

「元素戦略を基軸とする物質・材料の革新的機能の創出」  
平成 23 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

長谷川 哲也

東京大学大学院理学系研究科・教授

軽元素を活用した機能性電子材料の創出

## §1. 研究実施体制

### (1)「長谷川」グループ

① 研究代表者:長谷川 哲也 (東京大学大学院理学系研究科、教授)

② 研究項目

- ・ 軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算とエピタキシャル薄膜合成

### (2)「島田」グループ

① 主たる共同研究者:島田 敏宏 (北海道大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・ 軽元素を含んだ機能性薄膜の有機デバイスへの展開

### (3)「中尾」グループ

① 主たる共同研究者:中尾 祥一郎 (神奈川科学技術アカデミーイノベーションセンター、常勤準研究員)

② 研究項目

- ・ 軽元素を含んだ機能性薄膜の実用合成プロセスの開発

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### 1) 軽元素を含んだ機能性薄膜のエピタキシャル薄膜合成(中尾グループ、長谷川グループ)

狭バンドギャップ強誘電体として開発した  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  の薄膜の強誘電性を、ピエゾ応答顕微鏡 (PFM)を用いてより詳細に評価した。その結果、通常の強誘電性を示す数 10-数 100nm 程度の微小な領域がリラクサー強誘電体的な挙動を示すマトリクス中に点在することがわかった。この空間的な不均一性は、エピタキシャル歪みや結晶構造(アニオン配列など)の不均一性に起因するものと考えられる。

高い導電性と低仕事関数が期待されるアナターゼ型  $\text{TaON}$  については、薄膜成長条件をより広範囲に探索した。その結果、結晶成長温度を  $750^\circ\text{C}$ とすることで、シード層による構造安定化の必要なしにアナターゼ型  $\text{TaON}$  が得られることを見出した。絶縁性の高い  $\text{LSAT}$  基板上に直接成長した  $\text{TaON}$  薄膜の輸送特性を評価したところ、室温での移動度はアナターゼ  $\text{TiO}_2$  に匹敵する  $17\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。今後は仕事関数を評価する。

新規材料として、ITOの母材料である  $\text{In}_2\text{O}_3$  と高移動度半導体である  $\text{InN}$  の混晶に注目し、エピタキシャル薄膜の作製を試みた。 $\text{In}_2\text{O}_3$  をターゲットとし、窒素源である  $\text{N}_2$  ガスは ECR プラズマソースで活性化した。基板に  $\text{YSZ}$  を用いることで、窒素量を制御した立方晶  $\text{InON}$  のエピタキシャル薄膜を作製することに成功した。今後は輸送特性や光学特性を測定し、透明導電膜としてのパフォーマンスを評価する。

また、無限層構造を持つ反強磁性絶縁体  $\text{SrFeO}_2$  へのキャリア注入を目的とし、パルスレーザー堆積法とカルシウム水素化物を用いた固相還元を組み合わせることにより、 $\text{SrFeO}_2$  薄膜中への水素導入を試みた。その結果、バルク体  $\text{SrFeO}_2$  とは異なり、薄膜中には  $\sim 5 \times 10^{21}$  個  $\text{cm}^{-3}$  の水素が存在することを明らかにした。また、結晶性の高い  $\text{KTaO}_3$  基板上に作製した  $\text{SrFeO}_2$  薄膜で金属的な挙動を見出した。キャリアが n 型であったことから、その生成機構としては、 $\text{H}^-$  の  $\text{O}^{2-}$  サイトへの置換、あるいは、 $\text{H}^+$  の層間への挿入が考えられる。

### 2) 軽元素を含んだ機能性薄膜の理論計算(長谷川グループ)

軽元素を導入した酸化物では、軽元素/酸素の微視的配列が物性を決める重要な要因になると考えられる。そこで密度反関数法(DFT)を用い、様々なアニオン配列をもつ  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  系および  $\text{TiOF}_2$  系の全エネルギー計算を行った。構造最適化によって得られたエネルギーは、いずれの場合も、金属原子( $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ )を取り巻く窒素が cis 配列のとき安定となっていた。これはイオン半径の違いに起因する歪みが cis 配置の場合に分散するためと考えられる。

$\text{SrTaO}_2\text{N}$  系については、さらにエピタキシャル歪みによる影響を評価した。その結果、面内圧縮応力を与えた場合に、trans 配置が選択的に安定化されることを見いだした。これは、trans 型配置により強誘電性が発現したとの理解に傍証を与えるものである。また、cis 配置の  $\text{SrTaO}_2\text{N}$  セルに対してエピタキシャル歪みの効果を調べたところ、cis 配置では歪みによって双安定性は生じ

ず、trans 配置が強誘電性発現に必要との結論を得た。

### 3) 有機薄膜太陽電池の高性能化に資する無機薄膜の作製 (中尾グループ, 長谷川グループ) (論文 2)

有機薄膜太陽電池において、無機薄膜層はキャリアトランスポート層、透明電極として用いられている。従来法である化学浴堆積法やゾルゲル法に比べて、スパッタ法は組成、伝導性、表面形態の幅広い制御が可能であり、変換効率の大きな向上が期待出来る。H24 年度は逆型構造素子における電子輸送層へスパッタ TiO<sub>2</sub> 薄膜を適用する事を検討した。その結果、非加熱成膜で作製出来る非晶質 TiO<sub>2</sub> 薄膜が化学浴堆積法とほぼ同等な素子特性を示す事、真空アニールによって得られるアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 薄膜が 1-2 割程度の変換効率の向上をもたらす事を見出した。これはアナターゼ構造の高い電子移動度、広いバンドギャップなどから説明できる。今後は、化学ドーピングによるバンドギャップエンジニアリングやキャリア量制御等でさらなる特性の向上を狙う。

### 4) 高移動度透明導電体の開発(中尾グループ)

H23 年度に引き続き、スパッタ法による高移動度 SnO<sub>2</sub> 透明導電膜の作製に取り組んだ。H23 年度の結果から明らかになった最適プロセス圧力(1 ~2 Pa)において集中的に実験を行った。その結果、PLD 薄膜と同等のキャリア濃度(活性化率)の薄膜が得られるようになったが、依然として移動度は 35 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 程度に留まっている。XRD 測定の結果から、PLD 薄膜に比べて(001)配向が非常に弱く、シード層からのエピタキシャル成長が不十分である事が分かった。この原因としては、スパッタ高エネルギー粒子によるシード層のダメージ、シード層の Ti,Nb のスパッタ率の違いに起因する組成ずれなどが考えられる。H25 年度は以上の問題を解決して、目標とする移動度 35 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>を目指す。

### 5) デバイス評価, 有機デバイス界面の電子分光, 新規炭素材料の開拓(島田グループ)

長谷川および中尾グループが作成する新規透明導電膜を有機デバイスに応用するにあたって評価を行うための装置(クライオスタット)を導入するとともに、リソグラフィなど素子作成手法を確立した。有機デバイスにおいて重要な有機半導体 pn 界面に着目し、表面構造解析装置を用いて評価を行い、光電子分光により p 型半導体と n 型半導体が分子レベルの相互作用により自発的に混合することを見出した。軽元素を用いた新電子機能材料としての新規炭素材料の開発においては、H23 年度開発した電気化学的還元エッチング法により得られるエッジがジグザグエッジであることを明らかにした(国際会議 ICNME2012 において Best Poster Award 受賞)。また、新規炭素材料を作製するための装置を導入した。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Hiroshi Kumigashira, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, “Metallic conductivity in infinite-layer hydrogen-doped strontium iron oxide thin films”, submitted.
2. Kee Sheng Yeo, Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Tetsuya Hasegawa, Yutaka Matsuo, “Application of Sputter-deposited Anatase TiO<sub>2</sub> as Electron-collecting Layers in Inverted Organic Photovoltaics”, *Org. Electron.*, in press.
3. Hideyuki Kamisaka, Nanako Mizuguchi, Koichi Yamashita, Tetsuya Hasegawa, “DFT-based first-principle calculation of the carrier activation ratio in the F-doped anatase TiO<sub>2</sub> and the thermodynamic analysis of the formation of the TiOF<sub>2</sub> phase”, *Adv. Chem. Lett.*, in press.
4. Akira Chikamatsu, Toshiya Matsuyama, Tsukasa Katayama, Yasushi Hirose, Hiroshi Kumigashira, Masaharu Oshima, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, “Electronic and transport properties of Eu-substituted infinite-layer strontium ferrite thin films”, *J. Cryst. Growth*, available online (DOI:10.1016/j.jcrysgro.2012.12.067)
5. Kenta Shimamoto, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, “Solid phase epitaxy of EuTiO<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> (100) substrates with different oxygen contents”, *J. Cryst. Growth*, available online (10.1016/j.jcrysgro.2012.12.117)
6. Kenta Shimamoto, Kunitada Hatabayashi, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Tomoteru Fukumura, and Tetsuya Hasegawa, “Full compensation of oxygen vacancies in EuTiO<sub>3</sub> (001) epitaxial thin film stabilized by a SrTiO<sub>3</sub> surface protection layer”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 042902 (2013). (DOI:10.1063/1.4789778)
7. J. Jaćimović, R. Gaál, A. Magrez, J. Piatek, L. Forró, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa, “Low temperature resistivity, thermoelectricity and power factor of Nb doped anatase TiO<sub>2</sub>”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 013901 (2013). (DOI:10.1063/1.4773517)
8. Sohei Okazaki, Junpei Ohkubo, Shoichiro Nakao, Yasushi Hirose, Taro Hitosugi, and Tetsuya Hasegawa, “Fabrication of Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Transparent Conducting Films by Post-Deposition Annealing under Nitrogen Atmosphere”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 118003 (2012). (DOI:10.1143/JJAP.51.118003)

9. Chang Yang, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Ngoc Lam Huong Hoang, and Tetsuya Hasegawa, "Metal-induced solid-phase crystallization of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films", *Appl. Phys. Lett.* 101, 052101 (2012). (DOI:10.1063/1.4739934)
10. Shoichiro Nakao, Naoomi Yamada, Yasushi Hirose, and Tetsuya Hasegawa, "Enhanced Carrier Generation in Nb-Doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Grown on Strain-Inducing Substrates", *Appl. Phys. Express* 5, 061201 (2012). (DOI:10.1143/APEX.5.061201)
11. Satoru Mohri, Yasushi Hirose, Shoichiro Nakao, Naoomi Yamada, Toshihiro Shimada, and Tetsuya Hasegawa, "Transparent conductivity of fluorine-doped anatase TiO<sub>2</sub> epitaxial thin films", *J. Appl. Phys.*, 111, 093528 (2012). (DOI: 10.1063/ 1.4712061)
12. N. S. Sokolov, S. M. Suturein, B. B. Krichevtsov, V. G. Dubrovskii, S. V. Gastev, N. V. Sibirev, D. A. Baranov, V. V. Fedorov, A. A. Sitnikova, A. V. Nashchekin, V. I. Sakharov, I. T. Serenkov, T. Yanase, T. Shimada, M. Tabuchi, "Cobalt epitaxial nanoparticles on CaF<sub>2</sub>/Si(111): growth process, morphology, crystal structure and magnetic properties", *Phys. Rev. B*, in press.
13. Toshihiro Shimada, Takashi Yanase, Taro Nagahama, Toshiyuki Kanno, " Estimation of gas permeation characteristics of ultrahigh barrier edge sealing materials from asymptotic solution of diffusion equation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
14. Toshihiro Shimada, Naoki Muraya, Jun Tomita, Takashi Yanase, Taro Nagahama, "Influence of molecular structure on plasma carbonization of organic semiconductor molecules", *J. Phys. Conf. Ser.*, in press.
15. Takashi Yanase, Tetsuya Hasegawa, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada, "Solvent effects in the transient characteristics of liquid-gate field effect transistors with silicon substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 111803 (2012).
16. Sawako Miyamoto, Tetsuya Hasegawa, Hiroyuki Takahashi, Tetsu Yonezawa, Hajime Kiyono, Takashi Yanase, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada, "Fabrication of ZnO nanorods by atmospheric pressure solid source CVD using ethanol-assisted low temperature vaporization", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 85, 1287-1292 (2012)
17. Hajime Kiyono, Yuuya Matsuda, Toshihiro Shimada, Mariko Ando, Itaru Oikawa, Hideki Maekawa, Susumu Nakayama, Shinobu Ohki, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Pierre Florian, Dominique Massiot, "Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Measurements on Apatite-Type Lanthanum Silicate (La<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) NMR apatite", *Solid State Ionics* 228, 64-69 (2012).

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)