

SOLID STATE CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Transparent conductivity in Nb-doped TiO₂”

In order to control carrier density of TiO₂, we have examined substitution of penta-valent ions for Ti⁴⁺.

Ti_{1-x}Nb_xO₂ epitaxial films were grown on SrTiO₃ and LaAlO₃ substrates by the pulsed laser deposition (PLD) technique. X-ray diffraction measurements confirmed that the synthesized films have the anatase structure with the (001) orientation.

The resistivity ρ of the films was abruptly decreased with slight Nb doping, and reached ρ (300 K) = 3×10^{-4} Ω cm at $x=0.05$. The ρ - T curves show metallic behavior with $d\rho/dT > 0$, being a typical feature of degenerated semiconductor. For $x < 0.1$, the carrier densities are equivalent to the Nb concentrations, implying that doped Nb atoms are ionized with efficiency of $\sim 100\%$. The $x=0.05$ film exhibits internal transmittance of $>90\%$. These results indicate that Ti_{1-x}Nb_xO₂ is promising as a transparent conducting oxide material.

From optical conductivity measurements, the effective mass of Ti_{1-x}Nb_xO₂ is evaluated to be $0.4m_e$, which is approximately one order of magnitude smaller than that of rutile. This small m_e value is responsible for the high conductivity of Ti_{1-x}Nb_xO₂.

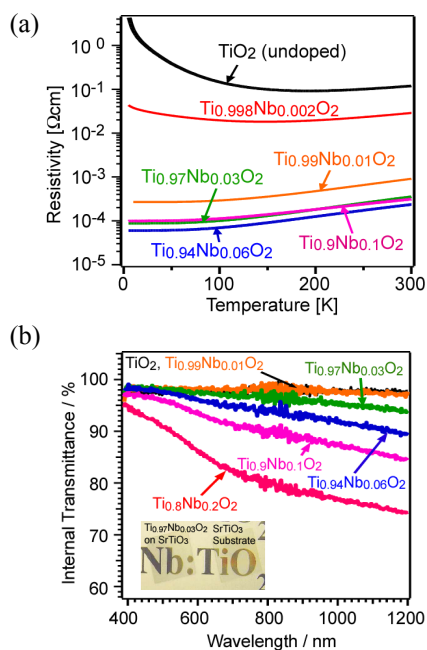


Fig.1 (a) Resistivity vs T plots and (b) Internal transmittance spectra of Ti_{1-x}Nb_xO₂

(2) “Epitaxial growth of pentacene and laser-assisted orientation control of Alq₃”

Pentacene and Alq₃ are important organic semiconductors used in transistors and electroluminescence devices. Preparation of single crystalline thin films with large areas is highly desirable for the study of electronic structure and the development of organic devices. We found that pentacene can be grown epitaxially on hydrogen-terminated Si(111) surfaces. Pentacene exhibits various polymorphs and “thin film form” crystals are typically observed in vacuum deposited films. Surprisingly, the lattice constants of the monolayer films on hydrogen-terminated Si(111) were the same as those of the “bulk form”. It comes from the lattice matching conditions.

As for Alq₃, we have found that optical excitation of the molecule with polarized laser during the vacuum deposition yields needle-shaped microcrystals aligned parallel to the polarization (Fig.2). This phenomenon is due to the giant photovoltaic effect of polar semiconductor Alq₃.

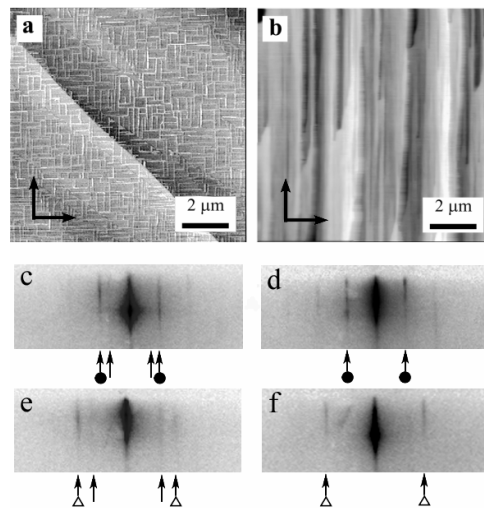


Fig.2: Difference in (a)(b) AFM images and (c)-(f) electron diffraction patterns of Alq₃ generated by polarized laser irradiation during the epitaxial growth of Alq₃. Left and right columns correspond to with and without laser irradiation, respectively.

1.(1)-5) *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061917(2005)

1.(1)-8) *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1469 (2005) (EXPLETT.)

固体化学研究室

研究ハイライト

(1) Nb添加TiO₂における透明導電性の発現

TiO₂の導電性制御を目的とし、Ti⁴⁺サイトの5価イオンによる置換を試みた結果、Nbを添加したアナターゼTiO₂が高い導電性と高い可視光透過性を示すことを見出した。

Ti_{1-x}Nb_xO₂エピタキシャル薄膜は、パルスレーザー蒸着法によりSrTiO₃およびLaAlO₃単結晶基板上に合成した。X線回折により、同薄膜はアナターゼ構造を有することを確認した。

電気抵抗 ρ はわずかなNb添加により急激に減少し、 $x=0.05$ で $\rho(300\text{ K})=3 \times 10^{-4}\ \Omega\text{ cm}$ に達した。 ρ の温度依存性は金属的 ($d\rho/dT > 0$) であり、縮退半導体であることを示している。また、キャリア濃度は添加したNbの濃度に等しく ($x < 0.1$)、Nbはほぼ100%イオン化している。一方、 $x=0.05$ 試料の可視光透過率は90%以上であり、透明導電体として優れた特性を持つ。光学伝導度スペクトルから見積もられた有効質量は $0.4m_e$ であり、ルチルに比べ焼く桁小さい。この小さな m_e が、高い導電性の原因となっていると考えられる。

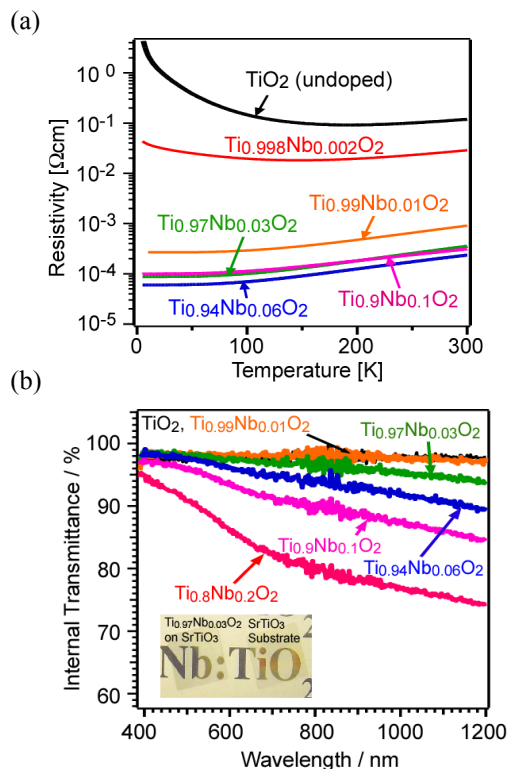


図1 Ti_{1-x}Nb_xO₂の (a)電気抵抗率と(b)内部透過率。

(2) ペンタセンのエピタキシャル成長およびAlq3のレーザー誘起配向制御

ペンタセンおよびAlq3はトランジスタや発光素子に使われる重要な有機半導体である。これら低分子有機半導体の大面積の単結晶薄膜は電子状態解明および高性能素子作成のために必要であり、エピタキシャル成長のためのテンプレート表面の探索および結晶成長手法の開発が盛んに試みられている。我々は水素終端化Si(111)上にペンタセンがエピタキシャル成長することを見出した。ペンタセンには様々な結晶多形が存在し、数十nm以下の膜厚では薄膜相と呼ばれる構造をとることが知られているが、今回見出したエピタキシャル膜は単分子層の段階からバルク相の構造をとっている。この原因は基板表面との格子整合によるものと考えられる。

Alq3に関しては、薄膜結晶成長中に分子を偏光で光励起することにより偏光方向に針状結晶が配向する現象を見出した(図2)。偏光方向を変化させた結果から、これは熱的な効果ではなく、極性半導体Alq3の光励起により微結晶中に巨視的な電場が発生し、その電場に極性分子がひきつけられることにより配向が起こっているものと解釈される。

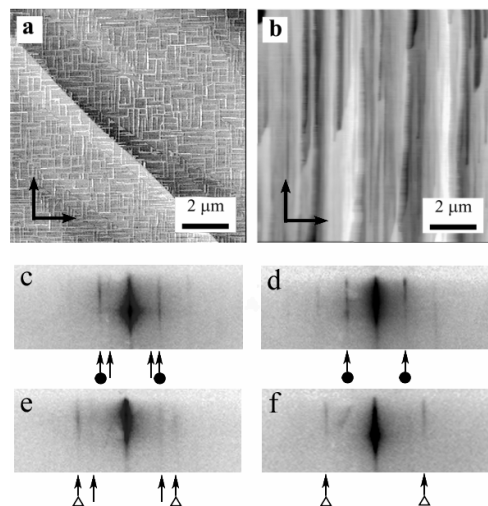


図2 偏光照射の有無によるAlq3エピタキシャル膜成長の変化。(a)(c)(e)偏光照射なし(b)(d)(f)基板(001)方向の偏光(442nm)照射。(a)(b) AFM像(c)-(f)反射高速電子線回折像

1.(1)-5) *Appl. Phys. Lett.* **87**, 061917(2005)
 1.(1)-8) *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1469 (2005) (EXPLETT.)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) G. Kinoda, H. Mashima, K. Shimizu, J. Shimoyama, K. Kishio and T. Hasegawa: “Direct Determination of Localized Impurity Levels Located in the Blocking Layers of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Using Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **71**, R020502-R020505 (2005).
- 2) W. Q. Lu, Y. Yamamoto, V. V. Petrykin, M. Kakihana, Y. Matsumoto, U. S. Joshi, H. Koinuma and T. Hasegawa: “c-Axis Oriented Epitaxial $\text{Ru}(\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\square}$ Thin Films Grown by Flux-Mediated Solid Phase Epitaxy”, *Thin Solid Films* **486**, 79-81 (2005).
- 3) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: “A Transparent Metal: Nb-Doped Anatase TiO_2 ”, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 2521011-2521013 (2005).
- 4) Y. Yamada, H. Toyosaki, A. Tsukazaki, T. Fukumura, K. Tamura, Y. Segawa, K. Nakajima, T. Aoyama, T. Chikyow, T. Hasegawa, H. Koinuma and M. Kawasaki: “Epitaxial Growth and Physical Properties of a Room Temperature Ferromagnetic Semiconductor: Anatase Phase $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ”, *J. Appl. Phys.* **96**, 5097-5102 (2005).
- 5) T. Shimada, H. Nogawa, T. Hasegawa, R. Okada, H. Ichikawa, K. Ueno and K. Saiki: “Bulk-Like Pentacene Epitaxial Films on Hydrogen-Terminated Si (111)”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 0619171-0619173 (2005).
- 6) T. Hitosugi, Y. Furubayashi, A. Ueda, K. Itabashi, K. Inaba, Y. Hirose, G. Kinoda, Y. Yamamoto, T. Shimada and T. Hasegawa: “Ta-doped Anatase TiO_2 Epitaxial Film as Transparent Conducting Oxide”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1063-L1065 (2005).
- 7) T. Hitosugi, Y. Hirose, J. Kasai, Y. Furubayashi, M. Ohtani, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Shimada and T. Hasegawa: “Heteroepitaxial Growth of Rutile TiO_2 on GaN(0001) by Pulsed Laser Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1503-L1505 (2005).
- 8) H. Ichikawa, K. Saiki, T. Suzuki, T. Hasegawa and T. Shimada: “Uniaxial Alignment of Alq_3 by Laser-Assisted Molecular Beam Epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1469-L1471 (2005).
- 9) Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, Y. Hirose, M. Otani, K. Nakajima, T. Chikyow, T. Shimada and T. Hasegawa: “New Transparent Conductors Anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Nb,Ta): Transport and Optical Properties”, *Proc. 2005 MRS Fall Meeting* 905E. 0905-DD02-01.1-6 (2005).
- 10) T. Hitosugi, G. Kinoda, K. Inaba, Y. Yamamoto, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada and T. Hasegawa: “Ferromagnetism in Anatase TiO_2 Codoped with Co and Nb”, *Proc. 8th Int. Symp. on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology – ISQM-Tokyo '05*, pp.191-193, Hatoyama, Aug. 22-25 (2005).
- 11) M. Kiguchi, M. Nakayama, T. Shimada and K. Saiki: “Electric-field-induced charge injection and exhaustion in organic thin-film transistors”, *Phys. Rev. B* **71**, 035332 (2005).

2. 総説・解説

- 1) 長谷川哲也, 岡崎壮平: “低温でのプローブ顕微鏡測定”, *熱測定* **32**, 218-225 (2005).
- 2) 島田敏宏: “変調分子線を用いた有機薄膜蒸着基礎過程の解明”, *表面科学* **26**, 410 (2005).
- 3) 島田敏宏: “有機分子エピタキシャル薄膜成長における光励起の影響”, *日本結晶成長学会誌* **32**, 347 (2005).
- 4) T. Shimada: “Electron spectroscopy of organic thin-film FETs”, *Electronic Engineering in Japan* (Wiley) **152**, 31-36 (2005).
- 5) 一杉太郎, 平家誠嗣, 橋詰富博: “走査型トンネル顕微鏡が捉えるナノメータスケール構造の時間変化”, *固体物理* **40**, 871-881 (2005).