

令和元年6月2日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18983

研究課題名（和文）双結晶法を用いた半導体結晶転位の特性評価と機能開拓

研究課題名（英文）Bicrystal studies on structures of dislocations in semiconducting crystals

研究代表者

中村 篤智（NAKAMURA, Atsutomo）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20419675

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、規則的な転位が導入された無機半導体双結晶を作製し、双結晶の接合界面で形成される転位列の構造を精密に解析するとともに、その特性評価を試みることを目的とした。まず、双結晶法により、2個の単結晶基板を結晶方位がずれた状態で貼り合わせ、高温炉中で保持することにより直接接合させることで、規則的な転位列を人工的に作製することに成功した。その後電子顕微鏡を用いて転位列の構造解析を行った。さらには、原子間力顕微鏡を用いて、転位特性評価に挑戦した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

転位は、母相と大きく異なる電子・原子構造を有している。そのため、半導体材料における転位は、電子物性や光物性など無機半導体の重要な基礎物性をしばしば変質させる。通常、転位は半導体材料内部で四方八方に形成されているため、転位の特性評価が困難である。そこで本研究では、双結晶法を利用した規則的な転位列を半導体材料に導入できる可能性を検討し、実際に導入された転位組織を用いて半導体における転位特性を評価することに挑戦した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we fabricated inorganic semiconducting bicrystals including boundary dislocations with a regular spacing and then observed the structures of boundary dislocations at the resultant bonding interfaces.

First of all, we fabricated low-angle grain boundaries from the two single crystal plates by diffusion bonding at high temperatures. Next, we observed the atomic structures of grain boundaries using transmission electron microscopy.

As a result, we succeeded in fabrication of the low-angle grain boundaries in semiconducting oxides and in analyses of the atomic structure of the introduced boundary dislocations.

研究分野：結晶格子欠陥

キーワード：転位 格子欠陥 粒界 半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

結晶転位は、転位中心部のコア領域(転位コア)において、母相結晶とは全く異なる電子・原子構造を有している。その結果、半導体材料における転位コアでは、電子論的なバンド構造の変化や新たなドナー準位もしくはアクセプター準位の形成などが生じる。これらの現象により、結晶転位の存在が電子の移動度や光吸収特性、発光特性など無機半導体の基礎物性をしばしば低下させる。そのため、無機半導体材料の創製において、転位の発生と増殖を抑制することが重要と考えられている。

通常、転位は半導体材料内部で四方八方に方位制御されずに生成されており、バルク特性と転位特性の区別が困難な状態にある。つまり、結晶転位の構造や特性の変化を直接的に評価する研究手法が存在しなかった。そのため、半導体材料の特性に対する転位の影響に関する研究の多くが間接的な推察によるものであり、直接的に転位の特性を評価した研究例は少ない。したがって、半導体材料における転位の構造と特性を精密に測定する手法を確立し、その特性の起源を解明することができれば、半導体転位の本質的な理解に繋がる。

一方、研究代表者らは、絶縁体結晶に対して「双結晶法(図1)」を用いて、結晶転位の構造解析と物性評価を行ってきた実績がある。そこで本研究では、こうした双結晶法を利用した手法を半導体材料に適用することで、半導体の転位構造および物性発現メカニズムを解明できると考えた。双結晶法では、配列の制御された転位列の形成が実現できるため、転位の構造特性と機能特性の相関性をより精密に測定可能と期待される。

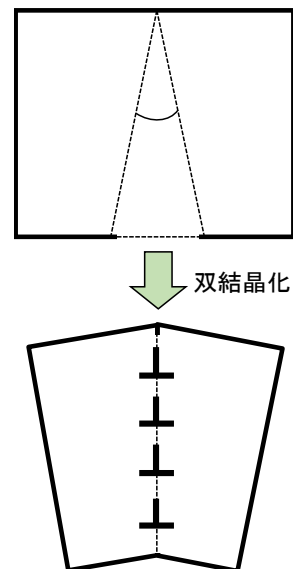


図1. 小角粒界を有する双結晶作製の模式図。単結晶から結晶方位がわずかに異なる2個の結晶を取り出し、それらを接合する。

2. 研究の目的

本研究では、双結晶法を用いて、規則的な転位が導入された無機半導体双結晶を作製し、双結晶の接合界面で形成される転位の構造を精密に解析するとともに、その特性評価を試みることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では以下の3項目を実施した。

3-1. 小角粒界を有する半導体酸化物双結晶の作製

双結晶法(図1)では、2個の単結晶を結晶方位がずれた状態で貼り合わせ、高温炉中で保持することにより直接接合させる。その結果、接合界面が結晶粒界となる。元の単結晶の方位を選択することで、任意の小角粒界を人工的に作製できる。本研究では、チタン酸ストロンチウムと酸化亜鉛の2種類の酸化物半導体に対して、「刃状転位」列の形成される小傾角粒界を作製する。

3-2. 透過型電子顕微鏡法(TEM)および走査型透過電子顕微鏡法(STEM)による結晶転位局所領域の原子・電子構造解析

小角粒界を有する双結晶の作製後には、設計通りに所定の転位が接合界面に形成されているか否かを確認する必要がある。そこで、本項目では、双結晶界面からTEM観察用の試料を作製し、マクロな転位列構造の解析を行う。また、転位コア領域の原子・電子構造は半導体の転位特性に密接影響している。そこで、転位コア領域についてのより高度な解析も行う。

3-3. 原子間力顕微鏡(AFM)を用いた結晶転位の局所電気特性評価

転位局所の電気伝導性をはじめとする各種電気的特性評価についてはAFMを用いて解析を行う。AFMにおいて導電性カンチレバーを用いて電圧を印加すると、カンチレバーを通じた貫通電流が測定可能となる。この測定方法においては、試料局所の導電性変化を検出可能となるため、バルクと転位の電気伝導性に差が小さい場合も転位の電気伝導性を検出できる可能性がある。

4. 研究成果

4-1. 酸化亜鉛におけるbasal転位

酸化亜鉛は、バリスタをはじめ、蛍光体や圧電素子などに利用される代表的な機能性酸化物の1つである。その粉末は白色であり、顔料やゴムへの添加剤、医薬品などに用いられるなど、幅広く応用されている。近年では、透明導電膜としても利用されている。ここで、ZnOの機能特性は結晶格子欠陥と密接な関係がある。そして、結晶格子欠陥のうち、粒界ならびに点欠陥については多数の研究報告がなされているが、線欠陥である転位についての研究報告は極めて少ない。そこで本研究では、双結晶法を用いて酸化亜鉛小傾角粒界を作製し、規則的な転位列を形成させることを試みた。作製された粒界の原子配列の詳細な解析ならびに積層欠陥構造の理論的な検討を行い、酸化亜鉛におけるbasal転位の構造を解明した。

本研究ではまず、 $[1-100]$ 軸を回転軸として(0001)面から -1° もしくは $+1^\circ$ 傾いた酸化亜鉛単結晶基板を2枚用意した。それらを重ね合わせ、0.1 MPaの荷重を掛けて 1120°C で10時間保持して接合し、双結晶を作製した。双結晶の光学写真を図2に示す。この時、双結晶界面には傾角 2° の小傾角粒界が形成され、傾角と転位間隔の幾何学的から、 $b = 1/3[11-20]$ の刃状転位が形成されると予想される。続いて、双結晶から切り出した試料を薄膜化し、電子顕微鏡を用いて粒界転位の構造観察を行った。

その結果、 $\{11-20\}/(1-100)$ 小傾角粒界では2種類ともに、約9 nmの間隔で刃状転位列が周期的に形成されていることが確認された(図3)。また、STEM観察結果から1本のbasal転位が粒界を挟んで2つの部分転位に分解しており、その分解面は粒界と垂直な(0001)面上にあることが明らかとなった。さらに結晶構造の幾何学的特徴から、 $b=1/3[11-20]$ のbasal転位が $b=1/3[10-10]$ と $b=1/3[01-10]$ の2つの部分転位に分解していると推察された。これらの部分転位の分解距離が1.9~2.1 nmであることから、ピーチ・ケラーの式を用いて(0001)面の積層欠陥エネルギーが $0.14\sim 0.16 \text{ J/m}^2$ と見積もられた。通常、小傾角粒界における転位は粒界と平行に分解する。これは、転位の弾性エネルギーがより低くなるためである。一方、本結果では粒界面に垂直に分解していた。このことから、粒界面である(11-20)面の積層欠陥エネルギーが(0001)面より高いことが示唆される。積層欠陥エネルギーについて、第一原理計算を用いて解析したところ、(0001)面の積層欠陥エネルギーが非常に低いこと、ならびに、(11-20)面の積層欠陥エネルギーが極めて高いことが確認された。

4-2. チタン酸ストロンチウムにおける粒界転位

チタン酸ストロンチウムは、ペロブスカイト構造を有する代表的な機能性酸化物材料の1つである。この材料では小角粒界を跨ぐ電気伝導において電流-電圧特性に非線形性が現れることが知られており、転位が電気特性に大きな影響を与えていると考えられている。しかしながら、転位の構造と電気特性の関係は未解明であった。そこで本研究では、小角粒界を有するチタン酸ストロンチウム双結晶を作製し、その転位構造の解析を行うとともに、転位が電気特性に影響する状況について調査を行った。

(100)面を粒界面とする小傾角粒界では、刃状転位列が周期的に形成されていることが確認された(図4)。一方、ねじり角を含む粒界では、 $[100]$ 刃状転位に加えて、回転軸方向にパーガースベクトルを有する $[210]$ 拡張転位もしくは $[110]$ 拡張転位が形成されていることが分かった。これらの拡張粒界は粒界の傾角に加えてねじり角を補償するために導入されたと考えられる。次に、還元処理を施した後の粒界を観察したところ、電子・原子構造の変化が生じないことが確認できた。さらに、電気伝導特性の評価を行ったところ、還元処理前では電気伝導性を示さず絶縁体のままとなっていた。一方、還元処理後はいずれも粒界部分においてのみ局所的に顕著な電気伝導性が発現することが分かった。本研究の結果、還元処理による転位列に沿った電気伝導性の発現を確認することに成功した。今後、チタン酸ストロンチウムにおける転位の電気伝導特性をより詳細に検討していく必要がある。

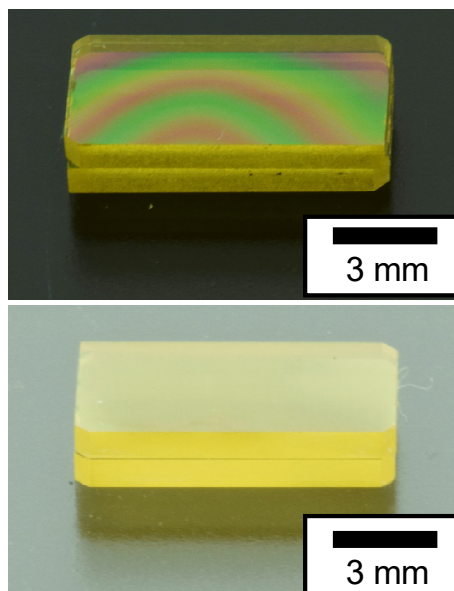


図2. 酸化亜鉛双結晶の光学写真。
(上) 接合前には干渉縞を確認できる。
(下) 接合後、干渉縞が消失する。

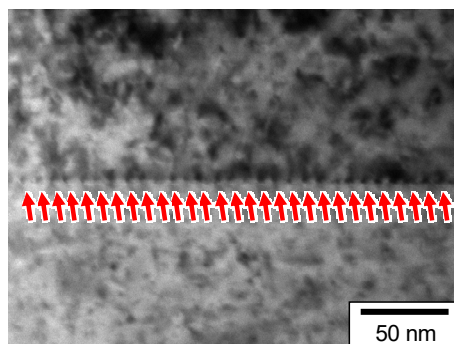


図3. 酸化亜鉛単結晶基板から作製された双結晶の接合界面の透過型電子顕微鏡写真。転位が規則正しく配列していることが確認できる。

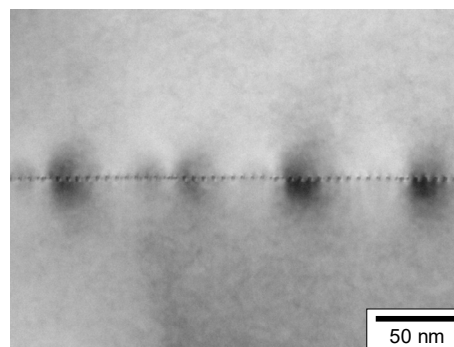


図4. チタン酸ストロンチウム単結晶基板から作製された双結晶の接合界面の透過型電子顕微鏡写真。転位が規則正しく配列していることが確認できる。大きなコントラストはねじり成分由来の大型転位($[210]$ 拡張転位)による。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

1. A. Nakamura, E. Tochigi, R. Nagahara, Y. Furushima, Y. Oshima, Y. Ikuhara, T. Yokoi, K. Matsunaga, Structure of the basal edge dislocation in ZnO, Crystals, 8, 127, 2018, 査読有り.
2. E. Tochigi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, Dislocation Structures in Low-angle Grain Boundaries of α -Al₂O₃, Crystals, 8, 133, 2018, 査読有り.
3. Y. Oshima, A. Nakamura, K. Matsunaga, Extraordinary plasticity of an inorganic semiconductor in darkness, Science, 360, 772-774, 2018, 査読有り.

〔学会発表〕（計 2 件）

1. 中村篤智, 野路健人, 古嶋佑帆, 栃木栄太, 幾原 雄一, 横井達矢, 松永克志, SrTiO₃ 双結晶を用いた転位のコア構造解析とその電気伝導特性評価, 日本金属学会 2018 年春期(第 162 回)講演大会, 2018.
2. 中村篤智, 栃木栄太, 長原亮太, 大島優, 横井達矢, 松永克志, 酸化亜鉛における basal 転位の構造と積層欠陥エネルギー, 日本機械学会 M&M2017 材料力学カンファレンス, 2017.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://designmt.mp.pse.nagoya-u.ac.jp/hp/english/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：栃木 栄太

ローマ字氏名：TOCHIGI, Eita

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：助教

研究者番号（8 桁）：5 0 7 0 9 4 8 3

(2) 研究協力者

該当なし

※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。