

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560696

研究課題名（和文） 自発的ナノスケール相分離とそれを利用した低次元ナノ構造体の創製

研究課題名（英文） Spontaneous nanoscale phase separation and its application for the development of low-dimensional nanomaterials

研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU MANABU)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00264086

研究成果の概要（和文）：エピタキシャル成長時およびイオン照射時に起こる自発的ナノスケール相分離を利用して低次元ナノ構造体を作製し、回折結晶学的手法により構造解析を行った。その結果、(1) 2 種類の変調周期が共存する GaInP エピタキシャル薄膜および(2) GaN 中での Ga 面から成る積層欠陥の周期配列が、自発的に形成されることが確認された。

研究成果の概要（英文）：Low-dimensional nanomaterials were prepared via nanoscale phase separation during epitaxial growth and ion irradiation, and characterized by diffraction crystallography. As a consequence, it was confirmed that the following structures were spontaneously formed: (1) GaInP with two different modulation periods along the growth direction; (2) superlattice-like stacking fault array in ion irradiation GaN.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：自己組織化、低次元構造、相分離、規則化、透過電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

2 種類以上の化合物半導体を混ぜ合わせた  $(AC)_{1-x}(BD)_x$  は混晶半導体と呼ばれ、組成  $x$  を変化させることにより格子定数とバンドギャップ幅を独立に変化させることが出来るため、化合物半導体よりも広い範囲での利用が可能である。このときの材料特性には構成元素の配列や混晶の熱的安定性が影響を及ぼすので、デバイス開発および電子デバイスの高信頼化のために混晶中の微細構造ならびに相状態を理解せねばならない。III-V 族混晶は 2 つの fcc 格子から成る閃亜鉛鉱型

構造を有しており、一方の副格子を III 族、他方を V 族原子が占有する。副格子上的原子配列は状態図から予測することが出来るため、III-V 族混晶の状態図は幾つかのグループにより理論的に求められており、ミシビリティギャップ（非混和領域）が存在することが予測されている。実際、III-V 族混晶はバルク状態において相分離することが実験的にも確認されている。しかしながら、分子線エピタキシーや有機金属気相エピタキシー等により単結晶基板の上にエピタキシャル成長させた III-V 族混晶では、状態図中に存

在しない規則相の出現がしばしば報告されている。これらの規則相の形成には、成長表面における原子の再配列が重要な役割を演じており、規則化と相分離を制御することにより、特異な低次元ナノ構造体を実現できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、エピタキシャル成長時およびイオン照射時に自発的に形成された以下の構造を、X線回折法および透過電子顕微鏡法により解析した。

- (1) GaInP エピタキシャル薄膜中に形成される成長方向に沿った濃度変調 (vertical composition modulation: VCM)
- (2) イオン照射 GaN に形成された周期配列した積層欠陥

## 3. 研究の方法

(1) ガスソース分子線エピタキシーにより、GaAs (001) 基板に GaInP を 470°C で成長させた。成長速度は 0.3nm/s、成長時の基板の回転速度は 3.5rpm である。

(2) サファイヤ基板上に成長させた GaN エピタキシャル薄膜に、以下の条件で高エネルギーの Au イオンを照射した。①照射エネルギー：2MeV、照射量：7.35x10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>、照射温度 200K；②照射エネルギー：2.5MeV、照射量：5x10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>、照射温度 620K。イオン照射はそれぞれ、米国ロスアラモス国立研究所およびパシフィックノースウェスト国立研究所にて行った。

## 4. 研究成果

(1) GaInP 薄膜中の VCM 構造

図 1 は、GaAs (001) 単結晶基板上に成長させた GaInP エピタキシャル薄膜のロックン

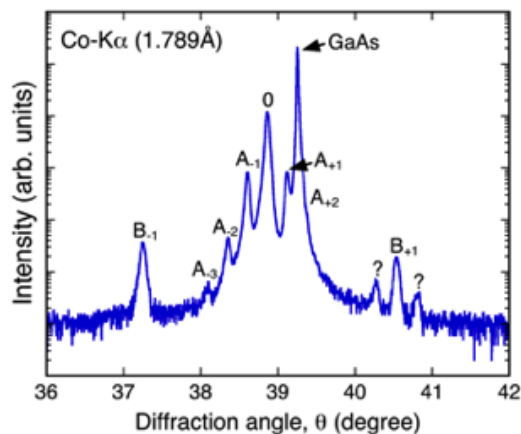


図 1. GaAs004 反射付近のロックン

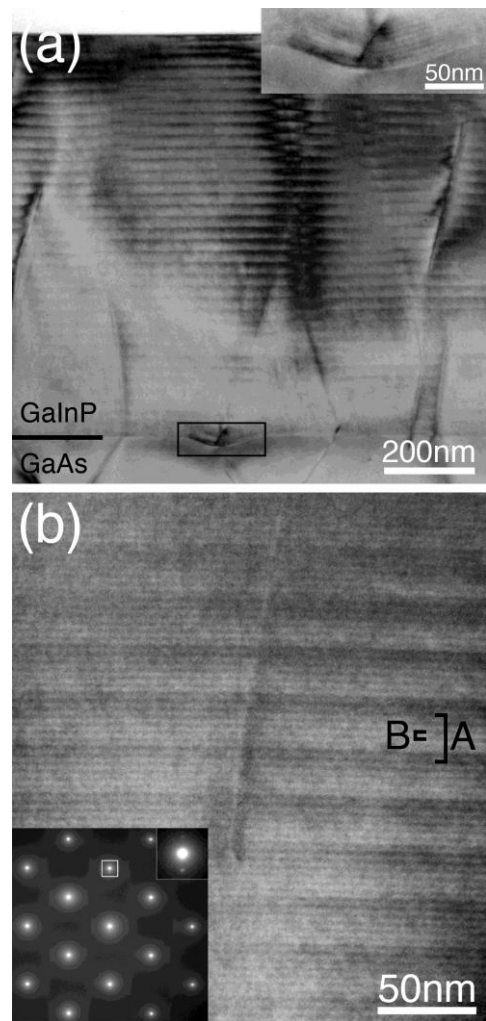


図 2. (a)GaInP 薄膜の明視野像および(b)高分解能明視野像と電子回折図形。

カーブである。測定には Co-K $\alpha$ 線を用いている。GaAs の 004 反射 ( $\theta=39.27^\circ$ )に加えて、GaInP のメインピーク (0 次の反射) が  $\theta=38.88^\circ$  に存在する。メインピークの両サイドには衛星反射が出現しており、超格子が形成されていることを示している。衛星反射は A および B に分けることが出来、2種類の変調周期が共存することを示唆している。A および B の衛星反射位置から求めた変調周期は、それぞれ 25nm および 4nm であった。A においては 3 次の衛星反射が出現しており、周期 25nm の変調構造は高度に配列していることが示唆される。

変調構造の詳細を明らかにするため、電子顕微鏡観察を行った結果を、図 2 に示す。図 2 (a)は、膜全体の断面像である。明瞭なコントラストを得るために、電子線の入射方向は [110] から僅かに傾けている。界面から表面までバンド状のコントラストが見られる。また、GaInP 薄膜中に転位が存在するが、その領域でもバンド状コントラストが確認できる。図 2 (b)は、GaInP の高分解能明視野像

である。A および B で示した 2 種類の変調周期が存在する。その周期は 25nm および 4nm であり、X 線回折の結果と良く一致する。電子顕微鏡観察の結果、2 種類の変調構造が同じ場所に存在することが明らかとなった。高角度環状暗視野観察の結果、この変調構造は濃度の揺らぎによるもので、VCM 構造が自発的に形成されていることが確認された。

エピタキシャル成長薄膜における VCM 構造は、II-VI 族、III-V 族等で報告されており、その変調周期は <10nm と >10nm の 2 種類に大別される。いずれの場合も 2 種類の異なる組成の層が交互に重なったものである。一方、我々の試料においては 4nm と 25nm の変調周期が共存しており、より複雑な VCM 構造が形成されていることが明らかとなった。VCM の形成には表面ステップが重要な役割を演じていることが提案されている。図 2 (a) の右上に、四角で囲った GaAs/GaInP 界面の拡大像を示している。この領域では、基板表面が偶然凸凹しているが、それにも関わらず変調構造が形成されており、今回の VCM 構造は表面ステップにより形成されたものでないことが確認された。

チャンバー内で供給される分子濃度の不均一性が、VCM 構造を誘起する可能性がある。今回の成長速度 (0.3nm/s) および基板の回転速度 (3.5rpm) から予測される変調周期は約 5nm であり、B の衛星反射から求めた周期 (4nm) とほぼ一致する。一方、長い周期 (25nm) の起源は明らかでなく、歪み場等、他の要因について今後検討する必要がある。

## (2) GaN 中の周期配列した積層欠陥

図 3 は、(a) 低温および (b) 高温イオン照射試料の損傷領域から得られた断面高分解能像である。ウルツ鉱型構造による原子配列に加えて、[1-100] 方向に沿ったコントラスト

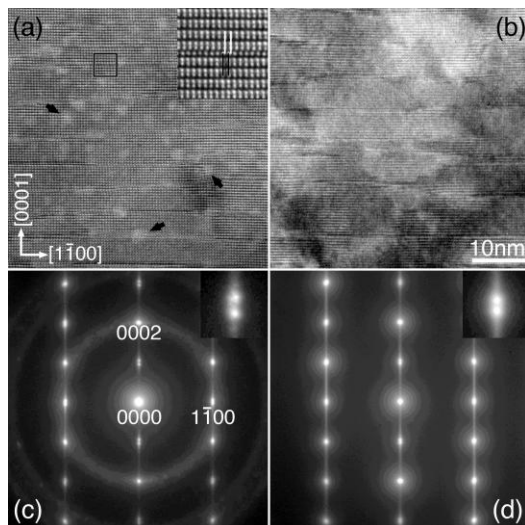


図 3. (a, c) 低温および (b, d) 高温イオン照射 GaN の高分解能像と電子回折図形。

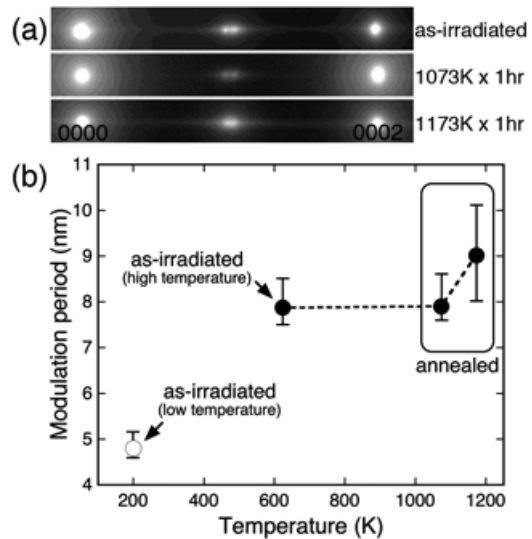


図 4. 高温照射試料の熱処理に伴う構造変化。(a) 0001 系統列反射および (b) 変調周期の温度依存性。

が存在する。四角で囲った領域の拡大像を図 3 (a) の右上に示す。原子配列は上下で [1-100]/3 だけずれており、ウルツ鉱型構造の積層欠陥の変位ベクトルと一致している。損傷領域には窒素ガスによるバブルが存在しており、積層欠陥は Ga 面から成ると考えられる。

これらの積層欠陥は周期配列しており、その周期は低温照射試料の方が短く見える。そこで、損傷領域からの電子回折実験を行った。図 3 (c, d) の回折図形中には、ウルツ鉱型構造による基本格子反射に加えて、積層欠陥の存在によるストリークが [0001] 方向に沿って現れている。禁制反射の 0001 反射は分裂しており、積層欠陥が周期配列していることを示している。その間隔は高温照射試料 (図 3 (d)) の方が低温照射試料 (図 3 (c)) のものより狭く、高分解能像観察の結果と一致している。

損傷量の違いにより積層欠陥の間隔が変化することが確認された。欠陥濃度は熱処理により低減することが出来るので、変調周期の熱処理温度依存性を調べた。図 4 (a) は、高温照射試料の [0001] 系統列反射で、上から照射直後、1073K、1173K で熱処理したものである。いずれの場合も 0001 反射が分裂しているが、その間隔は 1173K 熱処理試料において著しく狭くなっている。分裂間隔から求めた積層欠陥の周期を、図 4 (b) に示す。参考のため、低温照射試料の結果もプロットしている。高温照射試料とそれを 1073K で熱処理した試料の変調周期は殆ど同じであるが、1173K 熱処理試料では周期が長くなっており、欠陥濃度が低くなったことに対応している。

GaN における積層欠陥の周期配列化は、不純物元素を導入することにより行った例が

存在する。一方、欠陥制御によりこれを行って例は、我々が知る限り今回の結果が初めてである。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計9件)

- ① M. Ishimaru, K. Higashi, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, T. J. Konno, Strong atomic ordering in Gd-doped GaN, Appl. Phys. Lett. 101, 101912(1)-101912(4) (2012) (査読有)
- ② Y. Zhang, M. Ishimaru, T. Varga, T. Oda, C. Hardiman, H. Xue, Y. Katoh, S. Shannon, W. J. Weber, Nanoscale engineering of radiation tolerant silicon carbide, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 13429-13436 (2012) (査読有)
- ③ K. Higashi, S. Hasegawa, D. Abe, Y. Mitsuno, S. Komori, F. Ishikawa, M. Ishimaru, H. Asahi, Coherent growth of GaGdN layers with high Gd concentration on GaN(0001), Appl. Phys. Lett. 101, 221902(1)-221902(4) (2012) (査読有)
- ④ M. Ishimaru, I. O. Usov, Y. Zhang, W. J. Weber, Superlattice-like stacking fault array in ion-irradiated GaN, Philos. Mag. Lett. 92, 49-55 (2012) (査読有)
- ⑤ M. Ishimaru, A. Hirata, M. Naito, Electron diffraction study on chemical short-range order in covalent amorphous solids, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 277, 70-76 (2012) (査読有)
- ⑥ M. Naito, R. Nakanishi, N. Machida, T. Shigematsu, M. Ishimaru, J. A. Valdez, K. E. Sickafus, Growth of higher manganese silicides from amorphous manganese-silicon layers synthesized by ion implantation, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 272, 446-449 (2012) (査読有)
- ⑦ M. Ishimaru, Y. Zhang, X. Wang, W.-K. Chu, W. J. Weber, Experimental evidence of homonuclear bonds in amorphous GaN, J. Appl. Phys. 109, 043512(1)-043512(4) (2011) (査読有)
- ⑧ M. Ishimaru, Y. Zhang, W. J. Weber, Radiation-induced chemical disorder in covalent materials (invited), Proc. Materials Research Society Symposium 1298 "Symposia Q/R/T - Advanced Materials for Applications in Extreme Environments" mrsf10-1298-r03-01 (2011) (査読有)

- ⑨ M. Ishimaru, Y. Tanaka, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, T. J. Konno, Naturally-formed nanoscale phase separation in epitaxially-grown III-V semiconductor alloys, Proc. Microscopy and Microanalysis 2010, 1470-1471 (2010) (査読有)

〔学会発表〕(計14件)

- ① 石丸 学、Gd添加 GaN に出現する規則相の構造解析、日本顕微鏡学会第69回学術講演会、2013年5月21日、ホテル阪急エキスポパーク (大阪)
- ② Y. Zhang, M. Ishimaru, T. Varga, T. Oda, C. Hardiman, H. Xue, S. Shannon, W. J. Weber, Radiation tolerant nanocrystalline silicon carbide, Materials Research Society 2011 Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA (November 27, 2012)
- ③ M. Ishimaru, Defect-induced nanoscale phase separation in epitaxially-grown III-V semiconductor alloys, European Materials Research Society 2012 Fall Meeting "Session: Defect-induced Effects in Nanomaterials", Warsaw, Poland (September 19, 2012)
- ④ 石丸 学、透過電子顕微鏡によるイオン照射 GaN の短範囲および長周期規則構造の解析、日本金属学会平成23年度秋期大会、2011年11月8日、沖縄コンベンションセンター (那覇)
- ⑤ M. Ishimaru, Radiation-induced amorphous and long-period structures in GaN, 16th International Conference on Radiation Effects in Insulators, Beijing, China (August 16, 2011)
- ⑥ M. Ishimaru, Y. Tanaka, S. Hasegawa, H. Asahi, K. Sato, T. J. Konno, Naturally-formed nanoscale phase separation in epitaxially-grown III-V semiconductor alloys, Microscopy and Microanalysis 2010, Portland, Oregon, USA (August 2, 2010).
- ⑦ 石丸 学、イオン照射 GaN における化学的不規則性、日本顕微鏡学会第66回学術講演会、2010年5月26日、名古屋国際会議場 (名古屋)

(招待講演)

- ① Y. Zhang, M. Ishimaru, T. Varga, C. Hardiman, S. Shannon, W. J. Weber, Radiation tolerant nanocrystalline silicon carbide, The Nuclear Materials Conference 2012, Osaka (October 23,

- 2012)
- ② M. Ishimaru, Transmission electron microscopy study on radiation-induced structures in GaN, 2012 International Conference on Defects in Insulating Materials, Santa Fe, New Mexico, USA (June 26, 2012)
  - ③ M. Ishimaru, Electron diffraction study on radiation-induced amorphous structures, International Workshop on Ion Beam Applications of Functional Materials, Jinan, Shandong, China (August 20, 2011)
  - ④ M. Ishimaru, Chemical short-range order in amorphous semiconductors, European Materials Research Society 2011 Spring Meeting, Nice, France (May 10, 2011)
  - ⑤ M. Ishimaru, Y. Zhang, W. J. Weber, Radiation-induced chemical disorder in covalent materials, Materials Research Society 2010 Fall Meeting, Boston, Massachusetts, USA (November 29 - December 3, 2010)
  - ⑥ M. Ishimaru, Nanoscale phase separation in epitaxially-grown III-V alloys, 8th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, Kyoto (September 5-8, 2010).
  - ⑦ M. Ishimaru, Transmission electron microscopy study on radiation-induced structures in GaN, 21st International

Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, Fort Worth, Texas, USA (August 9, 2010).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石丸 学 (ISHIMARU MANABU)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：00264086

### (2) 研究分担者

佐藤 和久 (SATO KAZUHISA)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号：70314424

長谷川繁彦 (HASEGAWA SHIGEHICO)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：50189528  
(平成 22 年度～23 年度)

朝日 一 (ASAHI HAJIME)  
大阪大学・産業科学研究所・特任教授  
研究者番号：90192947  
(平成 22 年度～23 年度)

### (3) 連携研究者

該当なし