

炭酸ガス中のレーザー蒸着法による新機能性材料の合成

神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC) (Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology)

統括専門研究員 金子 智

台湾国立成功大学 教授 吉村 昌弘

(2020年度 一般研究開発助成 AF-2020227-B3)

キーワード：機能性材料，レーザー蒸着法，分子動力学計算

1. 研究の目的と背景

材料薄膜の合成においては、その材料に合った製膜雰囲気と製膜法、基板の選定が重要となる。製膜にはスパッター法をはじめとした電子線蒸着法などの物理的気相法と原料ガスを用いる化学気相法などがある。レーザー蒸着法は物理的気相法であるが、製膜雰囲気の制約が他の製膜法よりも幅広い。これまでに酸化雰囲気での製膜を行なってきた¹⁻³⁾、本研究では、炭酸ガスを酸化剤として用いて「やさしい酸化」でのグラフェンの製膜も行なっている。炭酸ガスは人の呼気にも含まれる安定なガスであるが、古くから酸化剤としても知られていて、1864年の論文にブドア平衡として記されている⁴⁾。本研究ではレーザー蒸着法の高い汎用性により、炭酸ガスだけの雰囲気での製膜も行っている。

シリコン基板と目的材料の選択においては、Schlomらが80種類以上の酸化物とシリコンとの熱的平衡について包括的に調べてあり⁵⁾、バイブル的な存在となっている。しかし、このバイブルには結晶学的な考察は一切ない。本研究ではターゲット材料に対する基板上での安定性を吸着エネルギーで考察している。これにより、基板上でのターゲット材料の成長方向の予測が可能となる。吸着エネルギーの評価を炭素材料系にも応用することで、グラフェン成長に最適な基板の選択を試みている。また、本研究では理論的考察だけでなく、実験的にもレーザー蒸着法による製膜を行い、理論と実験との結果を比較している。

2. 実験方法

2.1 シミュレーションの概要

炭素系材料の製膜の候補基板として、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)基板、サファイア(Al₂O₃)基板、酸化マグネシウム(MgO)基板とシリコン(Si)基板を準備した。

構造モデルはMaterialStudioで構築し、DMol3による分子動力学計算を行った。炭素クラスターとして、(1)炭素原子、(2)六員環と(3)ナノグラフェン(7x六員環)を製作し、ターゲット基板は、シリコン(Si)、酸化マグネシウム(MgO)、サファイア(Al₂O₃)とチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)とした。基板上には20Åの空気層を挿入し、基板表面からの距離を変えながら炭素クラスターを置いたモデルをスーパーセルとした(図1)。それぞれの基板表面にある各原子上に炭素クラスターを配置している。

SrTiO₃基板では、Sr、Ti、Oの各原子上に炭素クラスターを配置したモデルを初期構造としている。

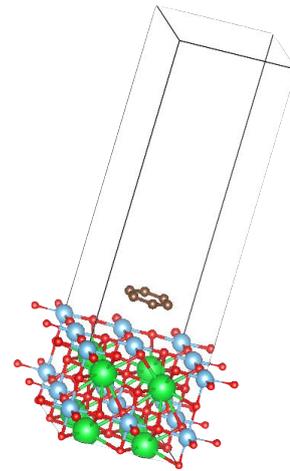


図1：スーパーセルモデル。

六員環をチタン酸ストロンチウム基板上に配置している。

酸化物結晶の成長方向の予測の例としてはMgOのシリコン基板上での成長を取り上げた。2x2x2のMgOクラスターをシリコン基板上に置いたモデルをスーパーセルとして、基板表面からの距離を変えて全エネルギーを計算した。シミュレーション計算は東北大学流体研究所のDMol3において実施した。(地独)神奈川県立産業技術総合研究所(KISTEC)においてもABINIT code(URL:<https://www.abinit.org/>)を導入し⁷⁾、Zeonチップ上で並列処理をサポートするようにコンパイルした⁸⁾。ABINITはDFT(密度汎関数理論)を実装するオープンソース・プログラム・スイートである。標準的なノルム保

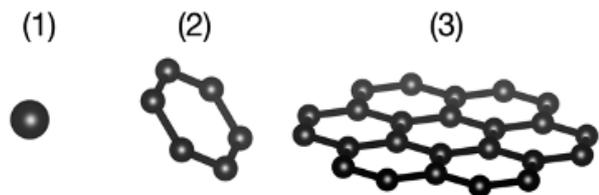


図2：炭素クラスターのモデル。(1)炭素原子、(2)六員環、(3)ナノグラフェン(7×六員環)。

存型擬ポテンシャルの代替として、PAW 法⁹⁾ (projector augmented-wave method) を使うことができる。

2・2 製膜の概要

製膜には Nd:YAG の 4 倍波 (266nm) をレーザー光源 (Spectron Laser System SL803G) としたパルスレーザー蒸着 (PLD) 法を用いた。光源のオシレータの繰り返し周波数は 10Hz であるが、PLD に十分なレーザー強度を得るた

表 1 : レーザー蒸着条件

雰囲気ガス	酸素	~400 mTorr
	窒素	400 mTorr
	二酸化炭素	~400 mTorr
レーザー波長	266 nm	
繰り返し周波数	2 Hz*	
エネルギー密度	~ 2 J/cm ²	
ターゲット	MgO, HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)	
基板間距離	20 ~ 30 mm	
基板	Si, MgO, Sapphire, SrTiO	
基板温度	R.T. ~ 750°C	
成膜時間	HOPG, MgO	~30 min

* 光源は 10Hz の繰り返し周波数であるが、Q Switch は 2Hz で同期している⁶⁾。

めに、Q スイッチを 2Hz で同期する Slower-Qswitch 法⁶⁾ を用いている。表 1 に基本的な製膜条件を示している。製膜後には、炭素材料に対してはラマン分光による構造欠陥、原子間力顕微鏡 (AFM) による表面形態観察を行った。酸化物薄膜に対しては X 線回折による結晶性と結晶配向性の評価を行っている。

3. 結果と考察

3・1 グラフェンに最適な基板の選択

スーパーセル構築のため、炭素クラスターとして、(1) 炭素原子、(2) 六員環と (3) ナノグラフェン (7x 六員環) を準備した (図 2)。これらの炭素クラスターをシリコン (Si)、酸化マグネシウム (MgO)、サファイア (Al₂O₃) とチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) 基板上に配置してスーパーセルとした。吸着エネルギーは、炭素クラスター、基板、スーパーセルのそれぞれの全エネルギーから以下のように見積もった。

$$E_{ads} = E_{sub} + E_{cluster} - E_{supercell}$$

ここで、 E_{ads} が吸着エネルギーであり、 E_{sub} , $E_{cluster}$, $E_{supercell}$ はそれぞれ、基板単体、炭素クラスター、スーパーセルの全エネルギーである。構造最適化後のシミュレーション結果を表 2 にまとめた。

表 2 : 構造最適化後の結果まとめ

基板	原子位置	全エネルギー			吸着エネルギー	備考	
		基板	ナノグラフェン	スーパーセル		ナノグラフェン	六員環
SrTiO ₃	Sr			-9719043	570	湾曲	
	Ti	-7321022.51		-9719043	570	湾曲	
	O			-9719042	569	湾曲	
Al ₂ O ₃	Al	-89556972.78	-2397450.62	-91955384	950		
	O			-91955384	960		垂直に立つ
MgO	Mg	-23131793.52		-25530067	823	湾曲小	垂直に立つ
	O			-25530069	825	湾曲小	
Si	Si			-148278045	553	半球状	垂直に立つ

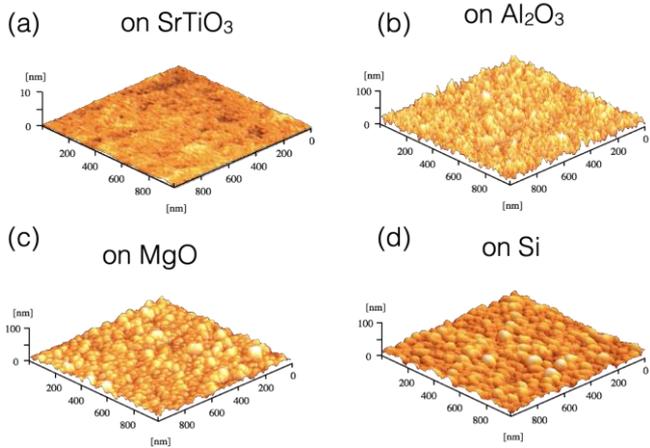


図3：各基板表面のAFM像。(a) SrTiO₃、(b) Sapphire、(c) MgO、(d) Silicon の各基板上の各膜の表面形態を示す。

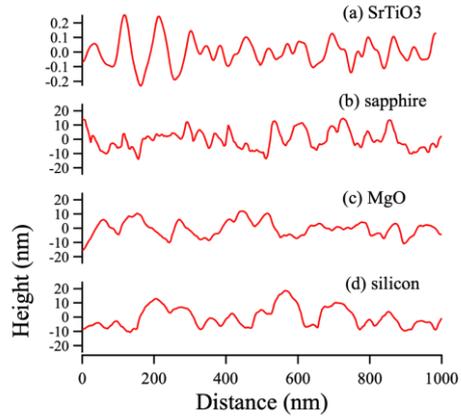


図4：各基板表面の粗さ。(a) SrTiO₃、(b) Sapphire、(c) MgO、(d) Silicon の各基板上の膜の表面粗さ。

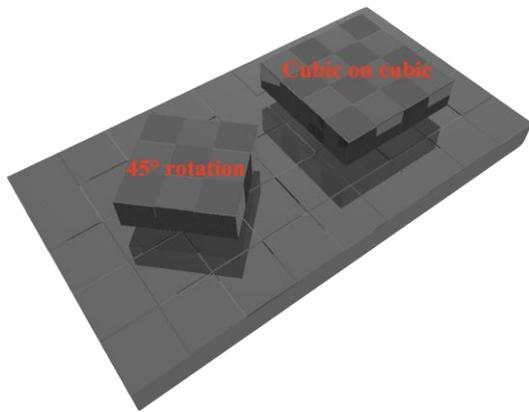


図5：シリコン基板上でのMgO 薄膜の45度回転(45° rotation)成長とcubic on cubic 成長。

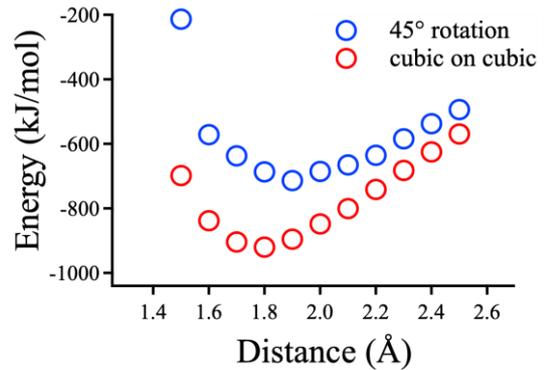


図6：シリコン基板上でのMgO クラスターの吸着エネルギーの見積値。cubic 成長型が45° rotation 成長型よりも安定している。

構造最適化後のナノグラフェンは湾曲しながらも、各基板表面を覆うことが示唆されている。しかし、Si 基板だけはナノグラフェンが半球状になり、基板としては不適と考えられる。六員環に関してはサファイア、MgO、シリコンでも表面に「垂直に立つ」ことが予想され、やはり基板としては不適と考えられる。唯一、SrTiO₃ 基板のみが、ナノグラフェンも六員環も基板表面を覆うことが予想された。

本研究では実際のレーザー蒸着を行なっていて、理論予測との比較を行なっている。製膜は二酸化炭素雰囲気での PLD 法により、HOPG (highly oriented pyrolytic graphene、高配向熱分解黒鉛) をターゲットして各種基板上へ堆積している。図3に製膜後の薄膜表面の AFM 像を示す。シミュレーションの予想通り、SrTiO₃ 基板上では平坦な表面の膜成長が確認された。図4に各基板での表面粗さを示す。SrTiO₃ 基板上では表面粗さが RMS ~ 147 pm and、Ra ~ 63 pm の超平坦な膜成長が確認された¹¹⁾。

3・2 酸化物結晶の成長方向について

シリコン基板上(Si(001))に MgO を堆積する場合、図5に示すように、四角のマスの上に四角が載る cubic on cubic 成長(Si(100)//MgO(100))と45度の回転を伴う45° rotation 成長(Si(100)//MgO(110))がある。基板 Si (~5.43 Å) と MgO (~4.21 Å) の格子定数不整合は、45° rotation で9%、cubic 成長では22%にもなる。これまで我々は、格子1つの整合性を評価する格子不整合ではなく、複数個の格子での整合性(ドメイン不整合)での評価とそのビジュアル化手法を提案してきた¹⁰⁾。しかし、どちらの手法も幾何学的関係だけの評価にすぎない。本研究では吸着エネルギーに着目し、結晶成長の配向性の評価を行うため、Si(001)表面に2x2x2のMgO結晶をcubic型と45°rotation型に配置したスーパーセルを構築し計算を進めた。基板表面からMgOクラスターまでの距離を変えて吸着エネルギーを見積もった結果を図6に示す。基板表面からの距離に依存して吸着エネルギーは

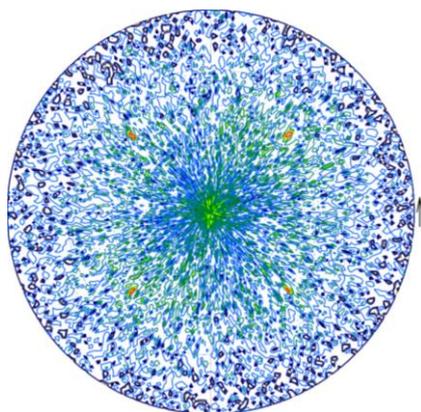


図7：MgO(022)ピークでのX線極点図。
4回対称でMgOが成長していることが分かる。

変化するが、cubic 成長型が安定していることが分かった。

実際に PLD 法を用いた製膜では X 線回折(XRD, $\theta-2\theta$)により、シリコン基板上での MgO 薄膜の(001)優先配向(Si(001)//MgO(001)が確認された。更に、in-plane による XRD 観察により、MgO(220)//Si(220)が確認された(図7)。このことから、MgO 薄膜は cubic on cubic 型のエピタキシャル成長しており、シミュレーション結果と一致した。

XRD 測定では、 $\theta-2\theta$ で面垂直方向への格子収縮が確認され、in-plane 測定により面内でも格子が収縮していることが分かった。格子定数の収縮が吸着エネルギーに与える影響を再度、シミュレーションにより見積もった結果を図8に示す。格子定数が収縮した MgO では、 45° rotation 型が更に不安定となり、バルクと同様に cubic on cubic 型が安定であることが示された¹²⁾。格子定数の収縮により、ドメイン整合性は向上している。

現在、計算コストを抑えるために、構造最適化を省いた計算を、Zeon を搭載した HOME PC で試みている。結晶成長の予想の場合、正確な吸着エネルギーの値は不要であり、結晶成長の方位によるエネルギーの優劣がわかれば十分である。構造最適化を省くことで計算コストの大幅な縮小が見込まれる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の研究助成金(AF-2020227-B3)により実施したことを付記して謝意を表します。また、理論計算では東北大学流体研究所の国際連携公募共同研究(J22R001, J23R002)の助成を受けています。

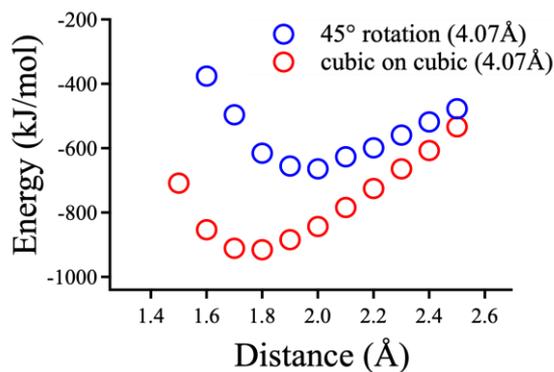


図8：格子定数が収縮した MgO クラスターの吸着エネルギーの見積値。バルク材料と同様に cubic on cubic 成長型が 45° rotation 成長型よりも安定していることが分かる。

参考文献

- 1) S. Kaneko, K. Akiyama, H. Funakubo, M. Yoshimoto : Phys. Rev. B, 054503 (2006), 74.
- 2) S. Kaneko, T. Nagano, K. Akiyama, T. Ito, M. Yasui, Y. Hirabayashi, H. Funakubo, M. Yoshimoto : J. Appl. Phys., 073523 (2010), 107.
- 3) S. Kaneko, H. Torii, M. Soga, K. Akiyama, M. Iwaya, M. Yoshimoto, T. Amazawa : Jpn. J. Appl. Phys., 01AC02 (2012), 51.
- 4) M. H. Sainte-Claire Deville, Compt. Rend. 59, 837 (1864)
- 5) J. K. Hubbard.& D. G. Schlom, J. Mater. Res.11,2757(1996).
- 6) S. Kaneko and Y. Shimizu and S. Ohya : Jpn. J. Appl. Phys., 4870 (2001), 40.
- 7) X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstrate, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Comput. Mater. Sci. 25 (2002) 478–492.
- 8) S. Kaneko, T. Nagano, K. Akiyama, T. Ito, M. Yasui, Y. Hirabayashi, H. Funakubo, M. Yoshimoto, J. Appl. Phys. 107 (2010) 073523.
- 9) F. Jollet, M. Torrent, N. Holzwarth, Comput. Phys. Comm. 185 (2014) 1246–1254.
- 10) S. Kaneko, H. Funakubo, T. Kadowaki, Y. Hirabayashi, K. Akiyama, EPL 81 (2008) 46001.
- 11) S. Kaneko, T. Tokumasu, M. Yasui, M. Kurouchi, S. Tanaka, C. Kato, S. Yasuhara, T. Endo, A. Matsuda, M. Yoshimoto, M. Can, S. K. Sahoo, K. Sardar, J.M. Ting, M. Yoshimura, Scientific report 12 (2022) 15809-1-8.
- 12) S. Kaneko, T. Tokumasu, M. Yasui, M. Kurouchi, S. Yasuhara, T. Endo, M. Azuma, A. Matsuda, M. Yoshimoto, S. K. Sahoo, K. Sardara, J. M. Ting, M. Yoshimura, Appl. Surf. Sci. 586 (2022) 152776-1-5.