

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560817

研究課題名(和文) 転位配列制御による導電性量子細線の形成技術とその高密度化技術の開発

研究課題名(英文) Fabrication of Conductive Quantum Wire by using Dislocation Array

研究代表者

斎藤 光浩 (Saito, Mitsuhiro)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：00510546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、絶縁体中の転位に沿って金属を拡散させ、導電性量子細線を自己形成させること、またその物性を調べることを目的とした。MgOバイクリスタルの粒界を利用し、熱処理で不純物元素を拡散させた。STEM像観察及びEELSによる原子分解組成マッピングを行った結果、粒界には格子ミスマッチに対応した構造ユニットが形成され、不純物のCaとTiが構造ユニット内に偏析していた。第一原理計算によると、粒界に形成されたTi局在層によって伝導チャンネルが形成され、半導体的挙動を示すことがわかった。このように転位と拡散現象を活用し、固体中に低次元量子構造を自己形成させ、特異な電子状態を創生させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, a conductive quantum wire was fabricated by using high-temperature segregation behavior of a metallic dopant along a dislocation core in an insulating MgO bicrystal grain boundary (GB) and then was characterized by a scanning TEM (STEM) and a first-principle calculation. The STEM image and electron energy loss spectrum (EELS) mapping showed that a structure unit in the MgO GB is formed to compensate lattice mismatch and calcium (Ca) and titanium (Ti) impurities are strongly localized in the GB. The first-principle calculation revealed that the segregated Ti atoms form conductive channels along the GB suggesting semi-conductor like behavior. By using self-segregation behavior along a dislocation core, we demonstrated to fabricate a low dimensional quantum structure with a specific electronic property in an insulating solid crystal.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：複合材料・物性

キーワード：量子細線 電子顕微鏡 転位 結晶界面

1. 研究開始当初の背景

導電性量子細線

量子ドットや量子細線などの低次元量子構造は、バルクとは完全に異なる物性を所有することから古くから注目されている。理論計算によると、有機化合物中に金属鎖を形成させると、高温でも超伝導を示す系^[1]や、半導体や絶縁体内に1次元の金属伝導パスを形成させることで超伝導が出現する可能性が指摘^[2]されている。実験的には、量子構造は結晶表面で作成されている場合が多く、実際にデバイスとして応用する場合には、量産化などの様々な局面で困難が生じることが指摘されている。仮に、導電性量子細線を固体内に閉じ込めることができれば、デバイス応用の容易さやハンドリングの良さだけでなく、固体-量子構造の相互作用による相乗効果も期待できる。さらに、バルク材料として導電性量子細線を高密度に配列させることができれば、その大容量化によって、デバイスとして実用化に近付けさせることも可能である。[1]W. A. Little (他3名), *Phys. Rev.* 134, A1416 (1964). [2]H. Fukuyama (他4名), *J. Phys. Soc. Jpn.* 51, 1709 (1982).

2. 研究の目的

本研究では、絶縁体中の転位配列に沿って金属元素を拡散させ、固体結晶内に導電性量子細線を形成させることを試みる。さらに転位配列を制御することにより、導電性量子細線を高密度化・大容量化をさせることで、デバイス応用への指針を得ることを目的とする。

転位工学に基づく量子細線形成技術

結晶の面欠陥や粒界に不純物が偏析することはよく知られている。このような転位工学に基づいた知識を積極的に活用し、我々は添加元素を局在化させる技術の開発^[3]を行ってきた。さらに、面状から線状に局在化させることは容易ではない。そこで、絶縁体などの結晶内部に量子細線を形成させる媒体として、結晶の線欠陥、すなわち「転位」に着目する。転位の周囲に生じる弾性ひずみ場においては、ひずみ緩和のためにしばしば溶質元素の偏析が起こる(コッテレル効果)。また、図1のように溶質元素の拡散速度が完全結晶領域と比べて速くなる(パイプ拡散)ことが知られている。このような転位特有の性質を利用して、添加元素を転位に沿って拡散させて転位芯近傍に偏析させることができれば、固体結晶内に溶質元素を1次元的に配列させ

た量子細線構造を創出することが期待される。

転位を利用した意図的な溶質元素の1次元配列、ならびにそれに伴う材料の特性変化を成功させた報告は、これまでのところ皆無に近い。転位配列の原子スケールでの制御について注目されてこなかった歴史的な背景に、転位における偏析現象の解析が小さくゆえその評価の困難さがある。また、溶質元素偏析の有無が確認できなかったためであると考えられる。転位やその周辺の局所原子構造を評価するためには、原子スケールでの観察を行う必要がある。超高压電子顕微鏡によって観察が行われてきたこともあるが、直接的な像解釈による構造解析や組成識別は困難であった⁽³⁾。近年、各種分析機器の性能向上により、近年、電子顕微鏡における収差補正技術や走査透過型電子顕微鏡の技術革新に伴い、原子スケールでの解析が可能となっている。最先端の収差補正透過走査型電子顕微鏡(STEM)では、0.1nmを超える空間分解能をも所有する。また、技術革新とともに高角環状暗視野像法(HAADF)を利用できるようになり、原理的に極めて原子直視性が高い、さらに組成識別能に優れた像を得ることができるようになってきている。また、STEMと電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせることによって、原子スケールでの材料組成マッピングや化学結合状態分析が可能になってきている⁽³⁾。固体内に閉じ込められた極めてスケールの小さい量子構造を、構造・組成共に評価する環境が整ってきた。

本研究では、絶縁体中の転位に沿って金属を拡散させ、金属量子細線を形成・評価すること、またその物性を調べることを目的とする。さらに結晶中の転位配列の制御により、高密度化技術を確立するための指針を得る。[3] Z. C. Wang, M. Saito (他6名), *Nature Communications* 1, 106 (2010) DOI: 10.1038/ncomms1111

3. 研究の方法

(1) 酸化マグネシウム・バイクリスタル粒界と量子細線の作製

本研究では、転位を導入する母材として、絶縁体の高純度(99.9%)酸化マグネシウム(MgO)単結晶を用いた。高密度な転位配列の導入法として、高温接合技術で形成されるバイクリスタル(図2)の粒界を利用した。格子のミスマッチを補償するために周期的に生じる転位や歪んだ構造ユニットを配列させることを試みる。安定な粒界が形成すると

予測される $5(310)[001]$ 粒界の方位関係を用いることとし、同じ結晶の等価な低指数面を 18.4° ほど傾けて切断し、鏡面加工・洗浄後、高温(1500 10 時間)で接合した。また MgO の $5(310)[001]$ 対応方位関係から僅かに 1.6 度ほど傾角させた Near- 粒界も用いて比較する。

さらに、接合時の熱処理によって、同時に不純物元素を転位に沿ってパイプ拡散させ、不純物元素の量子細線を形成させることも

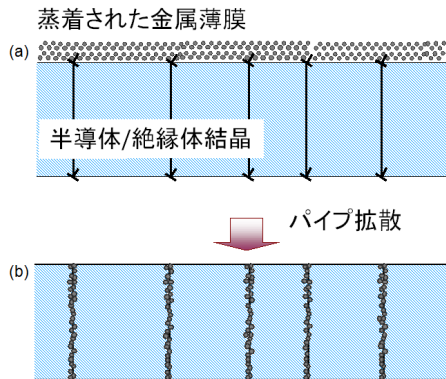


図 1 導電性量子細線の作成プロセス(a)転位が貫通している表面に金属を蒸着(b)熱処理によって、転位芯に沿って金属原子がパイプ拡散。

考慮した。界面の断面を TEM/STEM 観察するために薄片化を行った。

(2) 微細構造評価および理論計算

MgO バイクリスタル粒界面の微細構造解析には、TEM および STEM を用いて行った。断面観察用試料はアルゴンイオンスパッタ法により作製した。汎用 TEM(加速電圧:200kV)を用いて低倍観察、高分解能(HRTEM)観察および制限視野電子回折図形(SAED)解析により界面の微細構造や結晶方位関係について詳細に観察を行った。接合角度について、SAED パターン解析及び HRTEM 像解析により評価した。

界面の原子微細構造解析には収差補正装置(Cs-corrector)を搭載し、電子線プローブサイズを 0.1nm 以下に収束可能な走査透過電子顕微鏡(STEM、加速電圧:200kV)を用いた。この原子分解 STEM 観察では、高角環状暗視野(HAADF)像法により、構成材料の原子番号に起因した Z コントラスト像による優れた組成識別能と、原理的に極めて高い原子直視性が得られる。そのため、界面の識別や組織構造の差異が可能である。また、STEM の収束ビームと電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせることによって、原子スケールで

の材料組成マッピングを試みた。さらに、転位芯近傍の原子の化学結合状態分析を電子エネルギー損失吸収端微細構造(ELNES)によって解析した。

一方、構造像や組成マッピングから得られた構造モデルを用いて、第一原理による電子状態の理論計算も行った。計算には、密度汎関数理論(DFT)に基づく Vienna *ab initio* シミュレーションパッケージ(VASP)を用いた。電子-イオン相互作用を考慮して、Projector Augmented Wave Method (PAW 法)を用いた。

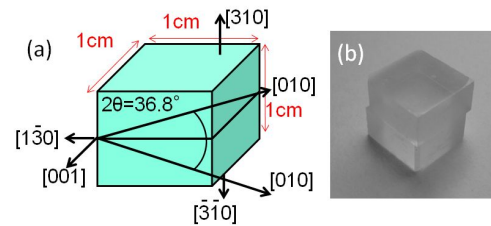


図 2 MgO バイクリスタル粒界の(a)接合方位関係と(b)接合後の状態。

構造緩和計算には共役勾配アルゴリズムを用いて行い、安定構造をシミュレーションした。

4. 研究成果

(1) 5 粒界

この $5(310)[001]$ 粒界の接合面断面を汎用 TEM によって $[001]_{\text{MgO}}$ 方向から撮影した。HRTEM 観察から界面に対して上部の MgO(310)面および下部の MgO(310)面が平行に形成し、界面は原子レベルで平坦で第二相や非晶質層の形成が無く、2つの結晶の原子面が直接かつ対称的に接合していることがわかった。また、上下の結晶の(100)面の相対角度は、HRTEM 像及び制限視野回折図形から計測すると、 36.8° の設計角度であり、5方位関係をもって接合できていることがわかった。

電子の位相変化を利用して結像する HRTEM 像では周期構造や対称性は十分理解できるが、原子構造や原子組成、界面原子結合状態を定量的に理解することは原理的に困難を伴う。そこで原子分解能を有する収差補正走査透過電子顕微鏡(STEM)の高角環状暗視野像法(HAADF)を用いて、この界面の原子構造の同定を行った。ここで像コントラスト強度は原子カラムを構成する原子番号(Z)の約 2 乗に比例することから HAADF 像は Z コントラスト像と呼ばれる。また、原理的に高い原子直視性が挙げられ、原子位置が輝点に対応する。

図 3(a)は粒界を $[001]_{\text{MgO}}$ 方向から撮影した

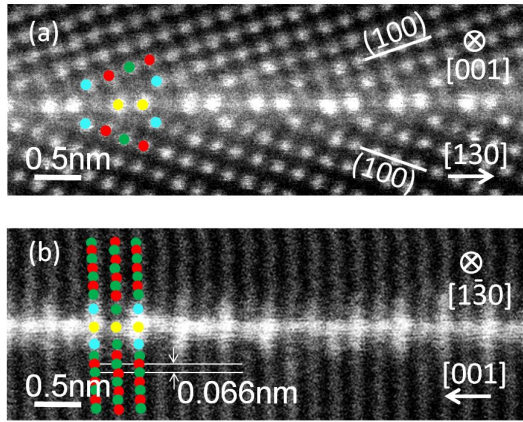


図3 MgO バイクリスタル粒界のHAADF-STEM像。(a)[001]投影, (b)[1-30]投影。

HAADF-STEM 像である。上下 MgO バルク結晶部の輝点は Mg 原子 ($Z=12$) と O 原子 ($Z=8$) が透過方向に重なって結像している格子点である。一方、界面では、バルクの格子点と比べて輝度が高い格子点のペア (図 3(a) の黄色の点) が配列していることがわかる。これは、Mg よりも原子番号が大きい不純物が界面に極めて強く偏析していることを意味している。このペアの配列の周期は 0.62nm で、5 の共有格子点間隔の周期と一致する。界面は、原子ミスマッチを補正するために、その不純物を含めて周期的な構造ユニットを採用していることがわかった。また、この界面を 90° 横

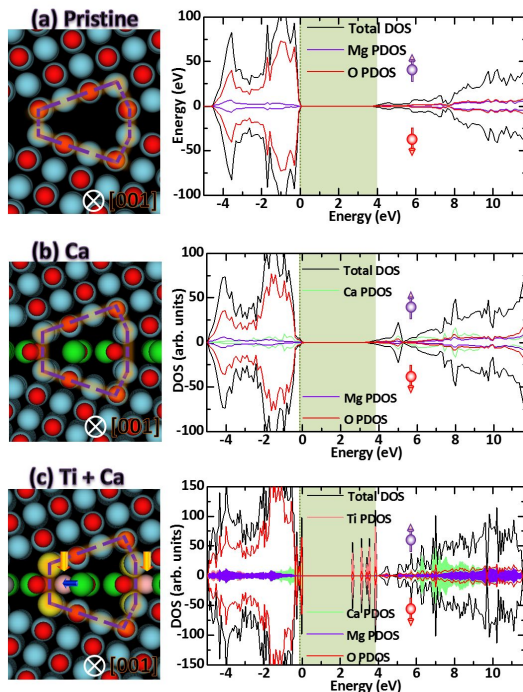


図5 (a)不純物偏析無しの場合, (b)Caのみ偏析した場合, (c)Ca, Ti 不純物偏析, Mg 空孔, Ca 格子間原子を考慮して構造緩和させた MgO 5 粒界の原子構造モデルと局所状態密度。

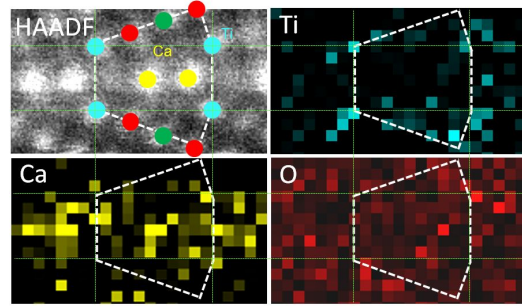


図4 MgO バイクリスタル粒界の原子分解 EELS マッピング像。(左上は HAADF-STEM 像。)

から見た $[1-30]_{\text{MgO}}$ 方向からも観察した (図 3(b))。MgO の結晶部の格子点間隔は、 0.066nm で収差補正電子顕微鏡でも空間分解能を超えており、格子が分解できておらず、連続的につながった線状に見えて結像している。一方、界面では、 $[001]_{\text{MgO}}$ 方向観察で見られたのと同様な不純物のコントラストが認識できる。さらに界面だけでなく、界面のミラー面の隣接サイトにそのコントラストが上下に伸びているのが、MgO の d_{002} の格子縞上で1つおきに見てとれる。不純物は界面サイト (図 3 の黄色の点) と界面の隣接サイト (図 3 の水色の点) にも存在する。また隣接サイトの不純物は MgO の $[001]$ 方向のユニットセルの周期で配列していることがわかった。このように、2 方向観察で、不純物の偏析挙動を原子スケールでとらえることに成功した。

しかし、この HAADF 像からは不純物の原子種の同定できないため、EELS による不純物分析を行った。

その結果、界面近傍に Ti と Ca が存在することがわかった。さらに、STEM-EELS による原子分解組成マッピングを行った。図 4 は、Ti 原子、Ca 原子、O 原子それぞれの原子分解 EELS マッピング像と HAADF-STEM 像 (図 4 左上) を示す。HAADF 像の格子点を結んで描いた構造ユニットとマッピング像上の白線的位置は対応している。Ca 原子は界面の輝点ペアの格子点に局在している一方、Ti 原子は界面には存在せず、界面に隣接するサイト (構造ユニットの角) に存在していることがわかる。O 原子は HAADF 像で認識される全ての格子点上に分布している。3 次元的な粒界構造は、全ての観察結果と MgO バルク結晶構造から、完全ではないが推定できる。

そこで、推定した 3 次元原子構造モデルを用いて、第一原理計算を行い、格子間原子、空孔なども考慮し、構造緩和させて安定な界面原子構造を見積もった。図 5(c) に示す構造

がその計算結果である。構造ユニットの大きさや不純物の位置は、HAADF-STEM 像の位置とほぼ同様であったが、実験から認識されていなかった Ca 格子間原子や、Mg 原子の空孔が部分的に存在することが計算からわかった。実際、この計算による構造緩和モデルに基づいておこなったシミュレーション STEM 像は実験像とよく一致していた。

この構造モデルや考えられる他のモデルを使用して、界面近傍の局所状態密度 (PDOS) を計算した。図 5(a) は不純物偏析の無い純粋な MgO バイクリスタル粒界モデルの PDOS である。フェルミ準位近傍に大きなギャップが存在し、絶縁体的挙動がみてとれる。Ca 原子だけ不純物として偏析したモデルの PDOS を図 5(b) に示す。不純物の無い純粋な粒界モデルの PDOS と良く似ていることがわかり、Ca が界面電子状態に影響していないことがわかる。一方、実験で得られた構造緩和モデル (図 5(c)) では、バンドギャップ内に、ギャップ内準位が存在していることがわかる。これは主に Ti 原子列の寄与で、半導体的挙動を示していることがわかった。また、偏析した Ca 原子の存在は電子状態に寄与しないが、界面の電気的なチャージバランスを補正するために Ti の偏析に影響していると考えられ、間接的に系の電子状態に影響していると思われる。

Ti 原子カラムから測定した、Ti の $L_{2,3}$ 吸収端近傍の電子エネルギー損失吸収端微細構造 (ELNES) を図 6(c) に示す。 t_{2g} ピークの強度が低下し、2 つの e_g ピークが認識できる。また、参照スペクトルとして測定した (SrTiO₃ 結晶中) 4 価の陽イオンの Ti (図 6(a)) と (LaTiO₃ 結晶中) 3 価の陽イオンの Ti (図 6(b)) の $L_{2,3}$ 吸収端 ELNES と本実験の ELNES (図 6(c)) を比較してみると、3 価の Ti の ELNES のスペクトルと類似していることがわかる。絶縁体である MgO 結晶内に、3 価の Ti 原子の

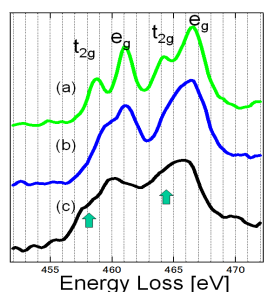


図 6 実験で得られた Ti-L edge の各電子エネルギー損失吸収端微細構造 (ELNES) スペクトル. (a) SrTiO₃ 結晶中の Ti⁴⁺, (b) LaTiO₃ 結晶中の Ti³⁺, (c) MgO 5 粒界中の Ti の ELNES.

量子ワイヤーが形成され、半導体的な特異な電子物性に寄与しているものと推察される。

このように転位と自己拡散現象を活用し、カルシウム (Ca) 原子とチタン (Ti) 原子が同時に結晶粒界に偏析し、原子スケールで規則配列した自然には存在しない低次元量子構造形成させ、特異な電子状態を創生できることがわかった。さらに、それらが複数の欠陥や電荷と強く結びついて、複雑な安定構造 (図 5(b)) を形成していることが明らかになった。機械特性の面でもこのような安定構造が形成される粒界は強固に結合しており、バルク焼結体の強度が極めて大きいことと符合する。

(2) Near- 5 粒界

Near- 粒界の暗視野像では、等間隔で配列する直線状の刃状転位に起因するコントラストが観察された。対応方位関係からの僅かなずれ (1.6°) によるミスマッチを補正するために、バーガースベクトルが非常に小さい Displacement Shift Complete (DSC) 刃状転位を導入して、ミスマッチ領域を局在化していることがわかった。DSC 転位のところには、図 7 のように変形した 17 粒界の構造ユニットが周期的に入っていることがわかった。同時に 5 粒界と同様の構造ユニットを多くに保つことで、安定構造を維持していることが明らかになった。粒界および Near- 粒界共に、極微量の残留不純物が規則的な超構造を自己組織化し、構造安定性に大きく影響することがわかった。

本研究では、このように転位と拡散現象を活用し、バイクリスタル法では、転位配列や間隔を接合角によって、制御でき、高密度化するための指針を得ることができた。さらに、実験と計算を相補的に用いて、総合的に導電性量子細線の物性の本質を解明することが

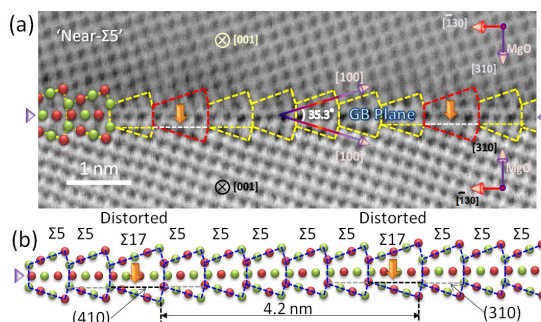


図 7(a) MgO 5 バイクリスタル粒界の ABF-STEM 像 (b) 5 粒界の構造ユニットと変形した 17 粒界の構造ユニットが周期的に配列している模式図。

できた。固体中に低次元量子構造形成させ、特異な電子状態を創生できるメカニズムが明らかになった。このような自己組織化メカニズムを積極的に活用することで、量産面などのエンジニアリングの観点でも応用が可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1. M. Saito, Z. Wang, and Y. Ikuhara, *J. Mater. Sci.* **49**, 3956-3961 (2014). "Selective impurity segregation at a near-5 grain boundary in MgO", DOI: 10.1007/s10853-014-8016-7. 査読有
2. M. Saito, Z. Wang, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, *J. Mater. Sci.* **48**, 5470-5474 (2013). "Local atomic structure of a near-sigma 5 tilt grain boundary in MgO", DOI: 10.1007/s10853-013-7340-7. 査読有
3. Z. Wang, M. Saito, K. P. McKenna, L. Gu, S. Tsukimoto, A. L. Shluger, and Y. Ikuhara, *Nature* **479**, 380-383 (2011). "Atom-Resolved Imaging of Ordered Defect Superstructures at Individual Grain Boundaries", DOI: 10.1038/nature10593. 査読有

[学会発表](計6件)

1. M. Saito, Z. Wang, L. Gu, C. Chen, and Y. Ikuhara, "Atom-Resolved Imaging of 3D Defect Structure of MgO 5 Grain Boundary", 1st East Asia Electron Microscopy Conference (EAMC1), 2013年10月16日, Chongqing, China
2. M. Saito, Z. Wang, and Y. Ikuhara, "Atomic Structure Characterization of MgO Bicrystal Sigma 5 (310)[001] Tilt Grain Boundary", Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2013), 2013年6月23日, Halkidiki, Greece
3. 齋藤光浩、王中長、幾原雄一、日本顕微鏡学会、"MgO バイクリスタル Near-5(310)[001]粒界に形成される超構造原子配列の構造解析"、2013年5月22日、大阪
4. 齋藤光浩、王中長、着本享、幾原雄一、日本セラミックス協会、"MgO バイクリスタル Near-5(310)[001]粒界に形成される超構造原子配列の構造解析"、2013年3月17日、東京工業大学
5. 齋藤光浩、王中長、着本享、幾原雄一、日本顕微鏡学会、"MgO 双結晶 5(310)[001]粒界に自己形成される超構造原子配列の構造解析"、2012年5月14日、つくば

6. 齋藤光浩、王中長、着本享、幾原雄一、"MgO 双結晶 5(310)[001]粒界に自己形成される超構造原子配列の構造解析"、日本セラミックス協会、2012年3月19日、京都大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 光浩 (SAITO MITSUHIRO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号：00510546