

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656376

研究課題名(和文) 転位配列制御による導電性量子細線の自己形成技術の開発

研究課題名(英文) Fabrication of Conductive Quantum Wires based on Dislocation Technology

研究代表者

王 中長 (Wang, Zhongchang)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：20510548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)： 転位は、結晶中の原子配列が不連続になった線欠陥であり、そ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。また、弾性ひずみ場では、溶質元素の拡散速度が完全結晶領域と比べて速くなる。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、溶質元素を1次的に配列した量子細線構造を創出することが期待される。

本研究は、金属元素を半導体/絶縁体内の転位配列に沿って拡散させ、導電性量子細線の開発を目指し、さらに転位配列を制御し、高密度化させることで、デバイス用に大容量化するための指針を得ることを目的とする。

研究成果の概要(英文)： The sigma 5 (310)[001] MgO bicrystal was used as model system. Analyses of micro structure and electronic state near the boundary were performed based on an aberration corrected scanning transmission electron microscopy (STEM). The high angular annular dark field image in STEM showed formation of well-contacted atomically flat interface and also impurities segregation at or near the boundary. Ca and Ti impurities were detected at or near the boundary. The location of Ca and Ti atoms were examined by using atomic resolution elemental mapping. The elemental mapping revealed that the Ca atoms are localized only at the boundary, but Ti atoms form atomic wires along the neighboring sites of Ca. The theoretical calculation showed that Ti atomic wire induces semi conducting behavior in MgO insulator.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：量子細線 電子顕微鏡 転位

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。これまでに様々なデバイス用量子構造が提案されているが、既存の作製手法(電子線超微細リソグラフィや表面加工など)では性能面から構造制御が困難である。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づ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次元的配列、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。超高圧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).

3. 研究の方法

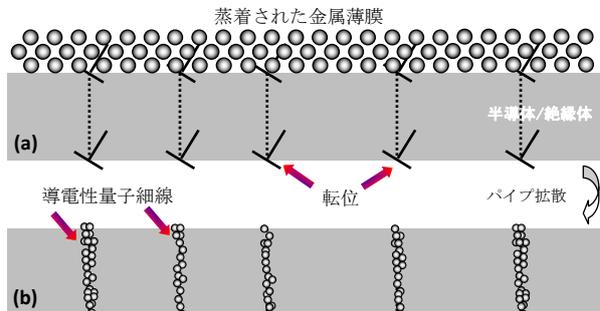


図1 導電性量子細線の作成プロセス (a)転位が貫通している表面に金属を蒸着、(b)熱処理によって、転位芯に沿って金属原子がパイプ拡散。

(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^[9]。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 $\Sigma 5(310)[001]$ 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°C10時間)で接合した。

また、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 $\Sigma 5(310)[001]$ 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。構造緩和計算には共役勾配アルゴリズムを用いて行った。

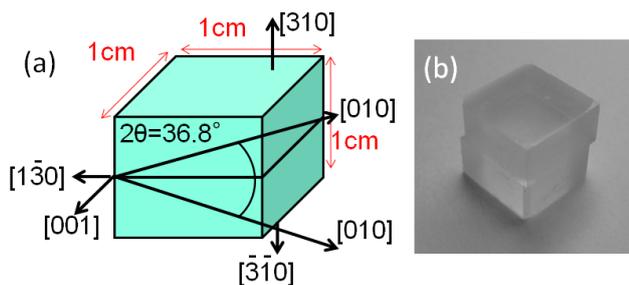


図 2 MgO バイクリスタル粒界面の (a) 接合方位関係と (b) 接合後の状態。

4. 研究成果

(1) $\Sigma 5$ 粒界

まず第一に $\Sigma 5(310)[001]$ 粒界について、接合面断面を汎用 TEM によって $[001]_{\text{MgO}}$ 方向から観察した。図 3 の HRTEM 像から界面に対して上部の $\text{MgO}(310)$ 面および下部の $\text{MgO}(310)$ 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、 $\Sigma 5$ 方位関係をもって接合できていることがわかった (図 3)。

電子の位相変化を利用して結像する HRTEM

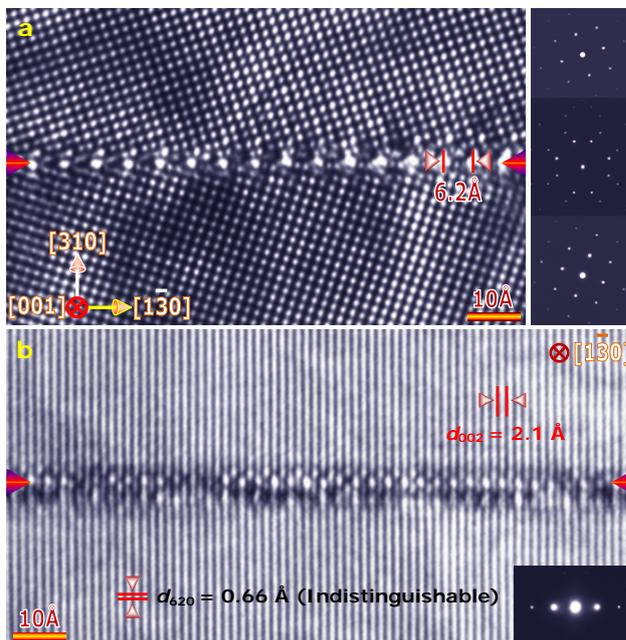


図 3 MgO バイクリスタル粒界の HRTEM 像. (a) $[001]$ 投影, (b) $[1-30]$ 投影。

像では周期構造や対称性は十分理解できるが (図 3)、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 4 (a) は粒界を $[001]_{\text{MgO}}$ 方向から撮影した 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 4 (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、 $\Sigma 5$ 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° 直交する方向の $[1-30]_{\text{MgO}}$ 方向からも観察した (図 4 (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4の黄色の点)と界面の隣接サイト(図4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(図5)。

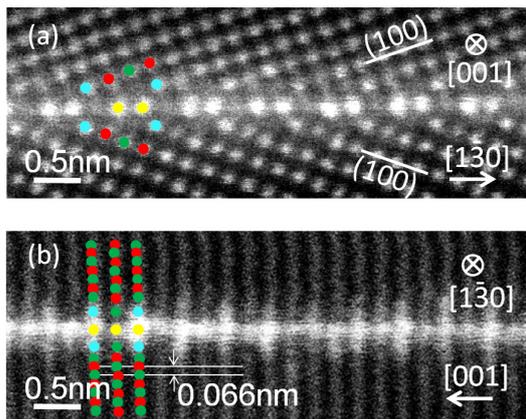


図4 MgO バイクリスタル粒界の HAADF-STEM 像。(a)[001]投影, (b)[1-30]投影。

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6は、Ti 原子、Ca 原子、O 原子それぞれの原子分解

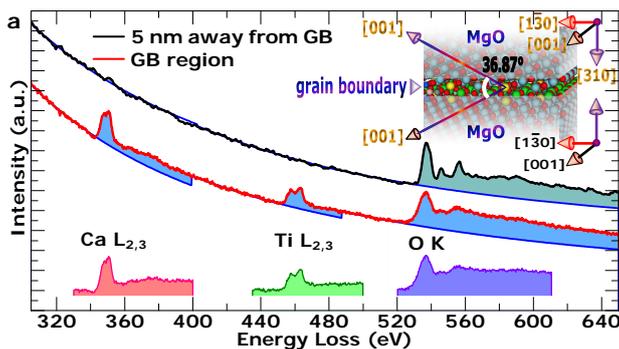


図5 MgO バイクリスタル粒界の EELS による不純物分析。

EELS マッピング像と HAADF-STEM 像(図6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の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。

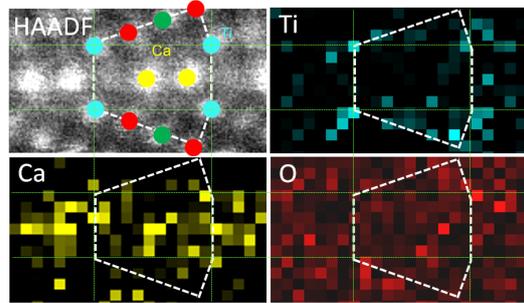


図6 MgO バイクリスタル粒界の原子分解 EELS マッピング像。(左上は HAADF-STEM 像)

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7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(図7)。

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8(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 は、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8(b))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9(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9(a))と(LaTiO₃ 結晶中)3 価の陽イオンの Ti(図9(b))の $L_{2,3}$ 吸収端 ELNES と本実験の ELNES(図9(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。

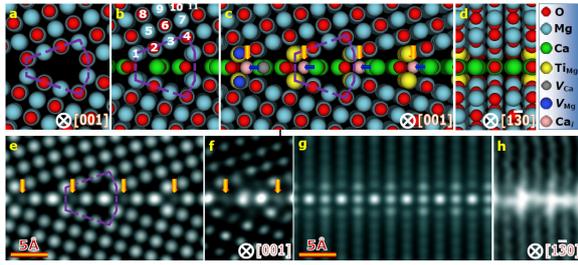


図7 (a-d)安定な界面原子構造。(e-h)シミュレーション STEM 像。

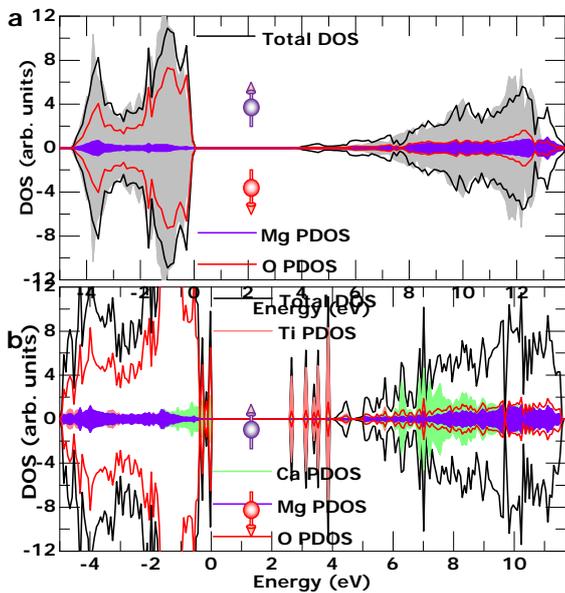


図8 MgO バイクリスタル粒界の原子構造モデルと局所状態密度。(a)不純物偏析無しの場合、(b) Ca, Ti 不純物偏析, Mg 空孔, Ca 格子間原子を考慮して構造緩和させた安定構造モデル。

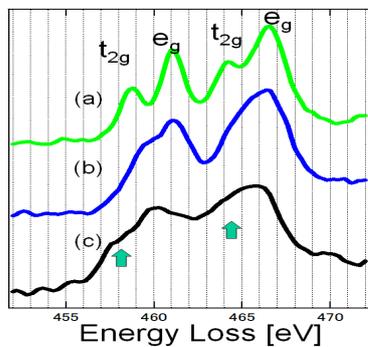


図9 実験で得られた Ti-L edge の各電子エネルギー損失吸収端微細構造(ELNES)スペクトル。(a) SrTiO₃ 結晶中の Ti⁴⁺, (b) LaTiO₃ 結晶中の Ti³⁺, (c) MgO バイクリスタル粒界中の Ti の ELNES。

(2) Near- Σ 5 粒界

Near- Σ 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(図10)。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、バーガースペ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、 Σ 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 Σ 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。 Σ 粒界だけでなく、Near- Σ 粒界でも部分的であるが、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。

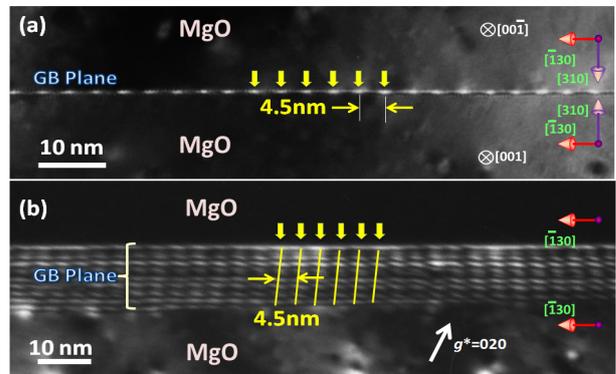


図10 Near- Σ 粒界の暗視野像。

(3) 小傾角粒界

同じ酸化マグネシウム (MgO) 結晶の等価な低指数面を 1~2 度ほど傾けて接合した対称傾角バイクリスタル結晶界面では、上下の結晶の格子のミスマッチを補正するために、転位が周期的に配列し、理論上では、小傾角粒界が形成されることが予測される。

ここでの研究のねらいは、スーパーコンピュータによる大規模な構造モデル計算と最先端の超高分解能走査透過電子顕微鏡を併用することによって、対応方位粒界より複雑な構造が予測される MgO 結晶の小傾角粒界について、接合方位の組み合わせや機能、安定転位芯構造をあらかじめ理論的に予測し、実験的に特別な機能を持った全く新しい(転位芯)超構造を原子スケールで作りだすことに挑戦することであった。

まず第一に、スーパーコンピュータを用いた理論計算(第一原理計算)によって、MgO 接合結晶界面で形成される転位芯近傍の安定原子構造、電子状態を、様々な結晶の接合面方位、接合角、終端原子面の極性、結晶並進対称性など、パラメーターを変えてシミュレーションする。スーパーコンピュータによるシミュレーションでは、3種類の転位芯構造が安定であることが明らかになった。また、それぞれの転位はバルクには無い特徴的な電子状態も所有しており、伝導性が付与できることも分かった。

この計算結果に基づいて、実際に結晶を特定の角度で切り出し、鏡面加工・洗浄後、高温で接合した。バイクリスタル接合法を用いて合成された界面の透過型電子顕微鏡像であり、点状のコントラストの転位が規則的に並んでいることが見て取れる。これは1次元的に伸びる転位線を、その長手方向から見ている投影像であり、約 10nm 間隔の並びは、格子ミスマッチを補正するために、導入された転位の配列を表している。

さらに倍率を上げて、転位一つ一つの局所原子構造を最先端の球面収差走査透過型電子顕微鏡で観察した。高角環状暗視野(HAADF-STEM)像からは、この予測に一致した転位芯構造を捉えることができていたのが見て取れ、望みの原子構造を人工的に合成できたことが確認できた。計算によると、それぞれの転位芯の持つエネルギーは、ほぼ等価であることが明らかになった。転位の中心に大きな空間(バーガースベクトル)を持った転位芯構造を持つものに対して、バーガースベクトルが小さな2つ転位に縦や横に分解している様子が捉えられた。このように、計算であらかじめ予測された転位構造の多形性が、実際に実験で確認されたことは、本分野において画期的な結果であった。今後、さらに不純物の拡散処理も施して、小傾角粒界の転位制御による量子細線も作っていく。

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 4 件)

- (1) Z. C. Wang*, M. Saito, K. P. McKenna, and Y. Ikuhara, “Polymorphism of Dislocation Core Structures at the Atomic Scale”, *Nature Communications*, 5, 3239–1–7 (2014) (査読有)
- (2) Z. C. Wang*, L. Gu, M. Saito, S. Tsukimoto, M. Tsukada, F. Lichtenberg, Y. Ikuhara, and J. G. Bednorz, “Spontaneous Structural Distortion and Quasi-One-Dimensional Quantum Confinement in a Single-Phase Compound”, *Advanced Materials*, 25, 218–222 (2013) (査読有)
- (3) I. Sugiyama, N. Shibata, Z. C. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, “Ferromagnetic Dislocations in Antiferromagnetic NiO” *Nature Nanotechnology*, 8, 266–270 (2013) (査読有)
- (4) C. L. Chen, Z. C. Wang*, M. Saito, T. Tohei, Y. Takano, and Y. Ikuhara, “Fluorine in Shark Teeth: Its Direct Atomic-Resolution Imaging and Strengthening Function” *Angewandte Chemie International Edition*, 126, 1569–1573 (2013) (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) Z. C. Wang, “Atomic and Chemical Analysis of Interfaces and Grain Boundaries in

Functional Materials”, Energy Materials Nanotechnology Spring Meeting, Las Vegas, NV, USA, (2014, 2. 28). (Oral) (Invited Talk)

- (2) Z. C. Wang, “Atom-by-atom Structural and Electronic Analysis of Interfaces and Grain Boundaries in Electronic Materials”, AIMR/UCL Materials Workshop, London, UK, (2013, 11. 21). (Oral) (Invited Talk)
- (3) Z. C. Wang, “Atom-Resolved Imaging of Grain Boundary Complex Superstructures in Polycrystalline Materials”, Nan Hua University, Hengyang, Hunan, China, (2013, 11. 17). (Oral) (Invited Talk)
- (4) Z. C. Wang, M. Saito, Y. Ikuhara, “Atom-by-atom Analysis of Functional Ceramics Interfaces”, Materials Science & Technology, Montreal, Quebec, Canada, (2013, 10. 30). (Oral) (Invited Talk) (Chairman)
- (5) Z. C. Wang, “Polymorphism of Dislocation Core Structures at the Atomistic Scale”, The First East-Asia Microscopy Conference, Chongqing, China, (2013, 10. 16). (Oral) (Invited Talk)
- (6) Z. C. Wang, “Defective Boundaries in and between Functional Ceramics”, International Symposium on Mechanics of Composite Materials, Chongqing, China, (2013, 5. 12). (Oral) (Plenary Talk)

[図書] (計 1 件)

- (1) Z. C. Wang, “Physics behind the Ohmic Nature in Silicon Carbide Contacts”, INTECH open, ISBN: 978–953–51–0917–4, Jan. 2013 (Most downloaded)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

王 中長 (ZHONGCHANG WANG)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構
准教授

研究者番号 : 20510548