。この図より、電気伝導度は超格子の周期によらずほぼ一定の値を示すことが明らかになった。このように最適化された LSCO 薄膜について、ゼーベック係数の温度依存性を図１１に、電気伝導度の温度依存性を図１２に、そして、熱電性能指数の温度依存性を図１３に示す。この図より、860K における熱電性能指数として $ZT=1.02\times10^{-4}$ が得られた。この値は実用材料の目安とされる ZT=1 と比べてかなり小さいものの、少なくとも超格子構造の周期を減少させていくと

熱電性能が向上していくこと、このような薄膜は従来は少なくとも 2 種類のターゲットを用いて交互に成膜する人工超格子構造を作製することによってしか実現できなかったが、1 つのターゲットのみを用いて自己組織化的に自発的に生成した超格子構造で実現できたことは今後のいっそうの発展の可能性を示唆するものであり、学術的に興味深いものである。

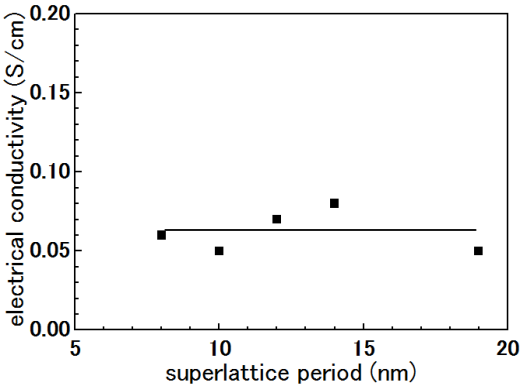

図１０　LSCO 薄膜における電気伝導度と超格子の周期との関係

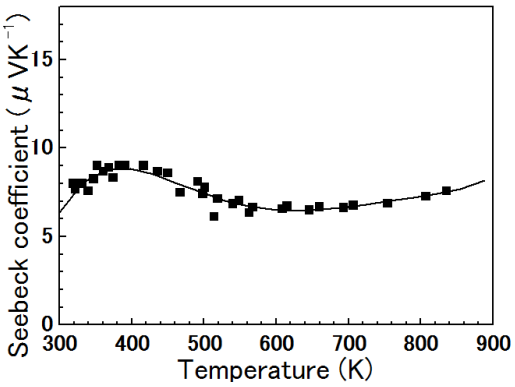

図１１　周期が最適化された LSCO 薄膜におけるゼーベック係数の温度依存性

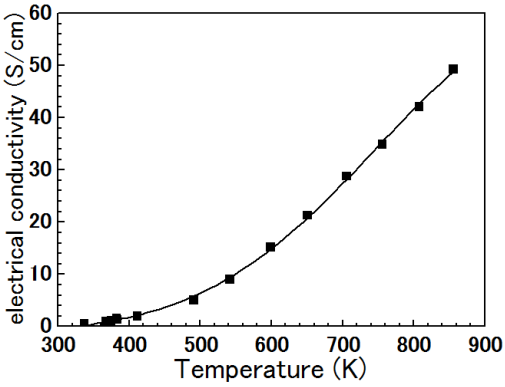

図１２　周期が最適化された LSCO 薄膜における電気伝導度の温度依存性

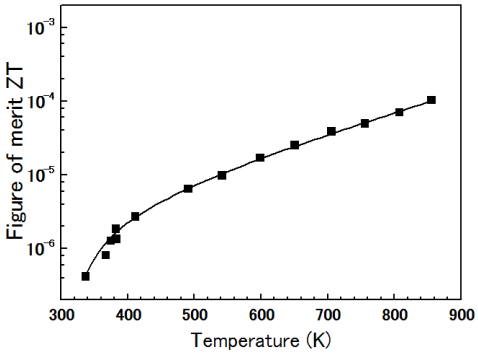

図１３　周期が最適化された LSCO 薄膜における熱電性能指数の温度依存性

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　4 件）

(1) Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Harinarayan Das, Shogo Suzuki, Wataru Kumasaka, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki and Naoki Wakiya
“Magnetic-field-induced phase separation via spinodal decomposition in epitaxial manganese ferrite thin films”
Sci. Technol. Adv. Mater., 19 (2018) (in printing), 査読有
DOI: 10.1080/14686996.2018.1482520

(2) Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Wataru Kumasaka, Harinarayan Das, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya
“As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition”,
J. Magn. Magn. Mater., 432, 391-395 (2017) ,査読有
http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.02.023

(3) Naoki Wakiya, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Harinarayan Das, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Progress and impact of magnetic field application during PLD on ceramic thin films”
J. Ceram. Soc. Jpn., 125 (2017) 856-865 (日本セラミックス協会学術賞受賞総説) , 査読有
doi:10.2109/jcersj2.17150

(4) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Shota Koda, Wataru Kumasaka, Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Takanori Kiguchi, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Magnetic-Field-Induced Spontaneous Superlattice Formation via Spinodal Decomposition in Epitaxial Strontium Titanate Thin Films”
NPG Asia Materials, 8, e279/1-9 (2016), 査読有
doi:10.1038/am.2016.76

〔学会発表〕（計　9 件）
(1) Naoki Wakiya, Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Shogo Suzuki, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Magnetic-field-induced phase separation by Dynamic Aurora PLD”
2017 China forum on magnetic materials and application technology, 2017（招待講演）
(2) Naoki Wakiya, Eiji Hamada, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Lattice Mismatch Design for Creation of Novel Buffer Layer which Enables Direct Epitaxial Growth of Perovskite Type Compounds on Si(001)”
ICONN2017, 2017（招待講演）
(3) Naoki Wakiya, Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki
“Magnetic-field-induced Phase Separation in Ceramic Thin Films by Dynamic Aurora PLD”
ICMAT2017, 2017（招待講演）
(4) 脇谷尚樹,
“ダイナミックオーロラ PLD 法による酸化物薄膜の微構造･機能制御”
日本セラミックス協会 2017 年年会，2017 年（日本セラミックス協会学術賞受賞講演）
(5) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Preparation of Novel Transparent Conductive Oxide Having Spinel Structure”
PRICM9, 2016（招待講演）
(6) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Novel Transparent Conductive Oxide for Multiferroic Applications”
IUMRS-ICEM2016, 2016（招待講演）
(7) Naoki Wakiya, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki
“Stability and Electrical property of $ZnIn_2O_4$ Thin Film with Cubic Spinel Structure as a Novel Transparent Conductive Oxide”,
EMN-3CG, 2015（招待講演）
(8) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Tomoaki Kubota, Takanori Kiguchi, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“The effect of dopingh on the spontaneous superlattice formation in strontium titante thin film”
IUMRS-ICAM2015, October 28th, 2015, Jeju, Korea（招待講演）
(9) Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki
“Spinodal decomposition derived superlattice formation in epitaxial ceramic thin films”
ICONN2015, 2015（招待講演）

〔図書〕（計　1 件）
脇谷尚樹，川口昂彦，坂元尚紀，篠崎和夫，鈴木久男
『セラミックデータブック 2017 : ダイナミックオーロラ PLD 法による自発的な超格子構造の生成』
工業製品技術協会, 45, 72-77 (2017)（分担）

〔産業財産権〕

○出願状況（計　0 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　0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

６．研究組織
(1)研究代表者
脇谷　尚樹（WAKIYA, Naoki）
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号：40251623

(2)研究分担者
鈴木　久男（SUZUKI, Hisao）
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号： 70154573

(3)研究分担者
坂元　尚紀（SAKAMOTO, Naonori）
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号： 80451996

(4)連携研究者
篠崎　和夫（SHINOZAKI, Kazuo）
東京工業大学・理工学研究科・教授
研究者番号：　00196388