

STEM による La ドープ SrTiO₃ 人工超格子薄膜の原子構造解析

東北大学 WPI 研究機構 斎藤 光浩 着 本 享 王 中長 幾原 雄一
東京大学総合研究機構 溝口 照康
東北大学金属材料研究所 奥出 正樹 大友 明 川崎 雅司
トヨタ自動車 木太 拓志

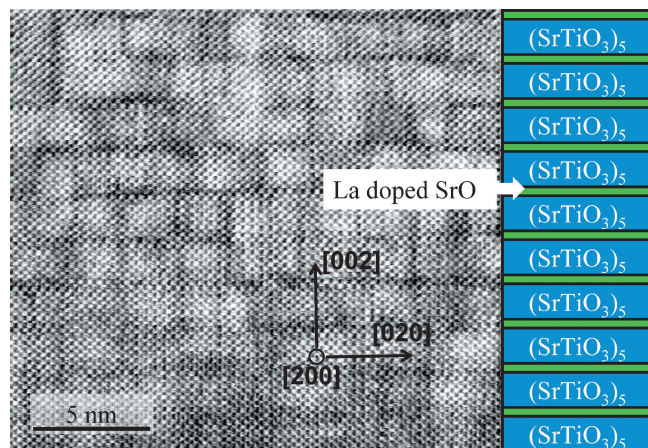


Fig. 1 RP 相 SrTiO₃ 薄膜の断面 BF-STEM 像.

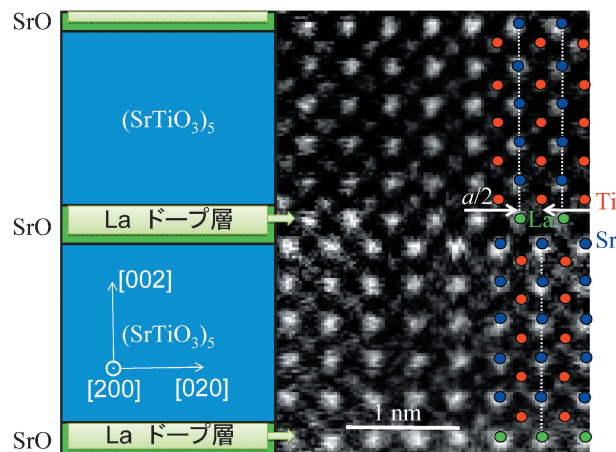


Fig. 2 RP 相 SrTiO₃ 薄膜の HAADF-STEM 像.

Ruddlesden-Popper (RP) 相 SrTiO₃ 薄膜は、ペロブスカイト構造 ((SrTiO₃)_n) と岩塩構造 (SrO) を周期的に積層した超格子構造を所有し、次世代の熱電変換材料として注目を集めている。パルスレーザー堆積 (PLD) 法によって、人工的に SrTiO₃ 層の積層数を制御できるだけでなく、SrO 層へのドーパント⁽¹⁾の注入を原子レベルで行うことが可能である。本技術を活用し、La³⁺ を SrO 層の Sr²⁺ サイトに部分置換させ合成した電子ドープ RP 相 [(La_xSr_{1-x}O)/(SrTiO₃)_n] は、低温まで金属的挙動を示すことが報告⁽²⁾されている。しかしながら、その金属的な伝導メカニズムは未だに明らかでない。そのため電気的特性と微細原子構造の相関を理解することが重要である。そこで本研究では、上記人工超格子薄膜の微細原子構造の解析と、特にキャリア供給に寄与するドーパント元素の分布状態を原子スケールで解析を行った。

PLD 法によって La 添加電子ドープ RP 相 [(La_{0.5}Sr_{0.5}O)/(SrTiO₃)₅] 薄膜を作製し、球面収差補正 STEM (JEOL JEM-2100F) を用いて [100] 方向から微細構造観察を行った。人工超格子構造の明視野 STEM 像を Fig. 1 に示す。SrTiO₃ ユニットの 5 倍の周期の積層構造が明確に観察される。更に HAADF-STEM 像 (Z コントラスト像) による原子構造観察を行った (Fig. 2)。(SrTiO₃)₅ ブロックごとにペロブスカイト構造の A サイト (Sr サイト) 位置が [010] 方向に $a/2$ の並進 (a : SrTiO₃ 格子定数) を伴って SrO 層上に積層していく理想的な RP 相構造が見られた。しかし、HAADF 像からドーパント La の分布解析は困難であった。そこで EELS の吸収端の積分強度による原子分解能元素マッピング (Fig. 3) を試みた。その結果、La はドーパ層近傍の各 (SrTiO₃)₅

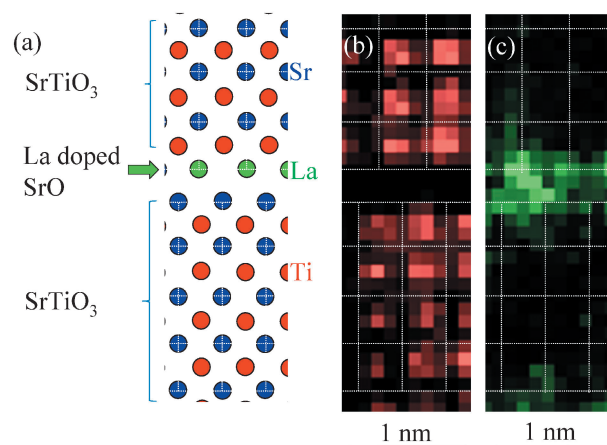


Fig. 3 La ドープ RP 相 SrTiO₃ 薄膜の EELS 元素マッピング (a) SrTiO₃ 構造, (b) Ti, (c) La).

ブロックの終端 Sr サイト付近に局在して存在していることが分かった。La 原子はドーパ層に隣接する SrTiO₃ の終端 Sr サイトを中心に置換し易い傾向があると考えられ、このような La ドーパントの分布状態によって 2 次元的な電子ガス層が形成され、金属的な物性に寄与していると推察される。

文 献

- (1) M. Okude, A. Ohtomo, T. Kita and M. Kawasaki: Appl. Phys. Exp., 1(2008), 081201.
- (2) 奥出正樹, 大友 明, 木太拓志, 川崎雅司: 第 69 回応用物理学会予稿集 2p-J-11.

(2009年7月17日受理)

Local Crystal Structure Analysis for La-doped SrTiO₃ Super Lattice Thin Film based on STEM and EELS; Mitsuhiro Saito*, Susumu Tsukimoto*, Wang Zhongchang*, Yuichi Ikuhara*, Teruyasu Mizoguchi**, Masaki Okude*, Akira Ohotomo*, Masashi Kawasaki*, Takuji Kita*** (*Tohoku University, Sendai. **The University of Tokyo, Tokyo. ***Toyota Motor Corporation, Toyota)

Keywords: high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), electron energy loss spectroscopy (EELS), spectrum imaging, Ruddlesden-Popper phase

TEM specimen preparation: ion milling by 3 keV Ar at R.T. TEM utilized: JEM-2100F (200 kV), CEOS corrector, Gatan ENFINA

Observation condition: BF-STEM, HAADF-STEM, EELS