

# 論文内容の要旨

## 論文題目 Study on Quantitative Analysis of Local Conductivity Using Evanescent Microwave

[近接場マイクロ波を用いた局所導電性の定量に関する研究]

氏名 岡崎 壮平

### 【背景】

走査型マイクロ波顕微鏡(S $\mu$ M)は局所的な試料電気物性を評価する SPM の一種である。同装置では、共振回路に接続した探針の先端から近接場マイクロ波を印加し、探針直下の試料表面における誘電率、導電性、誘電損失などの電気物性を共振周波数  $f_0$  やQ値など共振特性の変化より評価する。しかし特に薄膜試料の場合、電場応答の複雑さからこれまで導電率の定量評価が困難であった。そこで、本研究では有限要素法による解析と組成傾斜薄膜に対する S $\mu$ M 測定から共振周波数特性の導電率および膜厚依存性を明らかにし、薄膜試料の定量解析手法を確立した。また、S $\mu$ M を金属-絶縁体転移や超伝導などの低温での相転移現象の観察に応用するため、室温から極低温までの幅広い温度領域で動作するシステムを開発した。さらに、水晶振動子による探針 - 試料間距離制御を利用した高空間分解能 S $\mu$ M の試作を行なった。

### 【S $\mu$ M による薄膜導電率の定量評価】

標準試料として、膜厚 100nm、200nm の  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  系組成傾斜薄膜 (Nb 含有量  $x = 0 \sim 0.06$ ) を  $LaAlO_3(100)$  基板上にコンビナトリアル PLD 法で成膜した。成膜条件は、基板温度 550 °C、酸素分圧  $1 \times 10^{-5}$  Torr である。上記薄膜の局所的な導電率は、走査型テラヘルツ時間領域分光法(SCT-TDS)により評価した。一方、球と仮定したプローブが基板上の薄膜と接しているモデルを用いて有限要素法により電場分布を求め、これより  $f_0$  および Q 値のシフト量 ( $\Delta f$ ,  $\Delta Q$ ) を算出した。

$Ti_{1-x}Nb_xO_2$  薄膜の S $\mu$ M および SCT-TDS 測定の結果を図 1 に示す。本試料は Nb 含有量と

ともに導電性が増加しており、Nb 含有量  $x$  の増加につれ  $-\Delta f/f_0$  は単調に増大するのに対し、 $\Delta(1/Q)$  はピークを示している。また、膜厚が増加するに従って  $\Delta(1/Q)$  の極大が低導電率側にシフトする事が確認された。図 2 に有限要素法によるシミュレーションの結果を示すが、図 1 の実験データをよく再現していることがわかる。膜厚に対する依存性は、基板により膜内の電場分布が影響を受けるためと解釈され、膜厚が薄いほどその効果が顕著となる。

以上の結果をもとに、未知試料の導電率評価法として以下のような方法を考案した。まず、試料と同じ基板、膜厚を有し、導電率  $\sigma$  が既知の標準試料を用意する。続いてこの標準試料の  $S_{\mu M}$  測定を行い、 $\sigma$  と  $-\Delta f/f_0$ 、 $\Delta(1/Q)$  との関係を求める。この検量線を用い、未知試料の  $-\Delta f/f_0$ 、 $\Delta(1/Q)$  の値から導電率を定量評価する。

上記手法を用いて、PLD 法によって成膜した  $Sr_{1-x}La_xTi_{1-y}Al_yO_3$  三元組成傾斜薄膜の導電率を実際に定量評価した。基板は LSAT、成膜温度は  $830^\circ C$ 、酸素分圧  $1 \times 10^{-6}$  Torr である。その結果を図 3 に示す。この系において、 $SrTiO_3$  はバンド絶縁体であるが微量の不純物添加によって導電性を示すことが知られている。また、 $LaTiO_3$  および  $LaAlO_3$  はバンド絶縁体であり、前者のエネルギーギャップは非常に小さい。 $S_{\mu M}$  による測定の結果、 $LaTiO_3$  と  $SrTiO_3$  の中間に導電率が最も高い領域が存在することがわかった。これに対し  $LaAlO_3$  が豊富な領域では、導電率が急激に減少している。また導電率は  $(SrTiO_3)_{1-x}(LaTiO_3)_x$  の組成比  $x$  に対して  $x(1-x)$  で表されるような等位分布を示しており、A サイト置換により生じたキャリアによって導電性が発現していることがわかる。また、 $LaTiO_3$ - $LaAlO_3$  間

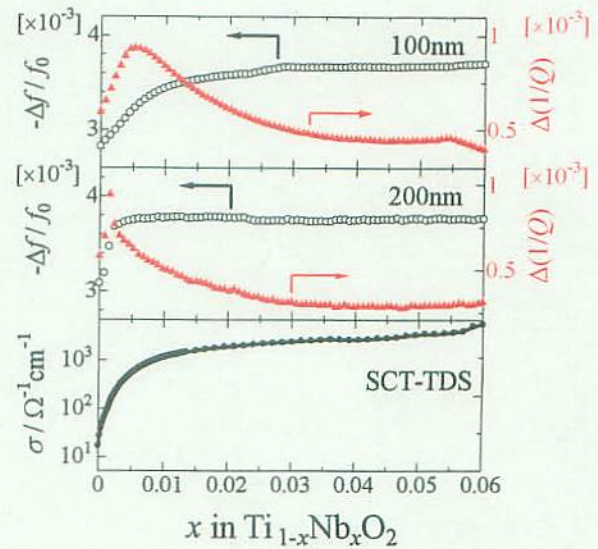


図 1  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  系 ( $x = 0 \sim 0.06$ ) 薄膜  $S_{\mu M}$ 、SCT-TDS 測定結果

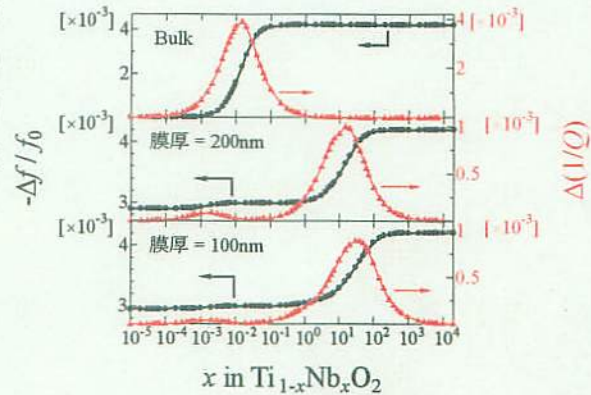


図 2  $-\Delta f/f_0$ 、 $\Delta(1/Q)$  膜厚および導電率依存性有限要素法解析結果

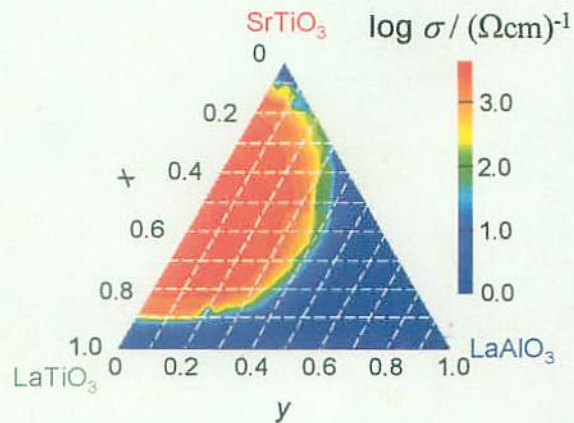


図 3  $SrTiO_3$ - $LaTiO_3$ - $LaAlO_3$  薄膜導電率 定量結果



では全領域にわたって絶縁性を示すのに対して、SrTiO<sub>3</sub>-LaAlO<sub>3</sub>間ではLaAlO<sub>3</sub>が50%以下の領域において導電性が確認された。この導電性はホッピング伝導に由来していると考えられる。

### 【低温走査型マイクロ波顕微鏡(LT-SμM)の開発】

低温での測定を目的として、低温走査型マイクロ波顕微鏡(LT-SμM)を新たに開発した。真空チャンバー内にXYZ試料ステージを設置し、その直上に空洞共振器プローブを固定した。試料ステージは液体ヘリウムを用いて冷却し、ヒーターユニットを併用することによって4K~室温の範囲で温度制御を可能にした。ネットワークアナライザによるプローブの信号測定とステージ移動はPCにより制御した。

本装置を用い、PLD法によって成膜したNd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>組成傾斜薄膜の電気物性評価を行なった。この系は低温において金属-絶縁体相転移を示すことで知られている。なお、成膜条件は基板温度650°C、酸素分圧1×10<sup>-3</sup>Torrであり、基板にはMgO(100)面を用い、膜厚は200nmとした。薄膜の組成は試料長手方向に沿ってSr含有量x=0.4~0.6の範囲で連続的に変化している。LT-SμMによる低温測定の結果に対し、有限要素法を用いて薄膜導電率の定量解析を行なった。結果を図4に示す。100Kにおける測定ではSr含有量xとともに導電率は減少しており、x=0.47、0.5で急峻な変化が見られる。また走査型SQUID顕微鏡による磁気物性の評価においてx=0.47以下の領域が強磁性である事がわかった。150Kにおいては、100Kと比べてx≤0.47では導電率が低下する一方でx≥0.47では逆に導電率が上昇しており、その差は減少している。

これらの結果より、100KにおいてNSMO薄膜はx=0.47以下では強磁性金属、x=0.47~0.5では電荷整列絶縁相、x=0.5以上では反強磁性絶縁相であることが判明した。また、150Kでは強磁性金属相はそのまま、電荷整列秩序相の範囲はx=0.47~0.48に狭まっている。200Kにおける測定では薄膜導電率の組成依存性がさらに小さくなった。x=0.47付近において導電性はもっとも高く、この温度では試料全体が常磁性絶縁体である。

これらの結果をバルクNd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>試料と比較すると転移温度や相境界の組成が異なっており、薄膜がエピタキシャル成長したことで生じた引張り方向の歪みが影響していると考えられる。以上より、LT-SμMによって低温での電氣的な相分

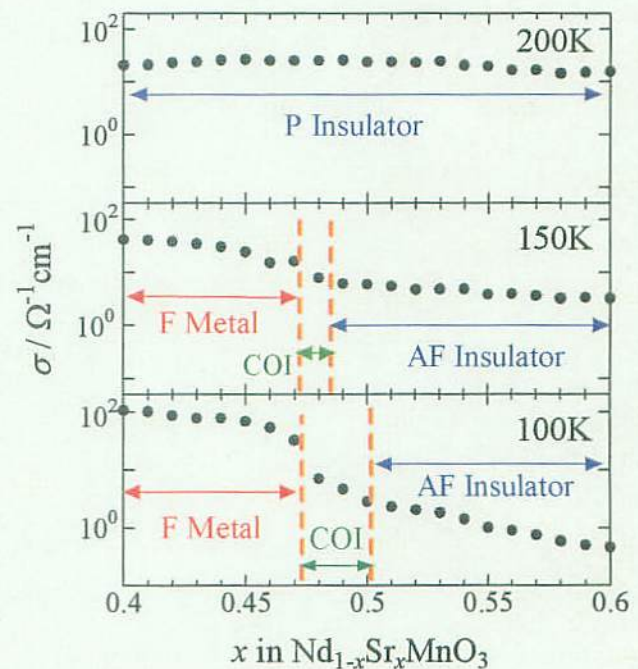


図4 Nd<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜 LT-SμM 評価結果

離を観察し、薄膜の電気相図を新たに作成する事に成功した。

### 【高空間分解能 $S\mu\text{M}$ の開発】

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  など多くのペロブスカイト型マンガン酸化物は低温で金属-絶縁体転移を示す。この相転移近傍ではナノスケールの相分離が起きており、同相分離が巨大磁気抵抗と深く関係しているとの予想がある。しかしナノスケールの分解能で局所的な電気物性を測定する手法がないため、これまで微視的な観察はほとんど報告されていない。そこで、絶縁体~金属の広い範囲にわたって局所的な導電性を評価できる高空間分解能  $S\mu\text{M}$  の開発を行なった。

$S\mu\text{M}$  の空間分解能はプローブ先端の半径によって規定されるため、先端の鋭利な探針をプローブとして用いればナノスケールの空間分解が得られるものと期待される。ただし先端が変形しないよう非接触での測定が不可欠であり、探針-試料間距離を精密に制御する必要がある。本研究では長辺型水晶振動子を探針-試料間距離の計測に用いる新たな装置の開発を行なった。具体的には、 $S\mu\text{M}$  の空洞共振器に水晶振動子を接続し、その先端に鋭利なタングステン探針を取り付け  $S\mu\text{M}$  プローブとした。交流電源により共振させた水晶振動子は探針-表面間の相互作用に応じて共振周波数が変化するため、これを PLL によって検出し AFM コントローラを介してピエゾ  $z$  ステージにフィードバックをかけることにより、探針-表面間距離を一定に保つことができる。この状態で試料を  $xy$  ステージにより走査しながら  $S\mu\text{M}$  測定を行なうことで、電気物性のマッピングを行なう。

現在までに、Si ウエハーを標準試料に用いてマイクロ波検出回路部の開発を行なった。その結果、試料導電率の増加と共に  $-\Delta f/f_0$  は単調増加する一方で  $\Delta(1/Q)$  はベルボトム型の挙動を示し、従来型のプローブと同様に試料導電率の定量が可能である事が確認された。また水晶振動子によるアプローチ試験を行ない、図5のように共振周波数が2価関数的に変化することを確認した。これは既報の結果とよく一致しており、音響的な効果によって  $\mu\text{m}$  オーダーでこのような傾向が表れたものと考えられる。

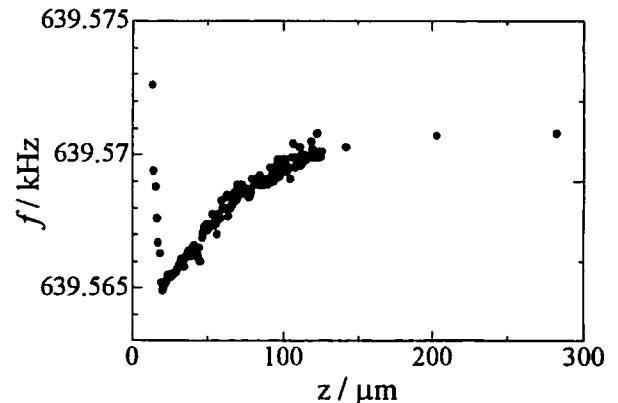


図5 水晶振動子の共振周波数  
探針 - 試料間距離依存性

### 【結論】

本研究では有限要素法による解析と組成傾斜薄膜に対する  $S\mu\text{M}$  測定から薄膜試料の定量解析手法を新たに確立し、これを用いて常温での  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$  薄膜の導電率の定量マッピングに成功した。さらに、低温で測定可能な  $S\mu\text{M}$  を開発し、低温での局所的な薄膜導電率の測定を行ないバルク試料との違いを明らかにした。また、高空間分解能  $S\mu\text{M}$  の開発を行ない、水晶振動子プローブの有効性がわかった。