## プロジェクト報告「機能元素のナノ材料科学」

# 格子欠陥制御に基づく機能材料の開発

山本剛 $\Lambda_{1}^{*,**}$ 枝川圭 $-_{2}^{*}$ 杉山正 $\pi_{3}^{*}$ 

\* 東京大学 1)准教授;大学院新領域創成科学研究科(〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5)
2)准教授;生産技術研究所
3)准教授;大学院総合研究機構

\*\*\* 財団法人ファインセラミックスセンターナノ構造研究所 客員研究員 Creation of Functional Materials by Controlling Defect Structures; Takahisa Yamamoto\*,\*\*, Keiichi Edagawa\*, Masakazu Sugiyama\* (\*The University of Tokyo, Kashiwa. \*\*Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramic Center, Nagoya) Keywords: SrTiO<sub>3</sub>: Strontium Titanate, InGaAs: Indium Garium Arsenic, GaN: Garium nitride, Defect, Dislocation, TEM: transmission electron microscopy, EELS: Electron energy loss spectroscopy 2009年2月27日受理

#### 1. はじめに

結晶中に含まれる粒界,界面,点欠陥,転位などの格子欠 陥は材料の種々の機能と密接に関係することが知られてい る.本計画研究では,これらの格子欠陥に着目し,原子レベ ルでの構造解析を密接に連携させた材料開発を進めている. 本稿では計画研究において進められている研究成果の一例を 紹介したい.

#### SrTiO<sub>3</sub>における陽イオン空孔形成

SrTiO<sub>3</sub>やBaTiO<sub>3</sub>多結晶体では粒界にしばしば静電ポテ ンシャル障壁が形成され、その障壁に起因した非線形電流-電圧特性が発現する. BaTiO<sub>3</sub>では130℃程度で生じる強誘 電的相転移に起因して温度上昇に伴い抵抗値が不連続的に増 加する PTCR 特性が現れ, SrTiO3 では非線形電流-電圧特 性をバリスタ素子として利用している<sup>(1)(2)</sup>.これらの特性の 起源となる静電ポテンシャル障壁の形成は、粒界を中心とし て分布した陽イオン空孔と密接に関係することが指摘されて おり、その空孔分布を如何に制御するかが機能制御の観点か ら重要な意味を持つ(3).一方で、粒界に起因する現象である ため、それらの電気特性は粒界の方位関係に依存して変化す ることが知られている.整合性の良いΣ粒界では電気特性 の変化が少なく、ランダム粒界ではその変化が顕著とな る(4). そのためこのような現象を系統的に明らかにしていく ためには, 粒界の方位関係を規定しその条件下で種々の検討 を行っていく必要があり、これまでに双結晶を用いた種々の 研究が行われてきた.一般に点欠陥の生成,消滅は粒界など の原子構造が乱れた領域で優先的に生じるものと考えられて いる. これは空孔形成時のエネルギーが完全結晶と比べ減少 することと関連しているが、例えば、粒界ではさらにその原 子カラム位置に依存することが予想される. 最近, この空孔 形成エネルギーの粒界原子構造依存性について以下に述べる ような結果が得られている<sup>(5)</sup>.図1(a)にSrTiO<sub>3</sub>(310)[001]

含まれる原子番号で変化する.図においてより明るく認めら れるカラムが Sr カラムであり、もう一方は Ti-O カラムに 対応している.図1(b)は、この構造をもとに理論計算によ り求めた粒界最安定構造である.隣接する結晶の原子配列が 粒界平行方向にシフトした原子配置を有していることが分か り、これは実際に得られた図1(a)の構造とも符合してい る. 従来, この種の計算では剛体変位が考慮されていなかっ た. その結果, 粒界は対称構造を有し, かつ, 粒界原子カラ ム内に Half-occupancy の存在が予想されてきた. しかしな がら,図1に示すように Half-occupancy を考慮しなくても 実際の粒界構造を再現できる<sup>(6)</sup>.得られた最安定粒界構造を 用いて計算された部分状態密度を図2に示す. Ti-O 間の強 い混成軌道が価電子帯酸素バンドの-4.5 eV~-2 eV 付近 に形成されている.一方で,価電子帯へのSrの寄与は少さ く, Sr とOの結合がイオン結合であることが分かる. この ような電子状態の違いが粒界における空孔形成挙動と密接に 関係することとなる.図3にバルク内の空孔形成エネルギー を基準とした粒界における空孔形成エネルギーの変化量 △E を示す.図においてエネルギーが増加した場合には青で、減 少した場合には赤でそれぞれの原子位置を色分けして示し た. まず,総体として粒界では空孔形成エネルギーがバルク 内に比べ低下することが理解できる.この結果は、粒界が空 孔の優先的な生成, 消滅場所であるとするこれまでの大雑把 な議論と符合する.一方,バルク内の形成エネルギーからの 変化量(ΔE)は, Tiイオンでは大きく, Sr および O イオン では小さいことが確認できる.この違いは、図2に示した 電子状態と密接に関係している.共有結合性の高いTiイオ ンは、粒界における原子配置の緩和に敏感でありその影響を 大きく受けるのに対して、イオン結合性が高い Sr ではその 影響が小さく,結果として, ΔE に大きな差が現れてこな い. ここで,絶対値としての空孔形成エネルギーは Sr が圧 倒的に小さく<sup>(5)</sup>, 粒界ではいずれにせよ Sr 空孔が形成しや

 $\Sigma 5$  双結晶における粒界 HAADF – STEM 像を示す.

HAADF-STEM 像では明るいコントラスト位置が原子カラ ム位置と直接対応し、そのコントラスト強度は原子カラムに



図1 (a) SrTiO<sub>3</sub>25 粒界 STEM-HAADF 像, (b) 再安定構造. (b)には陽イオン配置のみを示した. また, 図(b)中に矩形状に示したユニットストラクチャーは(a) で認められた粒界ユニットストラクチャーに対応する.



図2 図1(b)に示した再安定構造から求めた部分状態 密度.

すいことを付記しておく. すなわち,熱処理中に生じる空孔 は形成エネルギーの小さな空孔が優先的に形成しやすく,そ の結果, Sr 空孔が集積した領域が形成されることとなる.

図4に傾角45°のランダム粒界から得られた電子線エネル ギー損失分光(EELS)測定のうち酸素K端およびその理論ス ペクトルをそれぞれ示す<sup>(7)</sup>.この粒界では熱処理条件を適切 に調整することにより顕著な非線形I-V特性が現れる事が 知られている<sup>(8)</sup>.極僅かな違いではあるが粒界近傍からは Sr空孔に起因するスペクトルの変化が認められ,この変化 はSr空孔を含んだ理論スペクトルの形状変化と符合する. ここでこの測定は粒界直上ではなく粒界近傍の粒内において 行っていることに注意願いたい.すなわち,上に述べた結果 は,優先的に生じる空孔種が粒界近傍に分布していることに 対応している.このような点欠陥形成挙動を任意に制御する 手法を構築することが今後の電子セラミックス材料の機能特



図3 SrTiO<sub>3</sub>25 粒界における各イオンの空孔形成エネ ルギーの変化量.バルク内の空孔形成エネルギー を基準とし、粒界において増加している場合には 青で、減少している場合には赤で示している.



 図4 (a) SrTiO<sub>3</sub>45°対称傾角粒界および粒界から5nm 離れた粒内におけるEELS酸素K端スペクト ル,(b) SrTiO<sub>3</sub>結晶およびSr空孔を含む結晶か ら算出した理論スペクトル.

性改善に大きく役立つものと考えられる.現在ここに述べた 陽イオン空孔を制御した機能性薄膜の作成に取り組んでいる.

## Ⅲ-V族化合物半導体ヘテロ界面の高度な制御に よる半導体デバイスの高機能化

Ⅲ-V族化合物半導体のエピタキシャル薄膜は光デバイス・電子デバイスの機能を本質的に決定する心臓部である. 近年のデバイスの高機能化に伴い、ナノスケールのヘテロ界 面を理解し制御する必要性がよりクローズアップされてい る.本研究では、(1)シリコン基板へのⅢ-V族化合物半導 体へテロエピタキシャル成長におけるシリコン/Ⅲ-Vへテロ 界面、(2)Ⅲ-V族化合物半導体量子井戸構造のヘテロ界 面、の2つに着目し、透過電子顕微鏡法による高精度解析 を通した界面構造の改善を行っている.ここではシリコン基 板へのⅢ-V族化合物半導体へテロエピタキシャル成長にお けるシリコン/Ⅲ-Vへテロ界面に関する研究について紹介す る.

シリコン基板上のⅢ-V族化合物半導体ヘテロエピタキシ ャル成長は、LSI にⅢ-V族化合物半導体が有する発光や高 電子移動度などの特性を導入するための異種機能融合デバイ ス開発に不可欠な技術である.しかしながら、これまで精力 的に研究されてきたにもかかわらず、シリコン基板との格子 不整合に起因した、Ⅲ-V半導体中へのミスフィット転位の 低減は未だ実現されておらず、高品位な結晶が得られていな いのが現状である. 我々は, 高速 n-MOSFET のチャネル 層に適した InGaAs のシリコン上成長において、この貫通転 位を低減させるための技術を開発しつつある<sup>(9)</sup>. Si 基板上 に SiO<sub>2</sub>マスクを形成し、そのマスクを一部除去することに より基板表面を直径約1µm 程度露出させる(図5).結晶 は、この露出した基板表面から優先成長し、その後、マスク 上を横方向へ成長していくこととなる. このように,結晶成 長を横方向へ制限することにより貫通転位の極めて少ない InGaAs 結晶の作製に成功した.シリコン基板と InGaAs 界



図5 シリコン(111)表面に形成した直径1μmの選択 成長領域から横方向エピタキシャル成長した In-GaAs 結晶層の断面 TEM 明視野像.



図6 Si 基 板 上 に 選 択 成 長 さ せ た InGaAs 結 晶 の HRTEM 像. 図中 A の領域には双晶が認められ るが, B の領域には双晶のない高品質な結晶が成 長している.

面には数%の大きな格子不整合が存在するにもかかわらず, 界面から数原子層の間でミスフィット転位が消滅している. 図6にマスク上に形成された InGaAs 結晶の HRTEM 像を 示す.シリコン上では(111)表面と平行な回転双晶界面が多 数存在しているが,図6に示すようにマスク上ではこれら が消滅し,高品質な結晶が得られている.今後,横方向成長 における結晶成長機構を詳細に検討し,さらに高品質なII-V半導体結晶成長を展開させていく予定である.

#### 4. GaN 刃状転位における転位芯電気伝導

一般に半導体中の転位は、ダングリングボンド等に起因し て、転位芯に局在し、かつ、転位線方向に拡がった一次元的 な電子状態を形成する場合がある. そのような一次元状態に 起因したエネルギーバンドが、半導体のバンドギャップ中に 形成され、さらに、フェルミ準位がそのバンド内に位置する 場合,転位はあたかも量子細線のように一次元電気伝導を示 すものと考えられる.この場合,電子が朝永-ラッティンジ ャー流体的な振る舞いを示したり、電気伝導にパイエルス転 移が現れるなど、一次元電子系に特有な諸物性の発現が期待 される.しかしながら、そのような理論的予測に反して、半 導体中転位の電気伝導が実験的に確認された例は少数に限ら れており、その伝導機構の詳細は未解明である. Hess と Labusch は、Ge 中に曲げ変形で導入した60°転位が電気伝導 を示すことを報告している<sup>(10)</sup>. Doding と Labusch は, CdS 中の個々のらせん転位に微小電極を付けて電気伝導を測定 し,転位芯が高伝導を示すことを直接的に示している<sup>(11)</sup>. また,GaN 薄膜の貫通転位の電気伝導が AFM/電流同時測 定法により調べられ、らせん転位が伝導を示す一方、刃状転 位は示さないことが報告されている(12)(13). 最近我々は, GaN 単結晶に圧縮変形により転位を導入し、その電気伝導 性を走査型拡がり抵抗顕微鏡法(SSRM)により調べ、刃状転 位に起因した電気伝導測定に成功した.

試料はハイドライド気相成長法(HVPE法)により作製さ れたn型(キャリア濃度5×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>)単結晶を用いた.図 7に示す方位に直方体試料を切り出し、950℃において一軸 圧縮変形による転位導入を行った. この塑性変形における主 すべり系は(1010)-[1210]である. すべり面に沿って切り出 した試料の TEM 観察から、塑性変形により導入された転位 の多くはバーガースベクトル $b = (a/3)[1\bar{2}10]$ の刃状転位で あることを確認している. 導入された転位の密度は約10%/ cm<sup>2</sup>である.変形試料表面を機械研磨,光誘起電解研磨し, ボロンドープのダイヤモンドコート Si カンチレバーを用い て SSRM 観察を行った. このときのバイアス電圧は 5~10 Vである.図8(a)(b)にそれぞれ、未変形試料および導入 歪 5%の変形試料の(0001)表面上での SSRM 像を示す.測 定に用いた試料表面は刃状転位が終端する面である.図にお いて明るいコントラストで認められる領域は、高電気伝導領 域に対応する.図8(a)に示すように局所的に電気伝導度が 高くなっている"導電性スポット"が確認できている.この 導電性スポットの面密度は、図8(b)に示すように塑性変形 により顕著に増大していることが見出された. 塑性変形試料



図7 GaN 単結晶の圧縮変形における結晶方位関係.



図8 未変形試料(a)と5%変形試料(b)のSSRM 像.

におけるスポット面密度は10<sup>9</sup>/cm<sup>2</sup>程度と見積もられ, TEM 観察によって得られた転位密度と同程度である.また 塑性変形試料に見られる導電性スポットの配列方向が、塑性 変形時の転位のすべり方向とほぼ一致していることが確認さ れている. さらに,同時に測定した AFM 高さ像と導電性ス ポットの分布に有意な相関が見られなかった. これらの事実 から、塑性変形試料に見られる多数の導電性スポットは、塑 性変形によって導入された刃状転位に起因するものと結論で きる. なお、導電性スポットの電流値はバックグラウンドの 電流値の100~1000倍であった. GaN 中の転位の電気伝導 性を調べた過去の研究(12)(13)では、刃状転位は伝導性を示さ ないことが報告されており、今回の結果は既報に反する.し かしながらこれまでの研究は、いずれも薄膜成長時に導入さ れた貫通転位を調べたものであるのに対し、今回電気伝導性 が明らかになった刃状転位は塑性変形により導入された転位 である. 塑性変形により導入された転位は,結晶成長時に不 純物によるデコレーションを受けやすい貫通転位とは異なる 転位芯構造を有する可能性があり、これが電気伝導性の違い を生じた原因と推測される.これと関連して GaN 中刃状転 位の電子構造が転位芯構造に依存して大きく変化することが 理論的に示されている(14). 今後, このような転位芯におけ

る電気伝導の物性とその応用研究を展開していきたい.

## 5. おわりに

本計画研究では,原子構造・電子状態解析と材料機能を密 接に連携させた材料プロセスを展開させている.今後,これ までに得られた基礎研究成果をもとに新たなデバイスの創成 を行っていきたい.

本研究は文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「機能 元素のナノ材料科学(領域番号474)」ナノ機能元素制御高機 能薄膜材料の創成(科学研究費番号19053002において行われ た.また,1章については幾原雄一博士(東京大学),溝口照 康博士(東京大学),柴田直哉博士(東京大学),3章について は米永一郎博士(東北大学金属材料研究所)との共同研究であ る.ここに謝意を表す.

## 文 献

- $(\,1\,)$  B. Huybrechts, K. Ishizaki and M. Tanaka: J. Mat. Sci.,  ${\bf 30}(1995),\,2463.$
- (2) G. Goodman: Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Advances in Ceramics, vol. 1, ed. by L. M. Levinson and D. C. Hill (1981).
- (3) T. Yamamoto, Y. Sato, T. Tanaka, K. Hayashi, Y. Ikuhara and T. Sakuma: J. Mater. Sci., 40 (2005), 881.
- (4) K. Hayashi, T. Yamamoto and T. Sakuma: J. Am. Ceram. Soc., **79**(1996), 1669.
- (5) M. Imaeda, T. Mizoguchi, Y. Sato, H.-S. Lee, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Phys. Rev. B, 78 (2008), 245320.
- (6) N. D. Browning and S. J. Pennycook: J. Phys. D., 29(1996), 1779.
- (7) T. Yamamoto, Y. Ikuhara and T. Sakuma: J. Mater. Sci. Let., 20 (2001), 1827.
- (8) T. Mizoguchi, Y. Sato, J. P. Buban, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Appl. Phys. Lett., 87(2005), 241920.
- (9) M. Deura, T. Hoshii, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, M. Takenaka, S. Takagi, Y. Nakano and M. Sugiyama: App. Phys. Express, 2(2009), 011101.
- (10) J. Hess and R. Labusch: Phys. Stat. Sol. (a), 138(1993), 617.
- (11) G. Doding and R. Labusch: Phys. Stat. Sol. (a), 68(1981), 469.
- (12) J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D. V. Lang, S. Richter, S. N. G. Chu, A. M. Sergent, R. N. Kleiman, L. N. Pfeiffer and R. J. Molnar: Appl. Phys. Lett., 78 (2001), 1685.
- (13) J. Spradlin, S. Dogan, J. Xie, R. Molnar, A. A. Baski and H. Morkoc: Appl. Phys. Lett., 84(2004), 4150.
- (14) S. M. Lee, M. A. Belkhir, X. Y. Zhu, Y. H. Lee, Y. G. Hwang and T. Frauenheim: Phys. Rev. B, 61 (2000), 16033.

#### 

1989年3月 東京大学大学院材料工学専攻修士課程修 了

1989年4月 同専攻助手

山本剛久

2001年4月 東京大学大学院新領域創成科学研究科物 質系専攻准教授

専門分野:セラミック材料学 セラミックス材料の微細組織制御,粒界界面物性の研 究に従事.

\*\*\*\*\*

