

格子欠陥制御に基づく機能材料の開発

山本剛久^{1)*} 枝川圭一²⁾ 杉山正和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: SrTiO₃: Strontium Titanate, InGaAs: Indium Gallium Arsenic, GaN: Gallium 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.

2. SrTiO₃における陽イオン空孔形成

SrTiO₃ や BaTiO₃ 多結晶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. BaTiO₃ では130°C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⁽¹⁾⁽²⁾. 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⁽⁵⁾. 図1(a)にSrTiO₃(310)[001]

Σ5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⁽⁶⁾. 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の寄与は小さく, 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ΔE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⁽⁵⁾, 粒界ではいずれにせよSr空孔が形成しや

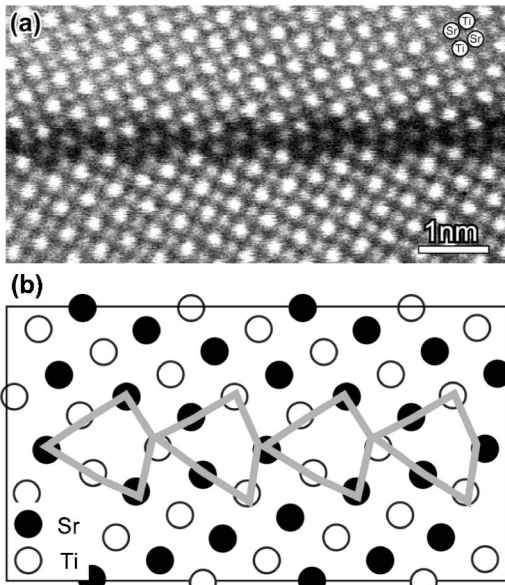


図1 (a) SrTiO₃/SrTiO₃ 粒界 STEM-HAADF 像, (b) 再安定構造. (b)には陽イオン配置のみを示した. また, 図(b)中に矩形形状に示したユニットストラクチャーは(a)で認められた粒界ユニットストラクチャーに対応する.

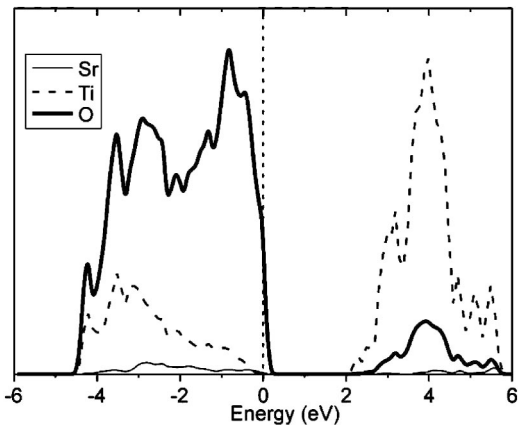


図2 図1(b)に示した再安定構造から求めた部分状態密度.

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⁽⁷⁾. 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⁽⁸⁾. 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

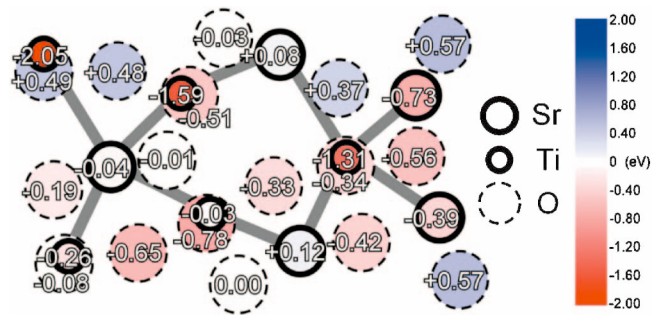


図3 SrTiO₃/SrTiO₃ 粒界における各イオンの空孔形成エネルギーの変化量. バルク内の空孔形成エネルギーを基準とし, 粒界において増加している場合には青で, 減少している場合には赤で示している.

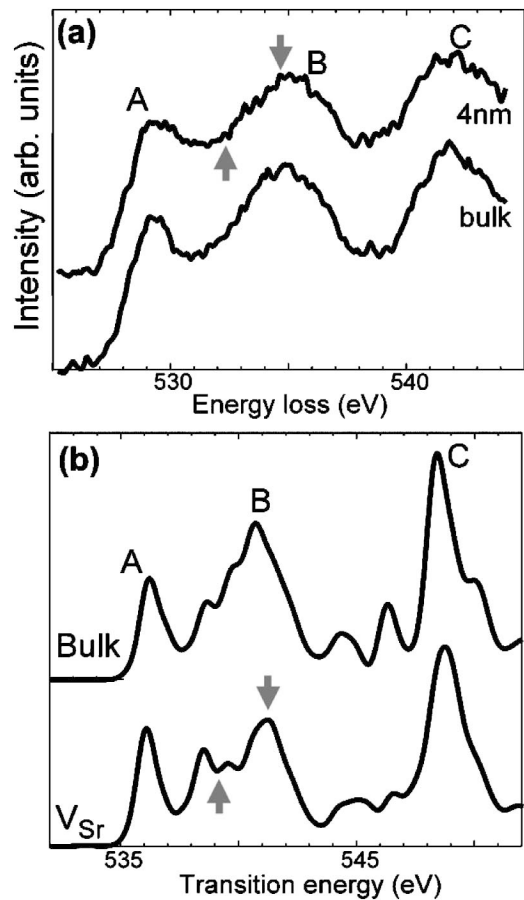


図4 (a) SrTiO₃ 45°対称傾角粒界および粒界から5 nm離れた粒内におけるEELS酸素K端スペクトル, (b) SrTiO₃ 結晶およびSr空孔を含む結晶から算出した理論スペクトル.

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.

3. 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族化合物半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるシリコン/Ⅲ-Vヘテロ界面、(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じ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族化合物半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるシリコン/Ⅲ-Vヘ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のチャンネル層に適した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⁽⁹⁾。Si基板上にSiO₂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

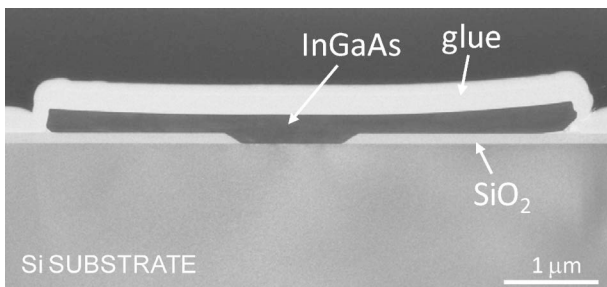


図5 シリコン(111)表面に形成した直径1μmの選択成長領域から横方向エピタキシャル成長したInGaAs結晶層の断面TEM明視野像。

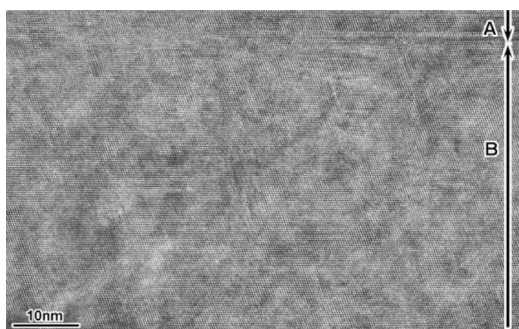


図6 Si基板上に選択成長させたInGaAs結晶のHRTEM像。図中Aの領域には双晶が認められるが、Bの領域には双晶のない高品質な結晶が成長している。

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Ⅲ-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ズ転移が現れるなど、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⁽¹⁰⁾。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⁽¹¹⁾。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 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)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°C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(10 $\bar{1}$ 0)-[1 $\bar{2}$ 10]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 $\mathbf{b} = (a/3)[1\bar{2}10]$ 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 $10^9/\text{cm}^2$ である。変形試料表面を機械研磨、光誘起電解研磨し、ポ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5~10V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

