

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26105002

研究課題名(和文) 先端半導体・先端機能材料の3D活性サイト創製

研究課題名(英文) Invention of 3D Active sites in Advanced Semiconductors and Functional Materials

研究代表者

福村 知昭 (Fukumura, Tomoteru)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：90333880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 90,800,000円

研究成果の概要(和文)：活性サイト観測のための無機機能性材料を作製し、様々な化合物半導体や酸化物半導体中のドーパント・欠陥周辺の3次元構造とそれぞれの物性との関係を明らかにした。特に室温強磁性半導体CoドーパTiO<sub>2</sub>のCo周辺のサブオキサイド構造の初めての観測や、可視光応答光触媒RhドーパSrTiO<sub>3</sub>におけるRh周囲の局所構造のRh価数依存性や触媒特性との関係の解明は大きな成果である。また、各メンバーの多様な専門分野を活用した豊富な試料群においても、3次元原子構造や界面・表面構造を調べることで活性サイトの役割を明らかにすることができ、活性サイト材料の機能向上や、新しい活性サイトをもつ材料の開発につなげることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物や化合物半導体等の無機材料の単結晶および薄膜試料は、ホログラフィー測定に非常に適していた。その結果、X線回折等の一般的な手法での同定が困難なドーパント周辺の構造が、教科書的な単なるサイト置換でなく、母体の結晶構造と異なる局所構造が形成される場合さえあることがわかった。また、そのような局所構造が、強磁性や触媒活性といったマクロな機能と関わっている。これらの知見によって、たとえば新強磁性半導体や可視光応答光触媒材料の物質設計や機能評価へと研究が展開した。新たな活性サイトをもつ新材料も見つかり、材料のマクロな機能に及ぼすミクロな構造の重要性が本研究で明らかになったといえる。

研究成果の概要(英文)：3D atomic structures around dopants and defects in various compound and oxide semiconductors and their relation with functionalities have been elucidated by fabricating a large number of functional inorganic materials for holography measurements. Notable achievements are (1) the first observation of suboxidic structure around Co in room temperature ferromagnetic semiconductor Co-doped TiO<sub>2</sub>, and (2) the observation of microscopic structure in visible light photocatalyst Rh-doped SrTiO<sub>3</sub> and clarification of relationship between the local structure and the photocatalytic activity. In addition, roles of various active sites were clarified by investigating 3D atomic structures and interfacial and surface structures in a large number of functional materials. Consequently, these results contributed to improvement of their functionalities and to development of new functional materials possessing new active sites.

研究分野：電子材料

キーワード：結晶工学 半導体 スピントロニクス 酸化物エレクトロニクス エピタキシャル成長

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

エレクトロニクスの最重要基盤技術の一つは電子材料である。物質合成・薄膜作製技術の発展とともに、電子材料の構造を微小スケールで制御することが可能になってきた。半導体の化学ドーピングによるキャリア制御など、多くの試みが見られる。しかし、それらの機能の源泉である局所原子構造「3D活性サイト」については十分に調べられていない。「3D活性サイト」の構造を理解することは、元素戦略という制約がある材料開発に多大な効用を及ぼすであろう。そのような3次元の情報を得るのに適した手法として、ドーピング原子ホログラフィーや表面・界面ホログラフィーがある。それらの手法の機能性材料への適用は始まったばかりで、国内のものづくりの研究グループと協同ネットワークを築くことによって、材料の構造の解明と計測技術の向上および汎用化が期待できる。

### 2. 研究の目的

3D活性サイトの3次元原子構造の解明のために、先端半導体・先端機能材料を作製し、各ホログラフィー技術で分析することにより、高性能かつ高機能を有する3D活性サイト材料の創製に資する。

#### 【課題1】ドーパント活性サイトの創製と構造の解明

先端半導体・先端機能材料のドーパントや欠陥周囲の3次元原子構造をドーピング原子ホログラフィーと第一原理シミュレーションで解明し、機能の発現機構に迫る。

#### 【課題2】表面・界面活性サイトの創製と構造・電子状態の解明

先端半導体・先端機能材料の表面・界面ナノ構造の原子構造と電子状態を表面・界面ホログラフィー、ナノ構造体イメージング、第一原理シミュレーションで解明する。

#### 【課題3】3D活性サイト材料のデバイス応用と異物質融合による機能創出

得られた3D活性サイト原子構造を半導体デバイスの高性能・高機能化に活用する。また、有機機能材料や各種半導体材料等との異物質融合により、新機能の創出をねらう。

### 3. 研究の方法

【課題1】「3D活性サイト」を持つ無機機能性材料およびドーピングを施した材料の高品質試料をそれぞれ異なる作製技術を有する全メンバーで作製し、最先端計測を行う各評価班に提供する。そして、「3D活性サイト」の3次元原子構造および電子状態を明らかにする。

【課題2】グラフェンや酸化物ヘテロ界面等の表面・二次元・界面活性材料の高品質試料を作製し、各評価班に提供する。そして、表面・界面活性サイトの原子構造および電子構造を明らかにする。

【課題3】触媒材料や発光デバイス等の原子構造解析から、それらの応用材料の高性能化・高機能化に貢献する。また、作製技術の開発により異物質積層構造の作製と構造評価を試みる。

### 4. 研究成果

#### 【課題1】3D局所結晶構造解析

化合物半導体材料  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

CIGS 太陽電池材料として知られる化合物半導体  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  は組成によりバンドギャップが異なるが、バンドギャップは真性欠陥等に起因した局所構造にも影響を受ける。分光学的手法により太陽電池特性の評価がされているが、局所構造に関する知見が少ない。CIGS 単結晶やエピタキシャル薄膜の Ga、Cu、および Se の  $K\alpha$  線による蛍光 X 線ホログラフィーを行った。Cu-In-Ga-Se 系について、X 線回折では区別がつかない結晶構造を蛍光 X 線ホログラフィーにより識別することができ、 $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  の結晶構造が Paszkowicz モデルに合うことがわかった(図1)。 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  単結晶の蛍光 X 線ホログラフィー測定の結果、In と Ga 原子を識別不能なもの Se 原子は明瞭に観測でき、組成に依存した局所構造の変化を見出した。

室温強磁性酸化物半導体 Co ドープ  $\text{TiO}_2$

Co ドープ  $\text{TiO}_2$  は、室温で強磁性の電氣的制御が可能な室温強磁性半導体スピントロニクス材料である。しかし、遷移金属の希薄ドーピングで室温をはるかに超える約 600 K のキュリー温度は通常理論の枠組みでは説明できず、室温強磁性の発現機構の解明が望まれている。酸素欠損を介したカチオン間の交換相互作用やスピノードル分解による凝集構造が提案されているが

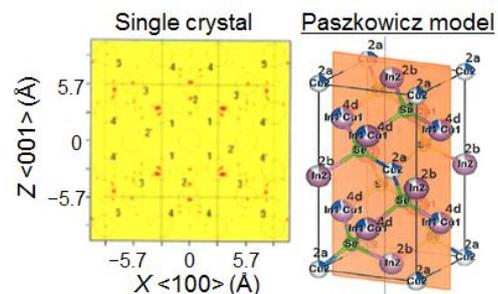
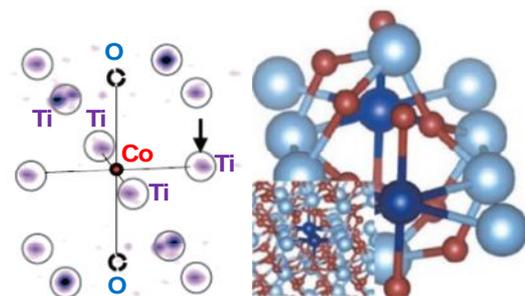


図1  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  単結晶の原子像と Paszkowicz モデル



サブオキサイド構造

図2 ルチル型 Co ドープ  $\text{TiO}_2$  の原子像(左)および第一原理計算による結晶構造(右)

そのような局所構造の直接観測に至っておらず、電界誘起室温強磁性の実験で実証された電子キャリア媒介強磁性の結果と矛盾する結果であった。今回、ルチル型 Co ドープ TiO<sub>2</sub> の蛍光 X 線ホログラフィー測定により、常磁性試料では TiO<sub>2</sub> 中の Co サイト付近もルチル構造のままであるが、強磁性試料では Co サイト付近はルチル構造と異なる酸素欠損を取り込んだ 3 次元ネットワーク(サブオキサイド構造)を形成していることが明らかになった(図 2)。この結果は、ドーパント付近の 3 次元局所構造を観測できる蛍光 X 線ホログラフィーの長所を示している。このサブオキサイド構造が高いキュリー温度の起源である可能性があり、今後の室温強磁性材料の設計指針にも役立つであろう。非平衡成長で作製された酸化物薄膜におけるドーパント周囲のサブオキサイド構造の形成は他の物質でも見られることから、サブオキサイド構造が材料のバルク物性を決定するという意味で、今後の材料開発法の新手法としても興味深い。

室温強磁性化合物半導体 Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub>

室温強磁性を示す強磁性化合物半導体の一つに Mn ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> があるが、室温強磁性の発現機構がわかっていない。蛍光 X 線ホログラフィーにより、ZnSnAs<sub>2</sub> はスファレライト構造であり、ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn の各結合長や結合角を導出することができた(図 3)。第一原理計算と結晶成長の両面から研究を進めてきたが、磁性原子 Mn の Sn サイトへの置換と Mn-As クラスタリングにより強磁性が発現することを検証した。一方、Cr ドーピングの場合に関して理論班が第一原理計算による磁性の評価を行った。Cr が Sn サイトを置換した場合と Zn サイトを置換した場合のカルコパイライト構造 Cr ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> の磁性についての計算結果は、Sn サイト置換の場合は反強磁性が安定で、Zn サイト置換の場合は強磁性が安定である。MBE により Cr ドープ ZnSnAs<sub>2</sub> を作製したが、前者の Sn サイト置換を支持する結果であった。

### 【課題 2】 2D 局所結晶構造解析 グラフェン析出成長メカニズム

大面積で高品質のグラフェンを得ることは容易ではないため、結晶成長様式を調べるのは重要である。そこで、量研機構高橋グループと共同で、グラフェンの直接析出成長をその場 X 線回折測定を用いて、サファイア基板上的のアモルファスカーボン、Ni 触媒層、W キャップ層の積層試料を熱処理しながら観測した。昇温中に炭素原料が Ni 触媒中に固相拡散し WC 相が形成され、降温時に触媒金属からグラフェンが析出する様子をとらえた(図 4)。また、Ni 触媒が昇温により結晶化し優れた面内配向性をもつ様になること、それがサファイア基板とのエピタキシャル関係を示すことも判明した。これまで不明であったグラフェンの直接析出成長メカニズムに関する知見が得られ、結晶成長モデルを構築する鍵が得られた。

遷移金属酸化物のヘテロ界面

高移動度電子伝導を示すことが知られている

LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> ヘテロ界面を変調した SrTiO<sub>3</sub>/Ir:SrTiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub> ヘテロ構造では特異な磁気伝導が見られているが、国際連携による構造評価により Ir の界面拡散が観測された。別の Ir 酸化物であるパイロクロア構造 Pr<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub> においても、Ir 由来の欠陥が誘電性に影響を及ぼしていることがわかった。SrTiO<sub>3</sub> に対する Rh や Ir ドーピングの結果も含め、これらの結果は、酸化物中における白金族元素サイトに関わる欠陥が物性に大きく影響することを示唆している。

### 【課題 3】 3D 活性サイトの機能

可視光触媒酸化物材料 Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub>

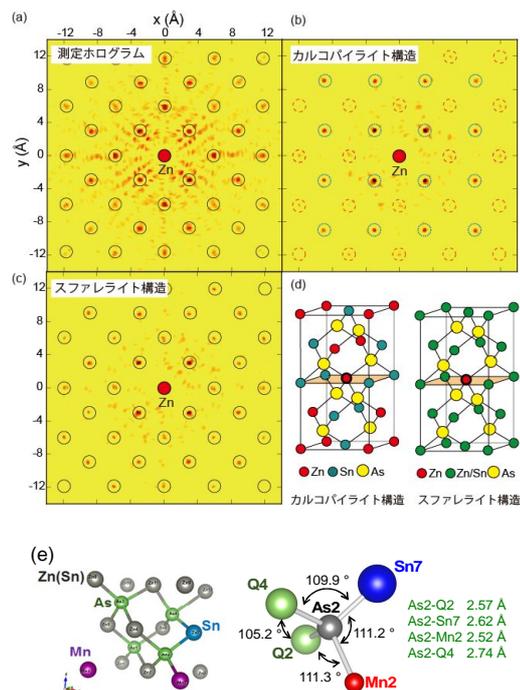


図 3 (a) ZnSnAs<sub>2</sub> 薄膜の原子像、(b) カルコパイライト構造、(c) スファレライト構造のシミュレーション結果と(d) 結晶構造 (e) 蛍光 X 線ホログラフィーで得られた ZnSnAs<sub>2</sub>:Mn 薄膜の結晶構造

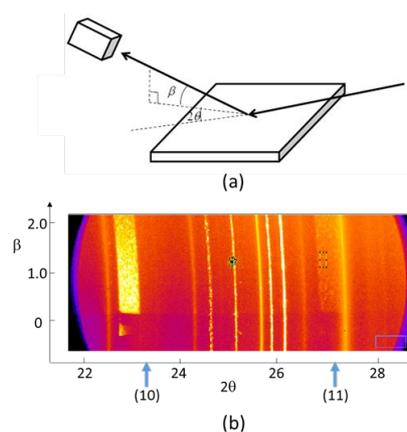


図 4 (a) 測定の概略図 (b) グラフェン薄膜試料の X 線回折パターン

可視光応答光触媒は水分解用触媒として強く求められている。Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> 薄膜は Rh の価数が 3 価のものとは 4 価のものを作り分けることが可能であるが、このうち 3 価の Rh をもつ Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> は大きな可視光応答光触媒能を示す。しかし、価数の違いと光触媒能の関係が不明であった。それぞれの価数をもつ Rh ドープ SrTiO<sub>3</sub> の蛍光 X 線ホログラフィー測定の結果、SrTiO<sub>3</sub>:Rh<sup>4+</sup> では Rh が Ti サイトを置換したペロブスカイト構造であったのに対し、SrTiO<sub>3</sub>:Rh<sup>3+</sup> では Rh 付近がペロブスカイト構造と異なり、Rh-Vo-Rh や Ti-Rh-Ti のクラスターが存在することがわかった(図 5(a))。このように局所的な配位数がペロブスカイト構造と異なる場合、Rh の d 軌道の準位が可視光応答光触媒能を示すために都合のよい位置を占めることが第一原理計算によりわかった(図 5(b))。したがって、4 価の Ti に対して 3 価の Rh をドープすることで局所的な構造が母物質の構造と変わり、光触媒能に寄与している。また、このようなクラスターは薄膜中における金属ナノクラスター生成の芽となっている可能性がある。実際に Ir ドープ SrTiO<sub>3</sub> では、Ir ナノピラーが成長し、高い触媒能を示すことも見出した。

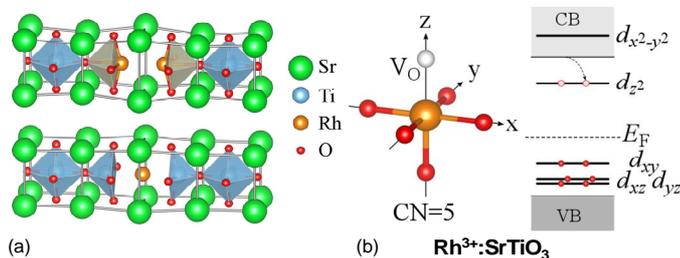


図 5 (a) SrTiO<sub>3</sub>:Rh 薄膜の Rh-Vo-Rh クラスターと Ti-Rh-Ti 金属クラスター。(b) 5 配位の Rh のエネルギー準位。

#### 非平衡合成による新材料の創製

非平衡合成等を用いて様々な次元性の構造を持つ材料を合成した。0 次元構造として Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノピラミッド構造、1 次元構造として可視光触媒材料 SrTiO<sub>3</sub>:Ir の Ir 自己形成ナノピラー、2 次元構造として負の価数を持つ Bi 正方格子を含んだ層状酸化物 Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi やグラフェンである。この Bi 正方格子をもつ Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Bi はエピタキシャル薄膜の作製がきっかけで、酸素過剰で c 軸が伸張した試料が新超伝導体であることがわかった。また、薄膜材料としてマイクロチャネルエピタキシーによる GaN や GaAs 薄膜、ペロブスカイト Mn 酸化物の強磁性 / 超伝導ジョセフソン接合、異常原子価をもつ希土類単酸化物シリーズである。これは希土類元素が 2 価の異常原子価をもつ酸化物であるが、1980 年以降ほとんど研究されていない。固相の YO が初めて得られ狭ギャップ半導体であることがわかり、価数選択蛍光 X 線ホログラフィーにより岩塩構造をもつことが明らかとなった。また、SmO は新しいヘビーフェルミオン金属、LuO は狭ギャップ半導体、LaO は約 5 K の T<sub>c</sub> をもつ超伝導体であることがわかった。安定相である希土類セスキ酸化物は絶縁体であるが、希土類単酸化物では 2 価の希土類イオンが活性サイトとなって、高い電気伝導性をもち、様々な磁性を示しているといえる。

本計画班では、ホログラフィー手法による 3 次元原子構造観測のための機能性材料を作製し、ドーパント・欠陥周辺の 3 次元構造とそれぞれの物性との関係を明らかにし、試料の高品質化に活かすことが主な目的である。研究スタート当初は構造評価用の試料の作製や品質の最適化を進めていたが、時間が経つにつれ、蛍光 X 線ホログラフィーや光電子ホログラフィー、くわえて領域内の共同研究により段違いに向上した放射光設備へのアクセスの良さを活用した種々の試料評価の共同研究が進んだ。活性サイト試料の創製→活性サイトの構造評価→活性サイトの役割解明、というサイクルがうまく進み、いろいろな成果が得られた。3D 活性サイトのみならず、領域内の共同研究が促進され、作製した試料の先端構造評価や新材料開発など新しい研究テーマが立ち上がった。

本計画班で扱っている酸化物や化合物半導体等の単結晶および薄膜試料は蛍光 X 線ホログラフィーと相性がよく、X 線回折での同定が困難なドーパント周辺の構造が教科書的な単なるサイト置換でなく、母体の結晶構造と異なる局所構造が形成される場合さえあることがわかった。そのような局所構造が、強磁性や触媒活性といったマクロな機能と関わっている。これらの知見によって、たとえば新強磁性半導体や可視光応答光触媒材料の物質設計や機能評価へと研究が展開した。また、新たな活性サイトをもつ新材料も見つかっており、材料のマクロな機能に及ぼすミクロな構造の重要性が本研究で明らかになったといえる。

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 72 件)

J. Yamada, H. Amano, S. Naritsuka et al.(他 4 名), Transfer-free fabrication of graphene transparent electrode precipitated directly on GaN-based light emitting diode using direct precipitation method, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 040904-1-5 (2019) (査読有り) .

J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Happo, H. Tajiri, T. Matsushita, K. Kaminaga, T. Fukumura, T. Hasegawa, K. Hayashi, A valence selective x-ray fluorescence holography study of an yttrium oxide thin film, J. Appl. Crystallograph. **50**, 1583-1589 (2017) (査読有り) .

S. Shirakata, Y. Kitamura, N. Happo, S. Hosokawa, K. Hayashi, Local structure analysis of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> by X-ray fluorescence holography, Phys. Status Solidi C **14**, 160171-1-4 (2017)(査読有り) .

M. Lee, R. Arras, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, M. J. Casanove, Strain induced atomic structure at Ir-doped LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interface, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**,

28676–28683 (2017) (査読有り) .

S. Kawasaki, R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Kumigashira, J. Yoshinobu, F. Komori, A. Kudo, M. Lippmaa, Photoelectrochemical water splitting enhanced by self-assembled metal nanopillars embedded in an oxide semiconductor photoelectrode, *Nat. Commun.* **7**, 11818–1–6 (2016) (査読有り) .

K. Kaminaga, R. Sei, K. Hayashi, N. Happo, H. Tajiri, D. Oka, T. Fukumura, T. Hasegawa, A divalent rare earth oxide semiconductor: Yttrium monoxide, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 122102–1–4 (2016) (査読有り) .

K. Hayashi, N. Uchitomi, K. Yamagami, A. Suzuki, H. Yoshizawa, J. T. Asubar, N. Happo, S. Hosokawa, Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs<sub>2</sub> thin films revealed by x-ray fluorescence holography, *J. Appl. Phys.* **119**, 125703–1–9 (2016) (査読有り) .

W. Hu, K. Hayashi, T. Fukumura, K. Akagi, M. Tsukada, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, M. Takahashi, M. Suzuki, M. Kawasaki, Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile Ti<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> film, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 222403–1–6 (2015) (査読有り) .

〔学会発表〕(計 338 件)

T. Fukumura, Oxide electronics: converting insulators into electronic materials, JSPS San Francisco's 15-Year Anniversary Event, Berkeley, USA, 2019/1/24 (招待講演) .

M. Lippmaa, Local dopant site structure analysis in perovskite titanates, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '17, Kauai, USA, 2017/12/5 (招待講演) .

〔図書〕(計 2 件)

T. Fukumura, D. Oka, 3D Local Structure and Functionality Design of Materials, Ed. H. Daimon, Y. C. Sasaki, World Scientific, 2019, pp.147-166.

福村知昭, 岡 大地, 機能構造科学入門 3D 活性サイトと物質デザイン, 監修 大門 寛, 佐々木裕次, 丸善出版, 2016 年, 計 186 ページ, pp.123-137.

〔その他〕

(1) 広報誌・パンフレット(計 5 件)

Nanotech Japan Bulletin, ナノテクノロジープラットフォーム, 2017/7/28

(2) アウトリーチ活動(計 4 件)

(3) 報道(計 16 件)

東大、太陽光による水分解を高效率化するナノコンポジット結晶を開発, 日本経済新聞電子版, 2016/6/3

(4) 学生の受賞等(計 14 件)

Applied Physics Letters 誌 Editor's Picks, 山本卓, American Institute of Physics, 2019/3/16

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：内富 直隆

ローマ字氏名：(UCHITOMI, Naotaka)

所属研究機関名：長岡技術科学大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号：20313562

研究分担者氏名：白方 祥

ローマ字氏名：(SHIRAKATA, Sho)

所属研究機関名：愛媛大学

部局名：理工学研究科

職名：教授

研究者番号：10196610

研究分担者氏名：成塚 重弥

ローマ字氏名：(NARITSUKA, Shigeeya)

所属研究機関名：名城大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号：80282680

研究分担者氏名：リップマー ミック

ローマ字氏名：(LIPPMAA, Mikk)

所属研究機関名：東京大学

部局名：物性研究所

職名：教授

研究者番号：10334343

(2)研究協力者

研究協力者氏名：廣瀬 靖

ローマ字氏名：(HIROSE, Yasushi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。