

Annual Research Highlights

(1) “Enhanced conductivity in sputter-deposited $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ thin films”

$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ (TNO) is a new member of transparent conducting oxides (TCOs) and has been regarded as a candidate for ITO (tin-doped indium oxide) alternatives. We developed “post-annealing” method for fabricating a TNO film with low resistivity, where amorphous TNO film deposited at low-temperature is crystallized by annealing. The resistivity R of TNO films on glass substrates reached down to $4.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ by using pulsed laser deposition for fabrication of amorphous film. However, the resistivity was degraded to $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ when amorphous film was deposited by sputtering. We considered that microstructure of amorphous TNO films affects the conductivity of crystallized TNO films, and investigated the influence of deposition condition.

Amorphous TNO films were deposited on glass substrates by RF-magnetron sputtering and crystallized by post-deposition annealing under H_2 atmosphere. Figures 1a and 1b show polarized optical microscope images of the crystallized TNO films deposited under different total pressure P , indicating the decrease of the crystal grain size with increasing P . According to Thornton model, sputter-deposited thin films under high P consist of micro-columns due to “shadowing” effect. Thus, we speculated that voids between these columns prevented the grain growth. In fact, the grain size of TNO films grown at low P obviously increased. However, these films with improved grain size still showed large R , which might be due to sputtering damages by high energy particles or introduction of impurity Ar.

In order to suppress the shadowing effect at high P , we used a filtering mask blocking obliquely incident particles. By using this filter, the grain size was dramatically enlarged even at high P and resistivity decreased as low as $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (Fig. 1c, 1d).

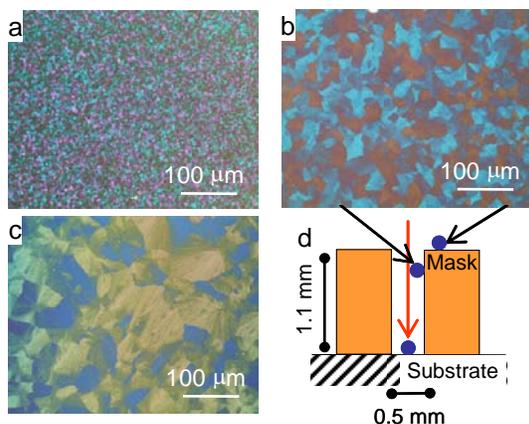


Fig. 1 Polarized optical microscope images of crystallized TNO films fabricated by post-annealing method. (a) $P = 1$ Pa, (b) $P = 0.2$ Pa, and (c) $P = 1$ Pa with filtering mask illustrated in (d).

1.(1)-8) *Appl. Phys. Express*, **4**, 105601 (2011)

(2) “Carrier doping into SrFeO_2 epitaxial thin film by Eu-substitution”

Recently, SrFeO_2 with infinite FeO_2 layers of corner-sharing FeO_4 square planes has been synthesized by a solid-phase reduction of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$) with CaH_2 . This compound is an antiferromagnetic insulator with Néel temperature of $T_N = 473$ K, but it is isostructural with an undoped high-temperature superconductor cuprate, SrCuO_2 . Therefore, it is expected that carrier doping into SrFeO_2 by cation substitution can develop unique transport properties, such as superconductivity. However, thus far, no such substitution has been reported. In this study, we have fabricated Eu-substituted SrFeO_2 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_2$) epitaxial thin films by combining pulsed laser deposition with solid-phase reduction using CaH_2 , and investigated their transport properties.

Figure 2 shows resistivity vs. temperature (ρ - T) curves for the $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_2$ films with different x values. As can be seen, Eu substitution substantially suppresses $\rho(300\text{ K})$, and the $\rho(300\text{ K})$ value of $\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_2$ is as low as $\sim 0.15 \Omega\text{cm}$, which is approximately four orders of magnitude lower than that of the undoped SrFeO_2 film ($\sim 2 \times 10^3 \Omega\text{cm}$). In the optimal $\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_2$ film, the carrier density and Hall mobility at 300 K were evaluated to be $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and $0.94 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. The Hall coefficient is negative, indicating that electrons serve as carriers.

In contrast to the SrFeO_2 film exhibiting insulating ρ - T behavior with a steep negative $d\rho/dT$ slope, the ρ - T curves of $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_2$ films with $x = 0.10$ and 0.15 films are almost temperature independent in the range of 50–100 K. However, even in these films with $\rho(300\text{ K}) \sim 0.15 \Omega\text{cm}$, the resistivity increased sharply at < 10 K, suggesting that electron localization becomes significant at very low temperatures.

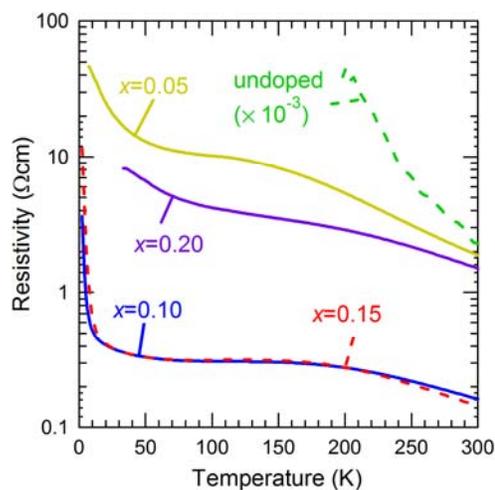


Fig. 2 Resistivity vs. temperature curves of $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_2$ films.

1.(1)-1) *Appl. Phys. Express*, **4**, 013001 (2011)

研究ハイライト

(1) スパッタリング法で作製した $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ 薄膜の微細構造制御と低抵抗化

$Ti_{1-x}Nb_xO_2$ (TNO)は新規透明導電性酸化物であり、ITO (スズ添加酸化インジウム) の代替品として期待されている。我々は低温で堆積したアモルファス薄膜をアニールにより結晶化するポストアニール法を開発し、パルスレーザー堆積法を用いることでガラス基板上でも抵抗率 $4.6 \times 10^{-4} \Omega cm$ を実現した。しかし、大面積化が容易なスパッタ法を用いると、抵抗率は $\sim 10^{-3} \Omega cm$ に留まっている。この問題を解決するために、アモルファス薄膜の微細構造に注目し、製膜条件による構造変化と抵抗率の関係を調べた。

RF マグネトロンスパッタリング法によりガラス上にアモルファス TNO 薄膜を形成し、水素 1 気圧中でのアニールにより結晶化させた。図 1 に製膜時圧力 $P = 0.2 Pa$ と $1 Pa$ で作製した TNO 薄膜のアニール後の偏光顕微鏡写真を示す。 P が増すと結晶粒径が小さくなる傾向が見られる。Thornton モデルによると、高圧下でスパッタ成膜した薄膜は斜影効果の増大によって不均一な微小柱状構造をもつと予想される。この様なカラム間の空隙や孔などの欠陥は、結晶粒径の増大を阻害すると考えられる。

しかし、 $P = 0.2 Pa$ で製膜した粒径の大きな薄膜でも抵抗率の低下はみられなかった。そこで、低圧条件では高エネルギー粒子の増大や薄膜内部への Ar 不純物の進入により膜質が悪くなると考えた。高エネルギー粒子の少ない高圧条件下で斜影効果を抑えるために、射影効果の原因となる斜め粒子を遮蔽するマスクを用いて成膜を行った。その結果、高圧条件下で製膜した薄膜でも劇的に結晶粒径が大きくなり、抵抗率も $5.0 \times 10^{-4} \Omega cm$ まで低下した(図 1c, d)。

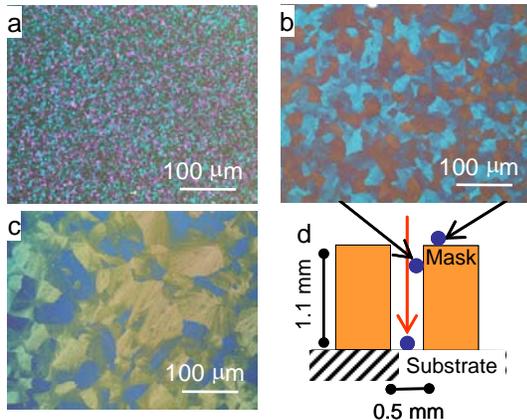


図 1 スパッタ法により作製したアモルファス TNO 薄膜の結晶化後の偏光顕微鏡写真: (a) $P = 1 Pa$, (b) $0.2 Pa$ と (c) $P = 1 Pa$ マスク付き、(d) 遮蔽マスクの断面図。

1.(1)-8) *Appl. Phys. Express*, **4**, 105601 (2011)

(2) Eu 置換による $SrFeO_2$ エピタキシャル薄膜へのキャリア注入

最近、無限層構造を持つ新しい鉄酸化物 $SrFeO_2$ が、ペロブスカイト型鉄酸化物 $SrFeO_{3-\delta}$ と強力な還元剤 CaH_2 とを反応させることにより初めて合成された。この物質は高い反強磁性転移温度を示し、高温超伝導体の母物質である銅酸化物 $SrCuO_2$ と同じ構造を持つ。従って、カチオン置換により $SrFeO_2$ にキャリアを注入できれば、超伝導など特異な物性の発現が期待できる。しかしながら、これまでカチオン置換によるキャリア注入の報告はない。そこで本研究では、パルスレーザー堆積法と CaH_2 による固相還元法を組み合わせ、 $Sr_{1-x}Eu_xFeO_2$ エピタキシャル薄膜を作製し、それらの輸送特性について調べた。

図 2 に $Sr_{1-x}Eu_xFeO_2$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性 ($\rho-T$) を示す。まず室温における電気抵抗率の値 ($\rho(300 K)$) について着目すると、Eu 置換により $\rho(300 K)$ が大幅に減少しているのが見て取れる。Eu を 15% 置換したとき $\sim 0.15 \Omega cm$ と最も $\rho(300 K)$ が小さく、置換していないもの ($\sim 2 \times 10^3 \Omega cm$) に比べ約 4 桁低い値を示した。このキャリア注入された $Sr_{0.85}Eu_{0.15}FeO_2$ 薄膜のキャリア濃度と移動度をホール効果測定により調べたところ、それぞれ $2.5 \times 10^{19} cm^{-3}$ 、 $0.94 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ であり、キャリアが電子であることが明らかとなった。次に抵抗率の温度依存性に着目すると、置換されていない $SrFeO_2$ 薄膜は絶縁体であり、負の傾きを示すのに対し、Eu 10%、15% 置換物質は 50–100 K の範囲で ρ は一定である。しかし、Eu 置換量 15% の物質でさえ、10 K 以下では電気抵抗率が大きく増加している。このことは、低温領域では電子の局在が顕著であることを示唆している。

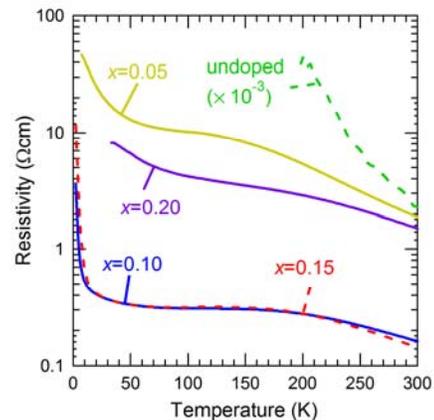


図 2 $Sr_{1-x}Eu_xFeO_2$ 薄膜の電気抵抗率の温度依存性。

1.(1)-1) *Appl. Phys. Express*, **4**, 013001 (2011)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) T. Matsuyama, A. Chikamatsu, Y. Hirose, T. Fukumura and T. Hasegawa, "Carrier Doping into SrFeO₂ Epitaxial Thin Films by Eu-Substitution", *Appl. Phys. Express*, **4**, 013001/1-013001/3 (2011).
- 2) J. Ohkubo, Y. Hirose, E. Sakai, S. Nakao, T. Hitosugi and T. Hasegawa, "Wet Etching of TiO₂-Based Precursor Amorphous Films for Transparent Electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 018002/1-018002/2 (2011).
- 3) R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, T. Hasegawa, T. Hashizume and T. Hitosugi, "Simplified Method to Prepare Atomically-ordered TiO₂(110)-(1×1) Surfaces with Steps and Terraces", *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 4867-4869 (2011).
- 4) N. Yamada, T. Shibata, K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. L. H. Hoang, T. Hitosugi, T. Shimada, T. Sasaki and T. Hasegawa, "Enhanced Carrier Transport in Uniaxially (001)-Oriented Anatase Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ Films Grown on Nanosheet Seed Layers", *Appl. Phys. Express*, **4**, 045801/1-045801/3 (2011).
- 5) K. Ikemiya, Y. Hirose and T. Hasegawa, "Fabrication and Magnetic Properties of fcc-Co Nanorods Embedded in Epitaxial Thin Films of Anatase TiO₂ As a Transparent Matrix", *J. Phys. Chem. C*, **115**, 1776-1779 (2011).
- 6) B. R. Myoung, C. M. Kim, S. J. Kim, T. Kouh, Y. Hirose, T. Hasegawa and C. S. Kim, "Investigation of Electrical and Magnetic Properties of Triangular Antiferromagnets", *J. Appl. Phys.*, **109**, 07E133/1-07E133/3 (2011).
- 7) H. Nogawa, A. Chikamatsu, Y. Hirose, S. Nakao, H. Kumigashira, M. Oshima and T. Hasegawa, "Carrier Compensation Mechanism in Heavily Nb-doped Anatase Ti_{1-x}Nb_xO_{2+□} Epitaxial Thin Films", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 365404/1-365404/6 (2011).
- 8) N. L. H. Hoang, Y. Hirose, S. Nakao and T. Hasegawa, "Crystallization Kinetics of Amorphous Sputtered Nb-Doped TiO₂ Thin Films", *Appl. Phys. Express*, **4**, 105601/1-105601/3 (2011).
- 9) T. Shimada, Y. Ikuta, Y. Tsuchida, M. Ohtomo and T. Hasegawa, "Computational Analysis of Thermal Energetic Disorder in a Pentacene Crystal: Temperature Dependence of Trap Levels and Possible Novel Thermoelectric Contribution", *Appl. Phys. Express*, **4**, 061601/1-061601/3 (2011).
- 10) M. Ohtomo, K. Itaka, T. Hasegawa and T. Shimada, "Strong Pressure Effect in the Sublimation from Tetracene Single Crystals and Development of Surface Cleaning Technique for Organic Semiconductors", *Appl. Phys. Express*, **4**, 021601/1-021601/3 (2011).
- 11) R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki, T. Hasegawa, T. Hashizume and T. Hitosugi, "Atomic-Scale Visualization of Initial Growth of Homoepitaxial SrTiO₃ Thin Film on an Atomically Ordered Substrate", *ACS Nano*, **5**, 7967-7971 (2011).

(2) その他

2. 総説・解説

- 1) 福村知昭、長谷川哲也："コンビナトリアル薄膜合成プロセスと高速スクリーニングによる無機機能性材料の研究真空"、Vol.54, No.11, pp.1-10 (2011).

3. 著書

- 1) 長谷川哲也、"ITO 代替としての二酸化チタン系透明電極材料の開発"
「レアメタル・レアアースの代替材料開発」、pp.185-194、技術情報協会 (2011).

4. その他