

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24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19053002

研究課題名（和文）

ナノ機能元素制御高機能薄膜材料の創成

研究課題名（英文）

Development of functional thin films modified by nano-dopant

研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20220478

研究成果の概要（和文）：主に薄膜系材料の微細組織制御技術について研究を行い、次の結果を得た。SrTiO₃ ホモエピタキシャル薄膜ではレーザー照射エネルギー密度による微量のSr/Ti比の制御法を確立させた。Sr過剰では薄膜中にSrO層が形成し、Ti過剰ではSr空孔が形成するとともに、この欠陥構造は薄膜成長温度に依存して種々変化することを明らかにした。他に、化合物半導体の薄膜中転位密度の軽減方法、SrMnO₃では、薄膜中の欠陥構造とMnの価数変化、酸素イオンの周期構造について系統的に調べた。

研究成果の概要（英文）：We investigated and developed the controlling technique of the thin solid film microstructure by HRTEM, TEM and STEM as followings. In SrTiO₃ homo-epitaxial thin film growth, we developed a technique of controlling Sr/Ti ratio in the films by changing laser fluence. In Sr-excess films, excess SrO planar faults were formed while Sr vacancies are generated in Ti-excess ones in Ti-excess films. In addition, we also developed a technique of decreasing dislocation density in InGaAs films. In SrMnO₃ films, we systematically investigated a relationship between the defect structure in the films and the valence change of Mn ions, further, the defects structure of oxygen ion sub-lattices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	26,500,000	0	26,500,000
2008年度	28,300,000	0	28,300,000
2009年度	13,900,000	0	13,900,000
2010年度	19,700,000	0	19,700,000
2011年度	10,300,000	0	10,300,000
総計	98,700,000	0	98,700,000

研究分野：セラミック材料

科研費の分科・細目：材料工学 ・ 無機材料・物性

キーワード：薄膜、微細構造、点欠陥、PLD、チタン酸ストロンチウム、マンガン酸ストロンチウム、STEM、原子構造

1. 研究開始当初の背景

セラミック材料は一般に複雑な結晶構造を有し、その原子間の結合はイオン結合性ならびに共有結合性両者の特徴を併せ持つ。そのため材料の機能特性は、例えば、わずかな

原子構造の変化や微量のドーパント添加にも極めて敏感に反応し、材料本来が有する機能性とは大きく異なる特性を発現させることが可能となる。これは、機能元素を中心としたナノ領域における原子構造・電子状態の

変化が、機能発現を担う本質であることを意味しており、これらの領域を如何に制御しうるかが材料設計において重要となる。サブナノスケールレベルでの原子結合状態、電子状態をいかに分析評価し、系統的な理論の構築ができるか否かが、今後の材料設計のキーポイントとなる。従来、評価手法としては、高分解能電子顕微鏡法を用いた粒界原子構造の同定、組成分析、X線による構造解析などを主体として行われてきた。しかしながら、これら評価手法では材料設計においてもっとも必要とされるサブナノ領域での電子状態、すなわち、局在化した量子構造についての情報を測定することができない。これを行うためには、複合化された分光評価、すなわち、電子分光法による評価が必要不可欠である。この評価法に関する研究は、材料開発分野とは異なる電子分光に特化した研究グループにより純粋な物理領域で行われており、材料分野との連携がなされてこなかった。領域研究によるこれらの分野との連携が実現できれば、セラミック材料の量子構造制御手法による材料設計への道を拓くこととなる。本領域研究は、従来しばしば経験的手法に頼ってきた材料設計を、サブナノ計測評価と第一原理計算を主体とした計算的手法から執り行い、機能元素により構成される機能発現原理を構築することを目的としている。

2. 研究の目的

本計画研究では、このような連携研究に立脚した新規機能性材料の創出を狙い、種々の新機能特性の発現を期待できる薄膜材料の高品質薄膜成長方法の探索と、薄膜中の欠陥構造等に関する原子構造・電子状態のナノ、サブナノ計測と薄膜機能特性との相関などについて明らかにすることを目的とした。具体的には、(1)転位コアを利用したナノワイヤーデバイスの作製、(2)複合酸化物薄膜における超高精度化学量論性制御法の開発、(3)化合物半導体薄膜中の転位密度の低減、(4)酸化物多結晶体の微量ドーパントによる焼結挙動の制御法の開発、などについて行う。

3. 研究の方法

(1) 転位コアを利用したナノワイヤーデバイスの作製

化合物半導体薄膜中に形成されている貫通転位へドーパント添加を試み、その構造および電気特性について調べた。

(2) 複合酸化物薄膜における超高精度化学量論性制御法の開発

SrTiO₃ ホモエピタキシャル成長においてレーザー照射エネルギー密度を変化させてSr/Ti比を変化させた。そして、それらの薄膜中の原子構造と電子状態を詳細に調べ、微構造と機能特性との相関について調べた。

(3) 化合物半導体薄膜中の転位密度の低減

InGaAs などの化合物半導体の成長時に形成される貫通転位の密度を低減させるために基板材料表面に成長の起点となる窓を形成させ薄膜材料を成長させ、その微細構造を詳細に調べた。

(4) 酸化物多結晶体の微量ドーパントによる焼結挙動の制御法の開発

酸化物の焼結挙動を微量のドーパントを用いて制御する手法の開発を行った。アルミナ、イットリア粉末に対して、0.1~0.5mol%程度酸化物ドーパントを添加、混合し、大気中において焼結を行った。その焼結過程における収縮挙動について主にレーザー変異形を用いた線収縮計測から見積もった。焼結体の微構造をTEMなどによって解析した。

4. 研究成果

(1) 転位コアを利用したナノワイヤーデバイスの作製(GaN, AlN 薄膜貫通転位の転位構造と転位ナノ細線の作製)

ここでは、GaNの結果について示す。薄膜成長させたGaNの微細構造を調べたところ膜中には基板との格子不整合に起因する貫通転位が多数形成されていることを確認した。これらの貫通転位中へAlを熱拡散させて、貫通転位コア中へAlを拡散させた転位ナノ細線を作製した。薄膜中の貫通転位のTEM明視野像を図1に示す。

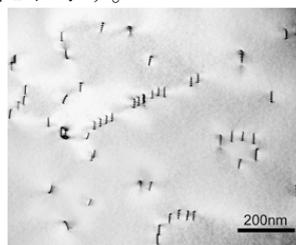


図1 Alを拡散させた転位細線明視野像

図に示されているように $\sim 10^9/\text{cm}^2$ 程度の貫通転位が形成されている。これらの転位に対して接触モードでのAFM計測により電流特性を直接計測した。その結果を、図2に示す。

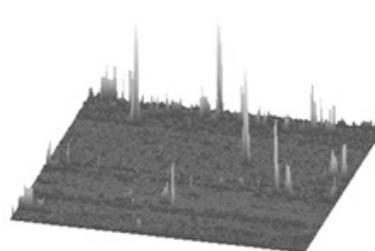


図2 AFMによる電流像

図に示されているようにAlを拡散させた転位線に沿って電流が流れていることが確認できる。詳細にその電圧-電流特性を検討したところ非線形特性が発現することを明らかにし、その機構はフレンケルプール機構であることを突き止めた。

(2) 複合酸化物薄膜における超高精度化学量論性制御法の開発

薄膜成長時のレーザー照射エネルギー密度と薄膜中の Sr/Ti 比については、図 3 に示す様な相関があることが明らかとなった。

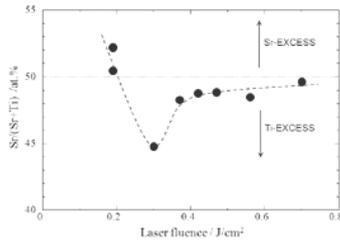


図 3 レーザーフルーエンスと Sr/Ti 比

レーザーエネルギー密度（レーザーフルーエンス）が 0.3 J/cm^2 以下では薄膜の陽イオン比は Sr 過剰となるのに対して、その値以下では Ti 過剰となる。すなわち、従来 PLD 法ではターゲット材料と同じ組成の薄膜を成長できるものと考えられてきたが、この一連の研究から PLD 法においてもレーザーフルーエンスに薄膜中の組成が依存して変化することが明らかにされた。この陽イオン比の変化に伴い得られる薄膜中には種々の欠陥構造が形成される。図 4 に Sr 過剰組成の薄膜の欠陥構造を示す。

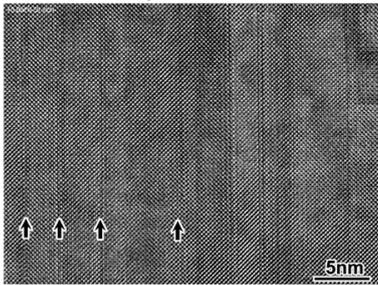


図 4 Sr 過剰薄膜の HRTEM 像

図中に矢印で示したように基板表面垂直方向に薄膜中に線状のコントラストが確認できる。これらについて HR-STEM 観察を行ったところ SrO 原子層であることが確認できた。すなわち、Sr 過剰組成の薄膜の場合には薄膜成長とともに過剰な Sr が SrO 層として成長することが分かった。この微細組織が Ti 過剰側では大きく変化する。

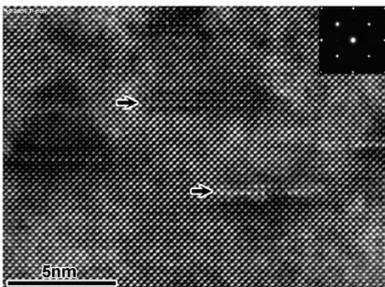


図 5 Ti 過剰薄膜の HRTEM 像

図 5 に Ti 過剰薄膜の高分解能象 (HRTEM) を示す。Ti 過剰薄膜では図 5 中に矢印で示すように基板表面に対して平行方向に短い線

状の欠陥構造が現れる。この欠陥では基板面垂直方向に格子膨張が認められ、その中心部において EELS 測定を行ったところ、Sr 空孔が形成されていることが明らかとなった(図 6)。

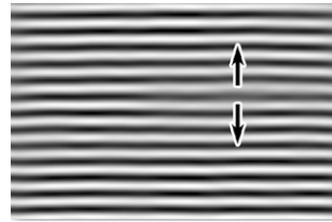


図 6 図 5 中の欠陥部の FFT 変換像

すなわち、Ti 過剰側では図 4 に示した Sr 過剰薄膜のように過剰な Ti が TiO_2 層を形成するのではなく過剰 Ti を Sr 空孔の形成で補償し、かつ、その空孔がクラスター化するということとなる。図 4 および図 5 に示したこれらの欠陥構造は薄膜成長温度が 750°C の場合の例であるが、種々の成長温度において成長させたところ、この様な欠陥構造は成長温度に対して変化することが明らかとなった。温度を上昇させて 950°C で成長させると、Sr 過剰側では SrO を形成するのではなく Ti 空孔が薄膜内に分布した構造となり、Ti 過剰側では Sr 空孔がクラスタリングせずに均一に分布する構造となることが明らかとなった。

(3) 化合物半導体薄膜中の転位密度の低減

InGaAs 化合物半導体の成長において、貫通転位の低減を目的として、Si 基板上に SiO_2 薄膜を堆積し、その一部を除去したいわゆる成長窓を形成させ、化合物半導体の成長を行った。この微小窓の部分では基板の Si が直接上面に露出している。このような特殊な基板を用いて成長させた結果、InGaAs の成長はこの微小窓を起点として成長し、その成長とともに基板表面平行方向への成長も進行することが分かった。すなわち、薄膜は微小窓を中心として横方向成長が生じる。その結果、薄膜成長とともに形成される貫通転位の多くは、この横方向成長により、薄膜の基板面垂直方向へ成長する率が大幅に減少し、薄膜状部においてはほぼ無転位の状態となることが明らかとなった。



図 7 (a) 微小窓基板上に成長させた InGaAs 薄膜の明視野像、(b) (a) 中に示した矢印部分を拡大した明視野像

図 7(b) に示すように基板表面近くでは貫通転位が認められるがその上部においては

貫通転位がほぼ認められず、微小窓基板を用いることにより、貫通転位を大きく低減させることに成功したものと考えられる。

(4) 酸化物多結晶体の微量ドーパントによる焼結挙動の制御法の開発

アルミナ、イットリア多結晶体について、微量ドーパントが焼結特性に及ぼす効果について調べた。ここでは、イットリアに関して得られた結果について述べる。

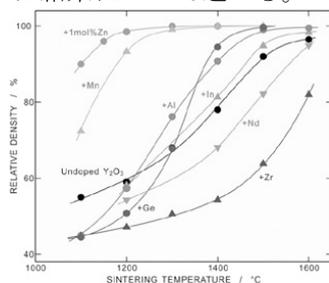


図 8 イットリア粉末の焼結特性と微量ドーパントの効果

図 8 はイットリア粉末に各微量の酸化物を添加したときのそれぞれの圧粉体の収縮に伴う相対密度を示した結果である。図からわかるように焼結挙動は、添加ドーパントによって種々変化することが確認できる。特に、無添加粉末では真密度に近くなるためには約 1600°C 程度の高温が必要であるが、わずかの ZnO を添加するとその温度が大きく低下し、約 1200°C において 98% 以上の密度が得られていることが分かる。この ZnO の添加効果は特筆すべきものである。これらの添加効果を系統的に整理したところ、焼結特性に及ぼすドーパントの添加効果は、酸素イオンとドーパントの電子状態に依存することを突き止めた。すなわち、酸素の最外殻軌道のエネルギーとドーパントの最外殻軌道のエネルギーの差 (ΔE) が小さいほど焼結特性が向上することが明らかとなった。この結果は、イオン結合性で議論することができる。 ΔE が小さい場合には添加したドーパントイオンと母材中の酸素イオンとのイオン結合性が小さくなり、一方、 ΔE が大きい場合には、イオン結合性が強くなる。イオン結合性が強くなると電気的な拘束の影響が大きくなり、その結果拡散速度が減少するものと考えられる。このことは、焼結特性の劣化をもたらす。これまで、焼結特性の改善は試行錯誤的に行われてきたが、ここで得られた成果は、添加元素の選択において、ある一定の指針を与えるものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 32 件)

- ① H. S. Lee, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, S. J. L. Kang and Y. Ikuhara,

“Characterization and atomic modeling of an asymmetric grain boundary”, *Physical Review B*, 84[19] 195319, 査読有, (2011) (DOI:10.1103/PhysRevB.84.195319).

- ② Y. Tokuda, S. Kobayashi, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara and T. Yamamoto, “Growth of Ruddlesden-Popper type faults in Sr-excess SrTiO₃ homoepitaxial thin films by pulsed laser deposition”, *Applied Physics Letters*, 99[17] 173109, 査読有, (2011) (DOI:10.1063/1.3656340).

- ③ H. Yoshida, K. Morita, B. N. Kim, K. Hiraga, K. Yamanaka, K. Soga and T. Yamamoto, “Low-Temperature Spark Plasma Sintering of Yttria Ceramics with Ultrafine Grain Size”, *Journal of the American Ceramic Society*, 94[10] 3301-3307, 査読有, (2011) (DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04583.x).

- ④ Y. Tokuda, S. Kobayashi, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara and T. Yamamoto, “Strontium vacancy clustering in Ti-excess SrTiO₃ thin film”, *Applied Physics Letters*, 99[3] 033110, 査読有, (2011) (DOI:10.1063/1.3616136).

- ⑤ S. Kobayashi, Y. Tokuda, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Sato, Y. Ikuhara and T. Yamamoto, “Cation off-stoichiometric SrMnO₃-delta thin film grown by pulsed laser deposition”, *Journal of Materials Science*, 46 [12] 4354-4360, 査読有, (2011) (DOI: 10.1007/s10853-010-5103-2).

- ⑥ T. Yamamoto, “Nano/sub-nano analysis based on high resolution transmission electron microscopy for ceramic materials 学術賞受賞解説論文”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119 8-15, 査読有, (2011).

- ⑦ S. Takeuchi, K. Edagawa, ‘Atomistic simulation and modeling of localized shear deformation in metallic glasses’, *Progress in Mater. Sci.*, 56 785-816, 査読有, (2011).

- ⑧ S. Amma, Y. Tokumoto, K. Edagawa, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, “Electrical current flow at conductive nanowires formed in GaN thin films by a dislocation template technique”, *Applied Physics Letters*,

96 [19] 193109 (2010)
(DOI:10.1063/1.3429604).

- ⑨ M. Deura, T. Hoshii, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, M. Takenaka, S. Takagi, Y. Nakano, M. Sugiyama, “Dislocation-Free InGaAs on Si(111) Using Micro-Channel Selective-Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy”, Applied Physics Express, 2[1] 011101, 査読有, (2009)
(DOI:10.1143/APEX.2.011101).
- ⑩ Y. Tokumoto, S. Amma, N. Shibata, T. Mizoguchi, K. Edagawa, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, “Fabrication of electrically conductive nanowires using high-density dislocations in AlN thin films”, J. Appl. Phys., 106, 124307, 査読有, (2009)
(DOI:10.1063/1.3270398).

〔学会発表〕(計 35 件)

- ① T. Yamamoto, “High Resolution Transmission Electron Microscopy Study for WC-Co based Cemented Carbides, Sintering 2011, Jeju, Korea (2011/8/30) (Invited).
- ② T. Yamamoto, “Grain boundaries in electroceramics”, XIII International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2010), Ise, Japan (2010/6/27-7/2) (Invited).
- ③ T. Yamamoto, “Characterization for grain boundaries, interfaces and surfaces by HRTEM and HAADF-STEM” The 10th International Symposium on Nanocomposites and Nanoporous Materials, Duksan, Korea (2009/12/3-5) (Invited).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：透光性 YAG 多結晶体とその製造方法
発明者：吉田 英弘、曾我 公平、山本 剛久
権利者：
種類：公開特許公報 (A)
番号：特許公開 2010-126430
出願年月日：平成 20 年 11 月 28 日
国内外の別：国内

名称：記憶素子およびその製造方法
発明者：大久保 勇男、山本 剛久、尾嶋 正治、組頭 広志、原田 尚之、菅野 弦哉、リップマー ミック、大西 剛、片山 正士、鯉沼 秀臣、松本 祐司
権利者：
種類：公開特許公報 (A)

番号：特許公開 2009-295941
出願年月日：平成 20 年 6 月 9 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ
<http://www.nanodopant.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)
名古屋大学・工学研究科・教授
研究者番号：20220478

(2) 研究分担者

枝川 圭一 (EDAGAWA KEIICHI)
東京大学・工学系研究科・准教授
研究者番号：20223654
杉山 正和 (SUGIYAMA MASAKAZU)
東京大学・工学系研究科・准教授
研究者番号：90323534
瀧川 順庸 (TAKIGAWA YORINOBU)
大阪府立大学・工学研究科・准教授
研究者番号：70382231
大西 剛 (OHNISHI TSUYOSHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・研究員
研究者番号：80345230

(3) 連携研究者なし