

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420662

研究課題名(和文) 界面転位配列制御による高密度量子細線デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of high density quantum wire by interfacial dislocation array

研究代表者

齋藤 光浩 (Saito, Mitsuhiro)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・客員共同研究員

研究者番号：00510546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化物結晶内部に配列させた転位部に機能元素を閉じこめる方法によって、固体内量子細線の作製や量子機能創生を目的とした。何も機能を所有していない絶縁体結晶内に意図的に転位を導入させ、転位に沿って機能元素を熱拡散することで、1次元的な量子細線を形成させることに成功した。自己組織的なプロセスを駆使した量子細線の合成および大量導入による、新機能創成・大容量化・デバイス化への指針を得ることができた。結晶界面工学・収差補正走査透過型電子顕微鏡・第一原理計算・数学理論を組み合わせ、新しいアプローチで研究を行った。基礎的観点だけでなく、量産面などのエンジニアリングの観点でも応用が広く期待される。

研究成果の概要(英文)：We succeeded to form quantum wires with quantum properties embedded in a solid oxide crystal.

In this work, MgO bicrystal symmetrical tilt GBs were used as model system. The bicrystals were fabricated by joining two MgO single crystal blocks (including residual impurities) under high temperature.

Analyses of microstructure near the GBs revealed specific periodical structures. The atomic-resolution EELS elemental mapping revealed impurities segregation only at a coincidence site lattice (CSL) boundary which shows good lattice matching. The CSL GB showed that the Ca atoms are localized at the GB mirror plane, but Ti atoms exist at the neighboring sites (layer) of Ca sites. The detailed analysis and the theoretical calculation also revealed that co-existence and interaction of Ca and Ti atoms near the MgO GB with specific bonding angle might provide conductive Ti channels. By using dislocation technology, a quantum wire with quantum properties can be self-organized.

研究分野：結晶界面工学

キーワード：転位 粒界 界面 電子顕微鏡 量子細線 酸化マグネシウム 第一原理計算 STEM

## 1. 研究開始当初の背景

### 機能元素局在量子構造

量子ドットや量子細線、量子井戸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分子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発現する可能性が指摘されている[2]。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。本研究で提案する転位芯拡散法を用いれば、図1のように局在量子細線を固体内に閉じ込めることができ、デバイスへの応用の容易さやハンドリングの良さだけでなく、学術的にも固体-量子構造の相互作用効果(電子やスピン制御)も期待できる。さらに、高配向薄膜材料を活用するなどして、量子細線を高密度に自己配列させることができれば、大容量化によってデバイスとして工業的な実用化も可能である。

[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、酸化物結晶内部に配列させた転位部に機能元素を閉じこめる方法によって、固体内量子細線の作製や量子機能発現化を目的とする。本来何も機能を所有していないどこにでも存在するような絶縁体結晶材料に対して、意図的に転位を導入させ、転位に沿って機能元素を熱拡散することで、1次元の局在量子細線を形成させる。このような原理的に単純な方法による形成技術確立し、限界まで転位密度を制御、さらに母材と機能元素の材料の組み合わせを最適化することで、自己組織的なプロセスを駆使した量子細線の合成および大量導入による、新機能創成・大容量化・デバイス化が究極の目標である。

### 転位芯拡散法による量子細線形成技術

結晶粒界や転位に不純物が偏析するという転位論の知識を活用し、ここまで添加元素を局在化させる技術の開発及び評価手法開発を行ってきた[3]。具体的には、結晶内部に量子細線を形成させる媒体として結晶の「転位」や「結晶界面」に着眼する。転位周囲に生じる弾性歪み場において、応力歪み緩和の

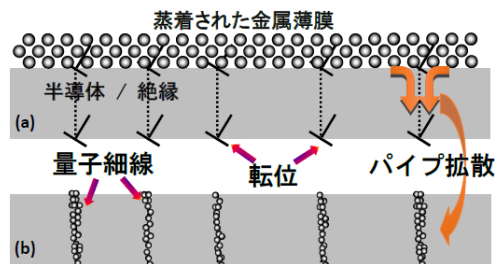


図1 導電性量子細線の作成プロセス(a)転位が貫通している表面に金属を蒸着 (b)熱処理によって、転位芯に沿って金属原子がパイプ拡散。

ために溶質元素の偏析(コットレル効果)や、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)が起こる。このような転位論に基づく格子欠陥-固溶原子の相互作用を利用して、機能元素を転位や結晶粒界に沿って拡散・固着させることで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の創出が期待される。

[3] Z. C. Wang, M. Saito (他 5 名), *Nature* **479**, 380 (2011) DOI: 10.1038/nature10593

## 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周期配列させることを試みる。3種類のモデル粒界として、粒界での格子整合性が良い対応格子方位関係を持つ対応格子粒界、対応方位関係から僅かに傾角させた近似対応格子粒界、大きく傾角させた非対応格子粒界について比較する。図2のように、2つのブロックの等価な低指数面(100)を[001]軸回りに互いに $2\theta$ をなす角度を持たせて接合できるように対称に切断し、鏡面加工・洗浄後、高温(1500°C10時間)で接合した。

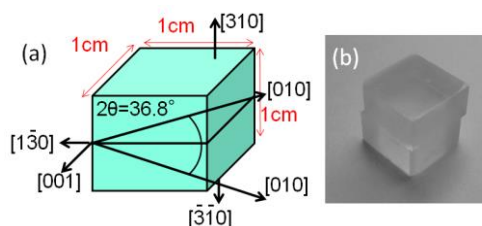


図2 MgO バイクリスタル粒界の(a)接合方位関係と(b)接合後の状態。

対応格子( $\Sigma 5$ )粒界、近似対応格子粒界、非対応格子粒界それぞれの接合角  $2\theta$  を  $36.8^\circ$ 、 $35.3^\circ$ 、 $25.3^\circ$ とする。さらに、接合時の熱処理によって、あらかじめ MgO 結晶ブロックに含まれていた極微量の不純物元素を転位に沿って偏析・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。最終的に粒界の断面を 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

粒界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  $0.1\text{nm}$  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。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、安定構造をシミュレーションした。

## 4. 研究成果

### (1) $\Sigma 5$ 粒界

MgO  $\Sigma 5(310)[001]$ 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 観察から粒界に対して上部の MgO(310)面および下部の MgO(310)面が平

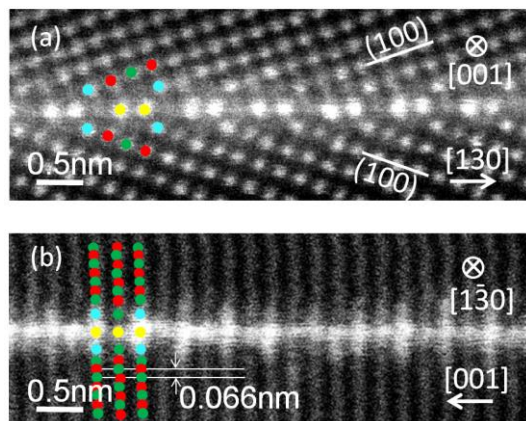


図 3 MgO バイクリスタル粒界の HAADF-STEM 像。(a)[001]投影、(b)[1-30]投影。

行に形成し、粒界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。

図 3(a)は粒界を  $[001]_{\text{MgO}}$  方向から撮影した HAADF-STEM 像である[3]。上下 MgO バルク結晶部の全ての輝点は 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、粒界では、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粒界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  $0.62\text{nm}$  で、 $\Sigma 5$  の共有格子点間隔の周期と一致する。粒界では、これらの不純物を含めてバルクには存在しない特徴的な周期構造を形成していることがわかる。その最小の周期がいわゆる構造ユニット(SU)となっている。

さらに EELS による不純物分析を行った結果、粒界近傍に Ti と Ca が存在することがわかった。図 4 では、Ti 原子、Ca 原子、O 原子それぞれの原子分解能の EELS マッピング像と HAADF-STEM 像(図 4 左上)を示す[3]。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 原子は粒界面上の輝点ペアの格子点に局在している一方、Ti 原子は粒界には存在せず、粒界に隣接するサイト(構造ユニットの角)に存在していることがわかる。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、完全ではないがある程度推定できる。

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粒界原子構造を見積もった。図 5(左)に示す構造がその最安定粒界構造である。構造ユニットの大きさや不純物の位置は、

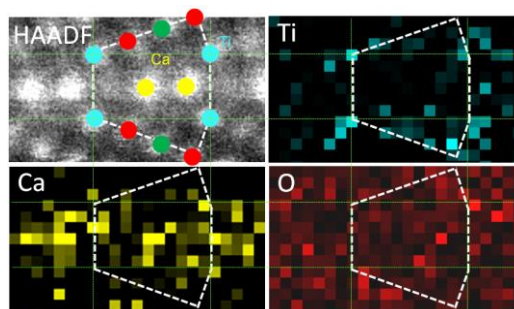


図 4 MgO バイクリスタル粒界の原子分解 EELS マッピング像。(左上は HAADF-STEM 像)。



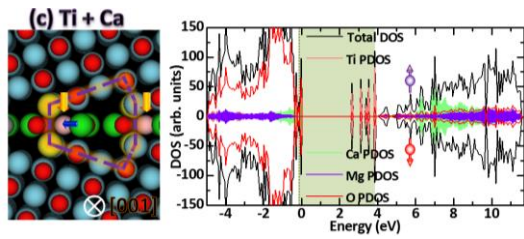


図 5 Ca, Ti 不純物偏析, Mg 空孔, Ca 格子間原子を考慮して構造緩和させた MgO  $\Sigma 5$  粒界の原子構造モデルと局所状態密度。

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明らかになった。

実験で得られた構造モデル(図 5)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[3]。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 MgO バルクの電子状態に寄与しないが、粒界のエネルギーを低下させる。また Ti と共偏析することで、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(SrTiO<sub>3</sub> 結晶中の)4 価の陽イオンの Ti(図 6(a))と(LaTiO<sub>3</sub> 結晶中の)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[3]。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。

このように粒界の欠陥構造である構造ユニットと不純物の自己拡散現象を活用し、Ca 原子と Ti 原子が同時に結晶粒界に偏析させ、原子スケールで規則配列した自然には存在

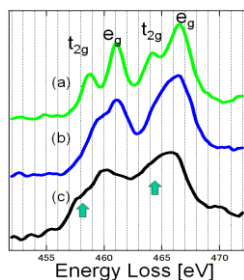


図 6 Ti-L edge の ELNES スペクトル. (a) SrTiO<sub>3</sub> 結晶中の Ti<sup>4+</sup>, (b) LaTiO<sub>3</sub> 結晶中の Ti<sup>3+</sup>, (c) MgO  $\Sigma 5$  粒界中の Ti.

しない低次元量子構造形成させることができた。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)と特異な電子状態を形成していることが明らかになった。

## (2) 近似対応格子粒界

近似対応格子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。また図 7(a)の ABF-STEM 像では、 $\Sigma 5(310)$  の構造ユニット(SU5)が支配的だが、 $\Sigma 17(410)$  粒界の構造ユニット(SU17)が、周期的に 5~6 つの SU5 を間に挟むように挿入されていることがわかった。この周期は刃状転位の周期とほぼ一致していた。図 8 は  $\Sigma 5$  粒界断面の模式図である。上下の結晶の格子点を仮想的に重ね合わせると、整合する格子点が周期的に存在し、粒界で共有する。その共有面を中心対称として SU5 が形成される(図 8 では不純物偏析による粒界に垂直な方向への並進移動は考慮していない)。この図の上で SU17(紫色の線)の頂点は幾何学的に完全に対応格子点と一致しない。ミラー面上の頂点だけが一致する。本来 SU17 のミラー面は(410)だが、支配的な SU5 のミラー面(310)に平行になるように、実験では SU17 は変形している。図 8 の SU17 は右端の口が開いているが、 $b_y$  だけ格子が片方ゆがめばそこも新たな対応格子点となる。つまり、この対応方位関係からの僅かなずれ( $-1.6^\circ$ )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いわゆる Displacement Shift Complete (DSC) 刃状転位( $b_y$ )を導入している。変形した SU17 の存在は暗に、DSC 転位が導入されているこ

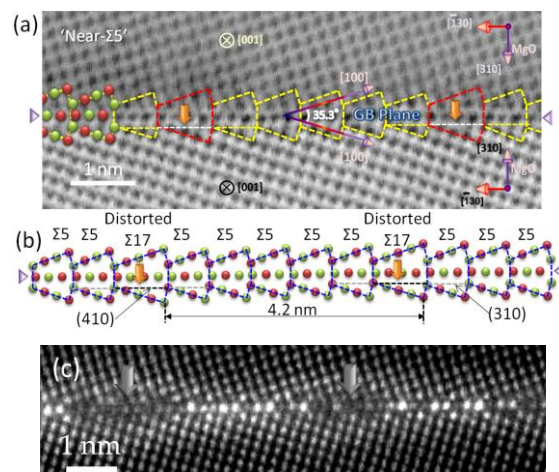


図 7(a) MgO 近似対応粒界の ABF-STEM 像 (b)  $\Sigma 5$  粒界の構造ユニットと変形した  $\Sigma 17$  粒界の構造ユニットを周期的に配列させた模式図 (c)HAADF-STEM 像。

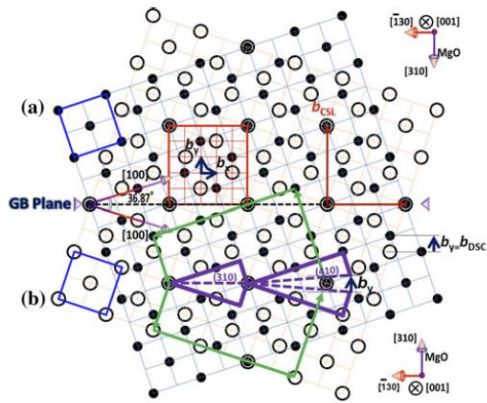


図 8 MgO  $\Sigma 5$  粒界断面の模式図. 上下の格子点を仮想的に重ね合わせると、周期的に整合する格子点が存在し、粒界で共有する。

とを意味する。ひずみを伴う変形した SU17 にミスマッチを局在化させ、大部分で安定な SU5 を保持していることが明らかになり、転位と構造ユニットの関連性が示唆された。

また、対応格子粒界および近似対応格子粒界(図 7(c))共に、極微量の残留不純物が SU5 のユニット内に選択的に偏析し、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。

### (3) 非対応格子粒界

近似対応格子粒界では、マイノリティーである構造ユニット SU17 が周期的に挿入されていることがわかった。特に、この SU17 は互いに反発するように最も離れ合う位置に挿入される。このように 5~6 つの SU5 と 1 つの SU17 の並びが集合体となって、集合体そのものが周期配列する。それが暗に DSC 転位が周期配列していることと同じになり、粒界の格子整合性を保っている。 $2\theta = 25.3^\circ$  の粒界は、近似対応格子粒界より高次の面指数を持ち不安定な粒界と考えられる。図 9 の HAADF-STEM 像からは、複数の種類の構造ユニットの並びに複雑に分解している様子が見て取れる。大部分は赤い矢印で示す SU17 と青い矢印で示す SU13 が交互にペア

になって配列しているが、そのペアの配列が乱れ、SU17 が連続で挿入されているところがある。これらは 7 対のペア(BC) と 1 つ SU17 が集合体(7(BC)+C)となって、それが周期配列して、極めて大きな周期構造を形成していることを示している。そのマイノリティーである SU17 の存在が DSC 転位そのものであり、粒界整合性を高めていると推察される。

### (4) 構造ユニットの分解則

面指数の大きな粒界面が自然界に存在することは殆どなく、緩和によって指数の小さな粒面に分解することが幾つか報告されている。A. P. Sutton[4]は、基本となる低エネルギー面の線形和によって一般の粒界面が表されることを提唱した。また、Gui-Jin Wang[5]は、数値シミュレーションにより粒界構造を予測した。

粒界の幾何学理論である O 格子理論[6]を実験のモデルシステムである MgO 粒界に適応し一般化すると、立方晶対称傾角[001]対応格子粒界面に関して、(qp0)面の構造ユニットの周期は p であることが導かれる。ここで p と q は互いに素な  $q > p > 0$  を満たす整数であり、(qp0)面が回転角  $2\theta$  に対応する対応格子粒界面であるとき  $\cot 2\theta = q/p$  を満たす。一方、回転角  $0^\circ$  から順に p を並べ 9 以下のものを抜き出すと、次の数列  $\{p_n\}$  が周期的に現れる。  $p_n: 1, 9, 8, 7, 6, 5, 9, 4, 7, 3, 8, 5, 7, 9, 2, 9, 7, 5, 8, 3, 7, 4, 9, 5, 6, 7, 8, 9, 1$ 。

例えば、両端の  $p_1 = 1, p_{29} = 1$  はそれぞれ  $\Sigma 5(310)$  面 ( $2\theta = 36.869^\circ$ )、 $\Sigma 5(210)$  面 ( $2\theta = 53.130^\circ$ ) に対応する。このとき  $p_7 = 9$  は  $\Sigma 353(25\ 9\ 0)$  面 ( $2\theta = 39.597^\circ$ ) に対応し、 $(25\ 9\ 0) = 7(310) + 2(210)$  と分解する。ところで  $p_7 = p_6 + p_8 (= 5 + 4)$  であるから、 $(25\ 9\ 0)$  面はより小さな周期 5 と 4 に分解すると考えられる。 $p_6 = 5$  は  $\Sigma 221(14\ 5\ 0)$  面 ( $2\theta = 39.307^\circ$ )、 $p_8 = 4$  は  $\Sigma 137(11\ 4\ 0)$  面 ( $2\theta = 39.966^\circ$ ) に対応する。 $(14\ 5\ 0) = 4(310) +$

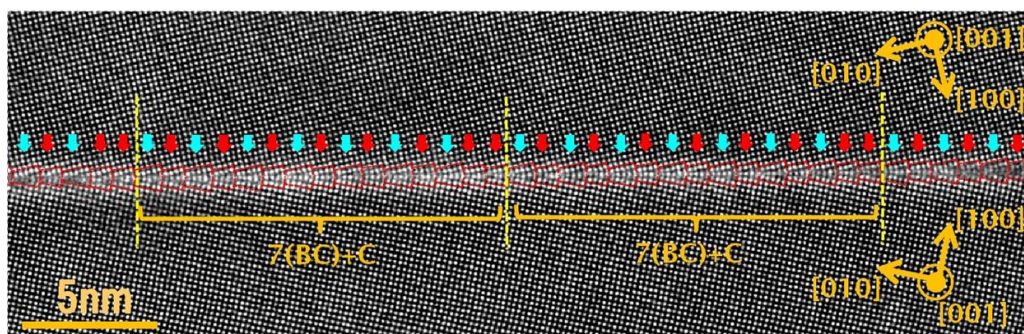


図 9 MgO  $2\theta = 25.3^\circ$  の非対応格子粒界の HAADF-STEM 像.

(210)、(11 4 0) = 3(310) + (210)と分解するとすれば、A = (310)、B = (210)とすると、それぞれ AAAAB および AAAB という構造ユニット列を1周期とする構造を持つ。従って(25 9 0)面は AAAAB AAAB を1周期とする構造を持つ。同様に、 $p_n$ の太字部分は  $p_n = p_{n-1} + p_{n+1}$ を満たし、周期の分解が生じる。結果として、数列  $p_n$  は、Farey 数列[7]の F9 に現れる分母である。Farey 列の構成を逆に辿り、 $p$  が大きい一般の(qp0)面に対しても分解律を構成できる。

この Farey 数列による数学的予測は、近似対応格子粒界や非対応格子粒界の実験結果と良く一致していた。粒界構造と Farey 数列の関係性を見出し、任意の接合角に対して粒界面を任意の精度で求め、構造ユニットの配列を予測する方法を新たに構成できた。

[4] A. P. Sutton, V. Vitek, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **309**, 1-68 (1983).

[5] Gui-Jin Wang, V. Vitek, *Acta Metall.*, **34**, 951-960 (1986).

[6] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin (1970).

[7] J. Farey, *Philos. Mag.*, **47**(217), 385-386 (1816).

#### (5) まとめ

本研究では、転位工学を活用し粒界転位や構造ユニットの制御および量子細線の配列に成功した。実験と数学との組み合わせによって、構造ユニットの配列は Farey 数列で記述できることから、接合角度の調整で粒界転位や構造ユニットの配列の仕方を制御できることが示された。一部の特定の構造ユニット内に不純物が安定に存在し、一次的に配列して、特異な電子状態を持つ量子細線を高密度で自己形成させていることが明らかになった。今後、このような結晶粒界における転位や構造ユニット制御、量子細線の自己組織配列メカニズムを積極的に活用することで、新しい物性を創生する基礎的観点だけでなく、量産面などのエンジニアリングの観点でも応用が広く期待できると思われる。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

1. J. J. Bean, M. Saito, S. Fukami, H. Sato, S. Ikeda, H. Ohno, Y. Ikuhara, and K. P. McKenna, *Scientific Reports*, **7**, 45594-1-9 (2017). “Atomic structure and electronic properties of MgO grain boundaries in tunneling magnetoresistive

devices”, DOI: 10.1038/srep45594. 査読有  
2. K. Inoue, M. Saito, C. Chen, M. Kotani, and Y. Ikuhara, *Microscopy*, **65**(6), 479-487 (2016). “Mathematical analysis and STEM observations of arrangement of structural units in <001> symmetrical tilt grain boundaries”, DOI: 10.1093/jmicro/dfw034. 査読有

3. K. Inoue, M. Saito, Z.C. Wang, M. Kotani, and Y. Ikuhara, *Mater. Trans.*, **56**(12), 1945-1952 (2015). “On the decomposition formula of <001> symmetrical tilt grain boundaries”, DOI: 10.2320/matertrans.M2015277. 査読有

4. K. Inoue, M. Saito, Z.C. Wang, M. Kotani, and Y. Ikuhara, *Mater. Trans.*, **56**(3), 281-287 (2015). “On the periodicity of <001> symmetrical tilt grain boundaries”, DOI: 10.2320/matertrans.M2014394. 査読有

5. M. Saito, Z. Wang, and Y. Ikuhara, *J. Mater. Sci.* **49**, 3956-3961 (2014). “Selective impurity segregation at a near- $\Sigma 5$  grain boundary in MgO”, DOI: 10.1007/s10853-014-8016-7. 査読有  
[学会発表] (計4件)

1. 齋藤光浩, 石川亮, 大西市朗, 沢田英敬, 井上和俊, 柴田直哉, 幾原雄一, “Dual SDD 検出器搭載 STEM による MgO 粒界の原子分解能 EDS マッピング”, 日本顕微鏡学会, 2016年6月16日, 仙台国際センター・宮城県仙台市

2. K. Inoue, M. Saito, C.L. Chen, M. Kotani, and Y. Ikuhara, “Mathematical Analysis and STEM observations of Symmetrical Tilt Grain Boundaries”, THE 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM on ADVANCED MICROSCOPY and THEORETICAL CALCULATIONS (AMTC5), 2016年5月12日, Nagoya, Japan

3. 齋藤光浩, 井上和俊, 王中長, 幾原雄一, “MgO バイクリスタル Near $\Sigma 5$ (310)[001]粒界に形成される超構造原子配列の構造解析”, 日本金属学会, 2015年3月20日, 東京大学駒場キャンパス・東京都目黒区

4. M. Saito, K. Inoue, Z.C. Wang, M. Kotani, and Y. Ikuhara, “Atomic structure analysis of MgO Near-Sigma 5 (310) [001] Symmetrical Tilt Grain Boundary”, THE 18TH INTERNATIONAL MICROSCOPY CONGRESS (IMC2014), 2014年9月8日, Prague, Czech Republic

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

齋藤 光浩 (SAITO MITSUHIRO)  
東京大学・工学系研究科・研究員  
研究者番号：00510546