

博士論文

エネルギー材料の界面および転位の構造解析

菅原 義弘

目次

| | |
|--|----|
| 第1章 序論..... | 1 |
| 1.1 緒言..... | 1 |
| 1.2 薄膜材料における界面構造評価..... | 4 |
| 1.2.1 異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長..... | 4 |
| 1.2.2 界面の格子整合性を定義する種々の概念..... | 9 |
| 1.2.3 界面構造を理解するための解析手法..... | 18 |
| 1.3 パワー半導体材料における転位構造評価..... | 29 |
| 1.3.1 結晶中の転位..... | 29 |
| 1.3.2 転位のバーガスベクトルを決定するための解析手法..... | 35 |
| 1.4 本論文の構成..... | 47 |
| 参考文献..... | 48 |
| 第2章 YBa ₂ Cu ₃ O _y 系超電導薄膜の界面構造..... | 51 |
| 2.1 緒言..... | 51 |
| 2.2 実験方法..... | 53 |
| 2.2.1 超電導膜形成..... | 53 |
| 2.2.2 超電導特性評価..... | 53 |
| 2.2.3 試料作製と透過電子顕微鏡解析..... | 54 |
| 2.3 実験結果および考察..... | 54 |
| 2.3.1 YBa ₂ Cu ₃ O _y /NdGaO ₃ 系..... | 54 |
| 2.3.2 YBa ₂ Cu ₃ O _y /MgO系..... | 63 |
| 2.4 結論..... | 67 |
| 参考文献..... | 68 |
| 第3章 Li ₂ MnO ₃ 系リチウムイオン電池正極薄膜の界面構造..... | 69 |
| 3.1 緒言..... | 69 |
| 3.2 実験方法..... | 69 |
| 3.2.1 薄膜形成および充放電特性評価..... | 69 |
| 3.2.2 電子顕微鏡観察..... | 70 |
| 3.3 実験結果および考察..... | 71 |
| 3.3.1 液系電池構成のLi ₂ MnO ₃ 正極薄膜..... | 71 |
| 3.3.2 全固体電池構成のLi ₂ MnO ₃ 正極薄膜..... | 80 |
| 3.4 結論..... | 88 |
| 参考文献..... | 89 |
| 第4章 Ti金属/6H-SiC半導体の界面制御とTiの特異構造..... | 91 |
| 4.1 緒言..... | 91 |

| | | |
|-------|------------------------------------|-----|
| 4.2 | 実験方法..... | 91 |
| 4.2.1 | 薄膜形成..... | 91 |
| 4.2.2 | 電子顕微鏡評価..... | 93 |
| 4.3 | 実験結果および考察..... | 93 |
| 4.3.1 | Si 終端面上に形成された fcc-Ti 薄膜..... | 93 |
| 4.3.2 | C 終端面上に形成された fcc-Ti 薄膜..... | 98 |
| 4.3.3 | 界面方位関係と格子整合性..... | 100 |
| 4.3.4 | 界面および膜内での転位形成..... | 102 |
| 4.4 | 結論..... | 103 |
| | 参考文献..... | 103 |
| 第 5 章 | 4H-SiC の結晶成長において形成される転位の構造..... | 105 |
| 5.1 | 緒言..... | 105 |
| 5.2 | 実験方法..... | 108 |
| 5.2.1 | 六角形 M サイズピット直下からの転位抽出..... | 108 |
| 5.2.2 | キャタピラーピット直下からの転位抽出..... | 109 |
| 5.2.3 | 電子顕微鏡評価..... | 109 |
| 5.3 | 実験結果および考察..... | 110 |
| 5.3.1 | 大型六角形ピット直下の貫通転位..... | 110 |
| 5.3.2 | キャタピラーピット直下の階段状貫通刃状転位..... | 113 |
| 5.4 | 結論..... | 120 |
| | 参考文献..... | 121 |
| 第 6 章 | GaN の結晶成長において形成される転位の構造..... | 123 |
| 6.1 | 緒言..... | 123 |
| 6.2 | 実験方法..... | 126 |
| 6.2.1 | HVPE-GaN 自立基板..... | 126 |
| 6.2.2 | MOCVD-GaN/Si..... | 127 |
| 6.3 | 実験結果および考察..... | 128 |
| 6.3.1 | HVPE-GaN における転位の非輻射再結合挙動..... | 128 |
| 6.3.2 | HVPE-GaN における転位のバーガスベクトルによる分類..... | 134 |
| 6.3.3 | HVPE-GaN における転位線の 3 次元可視化..... | 145 |
| 6.3.4 | MOCVD-GaN/Si の転位構造..... | 147 |
| 6.4 | 結論..... | 164 |
| | 参考文献..... | 166 |
| 第 7 章 | 総括..... | 171 |
| | 研究業績..... | 176 |
| | 主要論文..... | 176 |

| | |
|-----------|-----|
| 国際会議..... | 177 |
| 解説論文..... | 178 |
| 関連論文..... | 179 |
| 国内会議..... | 186 |
| 研究会等..... | 188 |
| 招待講演..... | 190 |
| 謝辞 | 191 |

第1章 序論

1.1 緒言

高効率 (低損失) かつ長期に安定した電力の輸送および変換を実現するための高温超電導ケーブルやワイドバンドギャップパワー半導体デバイス、大容量かつサイクル安定性に優れた電力の貯蔵や供給を実現するリチウムイオン二次電池は、次世代のエネルギー材料として大きく期待されている材料であり、実用化のための研究開発が盛んに行われている。しかし、これらエネルギー材料が有している優れた物性を最大限に引き出すためには、材料特性に大きな影響を及ぼす格子欠陥を適切に制御した単結晶あるいはそれに準じた高い二軸配向性を有する高品質の薄膜やバルク結晶が必要となる。そのため、これらの材料プロセス技術には、結晶内の格子欠陥を大幅に低減した高品質のバルク結晶や、単結晶基板上へのエピタキシャル成長を促した高配向膜の実現といった、極めて要求の高い界面や格子欠陥の構造制御が求められる。

しかしながら、バルク単結晶を育成する場合や薄膜を単結晶基板上にエピタキシャル成長させる場合、結晶成長過程やその後の結晶加工工程において、様々な要因により多種多様な格子欠陥が導入される。例えば、薄膜/基板界面における格子定数差、弾性定数差、熱膨張係数差、化学反応性などといった種々の界面因子^(1,2,3)や、単結晶上への薄膜形成あるいは種結晶上への結晶育成時における製造方法、温度、雰囲気、成長速度などの製造条件、結晶加工やデバイス形成過程などがその要因として挙げられる。格子欠陥とは、3次元的に整然と並ぶ原子の周期構造が途切れる領域であり、しばしば電気的中性条件が失われた領域となることが報告されていることから、材料が有している本来の物性を大きく低下させたり、特異な物性を発現させたりする領域となる^(4,5)。そのため、結晶が有している本来の周期構造からの乱れ、すなわち、格子欠陥が導入されることによる特性劣化や特異現象の発現といった欠陥構造と材料挙動との対応関係を解明することが、優れた材料を開発するための重要な糸口となる。

近年、地球温暖化の緩和を目的とした低炭素社会を実現する取り組みの一つとして、デジタルトランスフォーメーション (DX) が盛んに取り上げられるようになった。我々の研究分野においても、ビッグデータと人工知能 (AI) というデジタル技術を活用して研究開発プロセスを大幅に改善していく試みが盛んに行われている。これに類似した事例として、一部の界面構造や格子欠陥が導入された結晶構造を対象に、電子顕微鏡による実験解析的なアプローチと第一原理計算などを用いた計算科学的なアプローチとの連携が従来から進められている^(6,7,8)。しかしその一方で、異種材料界面における界面転位を含む構造ユニットのサイズや、バルク結晶の転位芯周辺に発生するひずみ場の緩和サイズによっては、大規模な計算機を用いても界面の最適構造の計算やエネルギー計算には膨大な時間を要する事例が数多く残されていることも事実である。また、計算負荷を軽減するために導入される各種近似も、実験事実からの乖離を可能な限り小さくしなければならないという課題と現実的な計算時間とのトレードオフの関係にある。そのため、全てのケースに対して実験解析的なアプローチと計算科学的なアプローチとの連携を図ることは難しい。

このような背景を踏まえて、両アプローチから得られる知見をより有機的に関連づける場合や、計算科学的なアプローチが困難な場合における深い理解を得るためには、ホモ/ヘテロ界面や種々の格子欠陥の構造と材料特性との相関関係を正しく理解し、界面構造や欠陥構造の形成機構を解釈するために培われてきた従来の概念を適用・発展させて、普遍的かつ包括的に解釈可能な上位の概念を構築することが不可欠となる。

ここで、産業応用の観点から必要とされている幾つかの材料に対する要求性能について述べる。高温超電導線材、ワイドバンドギャップ半導体デバイス、リチウムイオン二次電池は、いずれも省エネルギー・高効率のエネルギー輸送・変換・貯蔵を可能にする機能材料として、一部では既に実用化が進められている。しかしその一方で、社会実装において求められる近年の高い要求仕様を満たすべく、更なる特性向上が不可欠となっている。例えば、優れた臨界温度 (T_c) と臨界電流密度 (J_c) を有する酸化物高温超電導線材は、先に発見された金属系超電導材料と比べ、液体ヘリウムを必要としない電力輸送が可能となる利点を有している。しかし、より電力損失の少ない超電導線材を実現するためには、大電流通電時の自己磁場により強く影響を受ける臨界磁場 (H_c) 特性を更に引き上げる必要がある。そこで、下部臨界磁場 (H_{c1}) を越えて超電導体内を貫く磁束量子の運動を抑えるために、強いピンニングサイトの導入が必須となる。その解決策の一つとして、磁束線を捕捉するための人工ピンを製造プロセスにおいて意図的に導入する試みがなされている⁽⁹⁾。

リチウムイオン二次電池の研究開発においては、従来品より更にエネルギー密度が高く、サイクル安定性に優れた電池が求められる。高容量化については、正極活物質内に Li 組成が多く含まれる Li 過剰 (Li_2MnO_3 単相あるいは混晶) 系材料が有力な候補材料の一つとなっている。また、サイクル安定性の観点から、従来の液系電解質を用いる電池で問題となっている固体電解質界面相 (solid electrolyte interphase: SEI) の影響を軽減するために、固体電解質を用いた全固体型のリチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われている^(10, 11)。単相 Li_2MnO_3 正極を用いた全固体電池では、SEI の影響を軽減すると共に Li イオンの脱挿入過程における電気化学反応のメカニズムが比較的単純になることが期待できることから、充放電過程と高容量相への遷移過程や構造変化とを対応づけて解明する試みがなされている⁽¹²⁾。

4H-SiC や GaN といった次世代パワー半導体においては、Table 1.1 に示すように、バンドギャップ、絶縁破壊電界強度では Si に比べて優れた物性を有している。しかしながら、4H-SiC、GaN 共にウルツ鉱構造を有する結晶であることから、結晶成長が困難な材料であり、その結晶内には多種多様な欠陥が高密度に存在する。これら全ての欠陥を無くすことは困難であるため、パワーデバイスの実用化においては、特性に悪影響を及ぼすデバイスキラー欠陥にターゲットを絞って欠陥密度を低減することが現実的な対策となっている。しかし、マクロな挙動である電気特性に影響を及ぼす要因とナノレベルの格子欠陥との対応関係を評価することは容易ではない。そのアプローチの一つとして、加工起因の欠陥形成を除外するために、結晶成長後の単結晶表面に対して CL や PL などの分光法や化学エッチングによるエッチピット形成を適用し、格子欠陥位置やその電気的性質を把握した上で欠陥種の構造的特徴を明らかにする試みが有力

な方法と考えられる。

Table 1.1 種々のパワー半導体材料の物性比較

| | Si | 4H-SiC | GaN | β -Ga ₂ O ₃ | Diamond |
|---|-------|--------|-------|---|---------|
| Bandgap (eV) | 1.12 | 3.2 | 3.39 | 4.8~4.9 | 5.6 |
| Breakdown electric field (MV/cm) | 0.3 | 3 | 5 | 8 | 10 |
| Electron mobility (cm ² /Vs) | 1,450 | 950 | 2,000 | 300 | 4,000 |

これらの材料開発を推進する上で最も重要となるのが、薄膜を形成する際の材料界面の構造や、バルク結晶を形成する際に結晶内に導入される格子欠陥の構造である。先に述べた通り、材料特性は界面や結晶内に形成される格子欠陥の影響を強く受けることから、材料特性を更に向上させるためには、特性を支配する界面や格子欠陥の制御指針を明確にし、製造プロセス上の改善すべき工程を具体的に示す必要がある。また、格子欠陥の構造制御指針を得ることは、開発途上の材料における特性改善にとどまらず、新規材料の設計指針にも繋がるものである。このような背景から、本研究では、薄膜/基板界面や結晶中の格子欠陥の構造が材料特性に及ぼす影響を解明し、体系的に理解すると共に、更なる材料特性の向上に繋がるような材料開発や製造プロセスに対する設計指針を提供することを目的とした。

本章では、薄膜/基板間に形成される界面構造や結晶内に形成される転位構造を理解する上で有用となる概念について述べ、これら界面構造や転位構造の評価手法について記述した上で、本論文の構成について述べる。

1.2 薄膜材料における界面構造評価

薄膜の膜質、欠陥構造や機能特性は下地となる基板材料に大きく依存し、薄膜/基板間の界面構造と密接な関係にある。界面の構造は、薄膜/基板間の格子ミスフィット、弾性定数差、熱膨張係数差、化学反応性など種々の界面因子の影響を強く受ける^(1,2,3)。そのため、薄膜の膜質改善や機能特性の向上には界面構造と機能特性との相関関係を明らかにすることが重要となる。本論文における研究対象の一つであるエピタキシャル成長により形成される薄膜/基板界面の構造を取り扱う場合、ホモ/ヘテロ界面の違いや結晶成長方法、成長条件によっても薄膜が受ける影響は大きく異なる。

本節では、単結晶基板上に形成される種々の薄膜のヘテロ界面構造を考察する上で基本的かつ有用な概念について述べ、その界面構造評価に用いられる解析手法について記述する。

1.2.1 異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長

(1) 薄膜の結晶成長モード

エピタキシャル薄膜における結晶成長モードは、Fig. 1.1 に示すような3つの様式に分類することができる⁽¹³⁾。この場合、同相界面だけでなく異相界面でも規則的な結晶形成には、界面エネルギーと駆動力が重要となる。

(a) 層状成長: Frank-van der Merve 型

基板上に二次元核が発生し、それらが平面上に成長して一原子層の膜となる。続いて、その層上に再び核が発生し、同様に原子層が積み重なっていくことにより二次元的に平坦な膜が成長する。この成長様式は、ホモエピタキシャル成長の場合に観察される成長様式であるが、ヘテロエピタキシャルの場合でも結晶構造が同じで格子ミスマッチが非常に小さい場合に現れることがある。

(b) 島状成長: Volmer-Weber 型

基板上に原子クラスターによって形成された核が、成長初期の段階から三次元的な島状に成長し、その島同士が結合して基板表面を成長層が覆うようになる。この成長様式は、ヘテロエピタキシャル成長における最も一般的な成長様式であり、格子ミスマッチが大きく、基板の表面エネルギーに対して成長層の表面エネルギーが大きい場合に起こりやすい。また、三次元核の大きさがある臨界値を超えると、基板と膜の界面にミスフィット転位が発生する可能性がある。

(c) 混合成長: Stranski-Krastanov 型

成長初期においては二次元的な層状成長が生じ、その膜厚がある臨界値を超えると三次元の島状成長に変わる様式であり、このような成長モードは、基板と膜との間の結合力が強い場合に生じる。また、表面エネルギーや界面エネルギーが比較的小さい場合にも現れる。

また、実際には層状成長と島状成長が混合した成長モードによって、薄膜成長が進行する場合がある。これは、初めに基板上に二次元核が発生し、ある程度の大きさになると一原子層の膜が形成される前に、更にその上に次の二次元核が形成され、結晶成長が進行していく。この

ような成長モードは二次元核島状成長と呼ばれ、層状成長であっても俯瞰的に見ると島状成長に似た様式を示す。

結晶表面においてキンクを有する原子ステップが存在しているような場合、吸着原子はテラス上を表面マイグレーションし、キンク位置において結晶中へ組み込まれる。このように、キンクの移動とステップの前進が同時進行することにより結晶が成長する様式は、沿面成長と呼ばれる。このようなステップの供給機構には、らせん転位と二次元核のステップの二通りがある。転位線の方向と変位方向 (バーガースベクトル \mathbf{b}) が垂直な場合は刃状転位、平行な場合はらせん転位、垂直でも平行でもない場合は混合転位となる。転位は三次元の結晶中では線状 (1次元) に連なる欠陥であり、原子配列の局所的な乱れとして特徴づけられる。このように形成されるらせん転位や二次元核におけるステップが吸着原子の吸い込み口として働くことにより、薄膜表面ではそれぞれスパイラル成長あるいは二次元核島状成長によって結晶成長が進行する。

二次元核島状成長は、成膜中に単位胞を基本とする二次元核を形成し、そのステップに存在するキンクに表面マイグレーションした吸着原子が取り込まれることにより進行する。過飽和度が高い成長条件下では、結晶表面において高密度の吸着原子集団の中に多数の二次元核が形成され、これらの二次元核のステップに吸着原子が取り込まれることにより結晶が成長していく。その際、核生成の時間が一分子層を完成させるまでの時間より短い場合は、初期に形成されて大きくなった二次元核上で、更に二次元核が形成されることにより結晶成長が進行していく。二次元核島状成長では、膜の成長に伴って最上段のテラスは広がるが、その幅が吸着原子のマイグレーション距離を越えると、吸着原子の濃度が二次元核形成に必要な過飽和に達する。そして新たなテラスが形成されることにより、そのテラスの端部が新たな吸着サイトとなる。

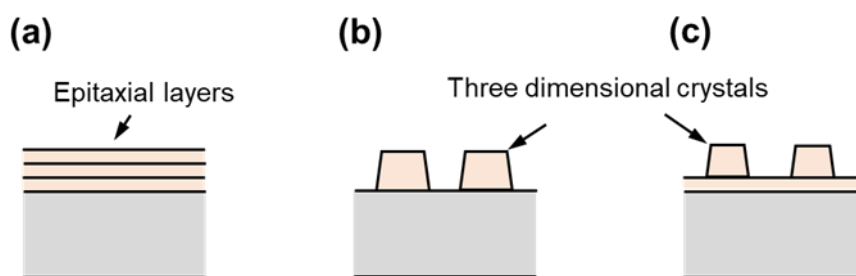


Fig. 1.1 エピタキシャル成長の3つのモード. (a) 層状成長: Frank-van der Merwe 型, (b) 3次元島状成長: Volmer-Weber 型, (c) 層状-3次元島状成長: Stranski-Krastanov 型.

(2) 種々の異相界面構造と界面転位

薄膜/基板間の界面構造や格子ミスマッチを有する界面でのミスフィット転位による調整を考慮するためには、一般に、格子ミスマッチの小さい系と大きい系を区別して取り扱う必要がある⁽¹⁴⁾。格子ミスマッチがわずかな基板上的薄膜におけるエピタキシャル成長では、通常、コヒーレントな結晶成長が進行することにより、薄膜は基板に見合った連続的な歪を持つようになる⁽¹⁵⁾。その結果、歪エネルギーは、十分に緩和された無歪の膜に比べ、膜の全エネルギーを増

大きせる。歪んだ膜の厚みが増すと、膜の歪エネルギーはそれに比例して増加する。つまり、この歪んだ疑似格子整合薄膜では、歪は (仮定の) ”整合転位”の配列によって記述することができる。各転位は非常に小さなバーガースベクトルを持ち、隣接する転位とは界面に沿って 1 格子分の間隔を空けて配置される [Fig. 1.2 (a)]⁽¹⁶⁾。したがって、膜の歪エネルギーは、整合転位の歪エネルギーの総和であると考えることができる。

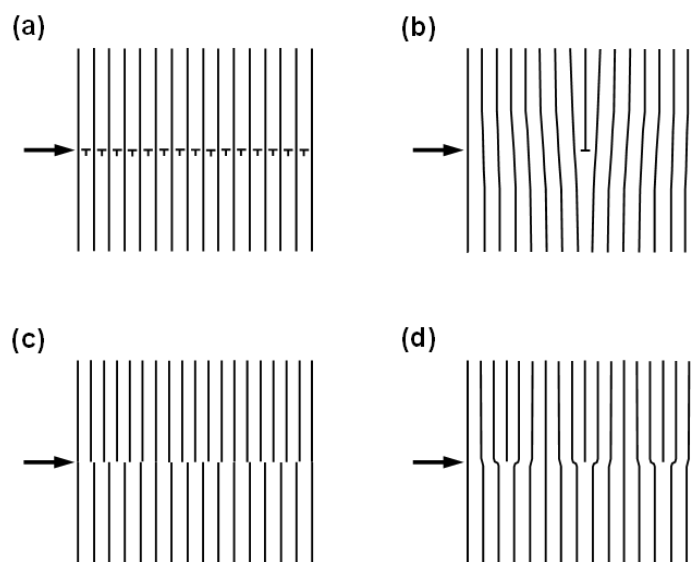


Fig. 1.2 異相界面の種々のモデル: (a) 整合転位を伴う整合界面, (b) ミスフィット (あるいは反整合) 転位を伴う半整合界面, (c) 非整合界面, (d) 幾何学的ミスフィット転位を伴う擬半整合界面。

膜厚 h が臨界値 $h = h_c$ に達すると、界面では (実在の) ”ミスフィット”転位あるいは”反整合”転位が導入されることにより格子ミスマッチが調整され、膜歪が緩和されることでエネルギー的に有利となる [Fig. 1.2 (b)]⁽¹⁷⁾。この過程は、整合転位の弾性場が反整合転位によってキャンセルされることに相当し⁽¹⁶⁾、通常は緩やかに進行する。 $h > h_c$ だが完全緩和前の中間段階では、ひずみの一部は整合転位によって弾性的に調整され、残りはミスフィット転位、反整合転位によって調整される。この中間段階では、反整合転位は整合転位のごく一部しか打ち消さないため、膜は部分的にしか緩和されず、膜はまだ弾性的に歪んでおり、整合転位のごく一部を含んでいる。膜厚が厚くなるにつれて、弾性ひずみの割合 (すなわち整合転位の割合) は減少し、ミスフィット (反整合) 転位が占める割合は増加する。そして、この過程でミスフィット転位の間隔が狭くなっていく。最終的に、全ての歪がミスフィット転位によって調整されると、全ての整合転位が反整合転位によって打ち消されることで膜歪が完全に緩和され、ミスフィット転位の間隔が一定の”半整合”界面となる。ミスフィット転位が形成されるメカニズムの一つとして、膜表面で転位のハーフループが生成され、エピ層のすべり面上を界面まで glide するものがある⁽¹⁸⁾。界面のハーフループのセグメントはミスフィット転位を構成し、その両端は”貫通”転位によって膜表面に接続される。このミスフィット転位のセグメントは、エピ層内の (共通の) すべり面

上で2つの貫通転位が進展することによって、その長さを広げることができる。臨界厚さ h_c とミスフィットパラメータ f の関係式は多くの研究者によって得られており⁽¹⁹⁾、その代表的な関係式は以下の通りである⁽¹⁹⁾。

$$h_c = \frac{G_s b [\ln\left(\frac{h_c}{b}\right) + 1]}{4\pi(G_f + G_s)(1 + \mu)f} \quad (1.1)$$

ここで、 G_s と G_f はせん断弾性率、 μ は膜のポアソン比、 f はミスフィットパラメータ、 b はミスフィット転位のバーガスベクトルの大きさ、添え字の s と f はそれぞれ基板と膜を表す。この方程式は、格子ミスマッチの歪が全て膜によって調整されるような剛性の高い非変形性基板を仮定していることを記述しておく。この関係式は、一般に、ミスフィットパラメータが4~5%以下の場合にのみ有効である。ミスフィットパラメータが4~5%より大きくなると、臨界厚さは原子サイズのオーダーとなり、臨界厚さの概念全体が意味をなさなくなり、非整合界面が形成される [Fig. 1.2 (c)]。このように、格子ミスマッチが大きい場合には、完全に整合あるいは部分的に整合する段階は存在せず、界面を挟む両側の格子面間に連続性がない非整合な界面になると予想される。

真の非整合界面とは、界面において向かい合う原子間の結合が完全に欠如していることを意味する。その場合、界面での接着はなく、2つの結晶は容易にばらばらになってしまう。もし、界面での接着が生じるのであれば、たとえそれが非常に弱いものであっても、界面の両側で原子間に何らかの局所的な結合が存在するはずである。界面を挟んで一方の結晶の弾性定数がもう一方の結晶のそれよりはるかに大きいと仮定すると、通常は、界面近傍の原子変位が柔らかい方の結晶で生じることになる。その結果、これらの”擬半整合”格子面 (すなわち”幾何学的”ミスフィット転位あるいは”ミスマッチ”転位と呼ばれるもの) によって仕切られた界面の両側の格子面に沿って整合性が見られるようになる [Fig. 1.2 (d)]^(2,3)。この幾何学的ミスフィット転位が導入された界面を”擬半整合”界面と呼ぶ。小さな格子ミスマッチ (4~5%未満) と大きな格子ミスマッチ (4~5%以上) という2つの異なるケースにおける最終的な配置には、幾何学的な類似性が見られる。界面に沿って、両側の格子面がコヒーレントとなる領域があり、これらの領域はいわゆる”ミスフィット転位”によって隔てられている。しかし、この格子欠陥の物理的性質を2つのケースで区別することが有効である。小さい格子ミスマッチの場合、ミスフィット転位は、通常、界面に必ずしも平行でないバーガスベクトルを持つ格子転位によって生成される。この場合、当然ながら界面に平行な成分のみがミスマッチ調整の役割を果たすことができる。一方、大きな格子ミスマッチを有する系の場合、ミスマッチ転位は成膜の最初から存在し、その”ミスマッチベクトル”を定義することは難しい。言い換えれば、バーガスベクトルのような不変のベクトルではないからである。この”ミスマッチ線”でありながら、明確に定義されるバーガスベクトルを持たない特徴に対して”転位”という言葉を使うべきかどうかは議論の

余地がある。しかしながら、定義可能なバーガースベクトルを持つ”転位”と区別するために、”幾何学的”という言葉が付記して”ミスフィット転位”という用語が用いられている^(2,3)。”ミスマッチ転位”、”ミスマッチベクトル”という用語も、このようなミスマッチ線の特徴を定義するために用いられる。

(3) 薄膜/基板間の格子ミスフィットおよびモアレ間隔

立方晶/立方晶系界面において平行エピタキシーとなる場合、そのミスフィットパラメータ f は、Eq. (1.2)のように記述できる。

$$f = \frac{2\Delta a}{a_s + a_f} \quad (1.2)$$

ここで、 a_s 、 a_f はそれぞれ基板および膜の格子定数、 $\Delta a = |a_s - a_f|$ である。一方、平行エピタキシーではない系や異なる結晶系同士の界面の場合は、界面に垂直な格子面間隔をミスフィットパラメータとして用いることができる。この場合、Eq. (1.3)のように表わされる。

$$f = \frac{2\Delta d}{d_s(HKL) + d_f(hkl)} \quad (1.3)$$

ここで、 $d_s(HKL)$ および $d_f(hkl)$ はそれぞれ界面に垂直な基板と膜の格子面間隔 Δd は、 $\Delta d = |d_s(HKL) - d_f(hkl)|$ である。本論文におけるミスフィットパラメータの記述はこれらに従った。

また、2つの結晶が上下に重なり合い、かつその両結晶が共にブラッグ条件を満足している場合において、界面にはモアレ縞が観測される。モアレは、幾何学的に規則正しい縞模様が重なり合った時に現れる周期的な縞模様のことである。一般には、2つの結晶の面間隔や方位あるいはその両方がわずかに異なっているような幾つかのケースが考えられる。しかしながら、ここでは面間隔がわずかに異なる互いに平行な格子面の重なり合いによって現れる平行モアレのみを考慮する。平行モアレパターンの場合、モアレ縞はパターンを生じさせる格子面に対して平行である。2組の重なり合う（この場合は界面に垂直な基板と膜の）格子面間隔をそれぞれ $d_s(HKL)$ 、 $d_f(hkl)$ とすると、モアレ縞の間隔 D は次式で与えられる⁽²⁰⁾。

$$D = \frac{d_s(HKL) \cdot d_f(hkl)}{\Delta d} \quad (1.4)$$

ここで、 $\Delta d = |d_s(HKL) - d_f(hkl)|$ であり、モアレ縞の間隔 D は、 $d_s(HKL)$ と $d_f(hkl)$ の最小公倍数を導出していることに他ならない。本論文におけるモアレ間隔の記述はこれに従った。

1.2.2 界面の格子整合性を定義する種々の概念

(1) 対応格子 (Coincidence Site Lattice: CSL)

単相の多結晶体の場合、隣接する2つの結晶粒間の方位関係 (orientation relationship: OR) を予測するためにしばしば用いられてきた概念に”対応格子” (Coincidence Site Lattice: CSL) がある⁽²¹⁾。CSLの概念は、ある軸を中心としたある回転が格子を部分的に自己一致させる (回転対称操作では、当然、自己一致は完全) という事実に基づくものである。この時、共有格子サイト (common lattice sites: c.l.s.) は、CSLと呼ばれるより大きな格子を形成する。CSLは、2つの単格子の重ね合わせによって得られる複合格子の中の一致サイトの格子と考えることもできる。Fig. 1.3は、2つの単純立方格子を<001>軸で回転させて重ね合わせたものである⁽²²⁾。重なり合う点は、白丸で示した対応格子点に相当する。CSLは他の格子と同様に単位セルで定義でき、その体積は格子サイトの密度に比例し、c.l.s.密度が高いほど CSL 単位セルの体積は小さくなる。慣例的に CSL ユニットセルの体積は格子ユニットセルの体積に対して正規化され、その結果は必然的に整数 n であり、 $\Sigma = n$ で示される。各 Σ は2つの格子間の特定の OR を定義する。したがって、平行配向の2つの格子では、 $\Sigma = 1$ であり、c.l.s.密度は最大となる。 $[hkl]$ 軸のまわりに回転して CSL を形成する角度 θ は、次式で求めることができる。

$$\theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{Ry}{x} \right) \quad (1.5)$$

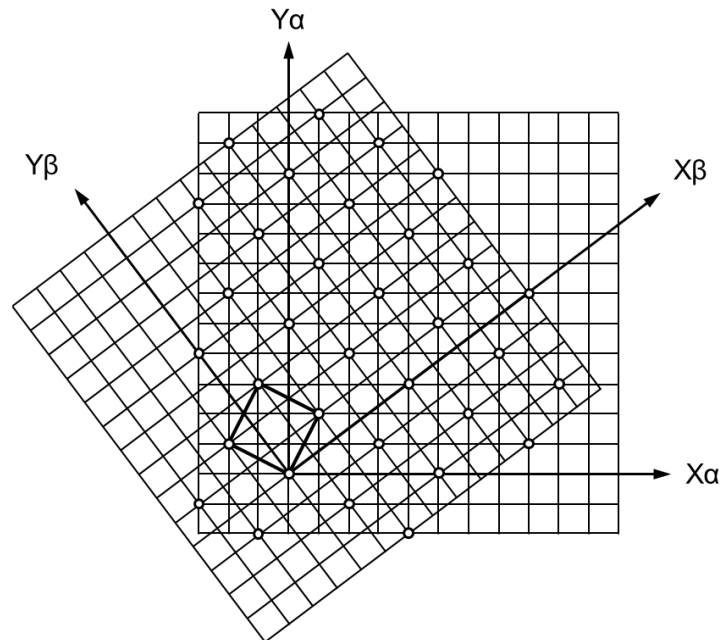


Fig. 1.3 一方の格子を他方の格子に対して<001>軸まわりに 36.52° 回転させた単純立方格子の $\Sigma 5$ 粒界の CSL プロット.

ここで、 $R^2 = h^2 + k^2 + l^2$ 、 x 、 y は整数である。この場合、 Σ は $\Sigma = x^2 + Ry^2$ として表すことができる。立方晶ユニットセルの場合、低い Σ 値が発生する特定の方向は、単純な幾何学的考察から推測することができる⁽²³⁾。したがって、一方の格子を他方の格子の $\langle 110 \rangle$ 軸まわりにそれぞれ角度 70.53° 、 38.94° 、 50.48° および 86.63° で回転させると $\Sigma = 3, 9, 11, 17$ となる (Fig. 1.8)。

特定の粒界は、重ね合わせた複合格子を (hkl)面で通過させることで得られる。その粒界を $\Sigma(hkl)$ と呼ぶ。粒界の両側で原子が緩和されたり、一方の粒が他方に対してわずかに剛体移動したり (これは CSL が成立しなくなる) して、系のエネルギーが低下することがある。数多くの計算により、一致する部位の密度が高いほど、すなわち Σ 値が小さいほど、また (hkl)面が密に詰まっているほど、粒界のエネルギーは低くなることが示されている⁽²⁴⁾。

Fig. 1.4 は、 Al_2O_3 の [0001] 対称傾角粒界における粒界エネルギーとミスオリエンテーション角の関係を示している⁽²⁵⁾。このプロファイルは熱グルーピング技術によって実験的に得られたものである。 $\Sigma 7$ と $\Sigma 3$ に相当する角度に 2 つの大きなエネルギーカuspが存在する。この 2 つの CSL 粒界のエネルギーは 0.05 J/m^2 以下と極めて低い。方位角が 0° から 32° の領域では、 $\Sigma 21$ と $\Sigma 13$ の CSL 粒界が存在するが、ミスオリエンテーション角の増加とともに粒界エネルギーは増加する。調査された試験片の中で最も高い粒界エネルギーは、 42° の大傾角粒界で約 0.8 J/m^2 である。セラミックスでも粒界エネルギーは粒界性格に強く依存し、CSL 概念と一部一致する点が興味深い。

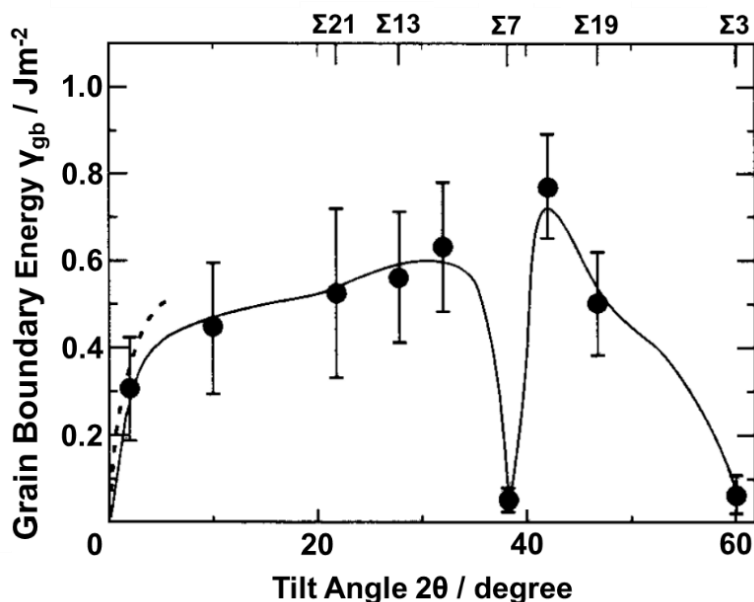


Fig. 1.4 粒界エネルギー γ_{gb} とミスオリエンテーション角 2θ の関係. $\Sigma 3$ と $\Sigma 7$ の角度で 2 つのエネルギーカuspが存在する.

(2) DSC 格子 (Displacement Shift Complete Lattice)

エネルギー的に安定となる対応方位関係から角度がわずかにずれるような場合、粒界に転位が導入されることによって安定な対応粒界の周期構造が維持できる。Schober と Balluffi により、実際に Au のねじり粒界上に転位が存在することが観察され、その転位のバーガースベクトルは結晶格子の並進ベクトルとは異なる大きさをもつことが明らかとなった⁽²⁶⁾。このことから、粒界転位はしばしば 2 次転位と呼ばれる。この粒界転位のバーガースベクトルの大きさは、次に示す DSC (Displacement Shift Complete) 格子^(27, 28, 29, 30)によって説明される。Fig. 1.5 は体心立方 (bcc) 構造の {110} 投影図で、 $\Sigma 3$ 対応方位関係にある時の対応格子と DSC 格子の説明図である⁽³¹⁾。大小の白丸および黒丸は、それぞれ結晶 A と B の原子位置を示しており、大小の違いは原子面の高さの違いを表している。また、図中の細線が DSC 格子を表す。DSC 格子は、対応格子内の両結晶における全格子点を含む最も粗な格子として定義される。このような DSC 格子の並進対称ベクトルは、粒界転位 (DSC 転位) のバーガースベクトルに相当する。例えば、Fig. 1.5 において粒界に $\mathbf{b}_1 = -(\mathbf{a}/3)[112]$ または $\mathbf{b}_2 = (\mathbf{a}/6)[\bar{1}\bar{1}1]$ の粒界転位が導入された場合、それらのバーガースベクトルだけ結晶 A は平行移動することになる。その結果、 $\mathbf{s}_1 = (\mathbf{a}/6)[115]$ または $\mathbf{s}_2 = (\mathbf{a}/3)[115]$ だけ平行移動した位置に移動前と全く同じ格子点配列のパターンが成立する。従って、対応格子点も \mathbf{s}_1 または \mathbf{s}_2 だけ移動することになる。対応格子の基本ベクトルを \mathbf{b}^{CL} とした場合、 \mathbf{b}^{CL} ごとに同じパターンが繰り返されることから、対応格子点の移動は $\mathbf{s}_1 - \mathbf{b}^{\text{CL}}$ または $\mathbf{s}_2 - \mathbf{b}^{\text{CL}}$ としてもよい。従って、DSC 転位が粒界に導入されると、対応格子面の間隔を s^{CL} 、 \mathbf{s} の粒界に垂直な方向に投影された大きさを s とした場合、対応格子点上を通る粒界は、 s または $s - s^{\text{CL}}$ だけ移動することになる。すなわち、DSC 転位が導入されると、粒界にステップ構造が形成されることになる。例えば、Fig. 1.5 において \mathbf{b}_1 転位が粒界に導入された場合、粒界には s_1 、 $s^{\text{CL}} - s_1$ あるいは $2s^{\text{CL}} - s_1$ の高さをもつステップが形成される。このように、DSC 格子の並進ベクトルの大きさだけ一方の結晶が平行移動すると、別の位置に全く同じパターンが形成されることが Displacement Shift Complete と呼ばれる由来である。任意の変位を与えた場合、この格子点の配列パターンは変化してしまう。パターンが保存されるということは、粒界の周期構造が保存されるということであり、正確な対応方位関係からのずれがこれらの DSC 転位によって補償される場合においては、対応粒界の周期構造が維持される。

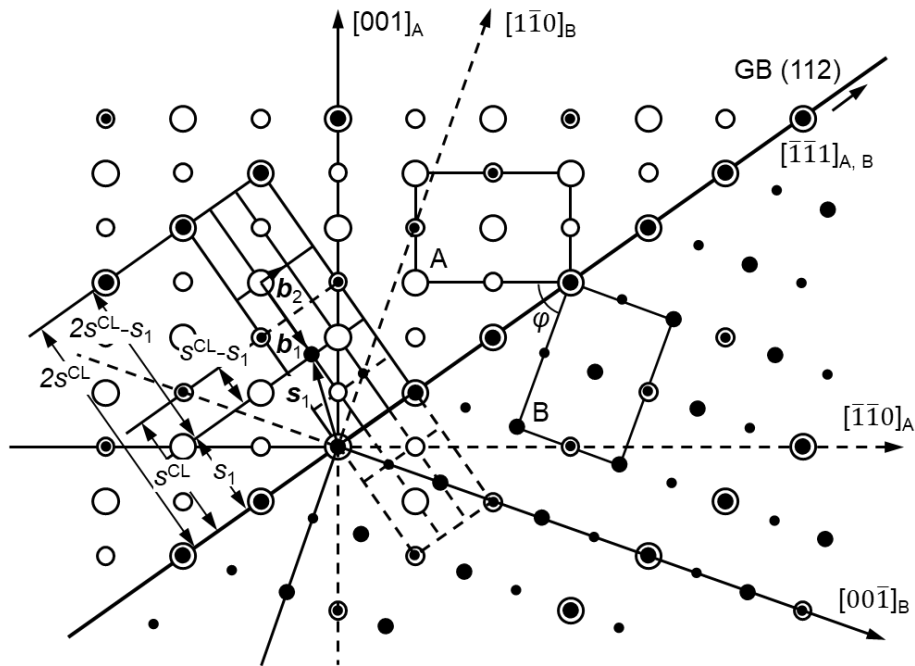


Fig. 1.5 $\Sigma 3$ 対応方位関係にある時の対応格子と DSC 格子の模式図.

粒界に DSC 転位が導入されるようなケースでは、正確な対応方位からの角度差 $\Delta\theta$ 、DSC 転位のバーガースベクトルの粒界面に垂直な成分の大きさ b^{DSC} 、転位の間隔 D の間の関係については、小傾角粒界 (= $\Sigma 1$)からの類推により次式で表される。

$$D = \frac{b^{DSC}}{2 \sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right)} \quad (1.6)$$

または、

$$D = \frac{b^{DSC}}{\Delta\theta} \quad (1.7)$$

Σ 値が大きくなるに連れて DSC 転位のバーガースベクトルが小さくなるため、大きな Σ 値をもつ粒界において実際に転位を観察することが困難となる。なお、Grimmer⁽³²⁾は DSC 格子と対応格子との相互関係を見出し、DSC 格子は結晶 1 と結晶 2 の逆格子における対応格子となることを提示した。この関係はどのような結晶系においても成立し、特に立方晶系の場合には DSC 格子は対応格子の逆格子となる。

(3) O 格子 (O-lattice)

CSL 理論を異種結晶間の界面形状に適用することは困難である。また、CSL 理論では CSL の OR 以外を定量的に取り扱うことができない。薄膜、析出物、複合材料などの異種界面での幾何学的な整合性を考える場合、これらの問題を解決するためには、より一般的な幾何学的理論が必要である。これらの問題を克服できるのが、Bollmann によって最初に開発された O 格子理論である^(22, 33)。CSL モデルは、2つの結晶格子が特殊な OR で重なり合った時の対応格子による粒界の幾何学的な整合性を記述するが、O 格子モデルは、2つの結晶格子 α 、 β が重なり合ったパターンを一般に記述する。したがって、CSL は O 格子理論の特殊なケースとして含まれる。ヘテロ界面の形状を考える場合、2つの結晶格子が異なってもその形状を取り扱うことができるため、O 格子理論は有用である⁽³⁴⁾。O 格子理論では、重なった 2つの結晶格子における最近接格子点の組み合わせを求め、その組み合わせを選ぶための原点を求める必要がある。原点は、O 格子の超格子を形成する。つまり、O 格子とは、与えられた格子 α を線形変換 A によって与えられた格子 β に変換することが可能な全ての原点群からなる格子のことである。Fig. 1.6 は O 格子の概念を説明する花びらパターンである⁽²²⁾。この図は、2つの単純な立方格子を $\langle 100 \rangle$ 軸まわりに 31.53° 回転させて重ね合わせた模式図である。CSL 点は存在しないが、花びら模様を中心点には O 格子が存在する。このことから、格子 α の各点は、O 格子点を中心に同じ角度 (この場合は 31.53°) だけ回転することで格子 β に重なることが証明された。つまり、O 格子の任意の原点で線形変換 A を行うことにより、格子 α から格子 β を導入することが可能である。格子 α に対して可能な限りの並進ベクトル $b^{(L)}$ を用いると、O 格子点 $x^{(0)}$ は次式で表される⁽²²⁾。

$$(I - A^{-1})x^{(0)} = b^{(L)} \quad (1.8)$$

ここで、 A は不変量変換であるユニモジュラー変換である。この式は、格子 α と格子 β の内部座標が等しい一致点として、O 格子が得られることを意味する。線形代数学によれば、O 格子のセルの面積は $\det |I - A^{-1}|$ に反比例する。したがって、 $\det |I - A^{-1}|$ を最小にする界面は、コヒーレント性の高い界面であると考えられる。実際、O 格子セルは Fig. 1.6 の太線で示すように Wigner-Seitz セルを形成しており、界面の格子ミスマッチに対応するためセル沿いに界面転位が導入される。

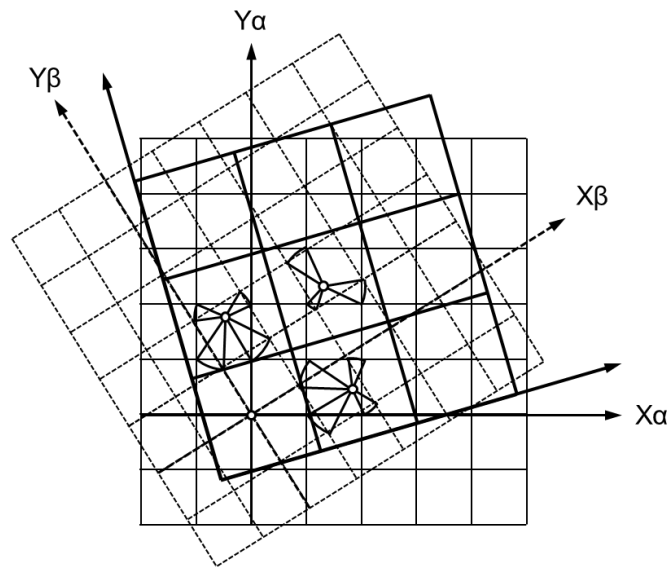


Fig. 1.6 一方の単純立方格子を他方の単純立方格子に対して $\langle 001 \rangle$ 軸まわりに 31.53° 回転させた O 格子の模式図. 直交する太線の集合は Wigner-Seitz セルを表し, その中心点には O 格子が存在する.

(4) 逆格子点一致法 (Coincidence of Reciprocal Lattice Points: CRLP)

前述の O 格子のように、一般に 2 つの異種格子が重なり合う場合、格子点の一致はなく、隣接する 2 つの異種結晶間の OR を予測できる一般的な方法は存在しないと言ってよい。このような場合によく用いられる仮定は、2 つの結晶の間の界面が 2 つの結晶間の OR を決定する上で支配的な役割を果たすというものである。したがって、接触している 2 つの結晶がその界面で一致する方位が好まれ、2 つの格子は界面を横切って連続であると考えられる⁽³⁴⁾。これは、化学種に関係なく両側の原子配置が同じである界面によって OR が決定されることを意味する。よく使われる例は、六方最密充填 (hcp) 構造を有する結晶と面心立方 (fcc) 構造を有する結晶が互いに接触している場合である。2 つの結晶の格子定数が、 $(111)_{\text{fcc}}$ 面の原子配置と $(0001)_{\text{hcp}}$ 面の原子配置において類似している場合、2 つの結晶の最密面および方向が平行になる、すなわち優先的な OR が生じることが推察される。

逆に、界面が隣接する 2 つの相で非常に異なる原子配置を持ち、界面全体で良好なマッチングが得られない場合 (2 つの相の対称性が異なる、または相間の大きな格子ミスマッチなどの理由から)、界面は非整合であり、一般に固有の OR は存在しないと考えられている⁽³⁴⁾。ヘテロエピタキシャル系における OR のより高度な処理は、マトリックス中あるいは基板上的薄膜中の析出物に対する弾性ひずみエネルギーの最小化と、不変面ひずみ⁽³⁵⁾または不変線ひずみの概念に基づいている^(36,37)。これらの考え方は、ある系には有効であるが、他の系では破綻するようである⁽³⁸⁾。

その後、格子 I と格子 II で表される隣接する 2 つの結晶の逆格子点の重なりを利用して、2 結晶間の幾何学的に最適な OR を得ることが可能となった^(39,40)。逆格子ベクトル $g(hkl)$ に対応する

逆格子点 (RLP) の hkl は、格子面集合の向き (hkl) とその面間距離 $d_{hkl} (= 1/|\mathbf{g}|)$ の両方を規定するものである。理想的には、無限結晶中の RLP は逆格子空間の点であるが、後で明らかになる理由から、この処理では有限の大きさを持つと考えることにする。実際、簡単のために、面 (hkl) の集合を表す RLP は、結晶の逆格子空間において半径 r^* の球状を持ち、ベクトル $\mathbf{g}(hkl)$ は逆格子の原点とこの球の中心を結ぶベクトルであると仮定している。

2つの RLP (各格子から1つ) がほぼ一致することは、結晶 I と II の逆格子においてそれぞれ半径 $r^*(hkl)$ と $r^*(HKL)$ を持つ2つの球が重なり合うことと等価である。これは、2つの逆格子ベクトルが近似的に重なることを意味し、すなわち、 $\mathbf{g}(hkl) \cong \mathbf{g}(HKL)$ であり、(hkl) および (HKL) はそれぞれ格子 I および格子 II における面指数の集合を意味する。Fig. 1.7 にこの関係を説明するための模式図を示す⁽⁴¹⁾。従って、このようにほぼ一致する2つの面集合 (hkl) と (HKL) がほぼ平行であり、面間隔がほぼ等しいことを示す。第一近似として、 $r^*(hkl) = r^*(HKL)$ と仮定する。面集合 (hkl) と (HKL) は $\mathbf{g}(hkl)$ と $\mathbf{g}(HKL)$ が同一線上にあるとき厳密に平行であり、 $|\mathbf{g}(hkl)| = |\mathbf{g}(HKL)|$ ならばその面間隔は厳密に等しい。したがって、2つの球面 $r^*(hkl)$ と $r^*(HKL)$ の交点は、2つの結晶の平行度と面間隔の等しさを示し、交点の体積が半径 $r^*(hkl)$ [または $r^*(HKL)$] の球の体積と同じなら、面 (hkl) と (HKL) の集合は厳密に平行で、 $d_{hkl} = d_{HKL}$ となる。このことから、2つの結晶の RLP の重なるの総和が大きいほど、互いにほぼ平行で比較的近い面間隔を持つ格子面の数が多いことが分かる。また、電子線回折パターンは逆格子の断面に過ぎないため、RLP の重なりが大きいほど、二結晶の電子線回折パターンにおいて二つの結晶の回折スポットが互いに接近する (重なる) 確率が高くなる。

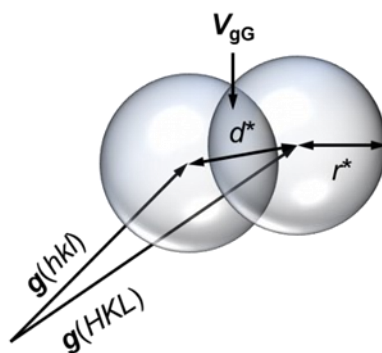


Fig. 1.7 逆格子球 $\mathbf{g}(hkl)$ と $\mathbf{g}(HKL)$ の重なりを示す模式図.

前述したように、RLP の一致度は、重なり合う領域の体積 v_{gG} に比例する。そして、単純な立体幾何学から、2つの球の間の重なり合う領域の体積は、次式で与えられる。

$$v_{gG} = \frac{\pi}{3} \left(4r^{*3} - 3r^{*2}d^* + \frac{d^{*3}}{4} \right) \quad (1.9)$$

ここで、 $2d^*$ ($< 2r^*$)は2つの球の中心間の距離である。そして、2つの結晶の重なり合った体積の総和 $V = \Sigma v_{gG}$ が RLP の一致度、すなわち隣接する2つの結晶間の格子の連続性の度合いを表している。このモデルの基本は、最適な OR は V の値を最大化するものに対応するということである。物理的には、隣接する2つの結晶 (例えば、析出物とマトリックス、薄膜とその基板) の間の最大 V は、2つの格子間の最適な整合性の状態に対応し、最小限の弾性ひずみで互いに最適化できるため、複合体の弾性ひずみエネルギーを最小にできる。

したがって、この仮説によれば、界面は2つの格子の OR を決める要因にはならない (CSL の概念で、粒界面が2つの結晶粒の OR を決める要因にならないのと同じである)。しかし、一般に低エネルギーの析出物/マトリックス界面は、エネルギー的に有利であるため、界面は例えばマトリックス中の析出物の形態に重要な役割を果たすかもしれない。

コンピュータプログラムにより、2つの格子の重なり量が最大となる方向、すなわち V が最大となる方向を求めることができる。2つの格子の (プリミティブ) ユニットセルパラメーターと、その逆格子の RLP の半径 r^* を与えると、プログラムは一方の格子の直交する2軸の回転 θ と φ の関数として $V(\theta, \varphi)$ を決定する。 $V = \Sigma v_{gG}$ の和は、重ね合わせた逆格子の最大距離 R^* までの全ての RLP に対して行われる。

この方法を単純立方の多結晶において隣接する結晶粒に適用したものを Fig. 1.8 に示す⁽⁴⁰⁾。この場合、一方の立方晶を他方の結晶の $\langle 110 \rangle$ 軸に対して角度 θ だけ回転させて、体積 $V(\theta)$ を計算した。この計算で考慮した RLP は $R^* < 2a^*$ の範囲にあり、その半径は (a) $r^* = 0.1a^*$, (b) $r^* = 0.2a^*$, (c) $r^* = 0.5a^*$ である。これらの図から分かるように、 $V(\theta)$ の関数の主なピークは、 V の値が小さくなるにつれて $\Sigma = 3$, $\Sigma = 9$, $\Sigma = 11$, $\Sigma = 17$ に対応することが分かる。この数字について幾つかの点を指摘しておく。第一に、Fig. 1.8 (c) が示すように、立方晶系材料のホモエピタキシー (多結晶中の2つの粒子など) の場合、 $V(\theta)$ のピークは CSL 法では小さい Σ 値に相当する θ の値にある。つまり CSL 理論の結果と対応する点である。次に、特定の Σ の値に対応する角度 θ は、RLP の半径 r^* に依存しない。しかし、ピークの鋭さは r^* に依存し、 r^* が小さいほどピークは鋭くなる。前述したように、RLP の半径は格子面の平行度や面間隔の近さを反映している。実際、 r^* の値が小さいほど、また、 R^* の値が大きいほど、この手法の解像度は高くなる。ただし、RLP の半径を減らし続けることはできない。 r^* が小さくなると、他の格子の RLP と重なる確率が高くなるからである。

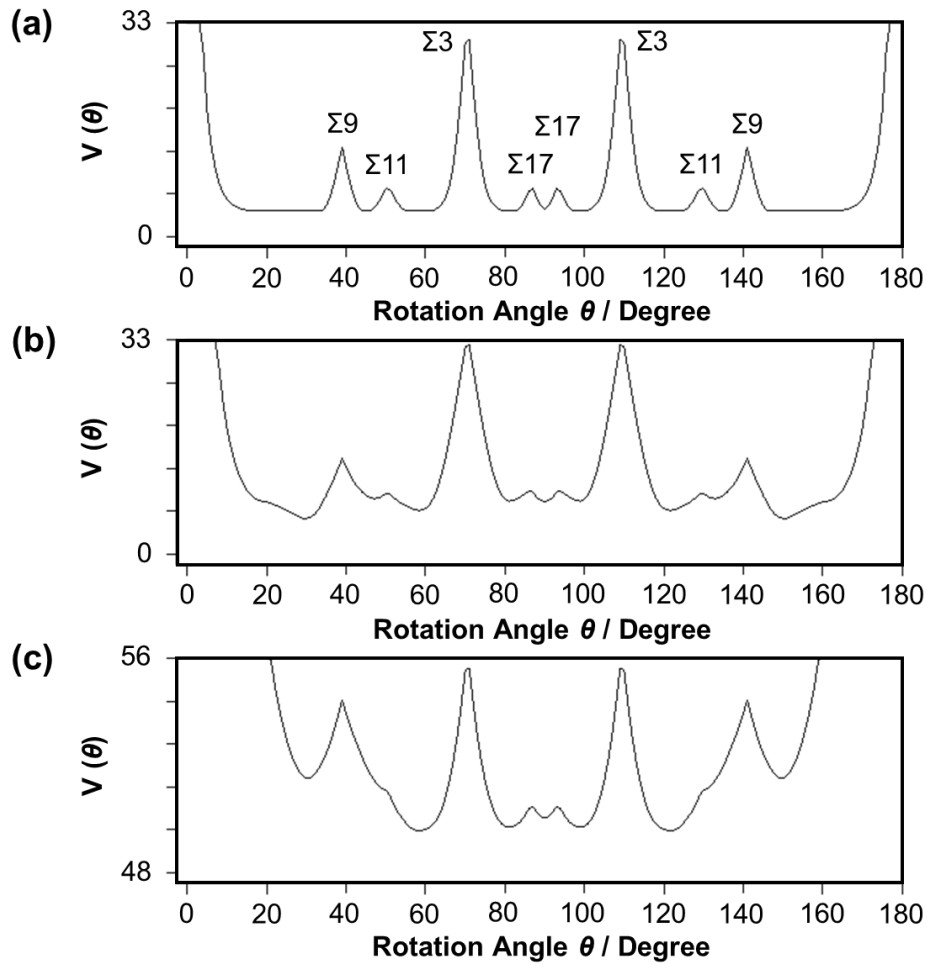


Fig. 1.8 単純立方格子における $\langle 110 \rangle$ 軸まわりの回転角 θ の関数としての $V(\theta)$ の計算結果. 計算ではパラメータを (a) $r^*=0.1a^*$, (b) $r^*=0.2a^*$ および (c) $r^*=0.5a^*$ とした。

本手法は 3 次元格子の連続性を最大化する OR を求めるのに有効である。しかし、なぜこの幾何学モデルが有効であるように見えるのか、その物理的な根拠はまだ完全には明らかにされていないと言わざるを得ない。恐らく、最大 V は 2 つの格子が互いに最もよく調和し、その結果、システム全体として最も低い歪エネルギー（および最小の全エネルギー）をもたらす状況に対応する。本論文では、異種材料間の 3 次元的な格子整合性評価にこの CRLP 法を用いた。CRLP 評価の具体的な事例については、2 章～4 章において記述する。

1.2.3 界面構造を理解するための解析手法

金属、半導体、セラミックスなど種々の材料の機能特性は、それらを構成する原子種や原子配列によって影響を受ける。そのため、材料機能を深く理解するためには、材料の構造解析が必要となる。結晶性材料の構造解析には、X線あるいは中性子線回折法を用いることで、結晶内の平均的な構造を精度よく解析することができる。しかし、実際の結晶内には様々な界面や格子欠陥が含まれているため、材料特性はこれら界面や格子欠陥に強く影響を受ける。最近の透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)を用いれば、完全結晶のみならず、界面や格子欠陥も原子レベルの尺度で解析が可能であることから、高分解能透過電子顕微鏡 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) 法や走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM)法が多くの先端材料の構造解析の手段として用いられている。

(1) 高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 法

ここでは、HRTEM 法を用いた結晶構造像の形成機構、特に実際の観察条件に対応する弱位相物体近似および Scherzer 条件に重点を置き、文献42をもとに記述する。

(1-1) 投影ポテンシャル

TEM の電子銃より放射され、電圧 E により加速された電子線は、ドブロイ波長

$$\lambda = 12.27E^{-\frac{1}{2}}\{1 + 0.978 \times 10^{-6}E\}^{-\frac{1}{2}} \quad (1.10)$$

を有する波動 (平面波) として試料上面から入射する。その後、試料を構成する各原子の正電荷 (原子核) と負電荷 (電子雲) が作る静電ポテンシャル $V(x, y, z)$ により散乱される。一般に、材料科学の対象となる試料は、単位胞が周期的に配列する”結晶”であるため、 $V(x, y, z)$ は周期関数となる。ここで、Fig. 1.9 に示すように、電子線は z 方向から入射し、かつその方向の試料厚 (t) が充分薄いと仮定した場合、静電ポテンシャルは x と y に関する 2 次元関数として次の近似式で表される。

$$V_p(x, y) = \int_0^t V(x, y, z) dz \quad (1.11)$$

$V_p(x, y)$ は、投影ポテンシャルと呼ばれる。投影ポテンシャルを可能な限り忠実に再現・記録し、結晶構造を読み取るのが HRTEM 法である。

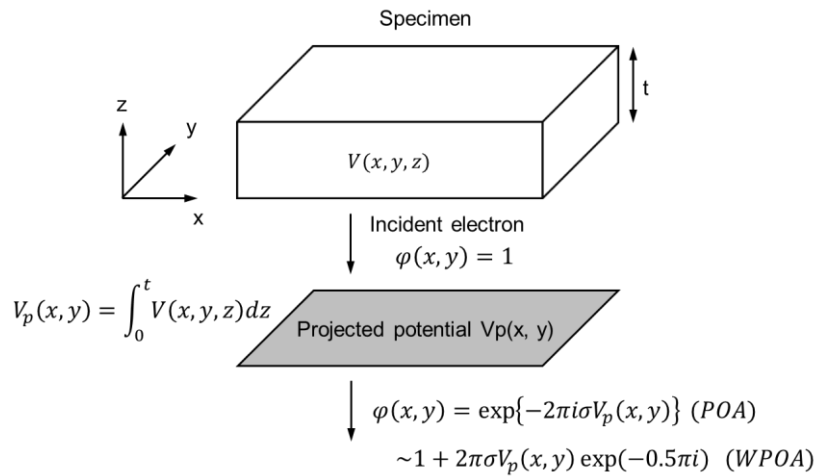


Fig. 1.9 投影ポテンシャルにより変化する電子波の位相. POA は位相物体近似 (phase object approximation), WPOA は弱位相物体近似 (weak phase object approximation)の略.

(1-2) 弱位相物体近似

波動関数 $\varphi_0(x, y) = 1$ と置いた入射平面波が試料を通過するとその波は散乱されるが、試料が薄い場合、その過程は投影ポテンシャルに比例した位相変化として取り扱われる (位相物体近似)。従って、試料通過後 (試料下面) の波動関数は、

$$\varphi_t(x, y) = \exp\{-2\pi i \sigma V_p(x, y)\} \quad (1.12)$$

と表される。ここで、比例係数 σ は $1/(2\lambda E)$ となる。更に近似を進めて、 $V_p(x, y)$ が極めて小さいとする弱位相物体近似を導入すると、 $\exp ia = 1 + ia + \dots$ の近似式が使えることから Eq. (1.12) は、

$$\varphi_t(x, y) = 1 - 2\pi i \sigma V_p(x, y) \quad (1.13)$$

と近似的に表すことができる。第 1 項は透過波 (非散乱波)、第 2 項は散乱波に対応するが、ここで注意すべき点は、

- (a) 散乱波の振幅は $V_p(x, y)$ に比例する。
- (b) 散乱波は虚数項になっている。言い換えると散乱波は透過波に対して -0.5π (90°) 位相がずれている。

の 2 点である。これは、入射平面波が投影ポテンシャル面を通過すると、(a) 均一な振幅をもつ透過波と (b) 投影ポテンシャルに比例した周期的な振幅をもち、かつ 90° 位相のずれた散乱波の 2 つに分かれて試料下面に到達すると考えることができる。

(1-3) 対物レンズの役割 (1) ～焦点面での電子線回折パターンの形成～

試料を通過した透過波および散乱波は、その後、対物レンズに入射する。ここでは、対物レンズの役割を Fig. 1.10 に基づいて記述する。結晶の投影ポテンシャルは 2 次元の周期関数であるため、散乱波は $\alpha_{hko} = \lambda / d_{hko}$ の方向に強め合い(ここで d_{hko} は格子面間隔)、充分後方で観測すると電子回折図形が観測される。TEM では試料後方に対物レンズが置かれ、試料の各点で同一角度 α 方向に散乱 (回折) された電子は、後焦点面上で一点に収束する。すなわち、レンズを用いることで、有限距離の後焦点面上に電子線回折パターンが形成される。各回折点の振幅は、 $\varphi_t(x, y)$ のフーリエ変換で表される。従って、弱位相物体近似では Eq. (1.13) をフーリエ変換した次式が回折波の振幅を与えることになる (F: フーリエ変換を表す記号)。

$$\Psi_{hko} = F\{\varphi_t(x, y)\} = \delta(h, k, 0) - 2\pi i \sigma_t V_{hko}(\alpha_{hko}) \quad (1.14)$$

第 1 項が透過波に対応し、第 2 項が回折波に対応する。ポテンシャルのフーリエ係数 V_{hko} は、結晶構造因子 F_{hko} と次式の関係がある。

$$F_{hko} = \left\{ \frac{2\pi m e}{h^2} \right\} V_{hko} \quad (1.15)$$

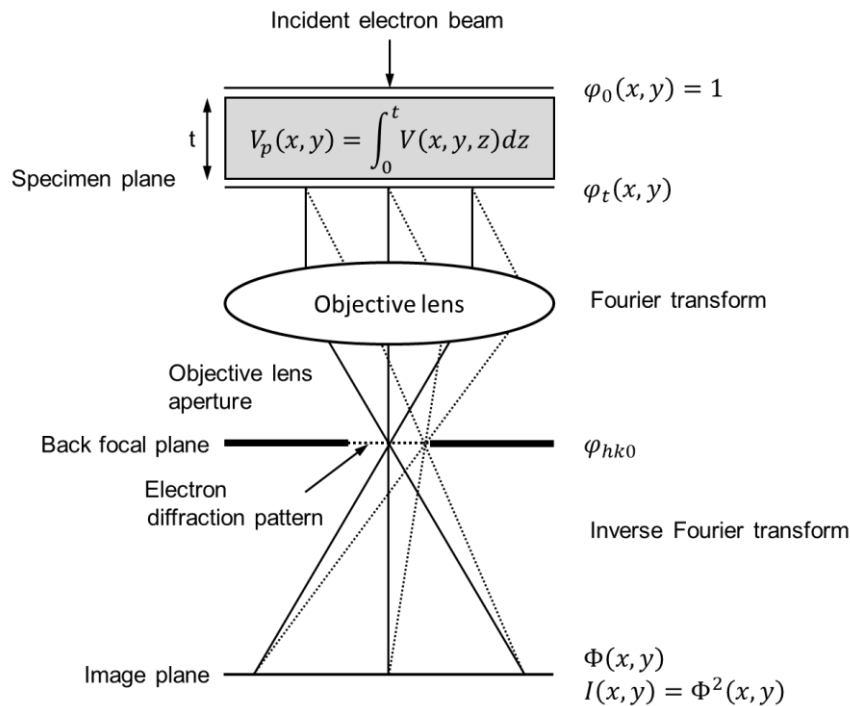


Fig. 1.10 対物レンズでの像形成を表した模式図.

(1-4) 対物レンズの役割 (2) ～像面での干渉像の形成～

対物レンズによる像形成機構は、次のように取り扱われる。(1-3) で述べた焦点面上の各回折点 $(hk0)$ から V_{hk0} に比例する振幅の球面波が伝播して像面に到達すると、互いに干渉して拡大像が形成される。この過程は、後焦点面での波動関数 Eq. (1.14) を逆フーリエ変換することに相当する。ここで、完全な対物レンズによって Eq. (1.13) が全く変調されることなく像面に完璧に再現されたとすると、観測される像強度はこれを 2 乗して次式のように表される。

$$I(x, y) = \varphi(x, y)\varphi^*(x, y) = 1 + 4\pi^2\sigma^2V_p^2(x, y) \quad (1.16)$$

(1-5) レンズの完全性

Eq. (1.16) において重要なのは、像強度 $I(x, y)$ が投影ポテンシャル $V_p(x, y)$ そのものに比例せず、一様なコントラストの第 1 項と $V_p(x, y)$ の 2 乗に比例する第 2 項の和になっている点である。しかも、弱位相物体近似では $\sigma V_p(x, y)$ についての 2 次以上の項は無視できると仮定している。そのため、Eq. (1.16) の第 2 項も無視できるほど小さいことになる。結局、完全なレンズで結像した場合、ほとんど一様なコントラストしか得られないことになり、投影ポテンシャル $V_p(x, y)$ を再現して原子配列を観察することができないという矛盾に陥ることになる。換言すると、 $V_p(x, y)$ に比例した像コントラストを実現して原子配列を読み取るためには、Eq. (1.14) からの逆フーリエ変換過程に何らかの不完全性を導入せざるを得ないということを意味している。

(1-6) 位相差の導入

この不完全性の導入について、Scherzer は光学顕微鏡の位相差顕微鏡からアイデアを得ている。それは、何らかの方法を用いて散乱波にのみ更に 90° (1/4 波長) の位相変化を与えることである。数学的には、Eq. (1.14) の第 2 項に $\exp\{-0.5\pi i\} = -i$ を更に掛けることに相当する。その上で逆フーリエ変換を行うと、像面の波動関数は、

$$\Phi_t(x, y) = 1 - 2\pi\sigma V_p(x, y) \quad (1.17)$$

と表されるが、ここで第 2 項は実数項になっている。像強度はこれを 2 乗することにより、

$$I(x, y) = \Phi_t^2(x, y) = 1 - 4\pi\sigma V_p(x, y) + 4\pi^2\sigma^2V_p^2(x, y) \quad (1.18)$$

と表される。Eq. (1.16) と同様の理由により第 3 項を無視すると、 $V_p(x, y)$ に比例する第 2 項が残り、これが像コントラストを与えることになる。このようにすることで $V_p(x, y)$ すなわち原子配列 (投影ポテンシャル) を反映した像コントラストが観察可能となる。位相差顕微鏡では、位相板を物理的に挿入することで 1/4 波長 (90°) の位相変化を与えるが、TEM では対物レンズ

の球面収差とデフォーカスを利用することで観察可能となる。

(1-7) 対物レンズの球面収差とデフォーカスの利用

Scherzer は、対物レンズの球面収差とデフォーカスを巧みに利用することを 1949 年に提案している⁽⁴³⁾。球面収差係数 C_s をもつ対物レンズでは、光軸に対して角度 α をもつビームは、像面に到達した際に $(2\pi/\lambda)C_s\alpha^4/4$ 分の位相が進むことが知られている (Fig. 1.11 の光路 A)。一方、対物レンズの焦点距離を Δf だけ増加させた際に、 $(2\pi/\lambda)\Delta f\alpha^2/2$ 分の位相が遅れることも知られている (Fig. 1.11 の光路 B)。焦点距離を増加させる ($\Delta f > 0$) 操作は、レンズの電流を減少させることに対応するため、アンダーフォーカスと呼ばれる (その逆はオーバーフォーカス)。この 2 つの項を合わせると、対物レンズによる位相変化量は、次式で表されることになる。

$$\chi(\alpha) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \left\{ \frac{C_s\alpha^4}{4} - \frac{\Delta f\alpha^2}{2} \right\} \quad (1.19)$$

すなわち、散乱角 α_{hk0} の回折波は、対物レンズを通過する時、 $\chi(\alpha_{hk0})$ の位相変化を受けることになる。その結果、Eq. (1.14) は、次式のように表される。

$$\Psi_{hk0} = \delta(hk0) - 2\pi i \sigma t V_{hk0} \cdot \exp[i\chi(\alpha_{hk0})] = \delta(hk0) + 2\pi \sigma t V_{hk0} \cdot \exp[i(-0.5\pi + \chi(\alpha_{hk0}))] \quad (1.20)$$

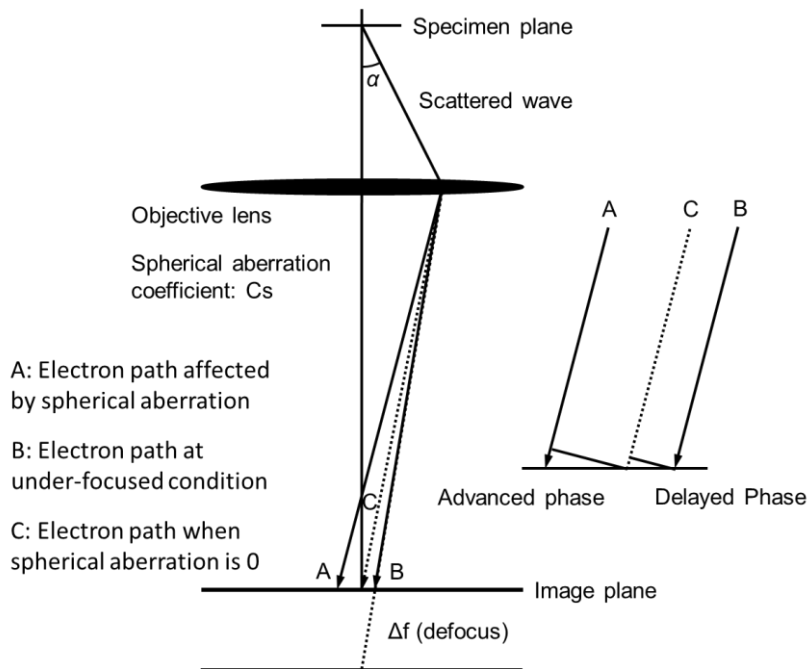


Fig. 1.11 対物レンズが有している球面収差とデフォーカスによる位相差.

(1-8) Scherzer 条件の導出

$\chi(\alpha)$ は、逆フーリエ変換における位相調整の役割を担う。(1-6) で述べたように、 $\chi(\alpha)$ が α にかかわらず一定値 -0.5π になれば理想的であるが、 $\chi(\alpha)$ は α の 4 次関数である。しかし、ここで理想に近い条件を検討する。Fig. 1.12 (a) は、 Δf が負 (オーバーフォーカス: 曲線 1) および正 (アンダーフォーカス: 曲線 2~4) の 4 通りの値を取る場合の $\chi(\alpha)$ を示している。大きなアンダーフォーカスに対応する曲線 3 と 4 において、 $\chi(\alpha) = -0.5\pi$ の条件を 2 度 (例えば曲線 3 の A 点と C 点) 通過していることに注目する。ここでは、極小点 (B 点) で $\chi(\alpha) = -0.75\pi$ となる曲線 3 を最も理想に近いものと仮定する。 $\chi(\alpha)$ を α に対して微分し極小値を計算すると、次式の通りとなる。

$$\alpha_{min} = (\Delta f \cdot C_s)^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

更に、 $\chi(\alpha_{min}) = -0.75\pi$ を満足する Δf を計算すると、次式の結果が得られる。

$$\Delta f_{opt} = 1.2(C_s \lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (1.22)$$

ここで、 Δf_{opt} は、投影ポテンシャル $V_p(x, y)$ を近似的に画像として再現するためのフォーカス値を与える重要な数値であり、一般に Scherzer フォーカスあるいは Scherzer 条件と呼ばれる。係数 1.2 は、極小点 (B 点) の $\chi(\alpha)$ 値を -0.75π 以外に取れば若干変わるが、目安として C_s と λ の積の平方根に 1.1 から 1.2 を乗じた値を Scherzer 条件とするのが一般的である。このように、球面収差による位相の進みとアンダーフォーカスによる位相の遅れを上手く相殺させて、およそ 1/4 波長 (90°) の位相変化を散乱波に与える点が Scherzer の基本的なアイデアである。なお、Eq. (1.20) の第 2 項に含まれる $\exp[i\{-0.5\pi + \chi(\alpha_{hk0})\}]$ の実数項

$$CTF(\alpha) = \cos\{-0.5\pi + \chi(\alpha)\} \quad (1.23)$$

はコントラスト伝達関数 (contrast transfer function: CTF) と呼ばれ、対物レンズの基本的な特性を表す重要な指針となる。Scherzer 条件での典型的な CTF カーブを Fig. 1.12 (b) に示す。CTF = -1 が理想的な条件であり、CTF = 0 ではコントラストがゼロ、CTF > 0 ではコントラストの逆転が生じる。Scherzer 条件での CTF カーブは α のかなり広い領域で CTF ~ -1 に近い条件が満たされることになる。

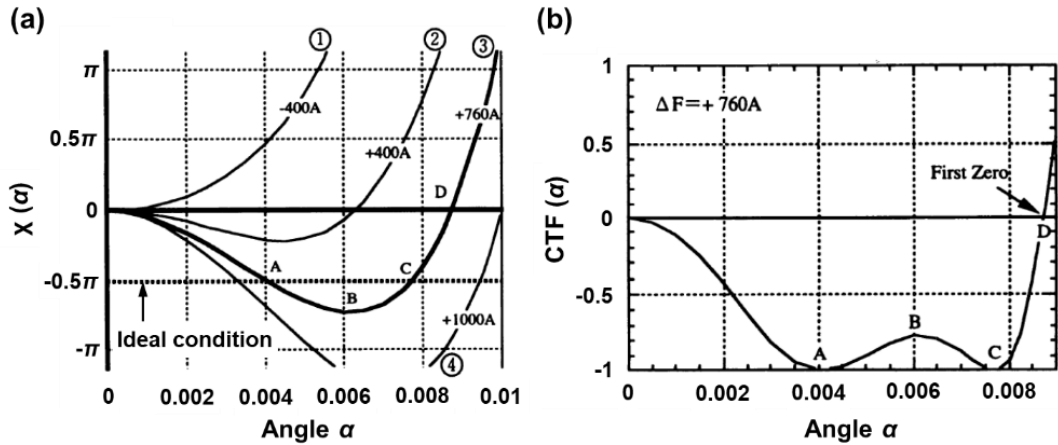


Fig. 1.12 (a) 幾つかのデフォーカス値に対応する対物レンズによる位相変化量 $\chi(\alpha)$ および (b) Scherzer 条件での CTF カーブ $\cos\{-0.5\pi + \chi(\alpha)\}$. $\lambda = 0.002 \text{ nm}$ (約 300kV), $C_s = 2 \text{ mm}$ を仮定⁽⁴²⁾.

(1-9) 結晶構造像の分解能

Scherzer 条件 $\Delta f_{\text{opt}} = 1.2 (C_s \lambda)^{1/2}$ において、 $\chi(\alpha)$ 曲線の最初のゼロとの交点 (曲線 3 の D 点) は $\alpha_s = 1.55 C_s^{-1/4} \lambda^{1/4}$ である。この点はしばしばファーストゼロとも呼ばれ、ここを越えると CTF 曲線は符号が逆転し、また α の増加とともに振動してしまうため、 α_s をもって近似的理想条件が成立する限界値と考えることができる。すなわち、この点に対応する d 値

$$d_s = \frac{\lambda}{\alpha_s} = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (1.24)$$

が像分解能の限界値となる。この d_s 値は Scherzer 分解能あるいは点分解能などと呼ばれる。高分解能像の撮影では、 α_s より外側 (より高角度) の散乱 (回折) 波は対物絞りをういて遮断するのが一般的である。ここで、対物絞りが α_{obj} より高角度回折波を遮断すると仮定すると、Eq. (1.20) はさらに、

$$\Psi_{hk0} = \delta(hk0) + 2\pi\sigma t V_{hk0} \cdot \exp[i(-0.5\pi + \chi(\alpha_{hk0}))] \cdot A(\alpha_{hk0}) \quad (1.25)$$

と表される。 $A(\alpha_{hk0})$ は対物絞りの効果を表しており、

$$A(\alpha_{hk0}) = 1(\alpha_{hk0} < \alpha_{\text{obj}}) \quad (1.26)$$

$$A(\alpha_{hk0}) = 0(\alpha_{hk0} > \alpha_{\text{obj}}) \quad (1.27)$$

となる。像面の波動関数 $\Phi_t(x, y)$ は、Eq. (1.24) の逆フーリエ変換によって得られ、その 2 乗が

像強度を決める。なお、実際に使用する対物絞りは、対応する α_{obj} が α_s よりもやや大きいものを選ぶのが一般的である。

(2) 走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法

以前は、電子顕微鏡の分解能と言うと HRTEM が主体で、1996 年にドイツのマックスプランク研究所が超高压電子顕微鏡により 100 pm の分解能を達成した後、この値が長らく電子顕微鏡の最高分解能であった。しかし、近年、透過電子顕微鏡法における分解能は、球面収差補正装置の出現に伴い飛躍的な向上を遂げており、STEM の分解能は 45 pm⁽⁴⁴⁾、HRTEM 法の分解能は 44 pm⁽⁴⁵⁾ に達している。ここでは、今世紀に入ってから普及が進んだレンズ収差補正技術による STEM 分解能の向上と、それを用いた STEM 観察手法の概略について文献⁴⁶をもとに記述する。

(2-1) 収差補正電子顕微鏡の分解能

1990 年代に実現した収差補正装置の開発は、電子顕微鏡分野に大きな変革をもたらした。しかし、そのアイデアについては、Scherzer によって 1947 年に提案されていた⁽⁴⁷⁾。Scherzer は、多極子レンズを組み合わせることで球面収差が補正できることを提案している。Fig. 1.13 (a) は 4 極子と 8 極子レンズの模式図である。図中には、N 極と S 極によって形成される磁場とそれにより電子線が偏向 (発散と収束) される方向 (太い矢印) を示している。この二つの多極子レンズを上手く組み合わせることで、電子線を偏向しては元に戻すという複雑な工程を繰り返し行うことにより球面収差の補正が可能となる⁽⁴⁸⁾。回転対称の電子レンズでは実現不可能な収差補正であるが、このような回転非対称のレンズを組み合わせることによって可能となることが提案された。過去には、様々な回転非対称のレンズの試作や検証が行われてきたが、1990 年に Rose が 2 段の 6 極子レンズと転送レンズを組み合わせるという独自のアイデアにより最初に TEM 用の収差補正装置を考案し⁽⁴⁹⁾、これを基に、1995 年に CEOS 社の Heider らが実用の球面収差補正装置を初めて開発した⁽⁵⁰⁾。Fig. 1.13 (b) に Heider らによって開発された Rose 型 6 極子球面収差補正装置の模式図を示す。現在、各社より市販されている収差補正装置のほとんどがこの方式となっている。一連の収差補正装置の原理および概要については沢田ら⁽⁵¹⁾および阿部⁽⁵²⁾による解説に詳しくまとめられている。

Haider らは、前述の 1995 年の論文において、グラフだけではあるが $C_s = 0$ を実証しており⁽⁵⁰⁾、収差補正を実現したという意味では、この 1995 年が起点となっている。一方、STEM 応用においては、1999 年の Krivanek らの論文が最初と考えられる⁽⁵³⁾。2002 年に同じく Krivanek らが収差補正技術を STEM に導入することにより 100 pm 以下のプローブが形成できる可能性を示し、STEM が材料解析に極めて有効であることを示した⁽⁵⁴⁾。しかし、この論文で示された STEM 像は Ge₃₀Si₇₀ [110] の 136 pm を分解する像であった。実際に 0.1 nm 以下の分解能を達成した最初の報告は、2004 年の Pennycook らが示した Si [112] の 78 pm と推定されるが、これは Nion 社の収差補正装置を使用して 300 kV の STEM により達成されたものである⁽⁵⁵⁾。2007 年には日

本でも JST の研究プロジェクトにおいて、JEOL の沢田らが GaN [211] で 63 pm の分解能を達成している⁽⁵⁶⁾。これは、日本において独自に開発された収差補正装置を用いたものであった。しかし、米国は 2008 年に国家プロジェクト TEAM において、分解能 50 pm を切る分解能を実験像の高速フーリエ変換 (FFT) で確認し⁽⁵⁷⁾、Ge [114] の 47 pm の観察により実証した⁽⁵⁸⁾。2009 年には JEOL も同じ分解能を達成している⁽⁵⁹⁾。その後、この分解能は更新されていなかったが、2014 年に東京大学・JEOL の研究グループが STEM において世界最高分解能となる 45 pm を Si [114] のダンベル構造の観察によって達成している⁽⁴⁴⁾。ここに述べたように、収差補正装置の発展に伴って分解能が飛躍的に向上してきたが、分解能競争はほぼ飽和しつつあるのが現状である。その一方で、分解能の向上に伴い、これまで解き明かされていなかった種々の材料挙動や粒界・界面の原子構造などが解明されつつあり、材料科学の分野では今もなお大きなブレークスルーを与え続けている^(60, 61)。

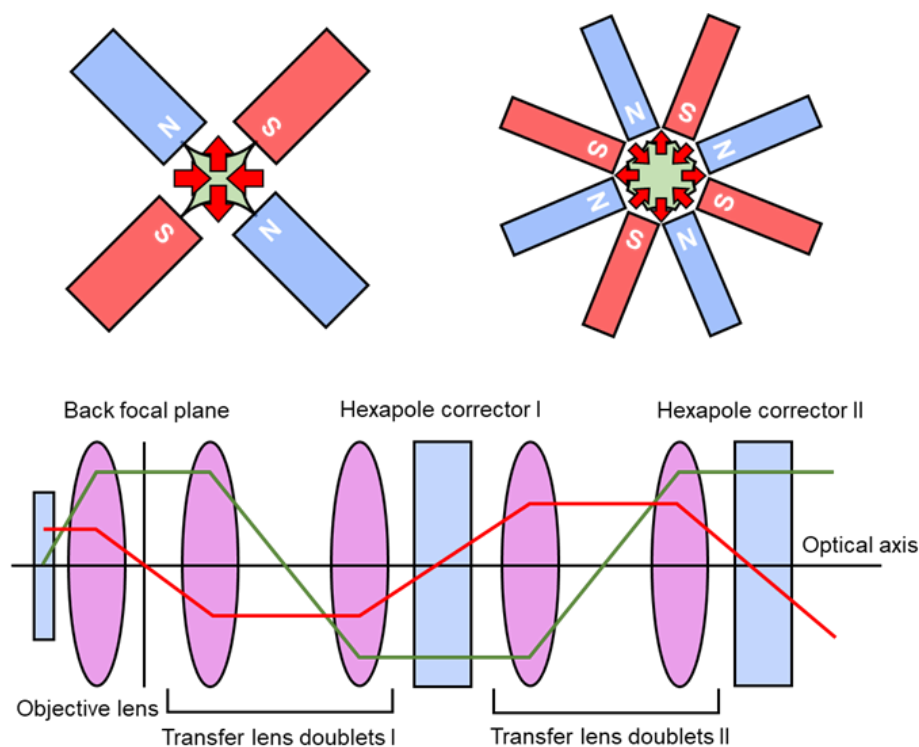


Fig. 1.13 収差補正装置の概要. (a) 4 極子および 8 極子レンズによる磁場と電子線の偏向, (b) 2 段の 6 極子レンズと転送レンズを組み合わせた収差補正装置.

(2-2) 高角度環状暗視野 (HAADF-) 法と環状明視野 (ABF-) 法

STEM 法は、1 nm 以下に細く絞った電子プローブを試料上で走査し、各プローブ位置での散乱電子を試料下部に配置された環状暗視野検出器 (Annular Dark Field (ADF) detector) で収集し、プローブ走査と同期させてモニター上に像を表示する手法であり、1960 年代後半に Crewe により実用化された⁽⁶²⁾。この時、電子プローブを原子カラム間隔以下にまで細く絞ると原子分解能

の観察像を得ることができる。本手法の特徴は、先に述べた HRTEM とは異なり、デフォーカスおよび試料厚の変化に伴う像コントラストの反転現象が少なく、原子カラム位置を像から直接決めることができる点にある。この優れた特徴は、特に粒界や界面、格子欠陥などの局所的に周期構造が乱れた領域において原子構造を決定する際に非常に有効である。また、前述のように、STEM に収差補正装置を装備することにより分解能が大幅に向上する⁽⁴⁴⁾。

STEM 像は、結像に用いる散乱電子によって異なるコントラストを形成する。Fig. 1.14 に STEM の概略図を示す。電子銃から出射した電子線は、電子レンズ (対物レンズ) によって試料上にプローブを形成する。この時、収差補正装置を使用すると、100 pm 以下の極めて細いプローブが得られる。このプローブを試料上で走査させることにより像を取得するが、試料を透過した電子線は中間レンズおよび投影レンズを経た後、電子線検出器により検出される。検出器には散乱された電子が入射するが、そのうち高角度に散乱された電子線を検出する手法を High-angle ADF- (HAADF-) STEM 法と呼び、原子番号 Z のおよそ 2 乗に比例した像コントラストが得られる^(60, 63)。その際の検出する散乱角を選択する目的から検出器は円環形状となっている (Fig. 1.14)。検出器を低角度側に設定した際には弾性散乱電子が、高角度側に設定した際には熱散漫散乱 (thermal diffuse scattering: TDS) 電子がそれぞれの像の強度を支配する^(60, 63)。

前述のように、HAADF-STEM 法では検出器の内角を大きく (通常、プローブ収束角の 2 倍程度以上に) 取り、高角散乱された電子のみが選択的に検出されるように設定する。しかし、電子散乱能の小さい軽元素の原子からの信号は非常に弱く、また重い原子と隣接する場合においては、軽元素の原子からの信号が重元素の原子からの信号によって検出し難くなるため、HAADF-STEM 法は軽元素の原子観察には向かない。この課題を克服する手法として、2009 年に東京大学と JEOL の共同研究により、環状明視野 (Annular Bright Field- (ABF-)) STEM 法が提唱された^(64, 65, 66)。Fig. 1.14 には ABF-STEM 観察における検出器の配置についても図示している。ABF 法では、検出器の外角をプローブ収束角と同程度に設定し、検出器内角をその半分程度とすることにより、明視野領域の透過散乱電子を選択的に検出できるように設定する手法である。Fig. 1.15 (a)および(b)は、SrTiO₃ 結晶を[110]方向から観察した際の HAADF 像および ABF 像を示している^(64, 65, 66)。Fig. 1.15 (a)より、HAADF 像では Ti 原子カラムと Sr 原子カラムは観察されるが、O 原子カラムが観察できないことが分かる。一方、ABF 像は明視野像であるため、HAADF 像とはコントラストが反転しているが (原子カラムが黒く観察される)、Sr および Ti の原子カラムに加えて、O 原子カラムも明瞭なコントラストとして観察できることが分かる。図中には結晶構造モデルとシミュレーション像が挿入されているが、O 原子カラム、Sr 原子カラムおよび Ti 原子カラムの位置を各コントラストから直接同定することができる。ABF-STEM 像では、全ての原子カラム位置が暗いコントラストとして結像される。ABF 法の理論計算に基づくと、特殊な条件下では、その像コントラストが広範囲の元素に対して原子番号のおよそ 3 分の 1 乗 ($Z^{1/3}$) に比例することが報告されている^(64, 65, 66)。

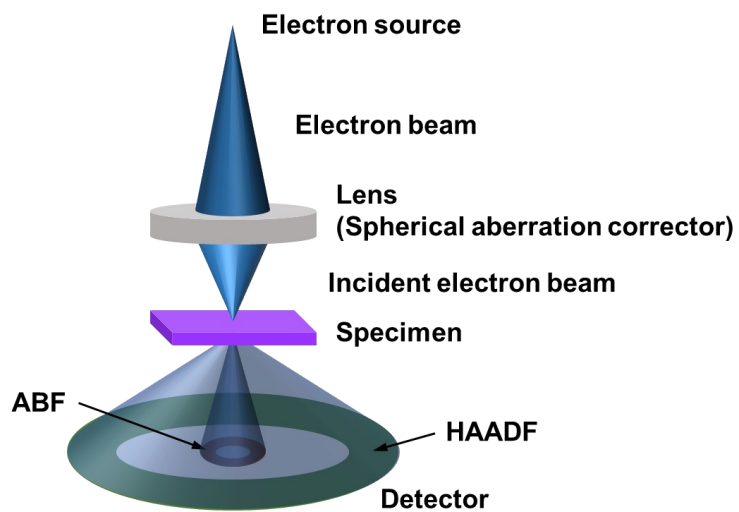


Fig. 1.14 STEMにおけるHAADF検出器とABF検出器の関係.

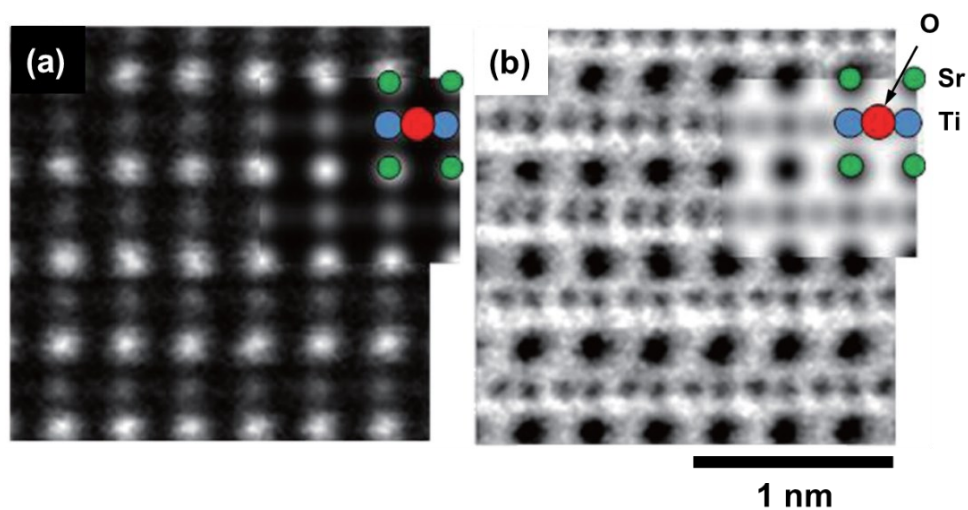


Fig. 1.15 SrTiO₃結晶の[110]方向からのSTEM像. (a) HAADF-STEM像および(b) ABF-STEM像. 各挿入図は原子構造モデルとシミュレーション像.

1.3 パワー半導体材料における転位構造評価

パワー半導体材料中には、結晶成長プロセスやその後の加工プロセスにおける種々の要因により多種多様な格子欠陥が形成される。半導体材料の特性に影響を及ぼす主な格子欠陥は転位であり、結晶成長時の最表面で生じる転位形成と結晶形成後の応力印加によって生じる転位形成に分けられる。本節では転位の基本的な構造を示すと共にその構造評価に用いられる有用な手法を示すために、応力印加によって導入される転位について文献67に基づいて述べ、その転位構造評価に用いられる明視野・暗視野法および大角度電子線回折法についてそれぞれ文献 67 および文献68を参考に記述する。

1.3.1 結晶中の転位

(1) 転位の定義

結晶に外力を加えるとその結晶は変形する。引っ張りや圧縮の際の応力と歪は、”応力 = 外力 / 試料の断面積”であり、”歪 = 長さの変化 / 元の長さ”と定義される。結晶の変形は弾性変形と塑性変形に分けられる。弾性変形領域ではフックの法則が成立し、外力を取り除くと結晶は元の形に戻る。これに対して、塑性変形が生じると、外力を取り除いても元の形には戻らず永久歪が残る。この過程を原子レベルで考察する。

ここで考慮する結晶は、簡単のために、Fig. 1.16 に示すような単結晶とする。弾性変形では、変形前と比べると引っ張り軸の方向に原子間距離がわずかに増加する [Fig. 1.16 (b)]。しかし、外力が更に大きくなった場合、引っ張り軸と約 45° をなす格子面の上下で原子のずれが生じる(すなわち剪断される)。これが塑性変形である。ここで、塑性変形が一斉に生じると仮定した場合、それに必要な応力を理論的に計算すると $10^{-1}\mu \sim 3 \times 10^{-2}\mu$ 程度となる。 μ はフックの法則の比例定数の一つである剛性率で、鋼であれば 8×10^4 MPa 程度の値となる。これより、実測値は $10^{-3}\mu \sim 10^{-4}\mu$ であるため、理論値より桁違いに小さいことになる。

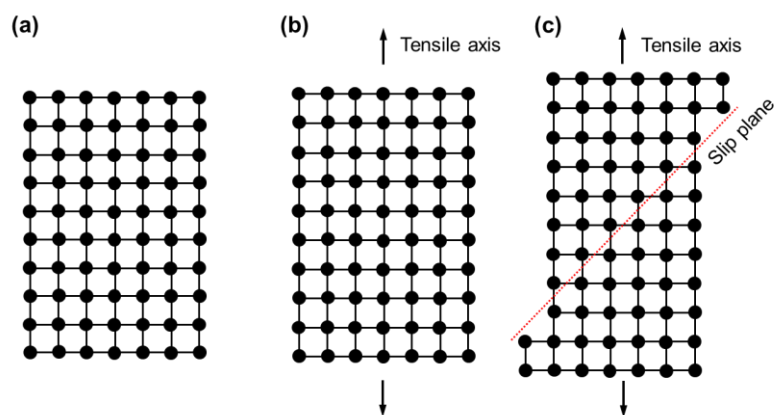


Fig. 1.16 引っ張り変形を受けた結晶内部の原子の動き. (a) 変形前, (b) 弾性変形, (c) 塑性変形.

この理論と実験のギャップを埋めるメカニズムが転位である。すなわち、Fig. 1.17 に示すように、すべりが一斉に生じるのではなく、初めは結晶の一部分で発生し、次第にその面積を広げていくと考えると、理論値よりはるかに小さな応力で塑性変形が可能になる。この既にすべった領域とまだすべっていない領域の境界が転位である。

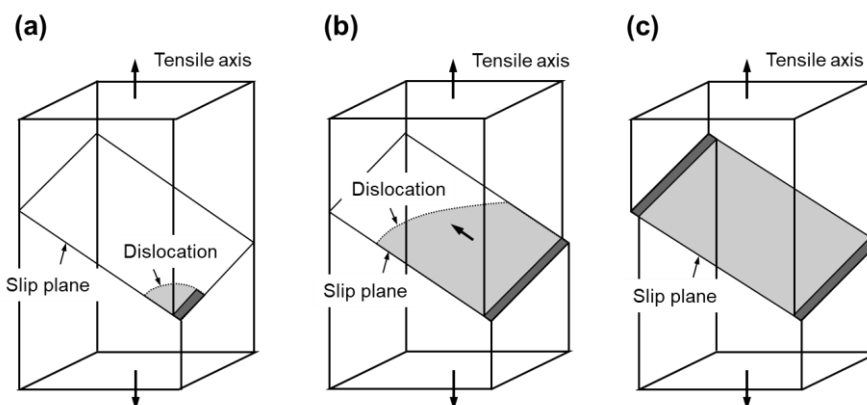


Fig. 1.17 引っ張り軸に対して約 45° の格子面の上下ですべりが発生する場合の模式図. すべりは一斉に起こるのではなく、一部分で起こり、次第にその面積を広げていく.

(2) バーガースベクトル

すべりは大きさと方向を有しているためベクトルで表される。このベクトルのことをバーガースベクトルと呼び \mathbf{b} で表す。また、バーガースベクトルは次に示すバーガース回路によって定義される。

- 対象とする転位線の方向を表す単位ベクトル \mathbf{u} を定義する。 \mathbf{u} には+と-の2つがあるが、どちらを選ぶかは任意である。
- \mathbf{u} の方向を向き、転位線の周りに右巻きの閉じた回路 C_1 を描く [Fig. 1.18 (a)]。
- 転位線を含まない完全結晶内で同じ回路を描くと、この回路 C_2 は閉じない [Fig. 1.18 (b)]。
- 回路 C_2 を閉じるために終点 (finish: \mathbf{F}) から始点 (start: \mathbf{S}) を結ぶベクトル $\overrightarrow{\mathbf{FS}}$ を \mathbf{b} と定義する。

この定義方法が FS/RH (Perfect) 法である。RH はバーガース回路を右巻きの向きに取る [すなわち右手系 (right hand: RH) を用いる] ことを表し、Perfect はバーガースベクトルを完全結晶内で定義することを表している。なお、本論文の転位解析では、この FS/RH (Perfect) 法に従った。

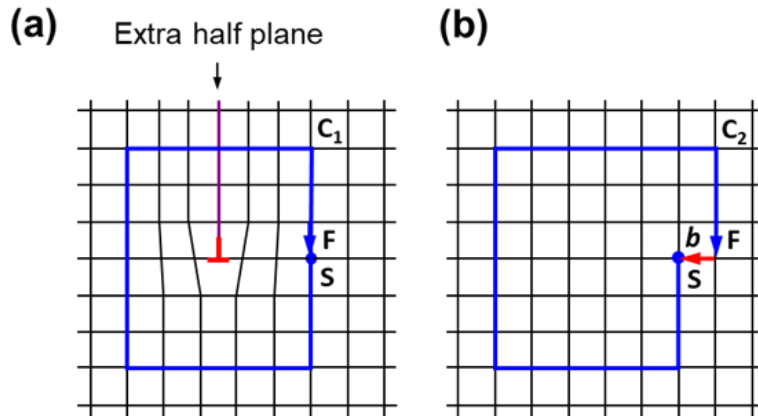


Fig. 1.18 バーガス回路によるバーガスベクトル b の定義 [FS/RH (Perfect) に従う]. (a) 転位を含む領域, (b) 無転位領域.

(3) 転位の種類 (刃状転位・らせん転位・混合転位)

バーガスベクトル b と u が直交する転位を刃状転位、 b と u が平行な転位をらせん転位という。Fig. 1.18 (a)には刃状転位の模式図を示す。刃状転位には余分な格子面が存在する。これに対して、らせん転位では $b \parallel u$ であり、Fig. 1.19 に示すように転位線を中心にバーガス回路を一周すると、ネジのように転位線に沿って b だけ前進または後退する。また、Fig. 1.20 に示すように、 b と u が任意の角度 β を有している転位を混合転位という。混合転位の b は刃状成分 b_e とらせん成分 b_s に分解することができる。すなわち、それぞれ $b_e = b \sin \beta$ と $b_s = b \cos \beta$ のバーガスベクトルを有する刃状転位とらせん転位が独立に存在すると考えることができる。

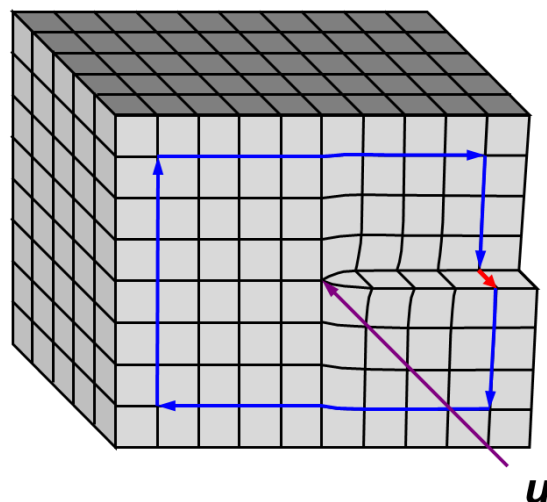


Fig. 1.19 らせん転位の模式図.

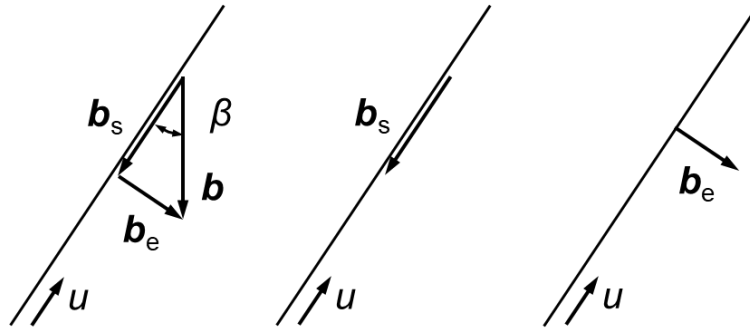


Fig. 1.20 混合転位の模式図.

(4) 転位まわりの変位

Fig. 1.21 (a)に示すようならせん転位を考える。転位のまわりを一周 (2π) した後の変位が b であるため、円柱座標で (r, θ) の位置での変位 u_z は、

$$u_z = b \frac{\theta}{2\pi} \quad (1.28)$$

で表わされる⁽⁶⁹⁾。これを x-y 座標に変換すると、

$$u_z = \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \frac{y}{x} \quad (1.29)$$

で表わされる。

刃状転位の場合にはらせん転位より複雑になる。Fig. 1.21 (b)に示すような刃状転位に対して、その変位 u_x 、 u_y は次のように表される⁽⁶⁹⁾。

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \left[\tan^{-1} \frac{y}{x} + \frac{xy}{2(1-\nu)(x^2 + y^2)} \right] \quad (1.30)$$

$$u_y = -\frac{b}{2\pi} \left[\frac{1-2\nu}{4(1-\nu)} \ln(x^2 + y^2) + \frac{x^2 - y^2}{4(1-\nu)(x^2 + y^2)} \right] \quad (1.31)$$

ここで、 ν はポアソン比である。

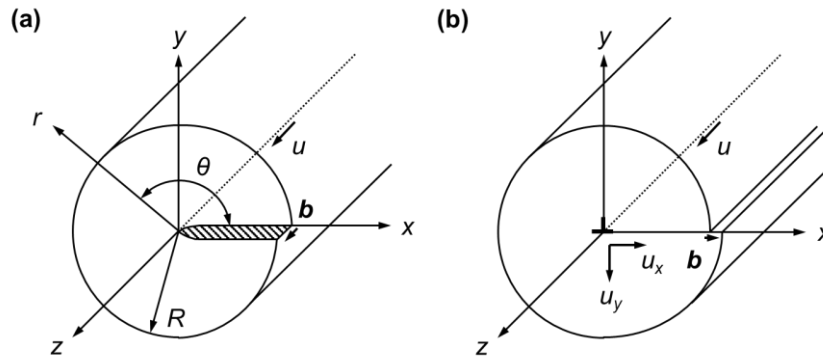


Fig. 1.21 転位のまわりの変位. (a) らせん転位, (b) 刃状転位.

(5) 転位のバーガースベクトルの決定

Fig. 1.22 に示すように、厚さ t の試料において深さ y の位置にらせん転位 AB が膜面に平行に存在している場合、らせん転位のまわりの変位 R は Eq. (1.29) より次のように表される。

$$R = \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \left(\frac{z-y}{x} \right) \quad (1.32)$$

従って、らせん転位の場合、 $\mathbf{g}^* \cdot \mathbf{b} = 0$ の時には $\mathbf{g}^* \cdot \mathbf{R} = 0$ となり転位のコントラストは現れない。

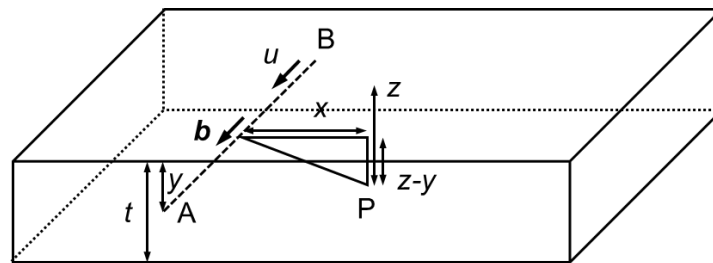


Fig. 1.22 厚さ t の薄膜結晶中のらせん転位.

刃状転位の場合には、Eq. (1.30)、Eq. (1.31) より

$$R = \frac{1}{2\pi} \left\{ R_1 + \left(\frac{\mathbf{b}}{b} \times \mathbf{u} \right) \cdot |R_2| \right\} \quad (1.33)$$

で表わされる。ここで、

$$R_1 = \frac{b}{2\pi} \left\{ \varphi + \frac{\sin 2\varphi}{4(1-\nu)} \right\} \quad (1.34)$$

$$R_2 = -\frac{b}{2\pi} \left\{ \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln|r| + \frac{\cos 2\varphi}{4(1-\nu)} \right\} \quad (1.35)$$

である。従って、刃状転位の場合は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の時でも、 $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{u}) \neq 0$ の場合には残留コントラストが現れる。これは、刃状転位のまわりの格子面の湾曲を考慮すると理解できる。Fig. 1.23に示すように、紙面に平行な①面は刃状転位の存在に対して全く変化しない。従って、①面からの電子線回折も刃状転位の存在に対して全く影響を受けない。この①面に対しては、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ かつ $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{u}) = 0$ の条件が成立している。一方、②面は余分の格子面に対応するが、転位の両側で大きく湾曲している。そのため、転位の近くではブラッグ条件が大きく変化し、強い回折コントラストが現れる。これに対して、③面は転位芯から離れた位置では変化しないが、転位芯近傍ではわずかに湾曲している。このわずかな湾曲が $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{u}) \neq 0$ に対応するもので、残留コントラストを与える。これらのコントラスト実験より、転位のコントラストが消滅するか、残留コントラストを示す2種類の回折ベクトル \mathbf{g}_1 、 \mathbf{g}_2 を見出せば、

$$\mathbf{b} \parallel \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2 \quad (1.36)$$

より、 \mathbf{b} の方向が決定できる。

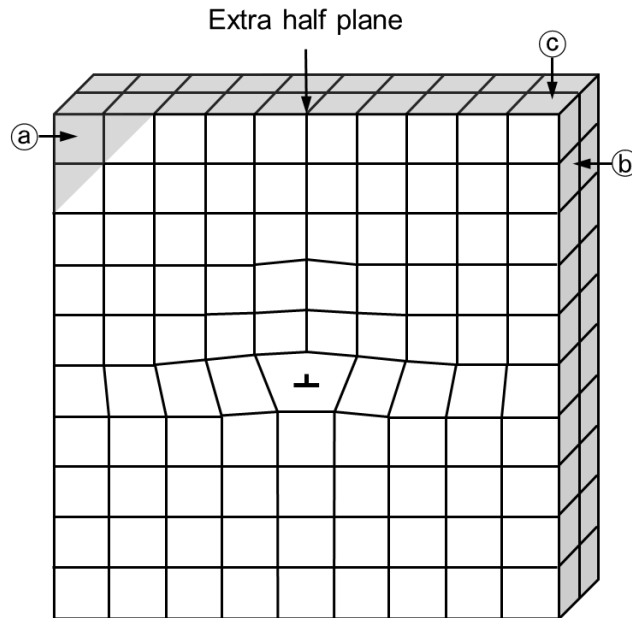


Fig. 1.23 刃状転位のまわりの結晶面の傾きを表す模式図. ①は紙面に平行な面.

1.3.2 転位のバーガースベクトルを決定するための解析手法

パワー半導体材料における転位 (線欠陥) や積層欠陥 (面欠陥) といった格子欠陥の構造解析には、明視野・暗視野法⁽⁶⁷⁾ ($\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ 法とも呼ばれる: \mathbf{g} は逆格子ベクトル, \mathbf{b} はバーガースベクトル) や大角度収束電子線回折⁽⁶⁸⁾ (Large-Angle Convergent-Beam Electron Diffraction: LACBED) 法があり、電子回折法を利用して格子欠陥位置における理想的なブラッグ回折からのずれを結像に用いたり、バーガースベクトルや変位ベクトルの計測に用いたりする。ここで、逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkl} は次のように定義される。逆格子ベクトルは、ミラー指数が (hkl) である結晶格子面に垂直であり、その大きさが (hkl) 面の面間隔に反比例する $|\mathbf{g}_{hkl}| = d_{hkl}^{-1}$ (d_{hkl} は (hkl) 面の面間隔) という関係にある。 \mathbf{g}_{hkl} は、 L^{-1} の次元 (L : 長さを表す次元) を有しており、この長さの逆数の次元を有する空間が逆空間であり、これに対して長さの次元を有する空間が実空間である。 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ 法は、逆格子ベクトル \mathbf{g} とバーガースベクトル \mathbf{b} の積 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = 0$ という関係式を用いるイメージング法であるため、特殊な方法を用いない場合、バーガースベクトルの絶対値を決定することは難しいが、比較的高い像の分解能が得られるという利点がある。一方、LACBED 法は、 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} = n$ という関係式を用いる回折パターン計測法であるため、像の分解能は $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ 法ほど高くないが、バーガースベクトルを一義的に決定できるという利点を有している。そのような特徴から、両者は互いに相補的な手法であると言える。本項では、両手法に共通する電子回折法⁽⁶⁸⁾の概略について述べ、 $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ 法⁽⁶⁷⁾および LACBED 法⁽⁶⁸⁾の特徴について記述する。

(1) 電子線回折法

TEM を用いて試料の透過像観察を行う場合、Fig. 1.24 に示すように、対物レンズの後焦点面 (back focal plane: BFP) には試料の電子線回折パターンが形成される。対物レンズは、試料を通過した回折波のうち角度 α が同じものを BFP で一点に集める作用をもつため、X 線などのようにレンズ作用を利用しない回折方法よりも著しく強度の強いシャープな回折パターンを得ることができる。もし、試料が結晶のように周期配列をもつものであれば、その周期性に対応して飛び飛びの方向にのみ回折波が現れるため、回折パターンは Fig. 1.25 に示すような回折スポットが規則的に並んだものになる。

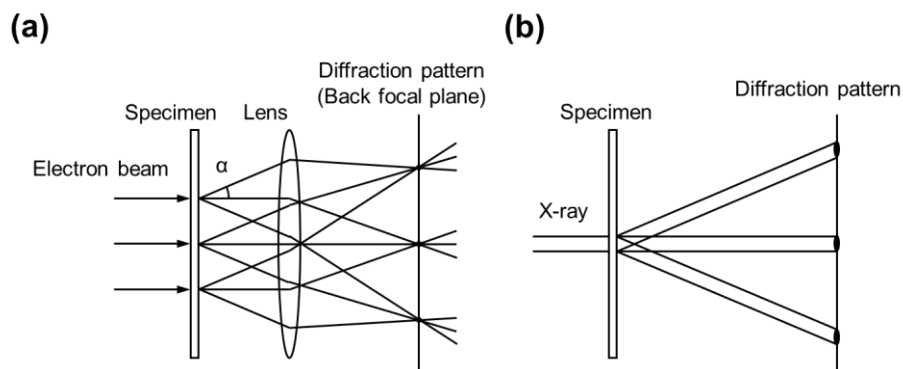


Fig. 1.24 回折パターンの光線図. (a) 電子線回折, (b) X 線回折.

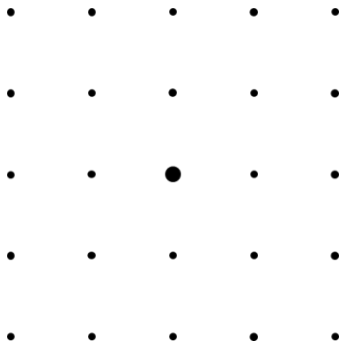


Fig. 1.25 単結晶からの回折パターン.

電子顕微鏡の対物レンズの焦点距離は数 mm と短いため、対物レンズの BFP に現れる回折パターンは非常に小さいものになる。そのため、像の拡大と同様に、この回折パターンを TEM の中間レンズと投影レンズで拡大して、蛍光板もしくは検出器上に結像させる。Fig. 1.26 に示すように、像面には試料の拡大像が結像しており、この位置に制限視野絞りを挿入すると、像全体のうち絞りで制限された部分に対応した試料領域からの回折パターンを得ることができる。この方法を制限視野電子線回折 (SAED: Selected-Area Electron Diffraction) 法と呼ぶ。この図から分かるように、結晶を透過した電子波は、ブラッグ条件を満足する特定の格子面において様々な方向に回折され、レンズの収れん作用により BFP 上でスポット状の回折パターンを形成する。そして、その後拡大されて像面上に像を結ぶ。

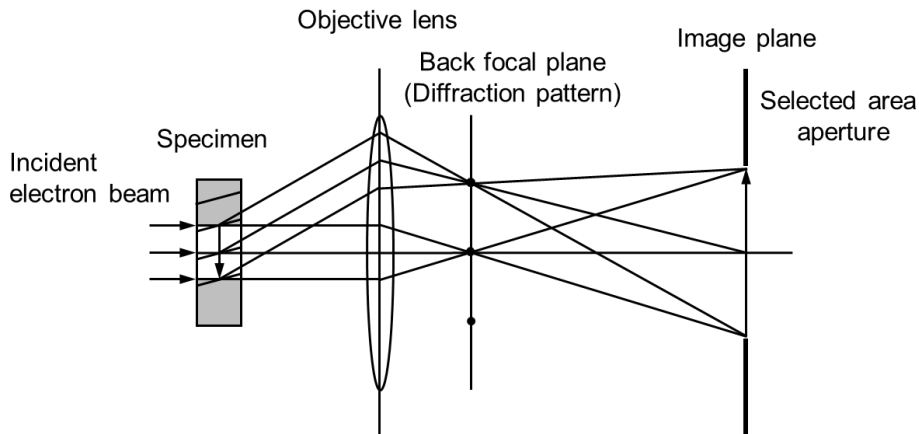


Fig. 1.26 制限視野電子線回折 (SAED) 法の概念図.

SAED法では、中間レンズの励磁を可変するだけで、SAEDパターンとそれに対応する試料領域の像を交互に観察できるため、結晶材料の構造解析を行う場面においてよく用いられる方法である。すなわち、中間レンズの焦点を対物レンズの像面に合わせれば試料の拡大像が得られ [Fig. 1.27 (a)]、中間レンズの焦点を対物レンズの BFP に合わせれば回折パターンが得られる [Fig.

1.27 (b)]. SAED パターンは、通常、100nm ϕ 以上の領域から構造情報を取得している。このような領域では試料厚は一定ではなく、その結晶方位も一様ではなく変化している。回折パターンの強度は、試料厚や結晶面の湾曲に依存するため照射領域を変えると強度が変化する。したがって、回折パターンを用いて定量的な解析を行う場合は、収束電子線回折 (Convergent-Beam Electron Diffraction: CBED) 法が用いられる。

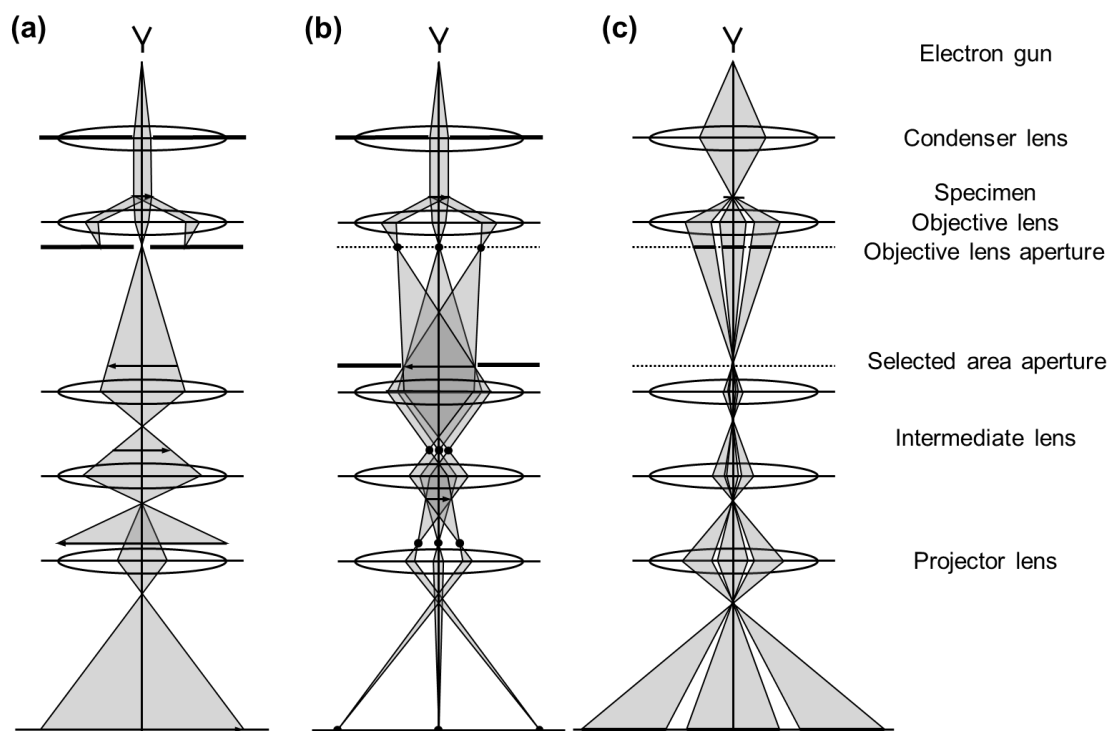


Fig. 1.27 TEM 観察時の光線図. (a) 明視野像・暗視野, (b) 制限視野電子線回折 (SAED), (c) 収束電子線回折 (CBED).

Fig. 1.28 (a), (b)は、それぞれ Si の[111]入射で得た SAED パターンおよび CBED パターンである⁽⁷⁰⁾。SAED 法では、平行な電子線を試料に照射する。その結果、鋭い斑点状の回折パターンが得られる [Fig. 1.28 (a)]。一方、CBED 法では開き角 $\sim 10^{-2}$ rad の円錐状の電子線を試料の微小領域 (~ 10 nm ϕ)に照射する。その結果、入射電子線の開き角に対応したディスク状の回折パターンが得られる [Fig. 1.28 (b)]。ディスク内に現れている強度分布は、零次ラウエ帯 (zero order Laue zone: ZOLZ) 反射による太いパターンと高次ラウエ帯 (high order Laue zone: HOLZ) 反射からの細かい線によって構成されており、そこに観測される対称性は、電子線の入射方向から見た結晶の対称性を示している。厳密に対称性を得るためには、試料の照射領域が平行平板であることが要求される。すなわち、結晶の厚さと方位が揃っていなければならない。しかし、10 nm ϕ の領域が平行平板になっている電子顕微鏡試料の作製はそれほど困難ではない。

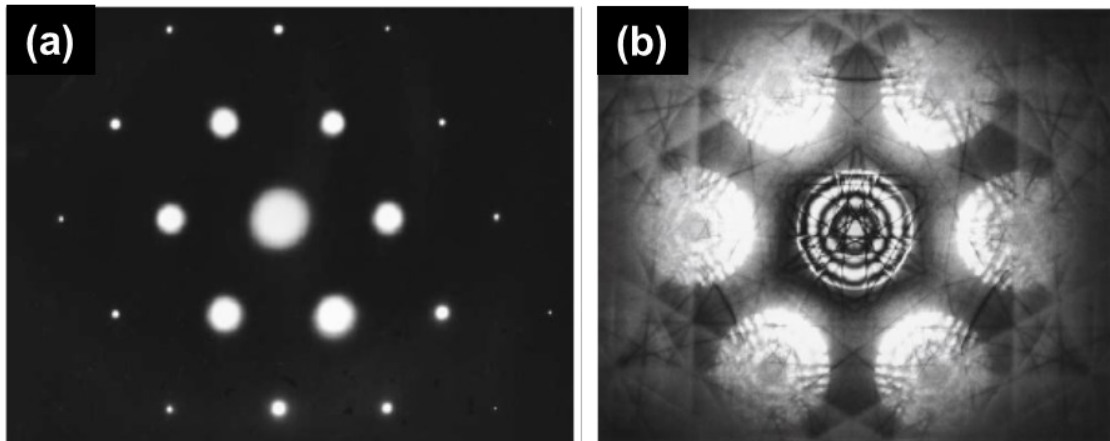


Fig. 1.28 [111]_{Si}入射で得た Si の (a) SAED パターンおよび (b) CBED パターン.

Fig. 1.28 (b)において、HOLZ 線は 3 回対称を示し、ZOLZ 反射の幅の広い縞模様は 6 回対称を示す。試料表面に垂直な方向の指数を l 、試料表面に平行な方向の指数を h 、 k とすると、ZOLZ 反射は $hk0$ という指数を有している。このことから、ZOLZ 反射は、結晶の 2 次元的な対称性、すなわち試料表面に垂直な方向に投影した情報を与える。一方の HOLZ 反射は、 hkl ($l \neq 0$) という指数を有していることから、結晶の 3 次元的な対称性を与える。これらを踏まえて Fig. 1.28 (b)の対称性を考慮すると、[111]方向から眺めた場合は 3 回対称が得られ、全ての Si 原子を [111]方向に投影した場合は 6 回対称が得られることから、Si がダイヤモンド構造を有していることが分かる。

Fig. 1.28 (b)の中央のディスク (透過ディスク) に現れる ZOLZ 反射の様子は、主にその周りに生じている 6 個の反射と強く相互作用した結果形成されたロッキングカーブである。回折が運動学的に起こる場合は、主極大が圧倒的に大きく、副極大が観測されることはほとんどない。しかし、多重回折が生じて動力的回折となった場合、副極大の強度が大きくなり、その副極大が遠方まで残ることになる。

HOLZ 反射は、入射波から見ると高角度領域に現れる。HOLZ 反射は強度が弱く、ZOLZ 反射との相互作用は大きくない。その結果、CBED パターンの透過ディスクには、その HOLZ 反射の強度に対応して強度の欠損した反射線が現れる。このことから、運動学的な考え方により解釈可能である。

ここで、CBED ディスクに投影される逆格子空間領域について記述する。CBED では、Fig. 1.29 のように入射電子線に入射角を設けて試料に照射する。この入射角がカバーするエwald 球の範囲は、Fig. 1.29 の上図に示すように、試料面と垂直な方向である。従って、得られる強度分布は入射電子線に平行な方向のロッキングカーブである。励起誤差 s の正負は、逆格子点がエwald 球の内側にある時 $s > 0$ 、外側にある時 $s < 0$ である。Fig. 1.29 の下図に CBED ディスクとエwald 球によって切り取られる逆空間の範囲を数字で表した。また併せて、ディスク内の s の正負の向きも示した。Fig. 1.29 の上図から分かるように、反射の次数が大きくなると、

エワルド球によって切り取られる s の範囲は広くなる。ディスクの大きさは次数によらず同じであるため、高次の反射ほど s の範囲が圧縮されて投影される。反射の散乱振幅が同じであるとしても高次の反射ディスクに現れるロッキングカーブの広がり小さくなっていく。また、Fig. 1.29 の上図のように、 $-ng, \dots, 0, \dots, +ng$ のような一列に並ぶ反射(系統反射)のみを起こした場合には、ディスクの 1、3 で示した方向(上図では紙面に垂直な方向)には $s = 0$ で、ブラッグ条件が満たされている。

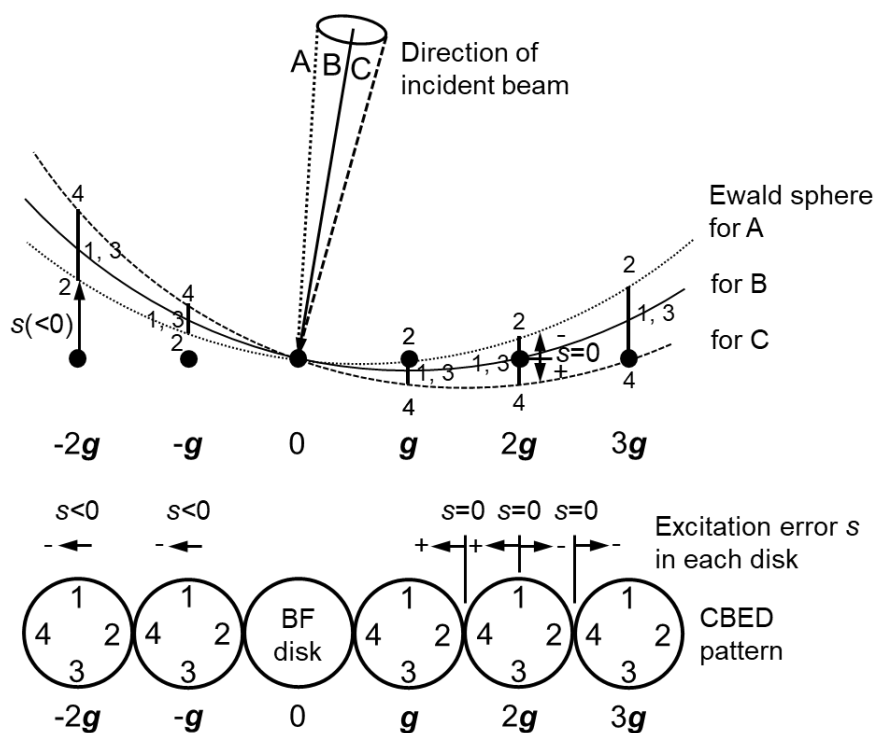


Fig. 1.29 CBED ディスクに投影される逆空間の範囲.

CBED 法を用いて結晶試料を調査することにより、次のことを明らかにすることができる。

- (a) 試料厚の精密測定
- (b) 結晶の格子定数(格子ひずみ)の精密測定
- (c) 結晶の対称性(点群、空間群)の決定
- (d) 結晶構造解析
- (e) 格子欠陥の同定

(a)については、CBED パターンのロッキングカーブを二波近似動力学回折の式を用いて解析することにより、サブ nm の精度で試料厚を決定できる。(b)については、HOLZ 線の相対的な位置関係から、格子定数の精密測定が可能である。(c)は、結晶学において極めて重要な情報である。運動学的回折を基礎とする X 線回折では、結晶の極性の有無を判定することは容易ではない(放射光 X 線を用いて異常分散を利用する必要がある)。一方、CBED 法の場合には、動力学

効果のために結晶の極性が判定できる。これは、 $I(hkl) \neq I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ (フリーデル則の背反) となることによる。その結果、結晶が中心対称を有するかどうか判定でき、32種類の点群が全て一義的に決定できる。空間群については、映進面と鏡映面、らせん軸と回転軸の違いを動力学効果から判定できる。これも運動学的回折からは期待できない極めてユニークな特徴である。これらのことから、ほとんどの空間群が一義的に決定できる。(d)については、CBEDパターンの中に現れる強度分布を多波動力学理論計算と併せることにより、原子座標、原子変位パラメータ、低次結晶構造因子を決定して構造解析を行うものである。(e)は、本論文の第5章および第6章において重要な役割を担う解析手法である。電子顕微鏡が固体物理や材料科学のための研究手法として用いられるようになったのは、1960年代にHirschらによって転位、積層欠陥、双晶の電子顕微鏡観察が可能になったことから始まった。これらの研究は、TEM像を用いて行われてきた。TEM像を得るということは試料位置の関数としての回折強度 $I(r)$ を得ることに相当する。ここで、 r は試料上の位置を表している。一方、CBED法(特にLACBED法)を用いると、回折強度を位置と角度の関数 $I(r, \theta)$ として得ることが可能となる。従って、LACBED法を用いると、TEM像を用いるより多くの情報が得られ、格子欠陥についてより曖昧さの無い定量的な解析が可能となる。

(2) 明視野・暗視野 ($g \cdot b$) 法

1.3.1項において、バーガースベクトル b がどの方向に平行かを決定する方法を示したが、この方法では b の向き(符号)を知ることはできない。 b の符号を決定するには、 g または s_g の符号を変えて同一の転位を観察しなければならない。この方法を理解するためには、転位の回折コントラストの発生機構を考察する必要がある。Fig. 1.30 に示すような刃状転位を含む結晶を考える。転位線の方向 u を紙面に向かう方向に取り、FS/RH (Perfect) のバーガース回路に基づくと、 b は図中に示すような左向きとなる。刃状転位の余分な格子面を (hkl) とした場合、転位芯近傍では (hkl) 面は湾曲している。 (hkl) 面に対して電子線が右上方から入射し、かつ転位芯から充分遠く離れた位置で入射電子線の (hkl) 面とのなす角 θ がブラッグ角 θ_B より大きい場合(すなわち $s_g > 0$ の時) を考える。このような条件のもとで、回折波の強度を転位芯からの位置の関数として考察する。転位芯から遠く離れた位置では、 $\theta > \theta_B$ であるためブラッグ条件を完全には満足していない。従って、回折波の強度はあまり大きくない。これがバックグラウンドのコントラストとなる。これに対して、転位芯の右側のコラム①内における (hkl) 面は、転位線の方向 u を回転軸として右回りの方向に曲げられている。このことから、局所的に θ が小さくなるため、 $\theta_1 = \theta_B$ となりブラッグ条件を満足する。更に転位芯に近づくコラム②では、 $\theta_2 < \theta_B$ となりブラッグ条件から再び外れる。従って、コラム①での回折波の強度が最大となる。明視野像におけるコントラストは入射波の強度からブラッグ回折の強度を差し引いたものに対応するため、転位芯近傍のコラム①に黒いコントラストが現れる。つまり、ブラッグ条件を満足するような方向に格子面が回転している位置にコントラストが現れることになる。上述の事例について、 $(g \cdot b) s_g$ を計算するとマイナスとなる ($\because s_g > 0, g \cdot b = -|g| |b|$)。これより、次のことが導かれる。 $(g \cdot b) s_g$

< 0 の場合には、転位芯の右側にコントラストが現れ、 $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) s_g > 0$ の場合には、転位芯の左側にコントラストが現れる。

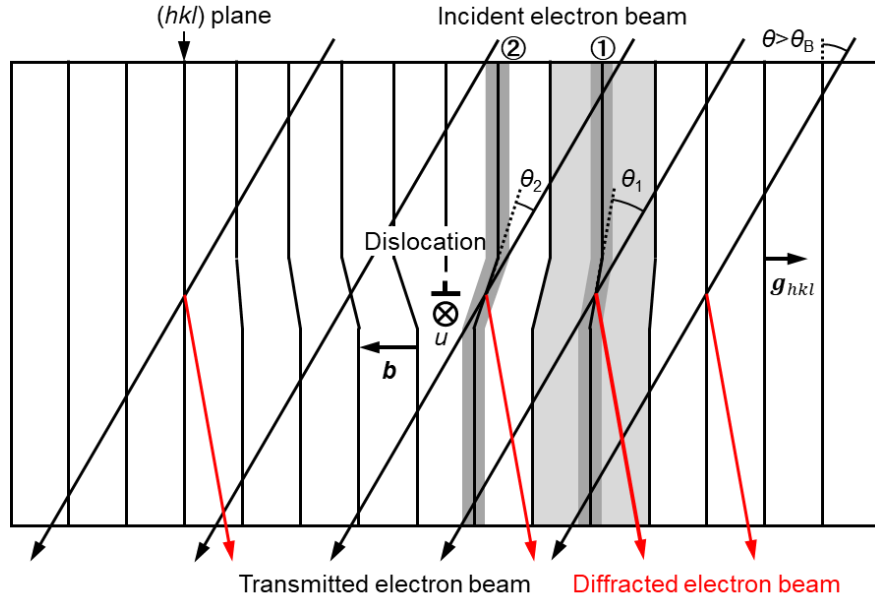


Fig. 1.30 転位のまわりで回折コントラストが形成される機構を示す定性的な模式図. 転位線の右側のコラム①でブラッグ条件を満足する。

一般的な TEM 観察においては、 s_g が 0 またはわずかに正となるように光学条件を調整し、それによって生じるコントラストを観察する。これに対して、ウィークビーム法では、ブラッグ条件から大きく外れた $|s_g| \gg 0$ の条件下で観察を行う。Fig. 1.30 において、 $\theta \gg \theta_B$ すなわち $s_g \gg 0$ の場合を考える。この場合、コラム①ではブラッグ条件をまだ満足しておらず、コラム②でようやくブラッグ条件を満足するようになる。従って、転位の回折コントラストが現れる領域は、より狭くかつ転位芯のごく近傍となる。すなわち、よりシャープな転位像が実際の転位により近い位置に得られることになる。しかし、それと同時に明視野像では転位のコントラストが極端に弱くなっている。 $|s_g| \gg 0$ の場合には回折波の強度が弱い。言い換えれば、透過波の強度はあまり減少していない。そのため、明視野像では高いバックグラウンドの上に鋭いが強度の弱い転位コントラストが重畳することになり、転位像は観察しにくくなる。これに対して、暗視野像では $|s_g| \gg 0$ のため回折波の強度は弱い。つまり、低いバックグラウンドに鋭い転位のコントラストが重畳することになり、極めて鋭い転位像を得ることができる。従って、ウィークビーム法は暗視野法での観察に適している。

実際の手順を次に示す。

- ① $\pm \mathbf{g}_{hkl}, \pm 2\mathbf{g}_{hkl}, \pm 3\mathbf{g}_{hkl}$ のみが励起されるように試料を傾斜する。
- ② 明視野モードで 1 次の回折 \mathbf{g} に対してブラッグ条件を満足するように試料を傾斜する [Fig. 1.31 (a)].

- ③ 試料はそのまま、暗視野モードに切り替えて、入射電子線を傾け、透過スポットが元の $-g$ の位置にくるように光軸を傾ける。これにより、 $3g$ がブラッグ条件を満足することになり、 g に対しては $s_g \gg 0$ となる [Fig. 1.31 (b)]。
- ④ なるべく小さい対物絞りを元の光軸に合った位置に挿入すると1次の回折 g からの回折波が対物絞りを通過する。このように、 $3g$ を励起した状態で g に対物絞りを挿入する条件を $g/3g$ として表す。

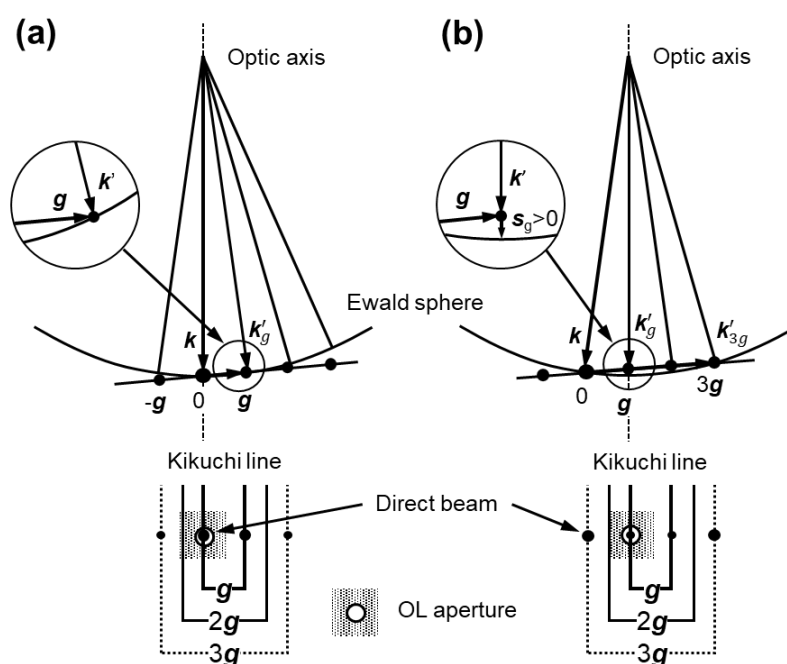


Fig. 1.31 $g/3g$ のウィークビーム条件の調整方法. (a)では g がエwald球を切っており、 g に対しては $s_g = 0$ である. 入射波を (a) の $-g$ の位置まで傾けると、 $3g$ がエwald球を切り、 g に対する s_g は大きくなる. この時、TEMの光軸は g の方向に回折された波と一致する (b).

(3) 大角度収束電子線回折法

CBED法の基本的な手法にLACBED法がある。本手法は、不完全結晶(転位、積層欠陥などの格子欠陥)の解析に広く用いられている。通常、CBED法では、隣接するブラッグ反射によって反射ディスクの大きさが制限される。結晶の格子定数が大きくなると隣接するディスクの大きさはそれに伴って小さくなる。そのため、小さいディスクの中に正しい対称性を見つけるのは困難となる。そこで、この制限を越えてディスクの大きさを拡大する方法がLACBED法である。Fig. 1.32にLACBED法の光線図を示す⁽⁶⁸⁾。ブラッグ反射による制限を越えて大きな照射角にわたるディスクを得ることは極めて簡単な方法により実現できる。まず、通常のCBEDパターンを得るように試料上Zに入射電子線を収束させる。通常のCBED法の収束角の2~3倍の大きな収束角が得られるような大きいCL絞りを使用する。この時、対物レンズにはコンデンサ

一・オブジェクトィブ (C-O) レンズを用いると照射領域は 10 nm 以下と小さくなるため、実空間の情報ほとんどなく、CBED パターンには角度変化に対する回折強度の情報 $I(\theta)$ が現れる。この状態から、試料を Z' の位置に上げる (または下げる)。この操作によって入射電子線は少し広い領域に照射されるようになる。 Z' から出射した透過波 O-O と反射波 G-G の光線をたどると、一番下方の蛍光板上でそれぞれ $O'-O'$ と $G'-G'$ の位置に投影される。それらの得られている角度範囲は、ブラッグ角を越えて大きくなっているが、互いに重畳することになる。そこで、制限視野絞りをを用いて例えば透過波のみを通過させると、重畳の無い大角度の CBED (LACBED) パターンが得られるようになる。一例として、このようにして撮影された GaN[1 $\bar{1}$ 00] 入射の明視野 LACBED パターンを Fig. 1.33 に示す。高角まで明瞭なパターンが観察されていることが分かる。

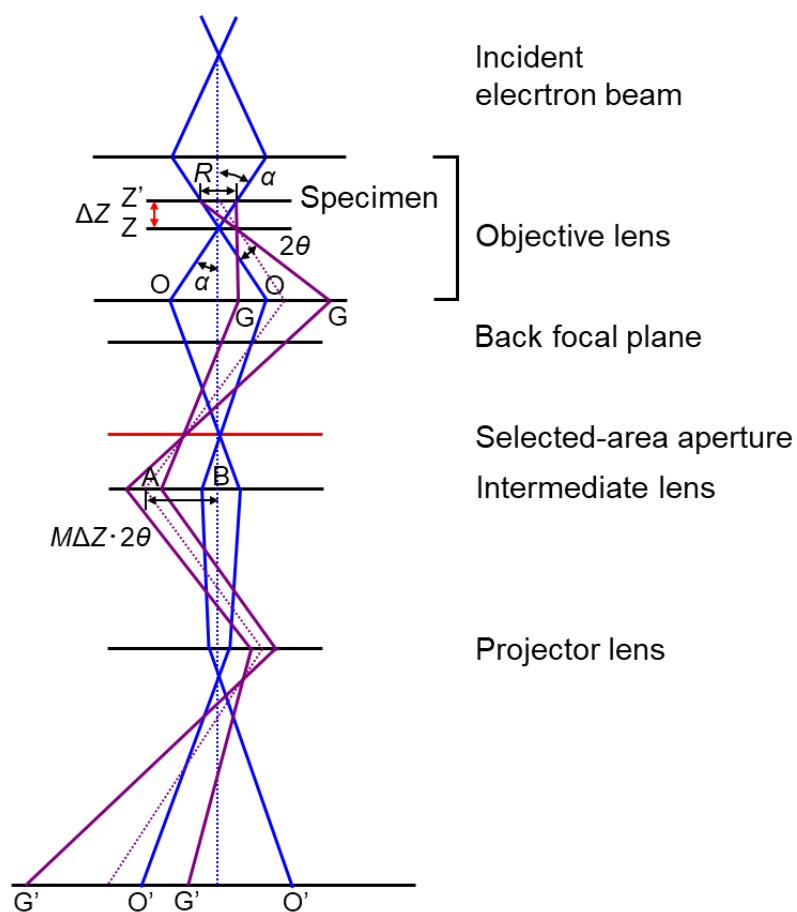


Fig. 1.32 大角度収束電子線回折 (LACBED) 法の光線図.

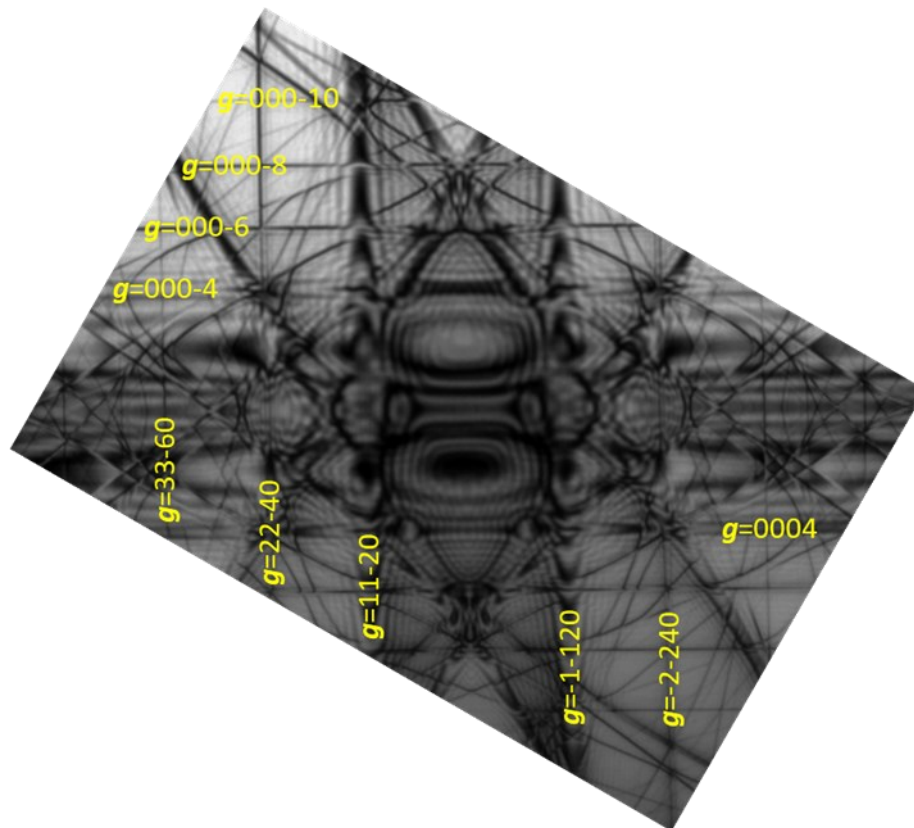


Fig. 1.33 GaN[$\bar{1}\bar{1}00$]入射により得た明視野 LACBED パターン.

LACBED 法では、試料の照射領域が通常の CBED 法より大きくなっている。これは、LACBED 法が照射領域の大きさを犠牲に (大きく) して、得られる角度範囲を大きくしていることを意味している。そのため、極微小領域の対称性を解析する場面においては不利となる。そして、大きな照射領域内が平行平板であるような試料を用意することが求められる。しかしその一方で非常に有用な活用方法がある。試料を収束電子線の焦点からはずしたことにより、試料の大きな領域 (200~300 nmφ) が照射されているということは、そこから得られる CBED パターンには角度の情報のみならず、位置の情報も含まれているということである。すなわち、位置と角度の両方の関数としての強度 $I(r, \theta)$ を得ることができる。完全結晶を取り扱う場合においては位置の情報は重要ではないが、不完全結晶を対象にする場合には、格子欠陥の位置と CBED パターンとの対応を取る上で極めて有効に働くことになる。また、収束電子線の焦点位置からの試料のはずし量を調整することにより、照射領域 (転位と CBED パターンの相対的な倍率) についても選択することが可能となる。

格子欠陥の一つである転位からの回折強度は、転位芯からの距離 r と格子面が入射電子線となす角 θ との関数 $I(r, \theta)$ により表すことができる。格子欠陥を調査する従来の TEM 法 ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 法) は、実空間像すなわち $I(r)$ を用いるものである。一方、撮影モードを切り替えて得られる CBED 法では、逆空間の回折パターンすなわち $I(\theta)$ が分かる。このことから、両手法は相補的な解析

手法と言える。LACBED 法では、距離と角度についての情報 $I(r, \theta)$ が 1 枚の画像から得られるため、回折理論が与える関係式と直接比較することができ、格子欠陥の解析・同定に極めて強力な手法となっている。

転位のバーガスベクトル $\mathbf{b} (= [uv(t)w])$ を決定するために明視野・暗視野像を用いる場合には、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ (\mathbf{g} は反射の指数) の情報のみを使用される。CBED の場合には、転位による歪領域全体を照射することにより、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ のみならず $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n \neq 0$ の情報が使用できることから、3 種類の反射 $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ に対して式 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ を書き下して連立 3 元 1 次方程式を解くことにより、全く曖昧さなくバーガスベクトル \mathbf{b} を決定することができる。

Fig. 1.34 に転位からの CBED パターンの取得方法を模式的に示す。試料中の転位線を破線により示した。収束電子線の焦点を試料上から上方にずらし、転位 (バーガスベクトル \mathbf{b}) の格子ひずみが及んでいる領域全体を照射する。複数の回折ディスクを同時に得るために制限視野絞りは使用していない。このようにして撮影されたパターンはデフォーカス CBED パターンと呼ばれる。図中に示した量 w は励起誤差 s に消衰距離 ξ_g を乗じた無次元の量 $w = s \xi_g$ である。 w を用いると強度の式が反射の消衰距離に依存しなくなるため、回折を理論的に取り扱う場合に便利である。ただし、実験的に観測される量ではない。 $w > 0$ の方向は反射 \mathbf{g} から透過波に向かう方向となる。反射 \mathbf{g} の主極大の線を図に示しているが、転位線に交わる領域で転位のひずみ場によって反射が起こる条件 (角度) が変わり、図のように反射線に曲がりが生じる。シミュレーション計算によって確認すると、Fig. 1.35 に示したように、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ となる反射 \mathbf{g} の回折パターンには、 n 個の節をもつ反射線が現れる⁽⁷¹⁾。 n がマイナスの場合には、曲がりの向きが逆になる。Fig. 1.34 は、 $n = 1$ の場合を示している。

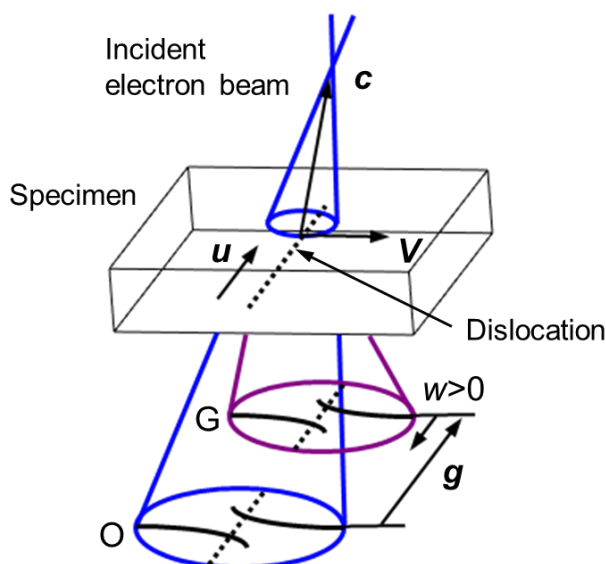


Fig. 1.34 転位を含む領域からのデフォーカス CBED パターンの模式図。 $v: u \times c$, u : 転位線方向, c : 試料上での照射領域の中心から入射ビームの焦点に向かうベクトル, $w: s \cdot \xi_g$ (無次元), s : 励起誤差, ξ_g : 消衰距離, g : 逆格子ベクトル, O : 透過ディスク, G : 回折ディスク。

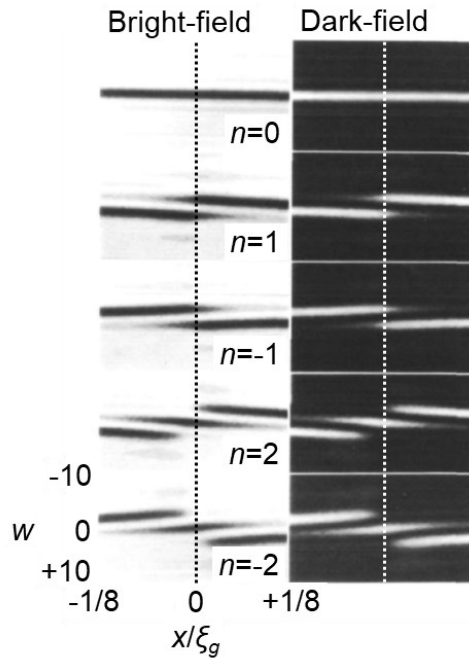


Fig. 1.35 $t/\xi_g = 1/2$ および深さ $t/2$ (t は試料厚) に対して計算されたらせん転位からのデフォーカス CBED パターン. $n = -2 \sim 2$. 左側および右側はそれぞれ明視野および暗視野デフォーカス CBED パターン.

3 種類の異なる \mathbf{g} について節の数 n を取得する。この時、3 種類の \mathbf{g} は一次独立な反射でなければならない。すなわち、同一平面内 (同一ラウエ帯) にある反射を用いてはならない。そして、 $\mathbf{b} = [uv(t)w]$, $[t = -(u+v)]$ として $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ の連立 3 元 1 次方程式を解けばバーガースベクトル \mathbf{b} が全く曖昧さなく決定できる。ここで注意しなければならないのは n の符号である。先に述べた通り、本論文では FS/RH の慣例に従う。転位線の向きを取り方は任意であるため、Fig. 1.34 の矢印 \mathbf{u} で示した向きに取ることをとする。試料上での照射領域の中心から入射ビームの焦点に向かうベクトルを \mathbf{c} とする。 $\mathbf{v} = \mathbf{u} \times \mathbf{c}$ というベクトルを定義する。 \mathbf{v} の原点は転位上にとる。そして、転位線の $\mathbf{v} > 0$ の側に着目する。 $\mathbf{v} > 0$ の側で転位線の曲がり方が図のように反射ベクトル \mathbf{g} の向きと同じであれば、 n は負となる。曲がり方が \mathbf{g} と反対向きなら n は正となる。図では $n = -1$ が導かれる。

1.4 本論文の構成

本論文は7章より構成される。

第1章「序論」では、本研究の背景をエネルギー材料の特性と密接な関係にある界面および転位の構造制御という観点から概観し、その課題を抽出して本研究の意義を述べる。また、エネルギー材料の特性向上を図る上で重要となる界面構造や転位構造に関する概念や、それらの解析手法について述べる。

第2章「 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系超電導薄膜の界面構造」では、 NdGaO_3 と MgO という異なる2種類の単結晶基板の上に液相エピタキシー法を用いて成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系超電導薄膜を対象に、エピタキシャル成長において最も重要な因子となる格子定数差に着目し、対照的なヘテロ界面を形成するこれら超電導薄膜/基板間の界面構造が膜質、膜内の欠陥構造および超電導特性に及ぼす影響について述べる。

第3章「 Li_2MnO_3 系リチウムイオン電池正極薄膜の界面構造」では、 SrTiO_3 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ という異なる2種類の単結晶基板の上にパルスレーザー蒸着法により SrRuO_3 集電体層を介して形成された Li_2MnO_3 薄膜を対象に、エピタキシャル成長時の結晶成長モードと格子定数差に着目し、結晶成長条件の大きく異なる対照的な環境下においても、酷似する優れた充放電特性が得られた構造的特徴について述べる。

第4章「Ti金属/6H-SiC半導体の界面制御とTiの特異構造」では、適切な界面制御を施した6H-SiC{0001}単結晶基板の上に電子ビーム蒸着法により形成された金属Ti薄膜を対象に、特異なfcc-Ti結晶の構造同定やfcc-Tiが形成されるに至った界面構造および膜内の転位形成について述べる。

第5章「4H-SiCの結晶成長において形成される転位の構造」では、n型4H-SiC単結晶ウェハおよびホモエピタキシャル薄膜内に観察される2種類の貫通転位(一般には貫通らせん転位と解釈される転位および既知の貝殻状エッチピットとは反対のピット芯を有する未知の転位)に対して、明視野・暗視野法およびLACBED法を適用し、それらの転位形態やバーガスベクトルから明らかとなった転位構造や形成起源について述べる。

第6章「GaNの結晶成長において形成される転位の構造」では、ハイドライド気相成長法により作製された自立型GaN結晶中に形成される種々の貫通転位について、それらの転位形態やバーガスベクトルを非輻射再結合特性と関連づけて述べる。また、Si(111)単結晶基板の上に有機金属化学気相蒸着法により歪超格子層を介して成膜されたGaN結晶中の転位運動と転位密度低減機構の対応関係について述べる。

第 7 章「総括」では、本研究において得られた界面構造や転位構造がエネルギー材料の機能特性に及ぼす影響について総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

- (1) Y. Ikuhara, P. Pirouz, S. Yadavalli and C. P. Flynn, *Phil. Mag. A*, **72**, 179 (1995).
- (2) Y. Ikuhara and P. Pirouz, *Ultramicroscopy*, **52**, 421 (1993).
- (3) Y. Ikuhara, P. Pirouz, A. H. Heuer, S. Yadavalli and C. P. Flynn, *Philos. Mag. A*, **70**, 75 (1994).
- (4) Y. Furushima, Y. Arakawa, A. Nakamura, E. Tochigi and K. Matsunaga, *Acta Mater.*, **135**, 103 (2017).
- (5) S. Y. Choi, S. D. Kim, M. Choi, H. S. Lee, J. Ryu, N. Shibata, T. Mizoguchi, E. Tochigi, T. Yamamoto, S. J. L. Kang and Y. Ikuhara, *Nano Lett.*, **15**, 4129 (2015).
- (6) F. Oba, Y. Sugawara, K. Hasegawa, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Hirayama, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, *J. Appl. Phys.*, **95**, 2309 (2004).
- (7) S. Tanaka and M. Kohyama, *Phys. Rev. B*, **64**, 235308 (2001).
- (8) H. Li, M. Saito, C. Chen, K. Inoue, K. Akagi, Y. Ikuhara, *Acta Materialia*, **179**, 237 (2019).
- (9) K. Tsuchiya, X. Wang, S. Fujita, A. Ichinose, K. Yamada, A. Terashima and A. Kikuchi, *Supercond. Sci. Technol.*, **34**, 105005 (2021).
- (10) A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch and F. F. Chesneau, *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500212 (2015).
- (11) K. Hikima, K. Suzuki, S. Taminato, M. Hirayama, S. Yasuno and R. Kanno, *Chem. Lett.*, **48**, 192-195 (2019).
- (12) K. Hikima, Y. Hinuma, K. Shimizu, K. Suzuki, S. Taminato, M. Hirayama, T. Masuda, K. Tamura and R. Kanno, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 7650 (2021).
- (13) A. A. Chernov, *Modern Crystallography III*, Springer Verlag, Berlin, 90 (1984).
- (14) Y. Ikuhara, P. Pirouz and C. P. Flynn, *Proc. 13th ICEM.*, Paris, **2A**, 269 (1994).
- (15) J. H. van der Merwe, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A63**, 616 (1950).
- (16) G. B. Olson and M. Cohen, *Acta metall*, **27**, 1907 (1979).
- (17) J. H. van der Merwe, *J. Appl. Phys.*, **34**, 117 (1963).
- (18) J. W. Matthews, *Epitaxial Growth*, Part B, Academic Press, New York, 559 (1975).
- (19) J. W. Matthews, *Dislocations in Solids*, Ed. by F. R. N. Nabarro, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1979).
- (20) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, London, Butterworthes, 357 (1965).
- (21) M. L. Kronberg and F. H. Wilson, *Met. Trans.*, **185**, 501 (1949).

-
- (22) W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag (1970).
- (23) S. Ranganathan, *Acta Cryst.*, **21**, 197 (1966).
- (24) A. P. Sutton and R. W. Balluffi, *Acta metall.*, **35**, 2177 (1987).
- (25) Y. Ikuhara, T. Watanabe, T. Yamamoto, T. Saito, H. Yoshida and T. Sakuma, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, **601**, 125 (2000).
- (26) P. A. Throver and R. M. Mayer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **47**, 11 (1978).
- (27) W. C. Mackrodt, *Advances in Ceramics*, **10** (1984).
- (28) 末澤正志, 半導体結晶欠陥, まてりあ, **36**, 837 (1997).
- (29) 石野栞, 照射損傷(原子力工学シリーズ 8), 東京大学出版会, (1976).
- (30) 花田黎門, 結晶中の点欠陥, 木村宏編, 材料強度の原子論, 日本金属学会, (1985).
- (31) Y. Okada, *Phys. Rev. B*, **41**, 10741 (1990); *Phys. Rev. B*, **45**, 6352 (1992).
- (32) P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, New York, John Wiley and Sons (1972).
- (33) W. Bollmann, *Phil. Mag.*, **16**, 363 (1967).
- (34) D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman and Hall, London (1982).
- (35) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read, *Trans. Met. Soc. AIME*, **197**, 1503 (1953).
- (36) U. Dahmen, *Acta Met.*, **30**, 63 (1982).
- (37) M. Kato, M. Wada, A. Sato and T. Mori, *Acta metall.*, **37**, 749 (1989).
- (38) K. M. Knowles, D. A. Smith and W. A. T. Clark, *Scripta Met.*, **16**, 413 (1982).
- (39) Y. Ikuhara and P. Pirouz, *Microsc. Res. Tech.*, **40**, 206 (1998).
- (40) Y. Ikuhara and P. Pirouz, *Mater. Sci. Forum*, **207-209**, 121 (1996).
- (41) P. Pirouz, F. Ernst and Y. Ikuhara, *Solid State Phenomena*, **59-60**, 51 (1998).
- (42) 松井良夫, 日本結晶学会誌, **40**, 141 (1998).
- (43) O. Scherzer, *J. Appl. Phys.*, **20**, 20 (1949).
- (44) H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata and Y. Ikuhara, *Microscopy*, **64**, 213 (2015).
- (45) T. Akashi, Y. Takahashi, T. Tanigaki, T. Shimakura, T. Kawasaki, T. Furutsu, H. Shinada, H. Muller, M. Haider, N. Osakabe and A. Tonomura, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 074101 (2015).
- (46) 幾原雄一, まてりあ, **56**, 255 (2017).
- (47) O. Scherzer, *Optik*, **2**, 114 (1947).
- (48) G. D. Archard Br., *J. Phys.*, **5**, 294 (1954).
- (49) H. Rose, *Optic*, **85**, 19 (1990).
- (50) M. Haider, G. Braunshausen and E. Schwan, *Optic*, **99**, 167 (1995).
- (51) 沢田英敬, 三宮工, 細川史生, セラミックス, **40**, 908 (2005).
- (52) 阿部英司, 科学技術動向, **11**, 科学技術・学術政策研究所出版, 9 (2010).

-
- (53) O. L. Krivanek, N. Dellby and A. R. Lupini, *Ultramicroscopy*, **78**, 1 (1999).
- (54) P. E. Batson, N. Dellby and O. L. Krivanek, *Nature*, **418**, 617 (2002).
- (55) P. D. Nellist, M. F. Chisholm, N. Dellby, O. L. Krivanek, M. F. Murfitt, Z. S. Szilagy, A. R. Lupini, A. Borisevich, W. H. Sides Jr. and S. J. Pennycook, *Science*, **305**, 1741 (2004).
- (56) H. Sawada, F. Hosokawa, T. Kaneyama, T. Ishizawa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Sannomiya, T. Tomita, Y. Kondo and T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L568 (2007).
- (57) C. Kisielowski, B. Freitag, M. Bischoff, H. van Lin, S. Lazar, G. Knippels, P. Tiemeijer, M. van der Stam, S. von Harrach, M. Stekelenburg, M. Haider, S. Uhlemann, H. Müller, P. Hartel, B. Kabius, D. Miller, I. Petrov, E. A. Olson, T. Donchev, E.A. Kenik, A. R. Lupini, J. Bentley, S. J. Pennycook, I. M. Anderson, A. M. Minor, A. K. Schmid, T. Duden, V. Radmilovic, Q. M. Ramasse, M. Watanabe, R. Erni, E. A. Stach, P. Denes and U. Dahmen, *Microsc. Microanal.*, **14**, 469 (2008).
- (58) R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski and U. Dahmen, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 096101 (2009).
- (59) H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Takayanagi, *J. Elect. Microsc.*, **58**, 357 (2009).
- (60) S. J. Pennycook and P. D. Nellist (Ed), *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*, Springer, (2011).
- (61) N. Tanaka (Ed), *Scanning Transmission Electron Microscopy of Nano Materials: Basics of Imaging and Analysis*, Imperial College Press, (2014).
- (62) A. V. Crewe, J. Wall and J. Langmore, *Science*, **168**, 1338 (1970).
- (63) S. J. Pennycook and D. E. Jesson, *Ultramicroscopy*, **37**, 14 (1991).
- (64) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 191913 (2009).
- (65) S. D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara, *Ultramicroscopy*, **110**, 903 (2010).
- (66) 柴田直哉, フィンドレイ・スコット, 幾原雄一, 顕微鏡, **46**, 55 (2011).
- (67) 坂公恭, 結晶電子顕微鏡学, 内田老鶴圃, (2019).
- (68) 田中通義, やさしい電子線回折と初等結晶学, 共立出版, (2014).
- (69) J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, John-Wiley and Sons, (1982).
- (70) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd Ed., p. 325, Springer, New York (2009).
- (71) M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama, *J. Electron Microsc.*, **40**, 211 (1991).

第2章 YBa₂Cu₃O_y系超電導薄膜の界面構造

2.1 緒言

1911年に Kamerlingh Onnes によって水銀の超電導現象が発見⁽⁷⁾されて以来、インジウムなどの単元素金属を中心に超電導現象が見出されてきた。しかし、これらは臨界温度 (T_c)、臨界磁場 (H_c) の低い第一種超電導体であることから、実用化は困難であった。1930年には、第一種超電導体に比べ、約100倍高い上部臨界磁場 (H_{c2} , 不可逆磁場とも呼ばれる) を有する NbC ($T_c=10.5$ K) 第二種超電導体が発見された⁽⁸⁾。その後、実用上重要な超電導体が次々と発見され、NbTi ($T_c=9.0$ K, $H_c=11.5$ T) や Nb₃Sn ($T_c=18.05$ K, $H_{c2}=20$ T)⁽⁹⁾ については、磁気共鳴画像装置や高磁場ハイブリッドマグネットなどの磁場応用を中心とした超電導線材が実用化されている。また、Bardeen, Cooper, Schrieffer によって提唱された BCS 理論⁽⁵⁾によれば、 T_c の上限は 30~40 K 程度と推定され、Nb₃Ge の $T_c=22.3$ K⁽⁶⁾ を最高値として 1980 年代に至る。しかし、1986年に Bednorz と Mueller によって発見された Ba-La-Cu-O 系酸化物高温超電導体⁽⁷⁾ を契機に、 T_c は 'BCS の壁' を越え、さらに Chu らによる YBa₂Cu₃O_y (以下 YBCO と呼ぶ) の発見⁽⁸⁾によりその T_c は液体窒素温度を越えた。その後、常圧では 130 K 級の超電導体が報告されている。

超電導体は、一般に液体窒素などの冷媒を用いて冷却することにより超電導状態が実現する。NbTi などの金属系超電導体では T_c が低いため、冷却に液体ヘリウムを用いる必要がある。しかし、液体ヘリウムは、産出地域が限定されることからコストが高く、また蒸発潜熱が非常に小さいことから冷却容器が大型になるという課題が残されていた。一方、酸化物高温超電導体は T_c が高く、液体窒素での冷却が可能となる。液体窒素のコストは液体ヘリウムの約 1/10 であり、その蒸発潜熱は 60 倍である。これらの利点から、酸化物超電導体の実用化においては、金属超電導体を用いる従来の応用に比べ、低コストかつ小型容器を用いた超電導機器の開発が可能となるため、産業界に大きなインパクトを与えるものと期待されている。

超電導体の特性は、先に述べた T_c 、 H_c に加え、臨界電流密度 (J_c , 粒内臨界電流密度 J_{c0} と区別して輸送臨界電流密度を示す) という 3 つの超電導パラメータにより特徴づけられる。この 3 つの超電導パラメータからなる臨界面を示したものが Fig. 2.1 であり、この曲面内でのみ超電導状態となる。すなわち、これら臨界面の大きさが、超電導体として利用できる範囲を示している。超電導体に電流を流した場合、アンペールの法則に従って磁界が発生する。この時、電流と磁束線の相互作用によってローレンツ力が生じ、磁束線が押し流されることに伴ってジュール熱が発生し、その結果、抵抗が生じる。第一種超電導体において外部磁場が臨界磁場以下である場合、磁束を完全に排除するマイスナー状態にあるが、それ以上の磁場では超電導状態が破れる。その臨界磁場はせいぜい数 100 Oe と低いため、超電導応用には適さない。一方、第二種超電導体では、下部臨界磁場 (H_{c1}) 以上の磁場中において、超電導体内に三角格子状の磁束線が共存する混合状態が現れる。さらに、このような超電導体内に不純物、結晶粒界、格子欠陥などの非超電導相が存在すると、磁束線がそれらの領域を貫く方がエネルギー的に安定となるため、非超電導層に磁束線がピンニングされる。このような特徴から、酸化物高温超電導体の対磁場特性を向上させるために、高磁場中で有効に作用するピンニングセンターの導入が求められている。YBCO 系高温超電導体は、低温では 30 T 以上の高磁場中においても高い J_c 特性を示すことから、高磁場マグネット応用への期待が寄せられている⁽⁹⁾。しかし、結晶粒内における高い J_c に対して結晶粒間の結合が弱いと、粒界のわずかな結晶方位のずれによって J_c が急激に低下することが報告されている^(80,81,82)。Fig. 2.2 は、直

方晶 YBCO の結晶構造を表している。超電導電流は、Y 原子に隣接する CuO_2 面上を輸送されるが、この CuO_2 面はさらにその外側を絶縁層にブロックされているため、 c 軸方向への超電導電流の輸送は不可能となる。このような構造的な特徴から、この材料がもつ特性を十分に発揮させるためには、YBCO 結晶の二軸配向を促し、超電導電流の輸送方向に CuO_2 面がつながった単結晶に近い超電導線材を作製する必要がある。優れた超電導特性を有する $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (RE: 希土類元素、以下 REBCO と呼ぶ) 系超電導線材の作製には、気相法や液相法を用いて配向金属基板上に超電導層を薄膜として形成する方法が用いられている。

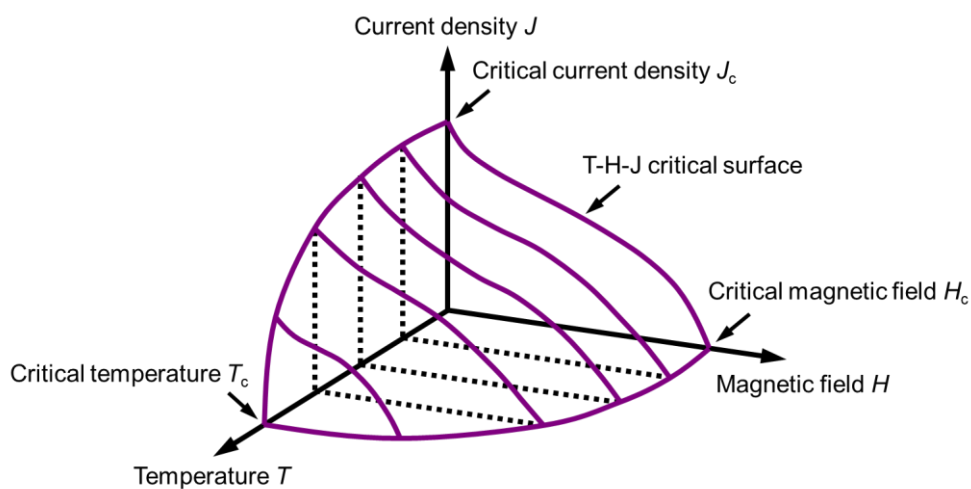


Fig.2.1 超電導状態における T-H-J 臨界面.

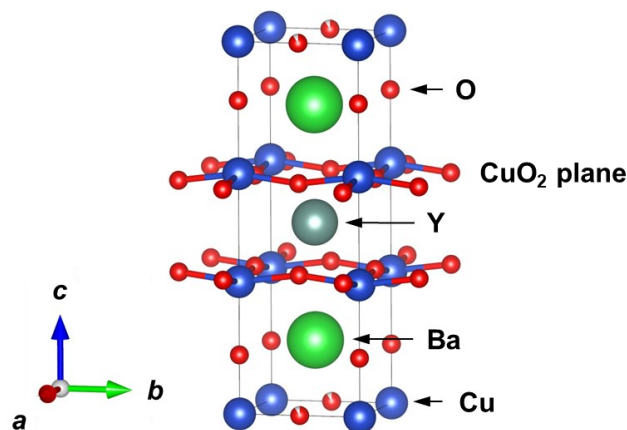


Fig.2.2 直方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) の結晶構造. 超電導電流は CuO_2 面上を輸送される.

その酸化物高温超電導体の薄膜作製方法として、液相成長法の一つである液相エピタキシー (LPE) 法がある^(83,84)。これは、LPE 法の成膜プロセスが熱平衡に近い成長方法であることから、物理的気相蒸着 (PVD) 法や化学気相蒸着 (CVD) 法に比べて、結晶品質の高い薄膜が得られると考えられている点にある。また、LPE 法の成膜速度が、スパッタリング法や CVD 法などの気相成長プロセスに比べて著しく高いことも挙げられる。しかし、LPE 法を用いた薄膜形成においても、その薄膜の構造や超電導特性は、下地

となる基板材料に大きく依存し、薄膜/基板間のヘテロ界面構造と密接な関係にある。そして、その界面構造は、薄膜/基板間の格子ミスフィット、弾性定数差、熱膨張係数差、化学反応性など種々の界面因子の影響を強く受ける。そのため、超電導薄膜の膜質改善や超電導特性の向上には界面構造と超電導特性との相関関係を明らかにすることが重要となる。界面の原子配列を解析する手段として、HRTEM法は優れた手法の一つであり、種々のセラミックス/セラミックス界面や金属/セラミックス界面の構造評価に応用されている^(85,86)。また、界面や薄膜内に形成される格子欠陥の構造を解析する手段として、明視野・暗視野($g\cdot b$)法は有用な手法の一つであり、様々な材料中の格子欠陥解析に用いられてきた。

薄膜/基板間にエピタキシャルな関係が存在する場合、最も重要な因子として格子ミスフィットが挙げられる。本章では、この格子ミスフィットの相違が、LPE法で作製された超電導線材における薄膜/基板間のヘテロ界面構造および超電導薄膜の膜質や膜内の欠陥形成に及ぼす影響について、HRTEM法および $g\cdot b$ 法を用いた構造解析により明らかにする。また、高磁場中の臨界電流密度に顕著な差を生じた要因について考察する。なお、本研究の対象材料としては、YBCO/NdGaO₃系およびYBCO/MgO系をそれぞれ格子ミスフィットの小さい系および大きい系として取り扱う。

2.2 実験方法

2.2.1 超電導膜形成

YBCO系酸化物超電導薄膜は、成長面としてNdGaO₃単結晶基板の(110)面およびMgO単結晶基板の(001)面を用い、LPE法により成膜を行った^(87,88)。初めに、不純物の混入を防ぐためにY₂O₃製のるつぼを使用し、原料となるY₂BaCuO₃粉末をるつぼ底部に充填した。そして、その上部にBa:Cu=3.0:5.0~7.0の組成比により構成されるBaO-CuO粉末をフラックスとして充填した後、加熱溶融を行った。加熱時の融液表面温度は、NdGaO₃基板上に成長させる場合、985~999℃に、また、MgO基板上に成長させる場合、970~1000℃に保持すると共に、溶底部の温度がそれぞれ3~15℃程度高くなるように融液内に温度勾配を設けた⁽⁸⁹⁾。結晶成長は、大気雰囲気において2 μm/minの成膜速度で5~20分間行った。成膜後は正方晶YBCOが形成されるが、酸素雰囲気において500℃、10hのアニール処理を行うことで直方晶YBCOへの相転移を促した。

2.2.2 超電導特性評価

YBCO系超電導薄膜の T_c 、 J_c および J_{c0} の評価は、直流四端子法および直流磁化測定により行った。直流四端子法による通電試験を行う試料には、YBCO薄膜と電極導入部の接触抵抗を低減するため、Ag蒸着により電極を形成し、酸素雰囲気にて450℃、10hの熱処理を施した。 J_c の定義には発生電圧基準を用い、0.1mV/mを閾値とした。一方、直流磁化測定には超電導量子干渉素子(SQUID)を用いた。超電導体の直流磁化曲線には磁束ピンニング効果による磁化のヒステリシスが見られる⁽⁸⁹⁾。この印加磁場の増加時と減少時における磁化の差 ΔM (A/m)の大きさは、その磁場中で超電導体内部に流れる J_c (A/m²)に比例する。この J_c の値は、磁束が超電導体内部まで完全に到達した状態では、Beanモデルによって以下の式で与えられる⁽⁹⁰⁾。

$$J_{ci} = 20\Delta M/d \quad (2.1)$$

d は超電導体の厚さ (m) である。本研究で用いる J_{ci} は、作製した試料の膜厚 $10 \mu\text{m}$ を d として Eq.(2.1)に従って算出したものである。

2.2.3 試料作製と透過電子顕微鏡解析

膜/基板界面の TEM 観察を行うために、以下の手順で断面試料を作製した。まず初めに、YBCO 薄膜の結晶方位を膜面に垂直な方向から背面反射ラウエ法によって同定し、所望の電子線入射方位が得られるように低速ダイヤモンドホイールソーを用いて試料を切断した。次に、切断した試料片の膜面同士をペトロポキシ 154 (二液性エポキシ樹脂, マルトー製) により接着し、大きさ約 $1 \times 2 \text{ mm}$ の短冊状に切り出した。そして、試料厚が $100 \mu\text{m}$ 以下になるまで機械研磨を行い、薄片となった試料に Mo 製の補強リングを接着した後、 $20 \mu\text{m}$ 以下の試料厚になるまでディンプル加工を施した。なお、プランビュー試料の機械研磨およびディンプル加工工程は、基板側からのみ行い、断面試料と同様に、試料厚が $20 \mu\text{m}$ 以下になるまで薄片化した。最後に、 $3 \sim 5 \text{ kV}$ のイオン電圧を用いて試料のイオンシニングを行った。その際、イオン照射による試料損傷を最小限に抑えるために、液体窒素を用いて試料冷却を行った。断面試料のイオンシニングでは、膜と基板のシニングレートの違いによる選択的なシニングを軽減するため、界面と平行な位置にイオンビームシールドを設置した。断面観察には、点分解能 0.18 nm ($C_s = 0.4 \text{ mm}$) の HRTEM (Topcon 製 EM-002B) を用い、プランビューの転位観察には、電子線透過能の高い加速電圧 400 kV の TEM (JEOL 製 JEM-4000FX) を用いた。結晶構造の描画には VESTA ソフトウェアを使用⁽⁹⁾、YBCO/基板界面のスーパーセル作成および原子構造像シミュレーションには TotalResolution 製の CrystalKit および Tempas ソフトウェアを用いた⁽⁹⁾。2 結晶間の幾何学的な格子整合性評価には、CRLP 法 (イメージセンス製 AvCRLP ソフトウェア) に基づいて計算を行った。概念および原理については 1.2.2 項に詳述する。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{NdGaO}_3$ 系

(1) 界面方位関係と格子整合性

YBCO/ NdGaO_3 系界面において、 NdGaO_3 基板の $[00\bar{1}]_{\text{NdGaO}_3}$ 方向および $[\bar{1}10]_{\text{NdGaO}_3}$ 方向から電子線を入射した際の制限視野電子線回折 (SAED) パターンをそれぞれ Fig. 23 (a) および (b) に示す。図中に示した Y および N は、それぞれ YBCO および NdGaO_3 を表す。この YBCO 薄膜は、低酸素分圧下で成膜されるため、その段階では正方晶として形成されるが、成膜後の酸素アニール処理によって直方晶に相転移するため、 a 軸と b 軸の長さが異なっている。しかし、その面間隔の違いはわずか 1.7% 程度であるため、Fig. 23 において電子線入射方位が a 軸入射か b 軸入射かを回折パターンからのみ判断することは困難である。そのため、Fig. 23 の回折パターンからは、以下に示す 4 種類の界面方位関係が考えられる。

$$(001)_{\text{YBCO}} // (110)_{\text{NdGaO}_3}, [100]_{\text{YBCO}} // [00\bar{1}]_{\text{NdGaO}_3} \quad (2.2)$$

$$(001)_{\text{YBCO}} // (110)_{\text{NdGaO}_3}, [010]_{\text{YBCO}} // [\overline{001}]_{\text{NdGaO}_3} \quad (2.3)$$

$$(001)_{\text{YBCO}} // (110)_{\text{NdGaO}_3}, [100]_{\text{YBCO}} // [\overline{110}]_{\text{NdGaO}_3} \quad (2.4)$$

$$(001)_{\text{YBCO}} // (110)_{\text{NdGaO}_3}, [010]_{\text{YBCO}} // [\overline{110}]_{\text{NdGaO}_3} \quad (2.5)$$

ただし、Eq.(2.2)とEq.(2.5)およびEq.(2.3)とEq.(2.4)は結晶学的に全く等価な界面方位関係である。

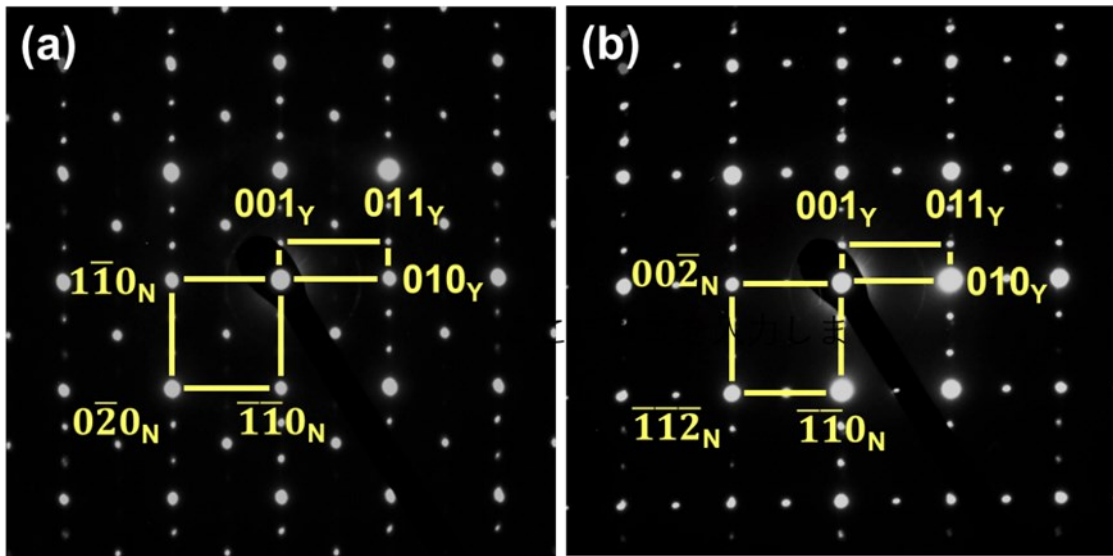


Fig.2.3 (a) $[100]_{\text{YBCO}}/[00\overline{1}]_{\text{NdGaO}_3}$ および (b) $[100]_{\text{YBCO}}/[\overline{1}10]_{\text{NdGaO}_3}$ 断面方向から得た YBCO/NdGaO₃ 界面の制限視野電子線回折 (SAED) パターン. 図中の Y および N はそれぞれ YBCO および NdGaO₃ を示す.

Fig. 2.3 (a)に対応する HRTEM 像およびそのフーリエフィルター (FFT) 像をそれぞれ Fig. 2.4 (a)および (b)に示す。HRTEM 像の中央部に界面転位によるものと見られる数 nm 程度の暗いひずみコントラストが観察される。FFT 像は、Fig. 2.4(a)をフーリエ変換したパワースペクトル(c)の界面に垂直な(すなわち、Fig. 2.3(a)の $010_{\text{YBCO}}/\overline{1}10_{\text{NdGaO}_3}$ 反射および $0\overline{1}0_{\text{YBCO}}/1\overline{1}0_{\text{NdGaO}_3}$ 反射に相当する) 周波数成分のみを抽出し、逆フーリエ変換したものである。これより、HRTEM 像に観察される暗いひずみコントラストは、界面に平行なバーガース成分を有する転位であることが分かる。この界面に形成されたミスフィット転位は、基板側に余分な格子面を有していることから、YBCO の格子面間隔が NdGaO₃ の $(110)_{\text{NdGaO}_3}$ 面の格子面間隔より大きいことを示している。ここで、直方晶 YBCO の格子面間隔 $(100)_{\text{YBCO}}=0.381932\text{ nm}$ 、 $(010)_{\text{YBCO}}=0.388636\text{ nm}$ および NdGaO₃ 結晶の格子面間隔 $(110)_{\text{NdGaO}_3}=(002)_{\text{NdGaO}_3}=0.3854\text{ nm}$ から分かるように、両結晶の格子面間隔には以下に示す特徴的な関係がある。

$$(100)_{\text{YBCO}} < (110)_{\text{NdGaO}_3} = (002)_{\text{NdGaO}_3} < (010)_{\text{YBCO}} \quad (2.6)$$

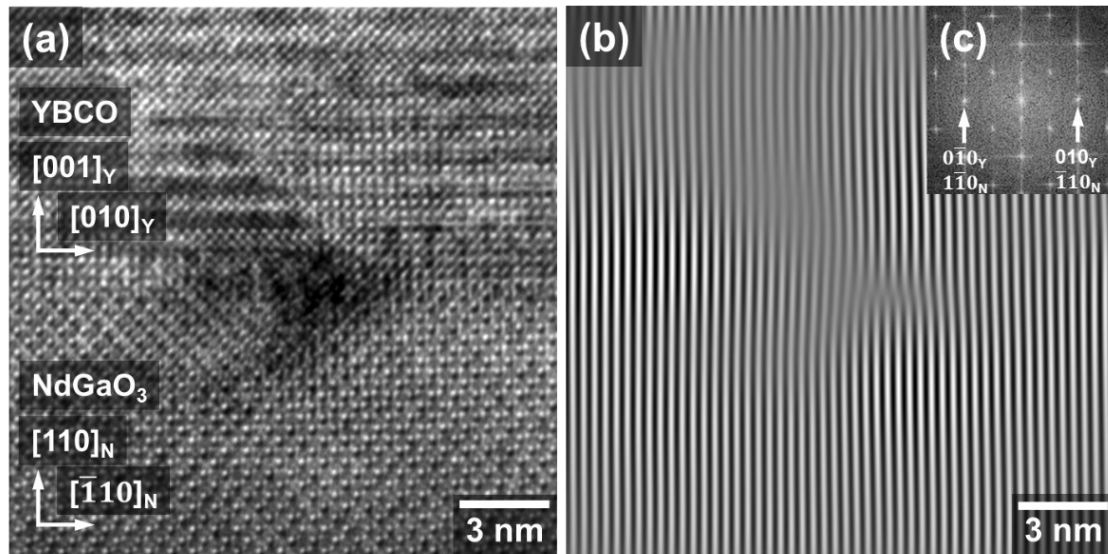


Fig. 24 (a) $[100]_{\text{YBCO}}/[001]_{\text{NdGaO}_3}$ 方向から観察した YBCO/NdGaO₃ 界面の断面 HRTEM 像, (b) 図中に挿入した (c) FFT パワースペクトルに現れる $010_{\text{YBCO}}/\bar{1}10_{\text{NdGaO}_3}$ 反射 (および $0\bar{1}0_{\text{YBCO}}/\bar{1}10_{\text{NdGaO}_3}$ 反射) に対応する周波数成分を用いて高分解能像から抽出されたフーリエフィルター像。

したがって、Fig.24において観察される YBCO 側の格子面は $(010)_{\text{YBCO}}$ 面と同定できることになり、その方位関係は Eq. (2.2) と決まる。Fig. 25 (a) および (b) は、それぞれ Fig. 2.3 (b) に対応する HRTEM 像とその FFT 像である。この場合も先と同様に、余分な格子面が基板側に導入されていることが分かる。これより、図中の YBCO 側の格子面は $(002)_{\text{NdGaO}_3}$ 面より大きいことになり、HRTEM 像の YBCO 側には $(010)_{\text{YBCO}}$ 面が現れているものと同定される。したがって、その方位関係は Eq. (2.4) と決定される。すなわち、Eq. (2.2) と Eq. (2.4) の 2 種類の界面方位関係が存在していることになる。先に述べた通り、Eq. (2.2) と Eq. (2.5)、Eq. (2.3) と Eq. (2.4) がそれぞれ等価な界面方位関係であることから、この YBCO/NdGaO₃ 界面では 2 種類の界面方位関係、4 種類の界面構造が存在することを意味している。

また、Eq. (2.2)、Eq. (2.5) と Eq. (2.3)、Eq. (2.4) の関係はほぼ 90° の回転関係にあることから、YBCO 膜内に双晶が形成されていることを示唆している。これより、YBCO 薄膜と NdGaO₃ 基板の間には、Fig. 2.6 に示すような双晶境界で仕切られた 2 通りの界面方位が存在することになる。これらの界面方位関係から計算されるミスフィットパラメータは、Eq. (1.3) に従えば、YBCO の a 軸方向における $(100)_{\text{YBCO}}$ 面と $(110)_{\text{NdGaO}_3}$ 面のミスフィットパラメータ f が 0.90%、 b 軸方向における $(010)_{\text{YBCO}}$ 面と $(110)_{\text{NdGaO}_3}$ 面のミスフィットパラメータが 0.84% となる。このことから、YBCO/NdGaO₃ 界面における格子のミスマッチは極めて小さく、2つの結晶間において非常に良好な格子整合性を有していることが分かる。ただし、後述するように、 a 軸方向と b 軸方向の格子ミスフィットの符号は互いに逆となる。

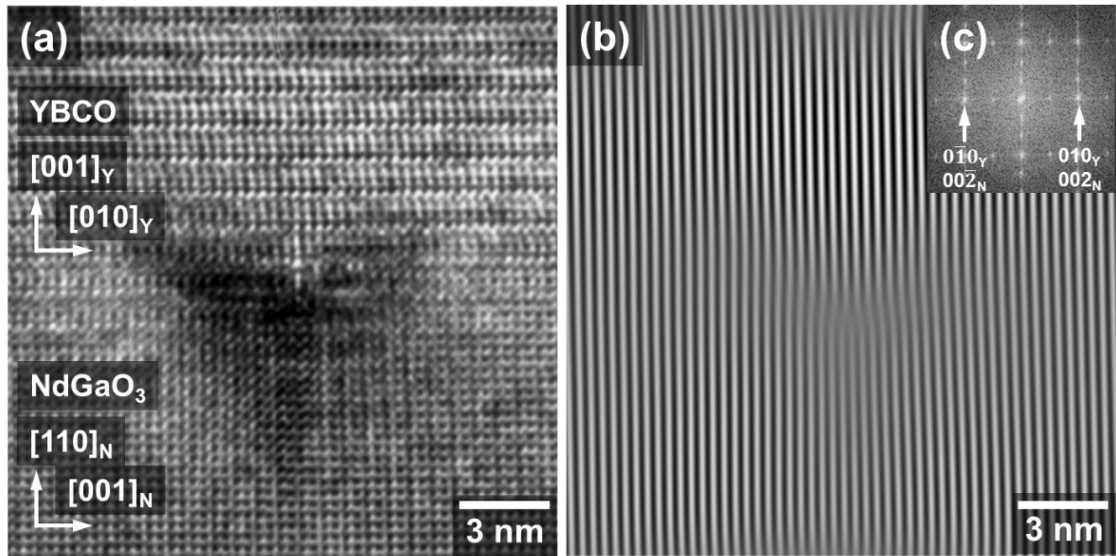


Fig. 2.5 (a) $[100]_{\text{YBCO}}/[110]_{\text{NdGaO}_3}$ 方向から観察した YBCO/NdGaO₃ 界面の断面 HRTEM 像, (b) 図中に挿入した (c) FFT パワースペクトルに現れる $010_{\text{YBCO}}/002_{\text{NdGaO}_3}$ 反射 (および $0\bar{1}0_{\text{YBCO}}/00\bar{2}_{\text{NdGaO}_3}$ 反射) に対応する周波数成分を用いて高分解能像から抽出されたフーリエフィルター像。

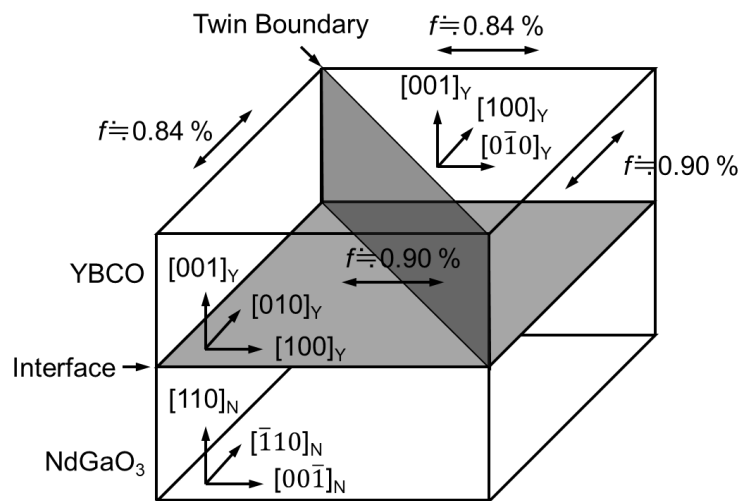


Fig. 2.6 双晶境界によって仕切られた YBCO/NdGaO₃ 界面の模式図. 格子ミスフィット f が結晶方位に依存することを示している。

(2) 界面転位

界面転位は、1.2.1 項で述べた通り、界面における格子のミスマッチを緩和するために導入される重要な格子欠陥であるが、小さな格子ミスフィットと大きな格子ミスフィットの場合に分けて考慮しなければならない⁽⁴⁾。基板に対して小さな格子ミスフィットを有する結晶が基板上に形成される場合、Fig. 12 (a) に示すように結晶全体が一樣に歪むことによって、いわゆる整合界面が形成され、界面に沿って仮想転位で表される連続的な歪みが生じる⁽⁴⁾。

結晶の厚さが増すにしたがって界面歪みが大きくなり、ある臨界厚さ h_c を越える時、この歪みを緩和するために Fig. 1.2(b) に示すようなミスフィット転位(あるいは半整合転位)が導入され⁽⁸⁾、いわゆる半整合界面を形成する。Fig. 2.4 および Fig. 2.5 に観察される界面はこれに対応している。Fig. 2.4(c) および Fig. 2.5(c) より、界面に導入される転位のバーガースベクトルは、 $[110]_{\text{NdGaO}_3}$ および $[002]_{\text{NdGaO}_3}$ となり、余分な格子面は NdGaO_3 側にある。一方、Eq. (2.3) の方向あるいは Eq. (2.5) の方向から観察した場合、余分な格子面は YBCO 側に存在することになり、そのバーガースベクトルは、どちらも $[100]_{\text{YBCO}}$ に対応することになる。すなわち、界面上において余分な格子面が膜側と基板側に直交して導入される複雑な構造を取ることが予想されるが、これは幾何学的に Eq. (2.6) で表される特異な関係があるためである。

Fig. 2.7 は $\text{YBCO}/\text{NdGaO}_3$ 界面をプランビュー方向から観察した明視野像であるが、 $[100]_{\text{YBCO}}$ と $[010]_{\text{YBCO}}$ に直交した平均間隔 $37 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ の網目状のミスフィット転位が明瞭に観察される。Bollmann のモアレモデルに従えば⁽²⁾、 $\text{YBCO}/\text{NdGaO}_3$ 界面が Eq. (2.2) の関係を満たす場合、互いに直交するミスフィット転位が Fig. 2.8 (a) のように形成されることが予測される。すなわち、界面のミスフィット転位は、 $(001)_{\text{YBCO}}/(110)_{\text{NdGaO}_3}$ 界面において、互いの格子が一致する領域(O 格子あるいは対応格子(CSL)に相当する)の周囲に形成される。このネットワーク状の転位間隔 D は、先に述べた Eq. (1.4) を用いて、平行に重なった2つの格子面間隔 $d_s(\text{HKL})$ および $d_t(\text{hkl})$ から算出されるモアレ間隔に等しい⁽²⁾。これより計算される間隔は、界面ひずみが全て解放された場合の転位間隔に対応し、 $[100]_{\text{YBCO}}$ では 42 nm 、 $[010]_{\text{YBCO}}$ では 46 nm となる。これらの値は観察された平均転位間隔に近い。

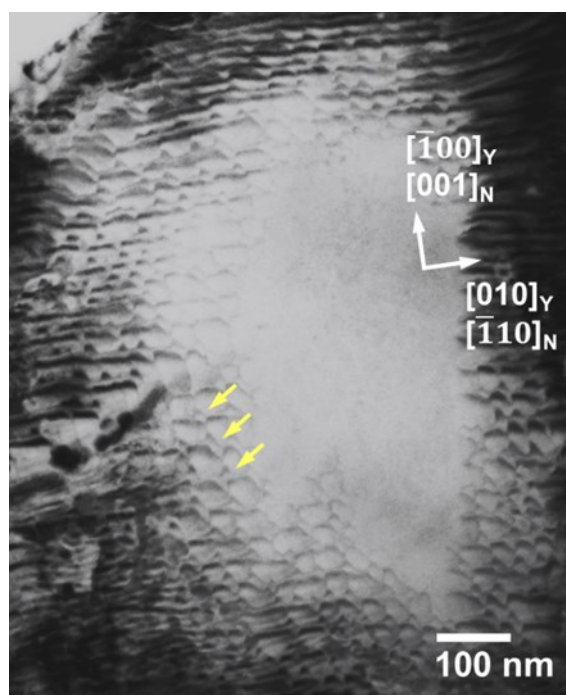


Fig. 2.7 $\text{YBCO}/\text{NdGaO}_3$ 界面において YBCO の 200 反射 (または NdGaO_3 の 004 反射) を用いて結像した平面明視野透過電子顕微鏡 (BF-TEM) 像. 界面にミスフィット転位網が存在することを示している. 矩形の転位網は直交する領域において分解しノードを形成する.

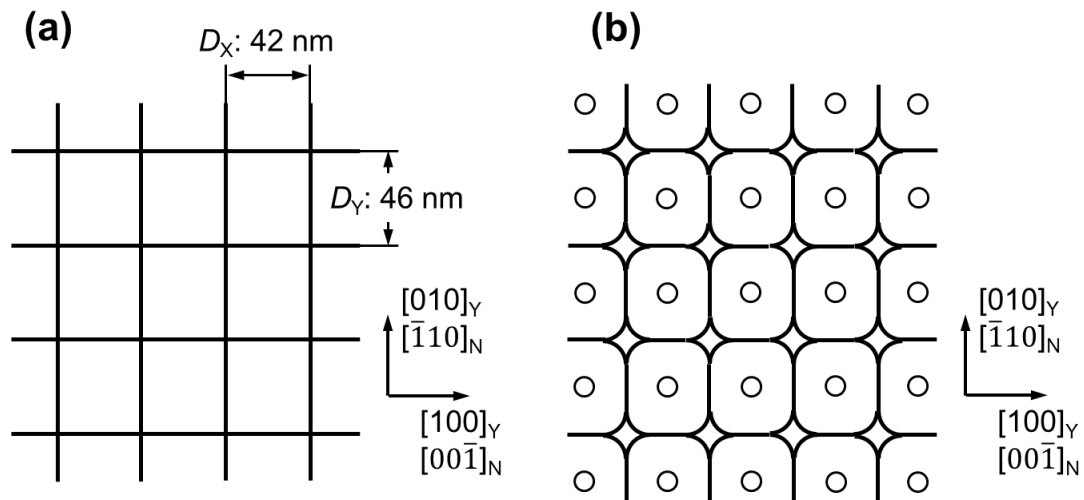


Fig. 28 無ひずみの(001)_{YBCO}/(110)_{NCCO}界面におけるミスフィット転位網のモデル. 転位の交点に(a) ノードを形成しない場合と(b) ノードを形成する場合. このモデルは **Bollmann** の指示に準じて作成されている: ○はOポイントを示す.

Fig. 27 において、転位の直交する領域を注意深く観察すると、矢印で示したようにノードが観察される。したがって、実際の転位網は、Fig. 28 (b)に示したように、転位線の交点において転位が分解することによってノードを形成しているものと考えられる。Fig. 29 (a), (b)に示したように、ノード部分は刃状転位である可能性とらせん転位である可能性がある。バーガースベクトルの保存則に従い、ノード領域において $[100]_{\text{YBCO}} = 1/2[110]_{\text{YBCO}} + 1/2[1\bar{1}0]_{\text{YBCO}}$ (あるいは、 $[00\bar{2}]_{\text{NCCO}} = 1/2[\bar{1}1\bar{2}]_{\text{NCCO}} + 1/2[1\bar{1}\bar{2}]_{\text{NCCO}}$) に分解しているものと考えられる。これらの転位網を $\mathbf{g} = \bar{1}10_{\text{YBCO}}$ ($\mathbf{g} = \bar{1}12_{\text{NCCO}}$ に対応) で観察した場合、ノード部が刃状転位であるかららせん転位であるかによって Fig. 29 (c), (d)のようにそのコントラストが変化する。すなわち、刃状転位であれば観察される転位模様は \mathbf{g} と垂直になり、らせん転位であれば \mathbf{g} と平行になることが $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の転位消滅則より予測できる。転位網の $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ 解析の一例を、Fig. 2.10(a)~(d)に示す。これより、 $\mathbf{g} = \bar{1}10_{\text{YBCO}}$ あるいは $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}0_{\text{YBCO}}$ で観察した転位のコントラストは \mathbf{g} と垂直になっていることが分かる。すなわち、直交転位網のノード部は刃状転位で構成されていることになる。また、 $\mathbf{g} = 200_{\text{YBCO}}$ あるいは $\mathbf{g} = 0\bar{2}0_{\text{YBCO}}$ で観察した転位コントラストも \mathbf{g} と直交しており、直線部が刃状転位で構成されている点で一致している。

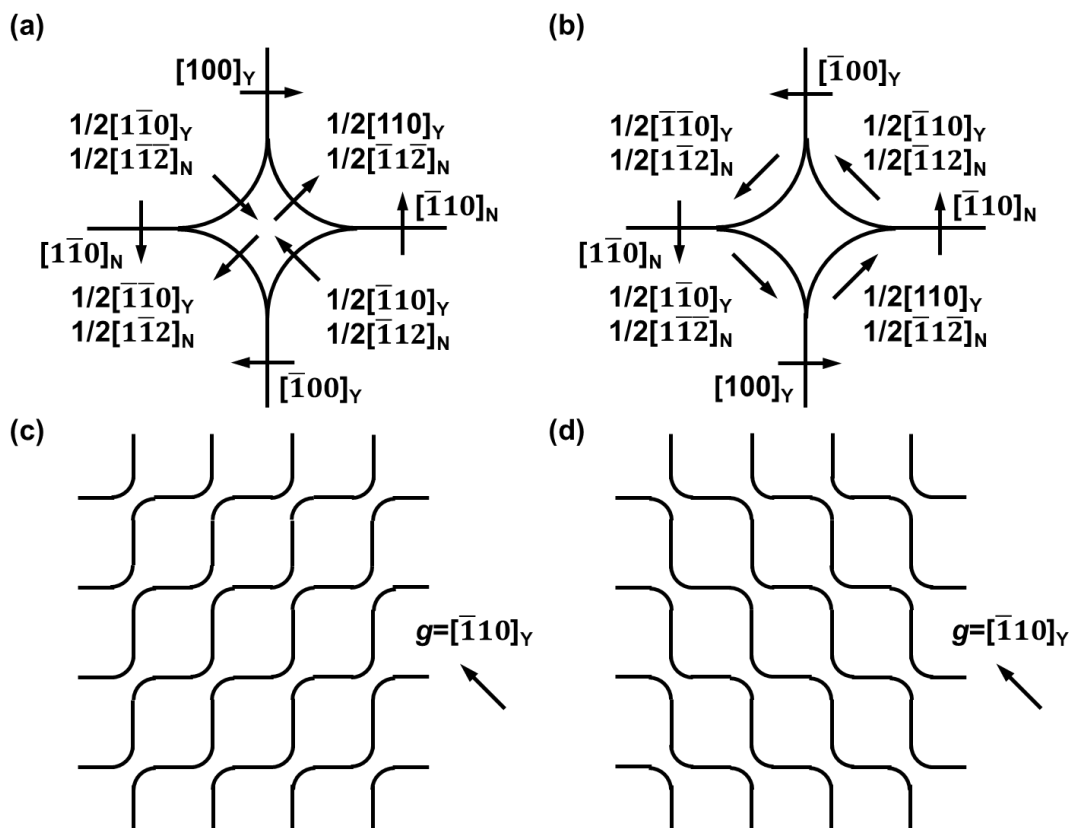


Fig. 29 YBCO/NdGaO₃界面において (a) 刃状成分および (b) らせん成分により構成されるノード転位のバーガスベクトル, (c) および (d) はそれぞれ (a) および (b) の2つのモデルにおいて $\bar{1}10_{\text{YBCO}}$ (または $\bar{1}12_{\text{NdGaO}_3}$) 反射を用いて観察されるミスフィット転位網のコントラスト.

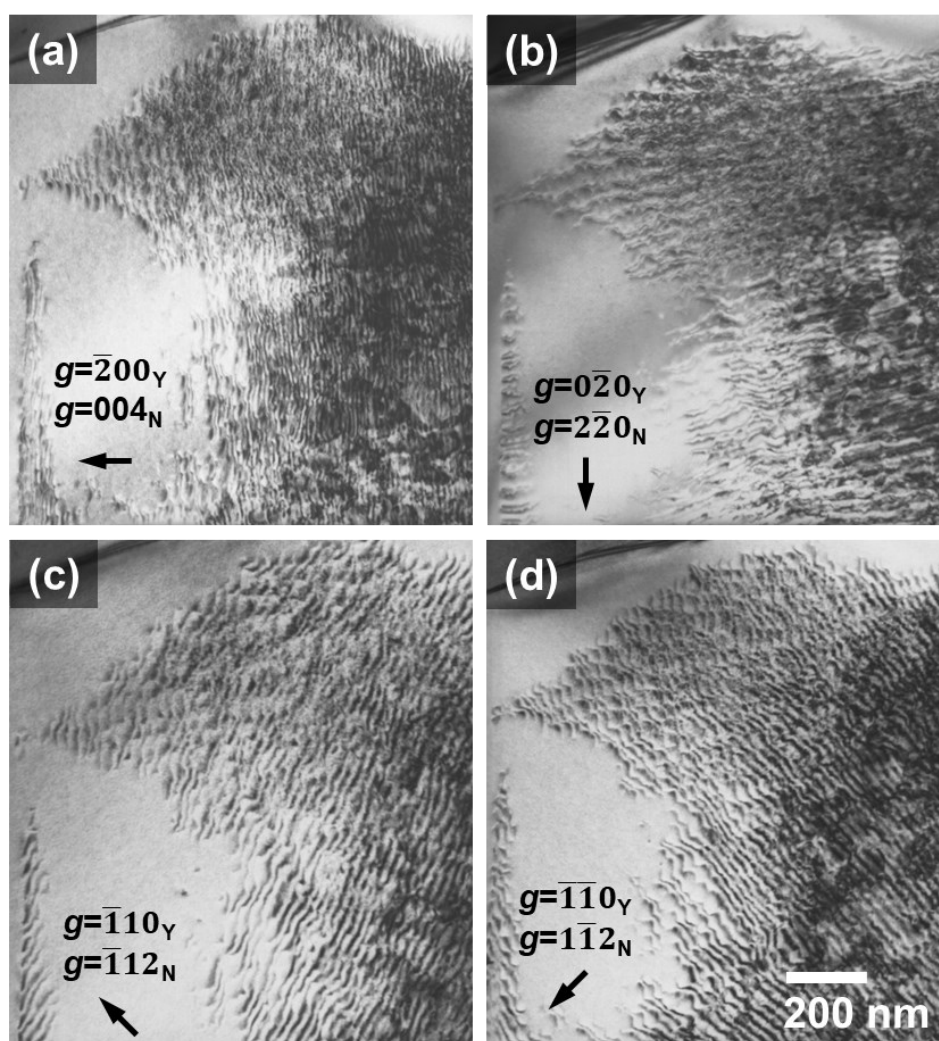


Fig. 2.10 YBCO/NdGaO₃ 界面において (a) $\bar{2}00_{\text{YBCO}}$ (または 004_{NdGaO_3}) (b) $0\bar{2}0_{\text{YBCO}}$ (または $2\bar{2}0_{\text{NdGaO}_3}$) (c) $\bar{1}10_{\text{YBCO}}$ (または $\bar{1}12_{\text{NdGaO}_3}$) (d) $\bar{1}10_{\text{YBCO}}$ (または $1\bar{1}2_{\text{NdGaO}_3}$) 反射を用いて結像した平面 BF-TEM 像.

(3) 界面原子構造

YBCO/NdGaO₃ 界面の HRTEM 像を Fig. 2.11 (a) に示す。この観察領域は 2 つのミスフィット転位に挟まれた広い整合領域に対応するもので、電子線入射方位は $[100]_{\text{YBCO}}/[00\bar{1}]_{\text{NdGaO}_3}$ である。界面における終端原子を決定するためには、界面の構造モデルを用いたイメージシミュレーションが有用である。YBCO/NdGaO₃ 界面における接合原子面には、YBCO 結晶に Y 面、CuO₂ 面、BaO 面、CuO 面の 4 枚、そして NdGaO₃ 結晶に NdO 面、GaO₂ 面の 2 枚が存在することから、全部で 8 種類の組合せが考えられる。すなわち、界面の構造モデルとしては、Y/NdO、Y/GaO₂、CuO₂/NdO、CuO₂/GaO₂、BaO/NdO、BaO/GaO₂、CuO/NdO、CuO/GaO₂ という 8 通りの組合せを考慮しなければならない。これら界面の構造モデルについて、試料厚 2~20 nm、デフォーカス量 0~-70 nm までの像計算を系統的に行って実験像と比較した。本計算に用いたパラメータは、最近接原子間距離 0.163 nm、超格子サイズ 4.659 nm × 1.943 nm × 0.771 nm および原子数 651 原子である。その結果、Fig. 2.12 に示した CuO/NdO 界面の構造モデルについて、試料厚さ 4.0 nm、デフォーカス量 -175 nm の条件でシミュレーションを行った計算像が実験像と最も良く一致した。

Fig. 2.11 (a)および(b)にそれぞれ実験像と計算像の比較を示す。上述の結果より、YBCO/NdGaO₃界面においては、底面のCuO面とNdO面が直接接合していることが示唆される。

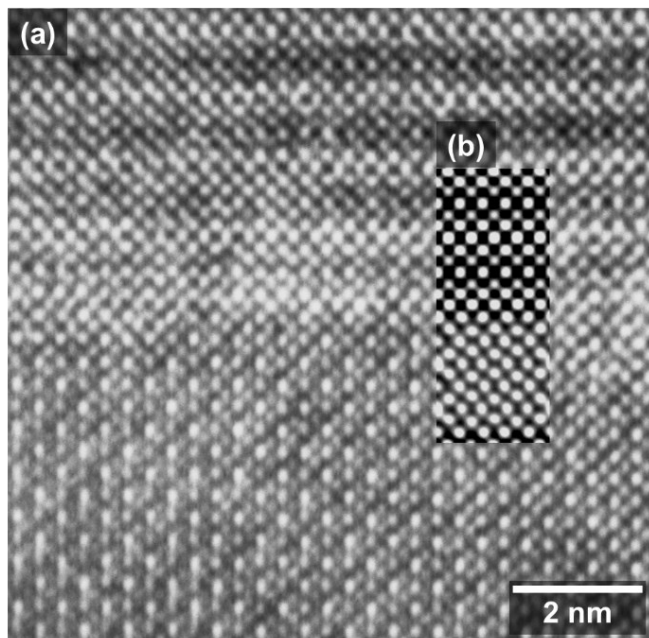


Fig. 2.11 (a) $[100]_{\text{YBCO}}/[00\bar{1}]_{\text{NdGaO}_3}$ 方向から投影した YBCO/NdGaO₃ 界面の HRTEM 像および (b) Fig. 2.12 に示す構造モデルを用いたコンピュータシミュレーション像。

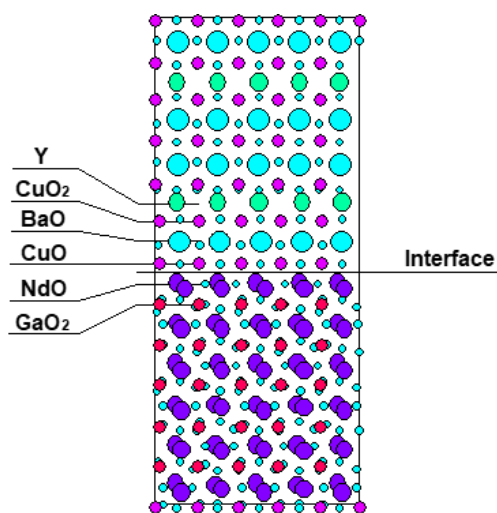


Fig. 2.12 $[100]_{\text{YBCO}}/[00\bar{1}]_{\text{NdGaO}_3}$ 方向に沿って投影した YBCO/NdGaO₃ 界面の構造モデル. CuO 面が NdO 面上に位置していることを示している。

(4) 超電導特性

YBCO/NdGaO₃ 界面においては、規則的にミスフィット転位が導入され界面の応力はほぼ解放されているものと考えられる。Fig. 2.11 (a)に示したように、YBCO 膜はほぼ完全な単結晶であり、ミスフィット転位間においてその界面は整合性良く接合している。また、YBCO 膜内には転位や面欠陥などの格子欠陥

はごく稀にしか観察されない。この膜の T_c は 86K であったが、77K において YBCO 膜の c 面に平行な 1T の磁場を印加した時の J_c は、 $9.0 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ と非常に低かった。これは、超電導薄膜内に強磁場中で有効な磁束線のピンニングセンターとなる格子欠陥などが存在しないためであると考えられる。

2.3.2 YBa₂Cu₃O₇/MgO 系

(1) 界面方位関係と格子整合性

Fig. 2.13 (a)および(b)は、それぞれ MgO の $[100]_{\text{MgO}}$ 方向および $[110]_{\text{MgO}}$ 方向から得られた膜を含む領域の SAED パターンである。これより、YBCO/MgO 系の界面において観察された界面方位関係は次に示す 2 通りであることが分かる。

$$(001)_{\text{YBCO}} // (001)_{\text{MgO}}, [110]_{\text{YBCO}} // [100]_{\text{MgO}} \quad (2.7)$$

$$(001)_{\text{YBCO}} // (001)_{\text{MgO}}, [110]_{\text{YBCO}} // [110]_{\text{MgO}} \quad (2.8)$$

なお、この YBa₂Cu₃O₇/MgO 界面において優位に観察された界面方位関係は、これら 2 種類の界面方位関係のうち Eq.(2.7)である。一方、Eq.(2.8)の界面方位関係については、稀にしか観察されなかった。

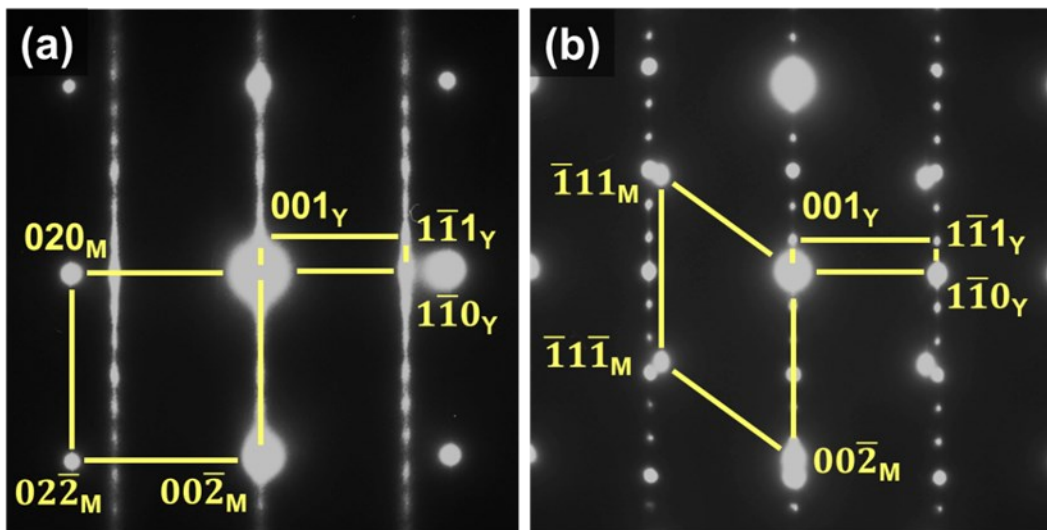


Fig. 2.13 (a) $[110]_{\text{YBCO}}/[100]_{\text{MgO}}$ および (b) $[110]_{\text{YBCO}}/[110]_{\text{MgO}}$ 断面方向から得られた YBCO/MgO 界面の SAED パターン。

Eq.(2.7)と Eq.(2.8)は MgO に対して YBCO が 45° 回転した関係にある。これらの方位関係は、YBCO と MgO の三次元的な方位関係によって決まっているものと考えられる⁹⁾。Eq.(1.3)に示した格子ミスフィットの定義に従うと、Eq.(2.7)およびEq.(2.8)の方位関係におけるミスフィットパラメータは、それぞれ 25.6%と 9.0%であり、どちらの界面方位関係も大きな格子ミスフィットを有する系であることが分かる。Eq.(2.7)の方位関係から得られた SAED パターンでは、回折スポットが 001_{YBCO} 方向にストリークを引い

ており、YBCO 結晶の c 面に平行な格子欠陥の存在が示唆される。

(2) 幾何学的な格子整合性と優先方位関係

ここで、YBCO/MgO 系において観察された 2 種類の界面方位関係の幾何学的格子整合性について、1.2.2 項で述べた CRLP 法による解析結果を示す。CRLP 法は、大きな格子ミスマッチを有する薄膜/基板界面において、その 3 次元的な格子整合性の理解や優先界面方位関係の予測を行う上で有用な解析手法である。Fig. 2.14 は、YBCO 結晶と MgO 結晶の間の幾何学的格子整合性を示している。Fig. 2.14 (a) および (b) は、CRLP 計算の結果、格子一致度が現れた方位関係-1 および方位関係-2 における 2 結晶間の相対的な方位を表している。また、Fig. 2.14 (c) は、計算時の YBCO/MgO 界面の初期方位を Eq. (2.8) のように配置し、MgO 結晶の [001] 軸に設定した ω 軸を $0 \sim 90^\circ$ の範囲で回転した時の格子一致度を示している。これらの結果より、Fig. 2.13 の実際に観察された 2 種類の方位関係は、共に幾何学的な格子整合性を有していることが分かる。なお、実際の観察における優先界面方位関係は、CRLP 計算における格子一致度の低い方位関係-1 に対応しており、一方、稀にしか観察されなかった方位関係-2 は、CRLP 計算では格子一致度が高かった。この事実は、CRLP 法が界面の幾何学的な格子整合性のみを考慮して計算を行っているためであり、幾何学的には高い整合性であったとしても、実際の界面には、化学結合などの影響も強く反映された構造が現れるものと考えられる。

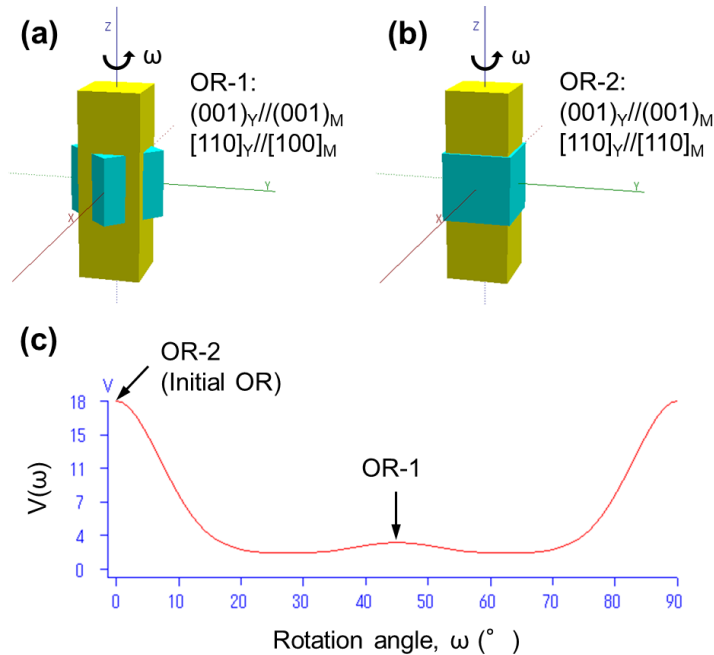


Fig. 2.14 YBCO 結晶と MgO 結晶の間の幾何学的格子整合性. (a) 方位関係 (OR)-1 および (b) OR-2 における 2 結晶間の相対的な方位. (c) 回転角 ω に対する格子一致度 V の変化. OR-1 ($\omega = 45^\circ$), OR-2 ($\omega = 0^\circ$) 共に幾何学的な格子整合性を有する。

(3) 界面転位

Fig. 2.13 (a) および (b) の電子線入射方位に対応した YBCO/MgO 界面の HRTEM 像をそれぞれ Fig. 2.15 (a) お

よび (b) に示す。2.3.1 項で述べた転位の形成機構は、格子ミスフィットが 4~5% 以下の時にのみ当てはまるものである。格子ミスフィットがこの値を超えると、1.2.1 項で詳述したように、臨界厚さが 1 原子層以下となることによってその意味を失い、非整合界面が形成されるものと考えられている。完全な非整合界面とは、互いに接する原子間に結合が全く生じないことを意味している。したがって、界面を形成する 2 つの結晶は Fig. 12 (c) に示すように単に接している状況にある。もし、界面をはさむ異種の原子間で化学結合が生じれば、たとえそれが非常に弱い結合であっても局在化した結合が生じるはずである⁹⁾。たとえば、一方の結晶のヤング率が他方の結晶のヤング率よりも大きい場合を仮定してみる。この場合、柔らかい結晶内において界面近傍での原子変位が生じるため、Fig. 12 (d) で示されるように整合領域が幾何学的ミスフィット転位 (あるいはミスマッチ転位) によって仕切られる構造を取る。幾何学的ミスフィット転位は、固有のバーガースベクトルを持たず、ミスマッチベクトルで記述すべきであって⁹⁾、その意味で本来の転位とは異なる。これらの幾何学的ミスフィット転位についても、前述の Bollmann のモアレモデルによって記述でき、その間隔も Eq. (1.4) によって導かれる。Fig. 2.15 (a) および (b) には、界面に沿う周期的な黒いコントラストが観察される。これらの界面は、投影方向に YBCO 薄膜と MgO 基板が重なり合っている可能性が懸念されるため、界面の周期的コントラストを前述の幾何学的ミスフィット転位と断定することは難しいが、界面の格子ミスマッチが非常に大きい系であり、界面に周期的なひずみコントラストが観察されており、その間隔も計算されるモアレ間隔 0.93 nm および 3.2 nm と一致することから、擬半整合界面が形成されていることが強く示唆される。

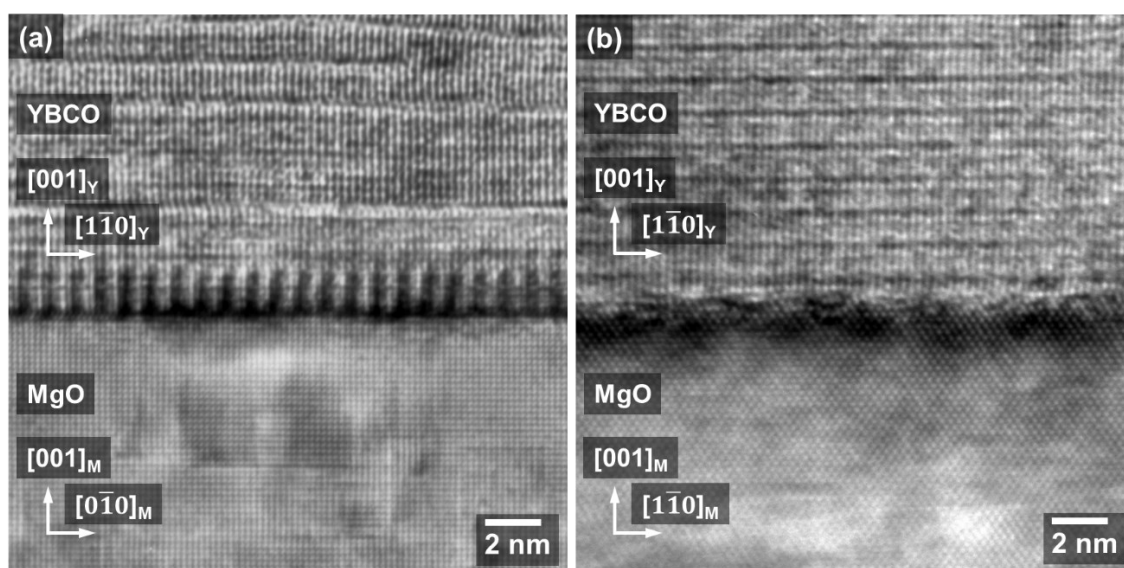


Fig. 2.15 (a) $[110]_{\text{YBCO}}/[100]_{\text{MgO}}$ および (b) $[110]_{\text{YBCO}}/[110]_{\text{MgO}}$ 断面方向から電子線を入射した場合の YBCO/MgO 界面の断面 HRTEM 像。界面に沿う周期的な黒いコントラストが観察される。

Fig. 2.16 (a) および (b) は、本試料の薄膜内部に形成された格子欠陥の HRTEM 像およびその FFT 像である。これより、YBCO 膜内には界面に垂直な方向のバーガースベクトルを有する刃状転位が高密度に導入されていることが分かる。Fig. 2.16 (b) より、この刃状転位のバーガースベクトルは、 $\mathbf{b} = 1/3\langle 001 \rangle_{\text{YBCO}}$ であるものと推定される。格子ミスフィットの非常に小さい YBCO/NdGaO₃ 系の YBCO 膜内にはこれらの転

位が全く存在しなかったことから、YBCO/MgO系で形成された高密度の刃状転位は、大きな格子ミスフィットに起因しているものと考えられる。すなわち、基板上にYBCO結晶が成長する際、YBCO/NdGaO₃系では界面の格子ミスフィットが非常に小さいため、12.1項で述べたように、Frank-van der Merwe型の層成長が優位となることが予想される。基板上に形成された二次元核が平面上に成長して一原子層の膜になり、続いてその層上に再び核が発生し、同様に原子層が積層されていくことにより、積層欠陥の少ない規則構造が形成されたものと考えられる。一方、YBCO/MgO系では界面の格子ミスフィットが非常に大きいことから、12.1項に示したVolmer-Weber型の島状成長となることが予想される。基板上に形成された核は、成長の初期段階から三次元的な島状に成長するため、隣接する島同士の(001)_{YBCO}面の規則構造を横方向に継承することが困難となる。この影響によって、膜内には積層欠陥(すなわちその端部に刃状転位)が導入され、膜表面までこのような欠陥形成が継続されたものと考えられる。

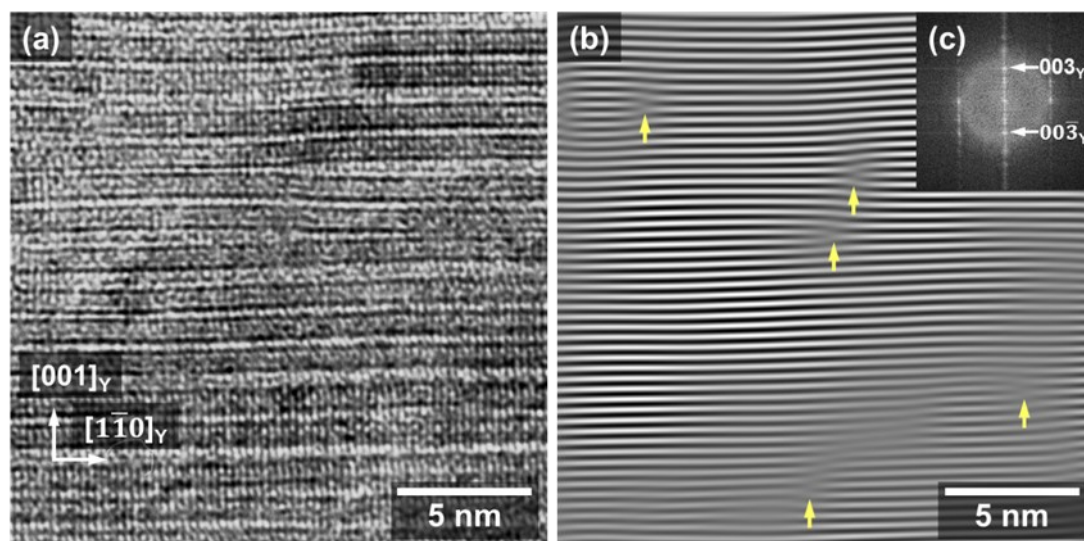


Fig. 2.16 (a) [110]_{YBCO}方向から観察を行ったMgO基板上に成長したYBCO膜の断面HRTEM像。(b) 図中に挿入した(c) FFTパワースペクトルに現れる003_{YBCO}反射(および00 $\bar{3}$ _{YBCO}反射)に対応する周波数成分を用いて高分解能像から抽出されたフーリエフィルター像。YBCO結晶内のab面上には積層欠陥が形成されていることを示している。

(4) 超電導特性

この試料の T_c は88Kであり、77K、0Tにおける J_c は $1.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ と非常に優れた特性を示した。さらに、77Kにおいて1Tの磁場をc面に平行に印加した時の J_c も $5.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ という高い特性を示す。これは、YBCO膜内の{001}_{YBCO}面内に存在する多数の刃状転位(格子欠陥)が磁束線のピンニングセンターとして寄与しているためと考えられる。この格子欠陥の磁束ピン止め力は非常に強く、同一の磁場印加方向において77K、3Tの強磁場中であっても $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ とあまり特性の劣化が見られない⁽⁸⁸⁾。

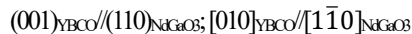
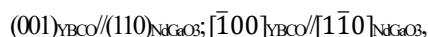
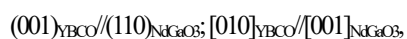
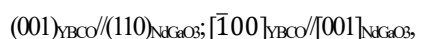
ここで、高磁場中において観測される優れた J_c とその磁束ピンニング機構について考察する。Fig. 2.16に代表されるYBCO/MgO系の膜内を撮影した複数のHRTEM像をもとに、積層欠陥端部の刃状転位密度を計測すると、約 $1.3 \times 10^4 \mu\text{m}^{-2}$ であることが分かった。このYBCO膜の77Kにおける J_c の磁場依存性には3Tにピーク効果が見れる⁽⁸⁹⁾。磁束量子の大きさが $2.1 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ であることから、3Tの高磁場中にお

る単位面積当たりの磁束量子数は、約 $1.5 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ となる。これらの結果から、磁束量子密度よりも刃状転位密度の方が1桁ほど大きい値を取ることが分かる。ここで、磁場特性計測時の温度は、 T_c に近い77Kという比較的高い温度域である。そのため、温度の上昇に伴って熱的な揺らぎが大きくなることにより、磁束のピン止め点として機能しなくなる刃状転位が徐々に増加していくことを考慮すると、77Kにおける磁束量子密度と磁束ピンニングに有効な刃状転位密度はおおよそ対応するものと推察される。実際、このYBCOMgO系の磁場特性に観測されるピーク効果は、計測温度が低温になるにつれて高磁場側にシフトする特徴を有している⁶⁹⁾。このことから、より低温になる程有効な磁束ピンニングサイトが増えていることが分かる。

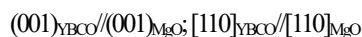
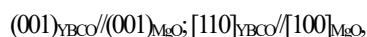
2.4 結論

YBCOに対する格子ミスフィットが対照的となるNdGaO₃基板上(ミスフィットパラメータ f :0.84~0.90%)およびMgO基板上(f :9.0~26%)にLPE法を用いて作製されたYBCO超電導線材について、その薄膜/基板界面の構造や膜質、膜内の格子欠陥をHRTEM法および $g \cdot b$ 法により詳細に解析することで、薄膜/基板間の格子ミスフィットが臨界電流密度 J_c に及ぼす影響について明らかにした。それらを以下にまとめる。

- YBCONdGaO₃系には、次の2種類の方位関係、4種類の界面構造が存在する。



- YBCONdGaO₃系では、格子ミスフィットが小さいことから半整合界面が形成され、整合領域を仕切るようにミスフィット転位網が形成されることで、界面ひずみがほぼ解放されている。
- YBCONdGaO₃系の界面転位は、 $\langle \bar{1}10 \rangle_{\text{NdGaO}_3}$ 、 $\langle 002 \rangle_{\text{NdGaO}_3}$ あるいは $\langle 100 \rangle_{\text{YBCO}}$ のバーガースベクトルを有する刃状転位で構成されており、YBCO側の余分な格子面とNdGaO₃側の余分な格子面が直交して転位網を形成する。直交転位網の交点では刃状成分を有する $1/2 \langle 110 \rangle_{\text{YBCO}}$ 転位あるいは $1/2 \langle \bar{1}1\bar{2} \rangle_{\text{NdGaO}_3}$ 転位に分解してノードを形成する。
- YBCONdGaO₃界面では、格子ミスフィットによって生じる弾性ひずみをミスフィット転位の導入によりほぼ解放するため、YBCO薄膜は格子欠陥をほとんど含まない結晶となるが、有効な磁束線のピンニングセンターが存在しないことから77K、1T、H//c面における J_c は $9.0 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ と極めて低い値となることが分かった。
- YBCOMgO系には、次の2種類の方位関係、2種類の界面構造が存在する。



- YBCOMgO系では、格子ミスフィットが非常に大きいことから擬半整合界面が形成されているものと考えられ、界面には局所的な格子湾曲を伴う幾何学的ミスフィット転位が形成されていることが強く示唆される。
- YBCOMgO界面では、非常に大きい格子ミスフィットの影響を受けて島状成長が優位となることが予想される。その結果、ドメイン間のc面の周期構造を維持することが困難となり、YBCO膜内に

は多数の刃状転位(積層欠陥)が導入されるものと考えられる。これが磁束線のピンニングセンターとして寄与するために、77 K、1 T、H//c面における J_c は $5.4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ という高い値を示すことが分かった。

- HRTEM像とそのシミュレーション像の比較から、YBCO/NdGaO₃界面ではCuO面とNdO面が直接接合していることが明らかとなった。

参考文献

-
- (72) H. K. Onnes, Akad. van Wetenschappen (Amsterdam), **14**, 113 (1911).
 - (73) W. Meissner and H. Franz, Z. Physik, **65**, 30 (1930).
 - (74) B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller and E. Corenzwit, Phys. Rev., **95**, 1435 (1954).
 - (75) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957).
 - (76) J. R. Gavaler, Appl. Phys. Lett., **23**, 480 (1973).
 - (77) J. G. Bednorz and K. A. Mueller, Z. Phys. B, **64**, 189 (1986).
 - (78) C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, Phys. Rev. Lett., **58**, 405 (1987).
 - (79) 淡路智, 加速器, **16**, 287 (2019).
 - (80) K. E. Gray, M. B. Field and D. J. Miller, Phys. Rev. B, **58**, 9543 (1998).
 - (81) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues, Phys. Rev. Lett., **61**, 219 (1988).
 - (82) D. Dimos and P. Chaudhari, Phys. Rev. B, **40**, 4038 (1990).
 - (83) 並川靖生, 塩原融, 日本結晶成長学会誌, **21**, 130 (1994).
 - (84) 北村祐, 平林泉, 応用物理, **64**, 1137 (1995).
 - (85) M. Rühle, A. G. Evans, M. F. Ashby and J. P. Hirth (Ed), Metal-Ceramic interfaces, Pergamon Press, New York, (1990).
 - (86) M. Rühle, A. H. Heuer, A. G. Evans and M. F. Ashby (Ed), Proc. of the International Symposium on Metal-Ceramic Interfaces, Acta Metall. Mater., Supplement, **40** (1992).
 - (87) T. Kitamura, M. Yoshida, Y. Yamada, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Appl. Phys. Lett., **66**, 1421 (1995).
 - (88) M. Yoshida, T. Nakamoto, T. Kitamura, O. Hyun, I. Hirabayashi, S. Tanaka, A. Tsuzuki, Y. Sugawara and Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett., **65**, 1714 (1994).
 - (89) 松下照男, 磁束ピンニングと電磁現象, 産業図書, (1995).
 - (90) C. P. Bean, Phys. Rev. Lett., **8**, 250 (1962).
 - (91) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011).
 - (92) R. Kilaas, Proceedings of the 49th Electron Microscopy Society of America Meeting, Ed. by G. W. Bailey, San Francisco Press, 528 (1991).
 - (93) T. Kitamura, S. Taniguchi, Y. Sugawara, Y. Ikuhara, Y. Shiohara, I. Hirabayashi and S. Tanaka, Physica C, **256**, 64 (1996).

第3章 Li_2MnO_3 系リチウムイオン電池正極薄膜の界面構造

3.1 緒言

Li 過剰系 Mn 酸化物 (例えば Li_2MnO_3) は、その高い充放電容量から再充電可能なりチウムイオン電池のための正極材料として非常に期待されているものの一つである^(94, 95, 96, 97, 98)。 Li_2MnO_3 は、 Mn^{4+} の高い価電子状態の結果として、 Li の脱離については本質的に不活性であることが報告されている⁽⁹⁹⁾。しかし、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiFeO}_2$ 複合酸化物では、結晶内にナノスケールの Mn-rich および Fe-rich のドメインを形成することにより、 Li の脱挿入挙動が活性化すると共に高い充放電容量が得られることが知られている^(100, 101, 102)。また、ナノサイズ化し、積層欠陥を多く含む単相 Li_2MnO_3 でも、最初の充電サイクルにおいて酸素が格子位置から電解質に動くことで酸素欠損相が生じ、 Li が脱挿入可能な結晶相に変化するという報告がある⁽¹⁰³⁾。

さらに、近年では、パルスレーザー蒸着 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法を用いて SrTiO_3 基板上に SrRuO_3 中間層を介して Li_2MnO_3 薄膜を形成すると、単相 Li_2MnO_3 であるにも関わらず、12.6 nm の膜厚において 279 mAh/g という優れた初期放電容量や 50 回に及ぶ充放電サイクルにおける電気化学的安定性を示すことが知られている⁽¹⁰⁴⁾。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に SrRuO_3 中間層を介して Li_2MnO_3 薄膜を形成した全固体電池においては、結晶構造も格子定数も大きく異なる材料であるにもかかわらず、 SrTiO_3 基板上と同程度の初期放電容量やサイクル安定性が得られている。 SrTiO_3 基板を用いる場合、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ 面と $\text{SrTiO}_3(111)$ 面が平行となる方位関係において、 Li_2MnO_3 と基板の格子ミスマッチを極めて小さくすることができる。一方、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上では構造的にも格子定数からも大きく異なる材料でありながら類似の充放電特性が得られる背景には何らかの構造的特徴があることが示唆される。しかし、 Li_2MnO_3 薄膜における Li の脱挿入メカニズムについてはまだ不明な部分が多く、充分には解明されていない。したがって、単相 Li_2MnO_3 における充放電挙動を理解し、その原子構造や欠陥構造との相関を把握することは非常に重要である。サブミクロンスケールの粒子状 Li_2MnO_3 正極の劣化メカニズムについては、他のグループによって研究されている^(105, 106)。

本章では、PLD 法を用いて SrTiO_3 基板上および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に SrRuO_3 中間層を介して形成された充放電サイクル前の単相 Li_2MnO_3 薄膜⁽¹⁰⁴⁾を対象に、TEM 法および STEM 法を用いて、その界面構造および膜内の原子配列や格子欠陥を明らかにし、高い初期放電容量やサイクル安定性を示す要因について考察する。

3.2 実験方法

3.2.1 薄膜形成および充放電特性評価

Li_2MnO_3 膜は、KrF エキシマレーザー (Lambda Physik, COMPex102 および 201) および真空チャンバー (AOV Inc., PSAD-3000) から構成される PLD 装置により合成した^(104, 107)。液系電池の構成に用いる Li_2MnO_3 成膜に先立ち、0.5 %Nb 添加 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上に集電体として膜厚 30 nm の

SrRuO₃(111)膜を成膜した⁽¹⁰⁸⁾。PLD 実験条件として、基板温度 923 K、基板-ターゲット間距離 60 mm において Li_{3,2}MnO₃ ターゲットを使用した。その際、レーザー周波数は、酸素分圧 75 Pa において 10 分または 30 分の堆積時間および 0.8 J/cm² または 1.1 J/cm² のレーザーエネルギーで 1~5 Hz に設定した。また、全固体電池の構成に用いる基板には、Nb ドープ (0.5 wt%) の SrTiO₃(111)と α-Al₂O₃(0001)の単結晶 (10 × 10 × 0.5 mm³, Crystal Base, Japan) を使用した。各 Li₂MnO₃ 成膜に先立ち、集電体として SrRuO₃ 膜を基板上に作製した。また、Li₂MnO₃ 薄膜の組成は、目標とする組成になるように、酸素分圧を可変することにより制御した。目標組成である Li_{2,4}MnO₃ (20 %過剰 Li) の焼結ペレット (直径 20 mm × 3 mm, 豊島製作所) を使用した。Li₂MnO₃ 膜の合成条件は、基板温度 973K、ターゲットと基板の距離 60 mm、レーザー周波数 2 Hz、蒸着時間 0.5 時間、レーザーエネルギー1.1 J/cm²、酸素分圧 75 Pa とした。ターゲットとして焼結 Li₃PO₄ペレット (50 mm × 4 mm, 株式会社豊島製作所) を用い、ターゲット-基板間距離 30 mm、圧力 0.5 Pa (Ar/O₂ = 0.25)、基板温度 ≈ 300 K、RF パワー 100 W、成膜時間 9 時間の条件で行った。最後に、Li₃PO₄ 上に真空蒸着法 (ALS Technology Inc., E-80Li) を用い、ターゲット-基板間距離 230 mm、チャンバー圧力 < 8.0 × 10⁻⁴ Pa、基板温度 ≈ 300 K、電流 50 A、電圧 1 V、蒸着時間 0.5 時間という条件下で行った。全てのプロセスは、リチウム金属および Li₃PO₄ が空気中の水分や CO₂ と反応しないように不活性ガス雰囲気下で行った。

液系電池の構成としては、対極および参照極にリチウム金属を用い、電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (3:7, v/v) 中に 1 mol/dm³ の LiPF₆を加えたものを用いた。充放電特性は、Ar ガスを充填したグローブボックス内で組み立てた 2032 型コイン電池を用いて、298K で測定した。充放電容量は、蒸着面積 (10×7 mm²) および X 線反射率測定結果から見積もった Li₂MnO₃ の膜厚と密度をもとに算出した。また、全固体電池の電気化学測定は、リチウム金属および Li₃PO₄ が空気中の水分や CO₂ と反応しないように、アルゴン封入グローブボックス内でプローブ付きシールドボックス (東洋テクニカ社製, Probeh-toy-2) を用いて 298K で実施した。全固体電池のガルバノスタティック充放電測定は、マルチチャンネルポテンシヨ/ガルバノスタット (バイオロジック社, バイオロジック VSP) を用いて、電流範囲 0.2~20 C、電圧範囲 2.0~4.8 V、充電は定電流定電位 (CC-CV) モード (4.8 V, 30 分)、放電は CC モードで実施した。

3.2.2 電子顕微鏡観察

Li₂MnO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ 系正極材料の電子顕微鏡観察を行うために、以下の手順で断面試料を作製した。まず、SrTiO₃ 基板のファセット面を目印として、目的の電子線入射方位が得られるように低速ダイヤモンドホイールソーを用いて試料を切断した。次に、切断した試料片の膜面同士を G-2 エポキシ (Gatan Inc. 製) により接着し、厚さ約 1 mm の短冊状に切り出した。さらに、試料厚が約 50 μm になるまで機械研磨を行い、薄片となった試料に Mo 製の補強リングを接着した後、約 15 μm の厚さまでディンプリングを施した。また、断面試料の他に平面観察用試料も作製したが、膜の構造を保護するために、その機械研磨およびディンプリングは基板側から

のみ行い、断面試料と同様に厚さ約 15 μm まで薄片化した。最後に、3 kV のイオン電圧で Ar イオンシニングを行ったが、この際、液体窒素で試料を冷却することによって試料損傷を最小限に抑えた。なお、断面試料のイオンシニングでは、選択的なシニングが生じないようにするため、界面に対して垂直方向からのイオン照射のみに限定した。明視野 (BF) 像および制限視野電子線回折 (SAED) パターンの観察には、JEOL 製の透過電子顕微鏡 JEM-2010 (点分解能: 0.196 nm, 球面収差係数: 0.5 mm) を使用した。また、HAADF 像および ABF 像の観察には、JEOL 製の球面収差補正装置搭載の STEM (JEM-2100F, 点分解能: 0.08nm) を使用した。Li₂MnO₃ 結晶と SrRuO₃ 結晶の間の 3 次元的な格子整合性評価には逆格子一致 (CRLP) 法を用いた^(39,40)。原子構造モデルの作成には VESTA を用いた⁽⁹¹⁾。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 液系電池構成の Li₂MnO₃ 正極薄膜

(1) 充放電特性

厚さ 26.8 nm の Li₂MnO₃(001)薄膜の定電流充放電曲線を Fig. 3.1 に示す。初期充電時において、充電容量の増加に伴い電位が徐々に上昇し、4.8V で飽和するという文献で報告されているような“プラトー現象”と同様の結果が得られた⁽¹⁰⁴⁾。このような電位勾配は、ナノメートルスケールの薄膜電極でしばしば観察される。これは、膜厚が非常に薄いため、高電位が印加された電極表面での電解質の酸化分解の影響が大きくなるためである⁽¹⁰⁴⁾。ほぼプラトーな領域は、リチウムと酸素の放出を伴う Li₂MnO₃ の活性化に対応しており、電気化学的な活性相への構造変化をもたらす^(97, 109, 110, 111, 112)。この Li₂MnO₃ 膜は、その後のサイクル試験において可逆的な充放電反応を示した。特に、この Li₂MnO₃ 膜は、初回放電時に 400 mAh/g という高い放電容量を示した。まず、SrRuO₃ 結晶と Li₂MnO₃ 結晶のドメインサイズおよび SrRuO₃/SrTiO₃、Li₂MnO₃/SrRuO₃ 両界面における優先方位関係について解析した。

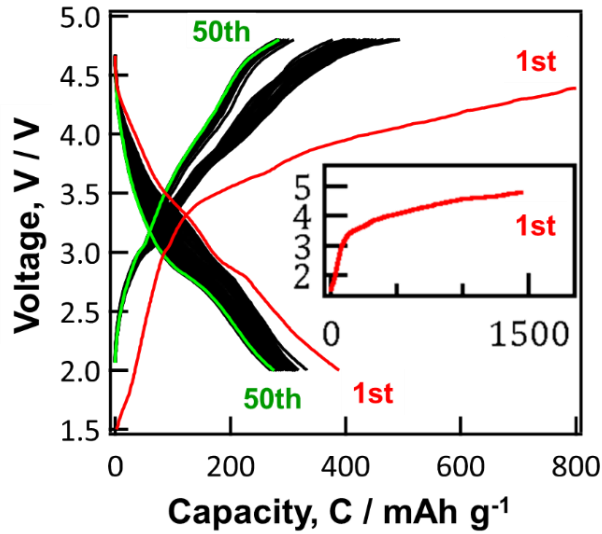


Fig. 3.1 厚さ 26.8 nm の $\text{Li}_2\text{MnO}_3(001)$ 膜の定電流充放電曲線. 2.0~4.8V の範囲で測定を行い初期放電容量は 400 mAh/g と高い.

(2) 界面方位関係と格子整合性

Fig. 3.2 (a)は、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 系正極材料の断面明視野像である。 SrTiO_3 基板の(111)面上に形成された SrRuO_3 中間層は 20~40 nm のドメインサイズを有している。また、その中間層上に形成された Li_2MnO_3 薄膜は後述するように約 5 nm の微細なナノドメインによって構成されていることが分かる。この $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面から得た SAED パターンをそれぞれ Fig. 3.2 (b)および(c)に示す。以下 Li_2MnO_3 結晶、 SrRuO_3 結晶、 SrTiO_3 結晶の面指数および方位にはそれぞれ LMO、SRO、STO と記述する。また、 SrRuO_3 結晶は、かなり歪んだペロブスカイト構造を取る。そのため、厳密には cubic 構造の a 軸長を $\sqrt{2}$ 倍し、 c 軸長を 2 倍した tetragonal 構造として記述すべきである。しかしながら、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面における格子整合性を議論する上で、簡単のためにここでは擬立方構造として取り扱う。界面を挟む 2 結晶から同時に SAED パターンを取得するのは、相対的な方位関係を把握する上で有用である。Fig. 3.2 (b)および(c)の回折斑点を同定すると、入射電子線は各結晶の $[100]_{\text{LMO}}$ 方向、 $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{SRO}}$ 方向、 $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{STO}}$ 方向と平行となる。また、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面における方位関係は以下に示す通りである。

$$(001)_{\text{LMO}} \parallel (111)_{\text{SRO}}, [010]_{\text{LMO}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{SRO}} \quad (3.1)$$

$$(111)_{\text{SRO}} \parallel (111)_{\text{STO}}, [1\bar{1}0]_{\text{SRO}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{STO}} \quad (3.2)$$

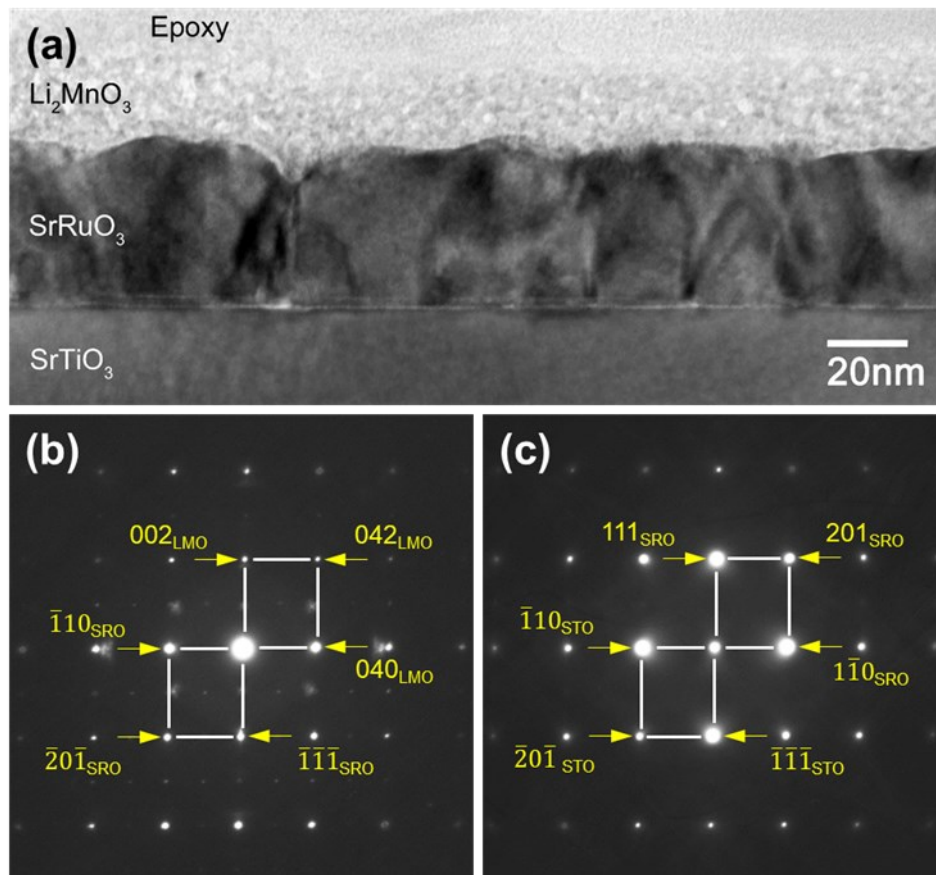


Fig. 3.2 (a) $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 系の断面明視野像, (b) $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および (c) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面から得た SAED パターン. 電子線入射方位はそれぞれ $[100]_{\text{LMO}}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{SRO}}$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{STO}}$.

次に、2つの界面における格子整合性を詳細に解析するために、平面試料を用いて膜面に対して垂直方向から SAED パターンを取得した。Fig. 3.3 (a)は Li_2MnO_3 結晶のみから、Fig. 3.3 (b)は重なった Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶から、Fig. 3.3 (c)は3つの全ての結晶が重なり合った領域から得た SAED パターンである。入射電子線は、 $[103]_{\text{LMO}}$ 、 $[111]_{\text{SRO}}$ 、 $[111]_{\text{STO}}$ に対して平行となる。擬立方晶 SrRuO_3 と立方晶 SrTiO_3 は非常に近い格子定数を有する。実際、界面に対して垂直な格子面となる $(1\bar{1}0)_{\text{SRO}}$ 面と $(1\bar{1}0)_{\text{STO}}$ 面の間の格子ミスフィット f は 1.2.1 項の Eq. (1.3) で表され^(39, 113)、その値は 0.97% であることから小さい値を取ることが分かる。ここで、 $d_s(HKL)$ および $d_f(hkl)$ は、界面に対して垂直かつ互いに平行となる Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶の格子面間隔に相当する。また、 $\Delta d = |d_s(HKL) - d_f(hkl)|$ である。この界面にミスフィット転位が導入され、界面ひずみが全て解放されると仮定するとその転位間隔 D は Eq. (1.4) で表され^(39, 114)、その値はモアレ間隔⁽¹¹⁴⁾に相当する 29 nm となるが、 SrRuO_3 中に観察されるドメインサイズに近い値となる。

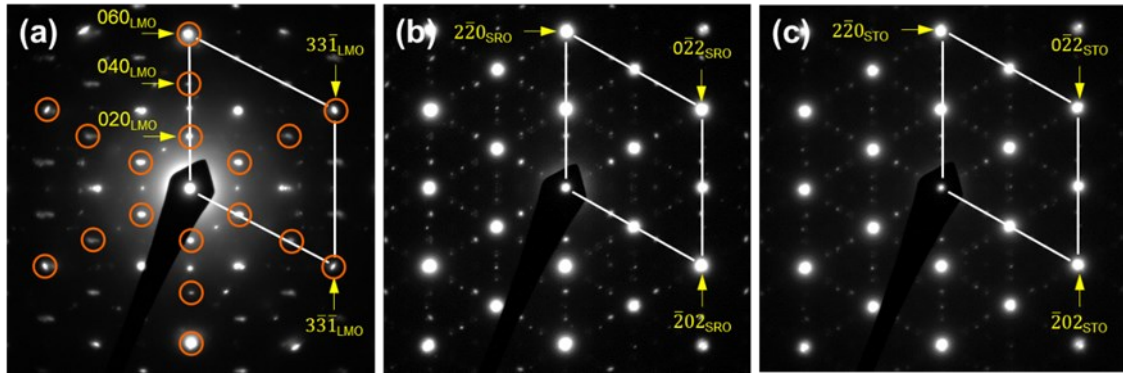


Fig. 3.3 膜面に垂直な方向から得た SAED パターン. (a) Li_2MnO_3 薄膜のみ. (b) Li_2MnO_3 薄膜および SrRuO_3 中間層. (c) Li_2MnO_3 薄膜, SrRuO_3 中間層および SrTiO_3 基板. 電子線入射方位はそれぞれ $[103]_{\text{LMO}}$, $[111]_{\text{SRO}}$, $[111]_{\text{STO}}$.

一方、単斜晶 Li_2MnO_3 と擬立方晶 SrRuO_3 は、結晶構造が大きく異なるものの、近い格子面間隔を取る方位関係である。 Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶を構成する最も小さい格子面であり、界面に対して垂直な格子面となる $1/6(010)_{\text{LMO}}$ 面と $1/2(1\bar{1}0)_{\text{SRO}}$ 面との格子ミスフィットは Eq. (1.3) より 2.1% となり、比較的小さい値を取る。また、この時、Eq. (1.4) から計算されるモアレ間隔は 6.6 nm であり、 Li_2MnO_3 のドメインサイズに近い値である。また、Fig. 3.3 (a) には Li_2MnO_3 結晶の b 軸に沿った超格子構造に起因する $0k0_{\text{LMO}}$ 反射 ($k=2, 4, 6\cdots$) が 60° 間隔で 6 方向に現れている。これは、 SrTiO_3 基板および SrRuO_3 中間層の表面(界面)が $(111)_{\text{STO}}$ 面および $(111)_{\text{SRO}}$ 面であることから、 $(111)_{\text{SRO}}$ 面内に存在する 6 つの $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{SRO}}$ 方向と $[010]_{\text{LMO}}$ 方向が平行となる等価な 6 種類の方角関係が生じていることを意味している。観察された方位関係 Eq. (3.1) (すなわち、等価な 6 種類の方角関係の一つ) に基づいた Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶を構成する格子面間隔および二面角を Fig. 3.4 に示す。Fig. 3.4 (a) および (b) は、それぞれ Li_2MnO_3 結晶の $[103]_{\text{LMO}}$ 投影図および SrRuO_3 結晶の $[111]_{\text{SRO}}$ 投影図である。Eq. (3.1) に示す優先方位関係において、それぞれ $1/6(010)_{\text{LMO}}$ 面と $1/2(1\bar{1}0)_{\text{SRO}}$ 面、 $(\bar{3}31)_{\text{LMO}}$ 面と $1/2(10\bar{1})_{\text{SRO}}$ 面、 $(\bar{3}31)_{\text{LMO}}$ 面と $1/2(01\bar{1})_{\text{SRO}}$ 面の格子面間隔が近い値を有していることから、幾何学的な格子整合性が非常に高い方位関係であることが分かる。なお、 Li_2MnO_3 結晶の $(010)_{\text{LMO}}$ 面と $(\bar{3}31)_{\text{LMO}}$ 面、 $(\bar{3}31)_{\text{LMO}}$ 面と $(\bar{3}31)_{\text{LMO}}$ 面、 $(\bar{3}31)_{\text{LMO}}$ 面と $(010)_{\text{LMO}}$ 面とのなす角は全て 60° であり、擬立方 SrRuO_3 結晶の $(1\bar{1}0)_{\text{SRO}}$ 面と $(10\bar{1})_{\text{SRO}}$ 面、 $(10\bar{1})_{\text{SRO}}$ 面と $(01\bar{1})_{\text{SRO}}$ 面、 $(01\bar{1})_{\text{SRO}}$ 面と $(1\bar{1}0)_{\text{SRO}}$ 面とのなす角が全て 60° であることと対応する。その格子整合性を評価するために CRLP 法^(39, 40)による解析を行った。その結果、観察された方位関係 Eq. (3.1) における 3 次元的な格子整合性が最も高く、幾何学的な格子整合性からも優先的に現れる方位関係であることが確認された。この Li_2MnO_3 結晶の回転は、結晶形成後のすべりによっては起こり得ないため、結晶形成時に生じた構造である。

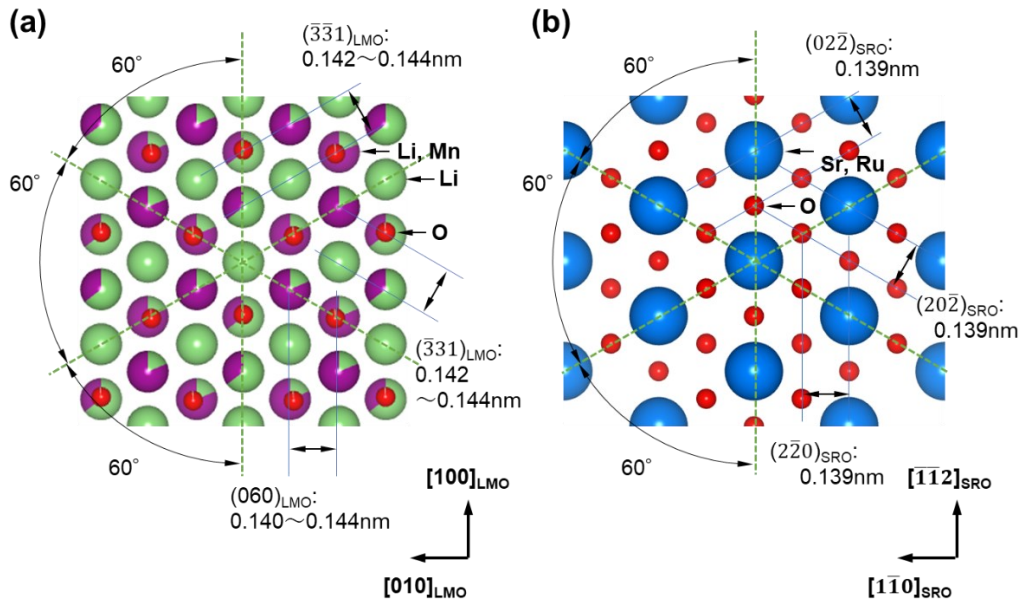


Fig. 3.4 Li_2MnO_3 結晶と SrRuO_3 結晶の面間隔および面角. (a) Li_2MnO_3 結晶の $[103]_{\text{LMO}}$ 投影図. (b) SrRuO_3 結晶の $[111]_{\text{SRO}}$ 投影図. 緑: Li, 紫: Mn, 赤: O, 青: Sr, (Ru: Sr と重畳).

(3) ドメインサイズの支配要因とその効果

続いて、 Li_2MnO_3 薄膜においてナノドメインのサイズを決定づける要因と充放電サイクル (Li の脱挿入) におけるドメイン境界の働きについて考察する。Fig. 3.5 は、 Li_2MnO_3 薄膜のみの領域において膜面に対して鉛直方向となる $[103]_{\text{LMO}}$ 方向に沿って投影した (a) HAADF-および (b) ABF-STEM 像である。挿入図は低倍像の拡大箇所を示している。HAADF 像は、高角度に散乱された電子を選択的に検出し像を形成しており、原子番号 Z の 2 乗に比例したコントラストが得られる⁽¹¹⁵⁾。そのため、 Li_2MnO_3 結晶において最も明るい輝点は Mn 原子位置を表している。一方、ABF 像は、明視野領域において低角度に散乱された電子を選択的に検出し像を形成するため、HAADF 像との同時取得により軽元素サイトと重元素サイトの対応関係を明らかにすることができる⁽⁶⁴⁾。 Li_2MnO_3 薄膜は、Fig. 3.2 (a) のコントラストに相当する 5 nm 程度のナノドメインとそのドメイン同士を仕切る周期構造の途切れたドメイン境界によって構成されていることが分かる。また、 Li_2MnO_3 ナノドメインは、Fig. 3.2 (b), (c) および Fig. 3.3 と同様に、下地である SrRuO_3 結晶の格子の連続性を継承して、Eq. (3.1) に示す優先方位関係 (等価な 6 種類の方位関係を含む) を取るため、ドメイン同士の結晶方位も保たれていることが分かる。しかし、前述の通り、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面には Li_2MnO_3 結晶と SrRuO_3 結晶の間が整合界面になればその格子ミスフィットによって連続的な弾性ひずみが蓄積されることが予想される。そこで、Matthews と Blakeslee が提唱する臨界膜厚 h_c の算出式に従って⁽¹¹⁶⁾ Li_2MnO_3 薄膜の h_c を推定する。その際、 Li_2MnO_3 結晶に蓄積された弾性ひずみを開放するために活動するすべり系を考慮する必要がある。例えば、一個の Li (あるいは Li, Mn) サイトを囲む最近接のカチオンサイトは c 面内に 6 方向、 c 面の外に 6 方向存在する。この隣接するサイトへのすべりが生じると仮定する

と、その平均原子間距離 (すなわち、バーガースベクトル b の値) は、0.283~0.288 nm である。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面の格子ミスフィット f は、前述の通り 2.1 % である。転位線とバーガースベクトルとのなす角 α は、単純な刃状転位であれば 90° であり、すべり方向と界面とのなす角 λ は、 c 面内ですべりが生じると仮定した場合、 0° となる。 Li_2MnO_3 結晶のポアソン比 ν については文献値が存在しないため、類似の材料となる LiMn_2O_4 の文献値 0.26 を参考として用いた⁽¹¹⁷⁾。これらの値から導かれる h_c は、約 3.6 nm と見積もられる。もし、 Li_2MnO_3 膜が完全な単結晶であり、その厚みが臨界膜厚 3.6 nm を超えれば、その界面には 6.6 nm の間隔でミスフィット転位が形成されるはずである。そのため、 Li_2MnO_3 ナノドメインのサイズは、界面ひずみが許容できる臨界値 (すなわち、モアレ間隔にほぼ等しい値) から決まっているものと考えられる。この試料とほぼ同等な 29.8 nm の膜厚を有する Li_2MnO_3 薄膜では、194 mAh/g という優れた初期放電容量および 10 回に渡る充放電サイクルにおける電気化学的安定性が確認されている⁽¹⁰⁴⁾。 Li_2MnO_3 薄膜の優れた初期放電容量は、充放電サイクル前の初期サンプルが有している結晶構造の特異性と初期放電時の電気化学的変化によってもたらされることが考えられる。また、その後の充放電サイクルにおける電気化学的安定性も、初期の特異構造がその後も安定に保たれていることを意味している。 Li_2MnO_3 薄膜の初期サンプルにおける構造の特異性は、ナノドメインを形成することにあり、充放電サイクルによる顕著な特性劣化が見られないのは、Li イオンの脱挿入による格子伸縮をナノドメイン境界が緩和するためであると考えられる。

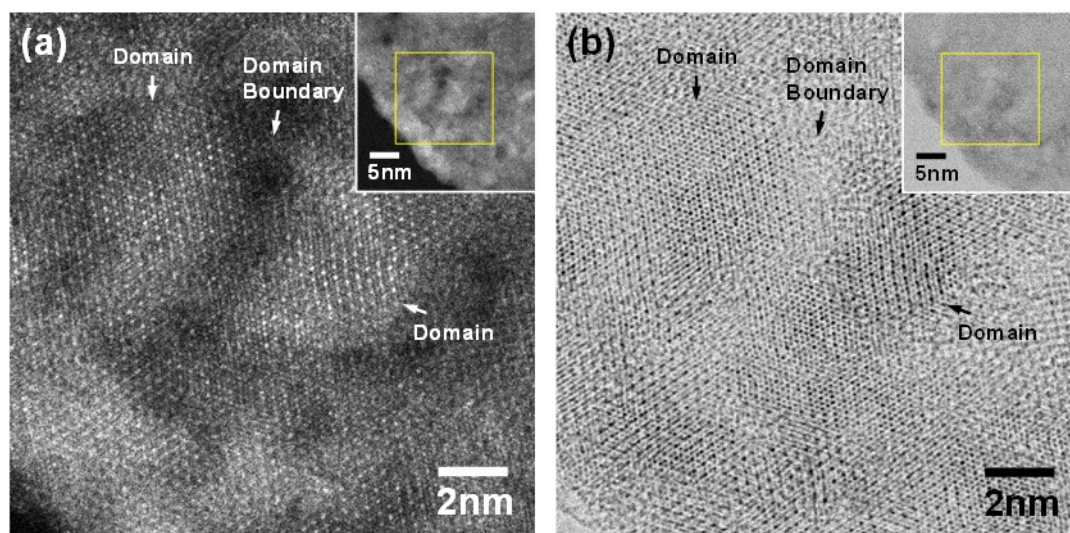


Fig. 3.5 $[103]_{\text{LMO}}$ 方向に沿って投影した Li_2MnO_3 薄膜の STEM 像. (a) HAADF 像. (b) ABF 像. 挿入図は低倍像の拡大箇所を示している.

(4) 膜内の格子欠陥

Li_2MnO_3 薄膜内に形成されるドメイン境界の一部には、逆位相境界 (APB) によって仕切られる領域がある。Fig. 3.6 (a)は、APB が観察される $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面近傍の断面 HAADF-STEM

像である。入射電子線は、 $[100]_{\text{LMO}}$ 方向および $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{SRO}}$ 方向に対して平行である。 $[100]_{\text{LMO}}$ 投影像において特徴的な b 軸に沿う遷移金属層内の Li, Mn サイトの超周期構造が APB 境界でちょうど c 軸長の半周期分 $[103]_{\text{LMO}}$ 方向にシフトしていることが分かる。この半周期分の変位ベクトルは、先に述べた c 面の外に存在するすべり系が活動した場合の c 軸方向の変位成分に相当する。APB によって仕切られる Li_2MnO_3 結晶同士のドメイン境界を表した原子構造モデルが Fig. 3.6 (b)である。この構造モデルから分かる通り、1ユニットセルの半周期分が $[103]_{\text{LMO}}$ 方向にシフトしても、Li イオンの伝導経路は保たれその伝導が大きくは阻害されないことが予想される。そのため、APB の存在も Li イオンの充放電挙動に及ぼす影響は少ないものと考えられる。

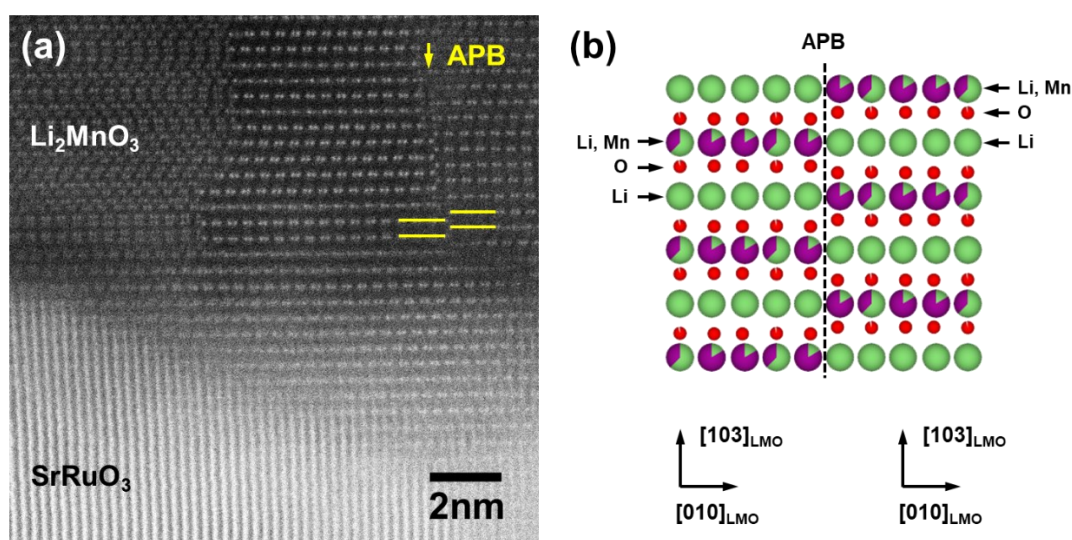


Fig. 3.6 (a) 逆位相境界 (anti-phase boundary: APB) が観察される $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面近傍の HAADF-STEM 像. 電子線入射方位は $[100]_{\text{LMO}}$, $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{SRO}}$. (b) APB を形成する Li_2MnO_3 結晶界面の積層構造. 投影方向は $[100]_{\text{LMO}}$.

次に、 Li_2MnO_3 ナノドメイン内の欠陥構造について述べる。Fig. 3.7 は、 $[103]_{\text{LMO}}$ 方向の積層の乱れを示す HAADF-STEM 像である。 Li_2MnO_3 の c 軸投影によって観察されるハニカム状の Li/Mn 秩序は、 $[100]_{\text{LMO}}$ 方向に沿って観察した場合、遷移金属層の $[010]_{\text{LMO}}$ 方向に沿って超格子構造を示す⁽¹¹⁸⁾。しかしながら、 Li_2MnO_3 ナノドメイン内では $[103]_{\text{LMO}}$ 方向の積層周期の乱れも多数観察される。 Li_2MnO_3 結晶における $\langle 010 \rangle_{\text{LMO}}$ 方向に沿った遷移金属層の Li/Mn 原子の占有率は、Fig. 3.7 に挿入した理想結晶の構造モデルのように配列する。しかし、 $[103]_{\text{LMO}}$ 方向の積層が c 面内で 1 格子分シフトしていることが分かる。このような積層欠陥を生じる構造としては 2 つの可能性が考えられる。一つは、Fig. 3.3 (a) に示したように、 c 面内において $\pm 60^\circ$ の結晶回転を生じる欠陥構造である。また、もう一つの可能性は、J. Bréger らが報告している c 面内に変位する積層欠陥である⁽¹¹⁸⁾。Fig. 3.8 は、 Li_2MnO_3 結晶の c 面内において $\pm 60^\circ$ の結晶回転が生じた場合に現れる $[103]_{\text{LMO}}$ 方向の積層構造の変化を示したものである。Fig. 3.8 (a) が $[100]_{\text{LMO}}$ 方向

から投影した積層構造であり、Fig. 3.8 (b)および(c)がそれぞれ Fig. 3.8 (a)に対して $\pm 60^\circ$ の回転関係となる $[110]_{\text{LMO}}$ 方向および $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LMO}}$ 方向から投影した積層構造である。しかしながら、 $[100]_{\text{LMO}}$ 方向からの投影では、結晶形成時に発生した $\pm 60^\circ$ 回転でも結晶形成後に導入された積層欠陥でも同じ HAADF 像が得られることから、形成要因を特定することは難しい。しかし、このような積層欠陥があっても Li イオンの伝導経路は保たれており、その伝導を大きく阻害するような結晶欠陥になるとは考えにくい。そのため、Li イオンの脱挿入挙動に及ぼす影響は少ないものと考えられる。

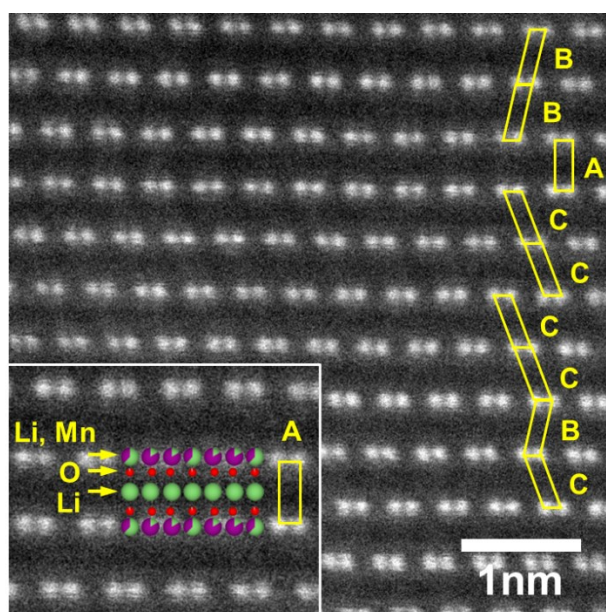


Fig. 3.7 Li_2MnO_3 薄膜に観察される $[103]_{\text{LMO}}$ 方向の積層の乱れを示す HAADF-STEM 像. 挿入図は積層周期 A における像コントラストと原子配列との対応関係を表している. 積層周期 A における電子線入射方位は $[100]_{\text{LMO}}$.

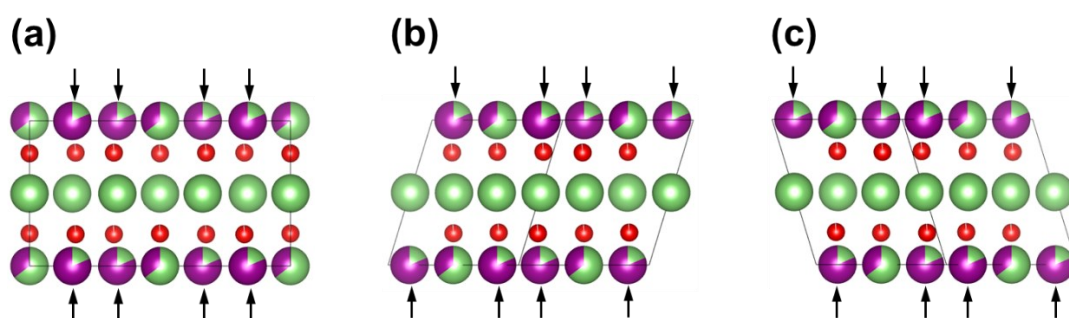


Fig. 3.8 Li_2MnO_3 結晶の c 面内において $\pm 60^\circ$ の回転が生じた場合の $[103]$ 方向の積層構造変化. 図中の矢印は Mn 原子の占有率が高いサイトを示す. (a) 投影方向: $[100]_{\text{LMO}}$. (b) 投影方向: $[110]_{\text{LMO}}$. (c) 投影方向: $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LMO}}$ (それぞれ Fig. 3.7 の積層周期 A, B および C に対応).

この試料の観察結果を Fig. 3.9 に模式的にまとめる。

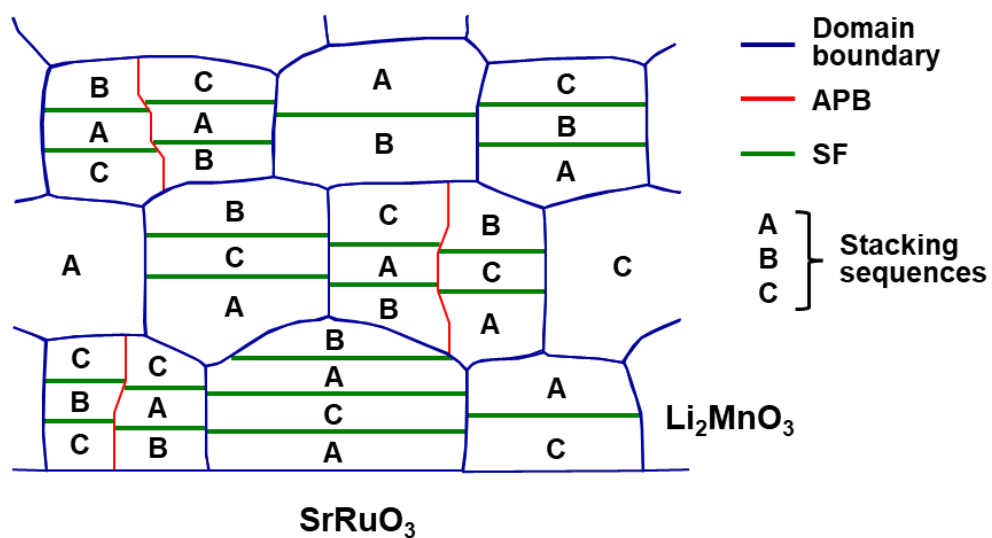


Fig. 3.9 観察結果に基づいて描いた Li_2MnO_3 層を構成するナノドメインの模式図. 青線, 赤線および緑線はそれぞれドメイン境界, APB および SF を示している. A, B および C は 3 種類の積層周期を表している.

3.3.2 全固体電池構成の Li_2MnO_3 正極薄膜

(1) 充放電特性

Fig. 3.10 (a) および (b) は、それぞれ SrTiO_3 基板上および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に SrRuO_3 を介して成膜された Li_2MnO_3 系正極薄膜全固体電池の定電流充放電曲線である。両者共に初回放電容量は 100 mAh/g 程度と比較的低い値からの開始となるが、何回かのサイクルを繰り返す間に容量が徐々に増加し、20 回目のサイクル試験においては 300 mAh/g 程度と高い放電容量を示すことが分かる。このように、両者は基板が異なるにもかかわらず、類似した充放電特性を示す。

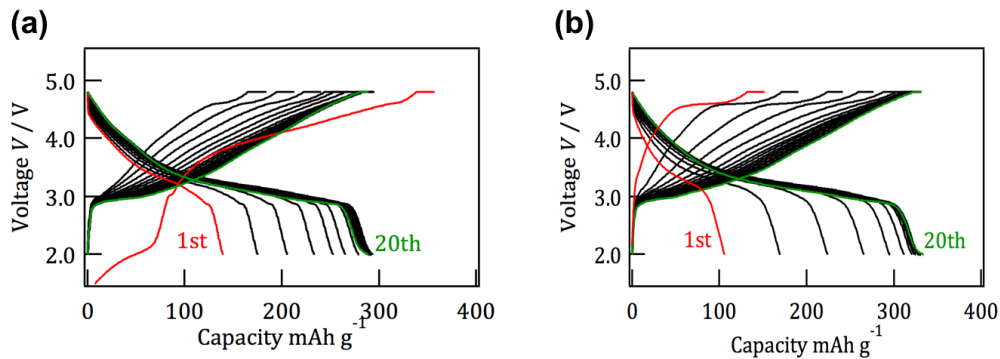


Fig. 3.10 異なる基板上に形成された Li_2MnO_3 正極薄膜の定電流充放電曲線. (a) $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 系, (b) $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系.

(2) Li_2MnO_3 正極表面・断面の構造的特徴

Fig. 3.11 (a) および (b) は、 SrTiO_3 基板上および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に SrRuO_3 集電体層を介して成膜された Li_2MnO_3 薄膜の表面形態を示す二次電子像である。 Li_2MnO_3 表面には両基板上において特徴的な異なる表面形態が観察された。Fig. 3.11 (a) に示した SrTiO_3 基板表面には、丸みを帯びた板状のファセット構造または六角板状のファセット構造 (図中の黄色い六角マークで示した領域) が観察された。一方、Fig. 3.11 (b) に示した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板表面には、三角錐状のファセット構造が観察された。この三角形の頂点方向は、図中の黄色と橙色のマークで示したように、界面内で 0° (120° 、 240° は等価) または 60° (180° 、 300° は等価) の回転関係にある 2 通りの結晶方位が存在していることが強く示唆される。

Fig. 3.11 (c) および (d) は、 SrTiO_3 上および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に SrRuO_3 を介して成膜された Li_2MnO_3 正極薄膜の断面組織を示す反射電子像である。両者の断面組織にも表面組織同様、明確な特徴が現れている。Fig. 3.11 (c) に示した SrTiO_3 上の SrRuO_3 層および Li_2MnO_3 層の成長初期段階では、共に均質で平坦な膜を形成していることが分かる。また、Fig. 3.11 (a) の Li_2MnO_3 薄膜表面および Fig. 3.11 (c) の Li_2MnO_3 薄膜断面に観察されるファセット構造は、成長初期に平坦な Li_2MnO_3 膜が形成された後、島状成長に転じたことを示している。一方、Fig. 3.11 (d) に示した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の SrRuO_3 では、成長初期から島状成長が支配的となっており、界面に対するファセット面の角度がおおよそ $53\sim 58^\circ$ となる台形状の孤立した島状組織が観察される。その結果、所々に $\alpha\text{-}$

Al₂O₃ 基板表面が露出した領域が確認できる。Li₂MnO₃ は、下地となる SrRuO₃ の形状的特徴を引き継ぎながらも、オーバーグロースにより徐々にそのカラムサイズを粗大化していく様子が分かる。

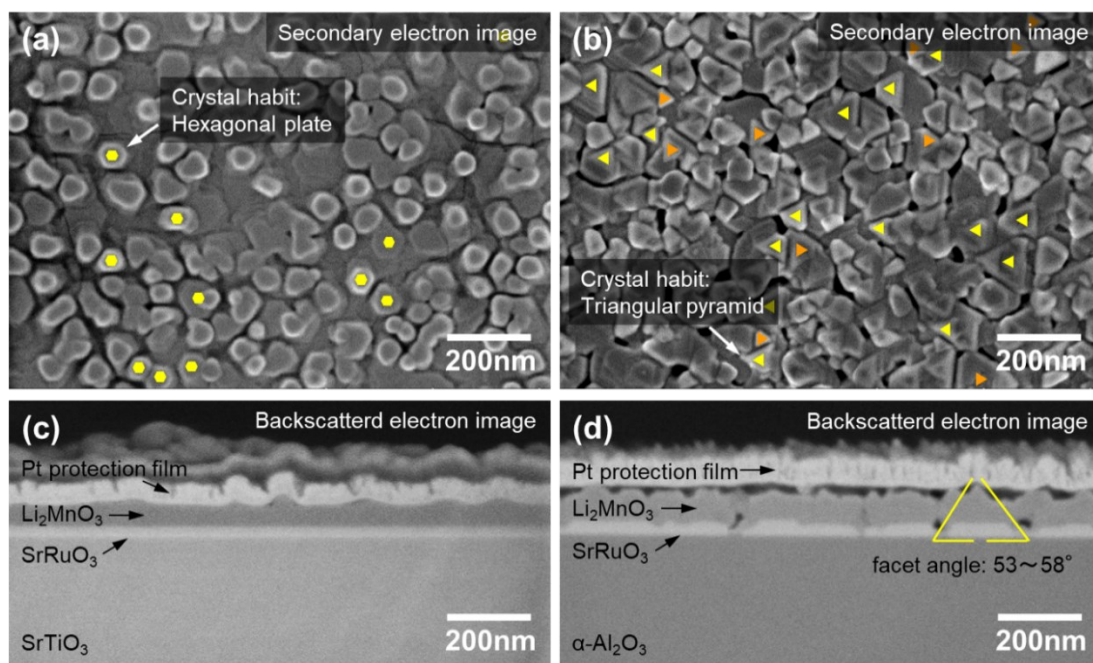


Fig. 3.11 Li₂MnO₃ 正極薄膜の (a), (b) 表面に観察される晶癖を示す二次電子像および (c), (d) 断面組織を示す反射電子像. (a), (c)は Li₂MnO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ 系, (b), (d)は Li₂MnO₃/SrRuO₃/α-Al₂O₃ 系の表面・断面組織を示している.

ここで、Li₂MnO₃/SrRuO₃/α-Al₂O₃ 系界面の断面構造について更に詳細な調査を行うために、STEM による断面観察を行った。系全体の断面構造を示す低倍明視野 (BF-) STEM 像および SrRuO₃/α-Al₂O₃ 界面の構造を示す高倍 BF-STEM 像をそれぞれ Fig. 3.12 (a) および (b) に示す。低倍 BF-STEM 像より、SrRuO₃ の個々の島上に成長した Li₂MnO₃ は、成長に伴ってわずかながら粗大化していく様子が観察されるが、Fig. 3.11 (d) の SEM 観察結果と同様、下地となる SrRuO₃ の形状的特徴に制限された形での結晶成長となる。また、Li₂MnO₃ の表面側には、SrRuO₃ に観測されたファセット角とほぼ同等な三角錐状の晶癖が観察されることから、SEM による表面・断面観察結果と対応していることが分かる。高倍 BF-STEM 像に観察される格子面間隔より、α-Al₂O₃ の (0001)_{Al₂O₃} 面と SrRuO₃ の (111)_{SRO} 面が平行かつ α-Al₂O₃ の (1 $\bar{1}$ 02)_{Al₂O₃} 面 (Rhombohedral 面: R 面) と SrRuO₃ の (001)_{SRO} 面が平行な関係にあることが明らかとなった。この両者の関係から、SrRuO₃/α-Al₂O₃ 界面の方位関係は以下に示す通りである。

$$(111)_{\text{SRO}} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{SRO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3.3)$$

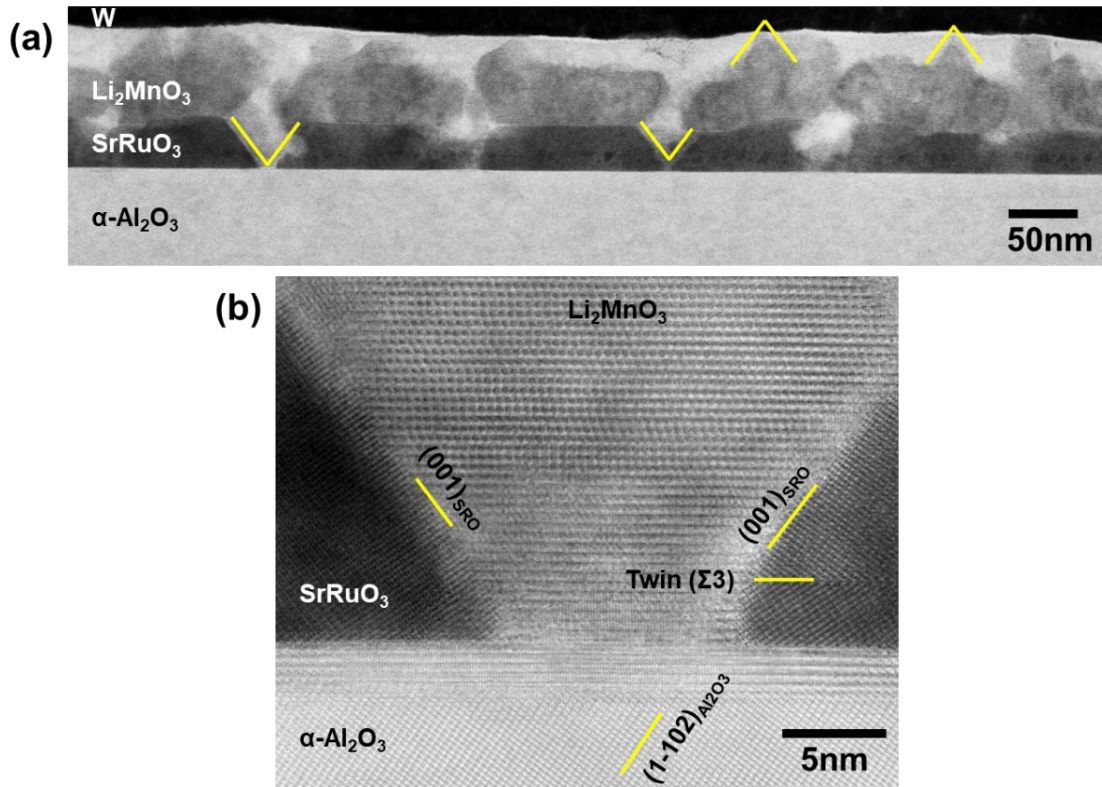


Fig. 3.12 α -Al₂O₃ 基板上的 SrRuO₃ 層および Li₂MnO₃ 層に観察されるファセット面を示す (a) 低倍 BF-STEM 像および (b) 高倍 BF-STEM 像. 電子線入射方位はそれぞれ [010]_{LMO}, [1 $\bar{1}$ 0]_{SRO}, [1 $\bar{1}$ 20]_{Al2O3}.

この時、 α -Al₂O₃ の R 面は (0001)_{Al2O3} 面とのなす角が 57.6° であり、それに対応する SrRuO₃ の (111)_{SRO} 面は (001)_{SRO} 面とのなす角が 54.7° となる。すなわち、 α -Al₂O₃ の低指数面である R 面の格子の連続性を継承する形で SrRuO₃ の (001)_{SRO} 面が平行な関係を保っていることが強く示唆される (幾何学的な格子整合性についての解釈は後述)。ここで、SrRuO₃ の (111)_{SRO} 面が α -Al₂O₃ の (0001)_{Al2O3} 面に対して平行な関係を取る場合、[111]_{SRO} 軸まわりには 3 回対称となるため、視野内に向かい合う {001}_{SRO} 面が出現することは構造的にあり得ない。しかし、図中右側に観察される SrRuO₃ 結晶内には SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 界面から数 nm 離れた領域に双晶界面が形成されていることが分かる。すなわち、個々の島内において部分的に双晶界面を導入することにより、島の両端には右上と左上に向かう (001)_{SRO} ファセット面が出現することになり、その結果、台形形状を呈する島が形成されることになる。また、SrRuO₃ の島状組織が表面側から観察した際に三角錐状を呈するのは、[111]_{SRO} 軸まわりに 3 回対称性を有する構造的な特徴が現れた結果であり、0° と 60° の 2 種類の方位関係が観測される特徴も、界面を跨いで平行に引き継がれる関係と鏡面对称として引き継がれる関係の両者が現れている結果と考えることができる。これらの形態的特徴は、SEM と STEM の観察結果において矛盾しない。なお、SrRuO₃ の島と島の間で α -Al₂O₃ 基板が露出した領域には、SrRuO₃ の島上と同じ方位関係を取り成膜された Li₂MnO₃ が観

察される。このような領域では、 α -Al₂O₃ 基板の(0001)_{Al₂O₃} 面がテラスとなり、SrRuO₃ 結晶の(001)_{SRO} 面がステップとなる境界領域が Li₂MnO₃ 結晶核の起点となり、Li₂MnO₃ と SrRuO₃ の間の整合性の高い方位関係が現れることにより、SrRuO₃ の島上と同じ方位関係を取るものと考えられる。

(3) 界面方位関係と格子整合性

ここで、SrTiO₃ と α -Al₂O₃ という結晶構造も格子定数も異なる異種基板上に形成された SrRuO₃ および Li₂MnO₃ 薄膜の構造に類似性を与えている起源について調査を行った。Fig. 3.13 は、Li₂MnO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ 系および Li₂MnO₃/SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 系正極薄膜のそれぞれの界面から取得した SAED パターンである。Fig. 3.13 (a) および (c) は、それぞれ Li₂MnO₃/SrRuO₃/SrTiO₃ 系の Li₂MnO₃/SrRuO₃ 界面および SrRuO₃/SrTiO₃ 界面から取得したものであり、Fig. 3.13 (b) および (d) は、それぞれ Li₂MnO₃/SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 系の Li₂MnO₃/SrRuO₃ 界面および SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 界面から取得したものである。Fig. 3.13 (a) および (b) の SAED パターンより、両基板の Li₂MnO₃ および SrRuO₃ 薄膜は、液系電池を構成する前述の薄膜と同様に、それぞれ Monoclinic および Orthorhombic に帰属できる (先と同様、簡単のため Pseudocubic として取り扱う)。また、両基板の Li₂MnO₃ は、異種基板上でありながら Eq. (3.1) で表される同一の界面方位関係にあることが分かった。そして、Li₂MnO₃ 膜内には [103]_{LMO} 方向の積層欠陥が存在することを示す縦方向に連なる回折斑点が 020_{LMO}、040_{LMO} を横切る位置に観測される点も共通している。SrRuO₃/SrTiO₃ 界面については、前述の液系電池と同様な Eq. (3.2) で表される同一の界面方位関係であった。一方、SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 界面における方位関係は、先に述べた Eq. (3.3) に示す通りである。

SrRuO₃/SrTiO₃ 界面および Li₂MnO₃/SrRuO₃ 界面における方位関係がそれぞれ Eq. (3.2) および Eq. (3.1) で表されることから、界面における格子ミスフィット f は、先の液系電池と同様に、0.97% および 2.1% となる。SrTiO₃ 基板の SrRuO₃ 薄膜が平坦で均質な膜を形成するのは、格子ミスフィットが 0.97% と非常に小さい値を取ることから、基板上に二次元核が形成され、それらが平面上に成長して一原子層の膜になる層状成長が支配的であるためと考えられる。また、SrRuO₃ 上に成長する Li₂MnO₃ 薄膜が、成長初期には層状成長の様式を取るが、成長の途中段階からモードが切り替わり島状成長に移行するのは、SrRuO₃/SrTiO₃ 界面に比べて 2.1% という若干大きい格子ミスフィットを有しているためであると考えられる。一方、SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 界面の方位関係が Eq. (3.3) で表される場合、界面の格子ミスフィット f は、(2 $\bar{2}$ 0)_{SRO}/(22 $\bar{4}$ 0)_{Al₂O₃} において 16% もの大きい値を取る。SrRuO₃/SrTiO₃ 界面が $f = 0.97\%$ で整合界面あるいは反整合界面を形成すると考えられるのに対して、SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 界面が $f = 16\%$ であることから非整合あるいは擬半整合界面を形成すると考えられ、両者は非常に対照的な界面構造であることが分かる。それにもかかわらず、この SrRuO₃/ α -Al₂O₃ 上に形成される Li₂MnO₃ 薄膜が SrRuO₃/SrTiO₃ 上に形成される Li₂MnO₃ 薄膜と同様な方位関係を取る背景には、互いに大きく異なる下地環境や結晶成長様式を辿りながら、それぞれが有する個別の構造的な特徴から結果的に類似の構造や性質を

有する Li_2MnO_3 薄膜が形成されることを意味している。ここで、 Li_2MnO_3 表面のファセット構造が両者で異なっている点については、 SrRuO_3 の結晶形成過程が関与しているものと考えられる。これは、 SrTiO_3 上の SrRuO_3 薄膜では層状成長が支配的となることにより、 Li_2MnO_3 結晶形成時において SrRuO_3 結晶の側面の構造情報が継承されないのに対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上の SrRuO_3 薄膜では島状成長が支配的となることにより、 SrRuO_3 表面に形成された結晶ステップやキンの影響を受けて、 SrRuO_3 側面のファセット構造が Li_2MnO_3 結晶形成時に継承されることが予想される。このような点から見ても、それぞれの Li_2MnO_3 薄膜は互いに異なる結晶形成過程を経ていることが分かる。しかし、異なる基板上であっても SrRuO_3 に対する Li_2MnO_3 の格子ミスフィットは 2.1 % と比較的小さいため、成長様式の違いによって異なるファセット構造を有する Li_2MnO_3 であるが、成長初期段階の層状成長の過程においては、結晶核からの沿面成長により均質で平坦な膜を形成するものと考えられる。そして、その後の成長モードの切り替わりによって島状成長に転じると、それぞれのファセット構造が結晶表面に現れるものと考えられる。

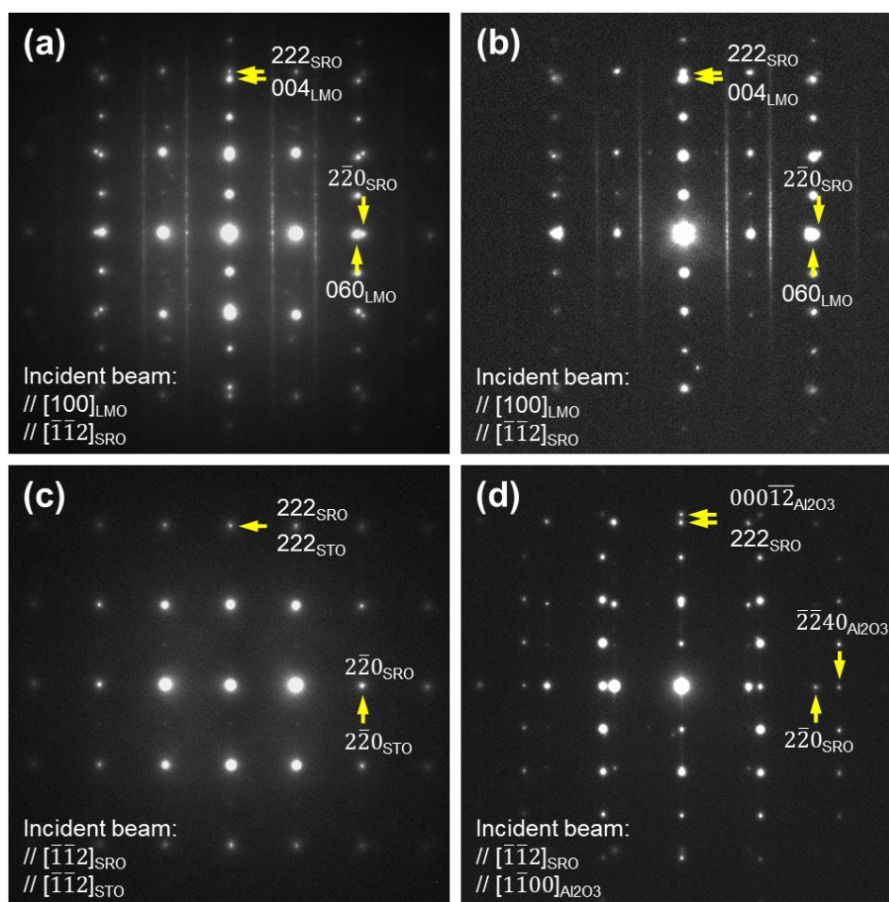


Fig. 3.13 Li_2MnO_3 正極薄膜断面から得た SAED パターン. (a) SrTiO_3 基板上および (b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に形成された $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面, (c) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面, (d) $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面から取得した SAED パターン.

次に、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の断面構造について高倍率での観察を行った結果について述べる。Fig. 3.14 (a) および (b) は、それぞれ $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面の無欠陥領域および双晶境界を含む領域の HAADF-STEM 像である。 $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面では、Fig. 3.12 (b) で示したような $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の R 面と SrRuO_3 の (001)面が平行となるような関係や、異種材料同士ではあるものの互いの低指数面が界面を挟んで鏡対称の配置を取る方位関係が観察された。また、 SrRuO_3 結晶内には双晶境界がしばしば観察されることから、比較的高い頻度で形成されているものと考えられる。Fig. 3.14 (c) は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上に形成された $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面において引き継がれる結晶格子面を表している。この界面においても、 Li_2MnO_3 の $(\bar{1}01)_{\text{LMO}}$ 面と SrRuO_3 の (001)_{SRO} 面という互いの低指数面がほぼ平行あるいは界面を挟んで鏡対称の配置となる方位関係を取ることが明らかとなった。

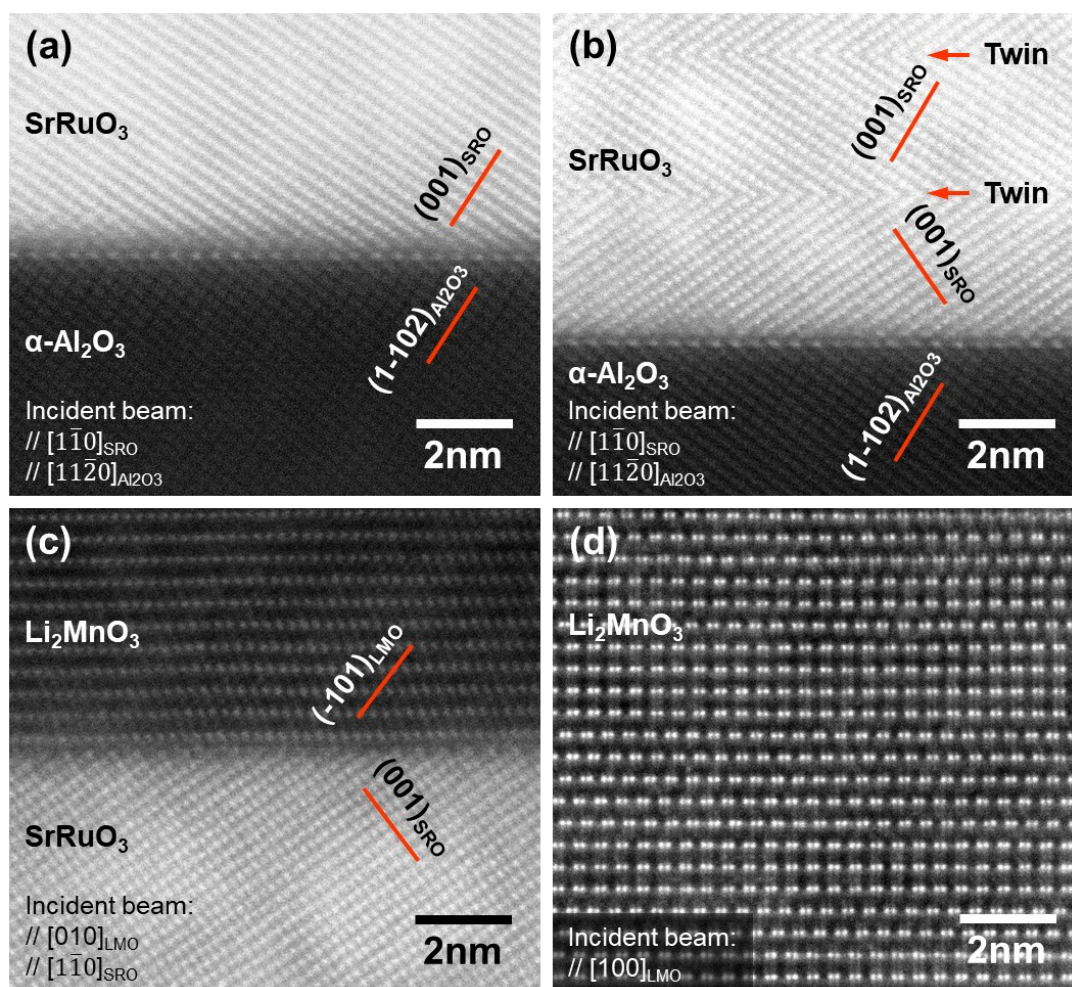


Fig. 3.14 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面の (a) 無欠陥領域, (b) 双晶境界を含む領域および (c) $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面において引き継がれる結晶格子面を示す HAADF-STEM 像. (d) Li_2MnO_3 薄膜の HAADF-STEM 像. Li_2MnO_3 膜内には多数の積層欠陥が観察される.

ここで、格子ミスフィットの非常に大きい系となる $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面について、CRLP法による優先方位関係の解析を行った。その結果を Fig. 3.15 に示す。Fig. 3.15 (a) に示した方位関係 (OR)-1 は、実際に観察された Eq. (3.3) の界面方位関係に対応するもので、その方位関係を初期方位として CRLP 計算を行った。この結果は、全方位関係のうち回転角 ω についてのみ表示した結果である。この CRLP 計算において最も格子一致度が高かった方位関係は、 ω 回転角 0° 、 60° 、 120° にピークが現れている OR-1 であった。なお、他にも ω 回転角 30° の位置にピークが現れていることが分かる。この方位関係における界面に鉛直方向となる格子面のミスフィットは、 $f=1.4\%$ と比較的小さい値を取るが、この方位関係は実際の観察では確認されていない。これらの結果から、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系においても、界面を挟んで互いの 3 次元的な格子の連続性が最大化されるような界面方位関係が現れているものと考えられる。

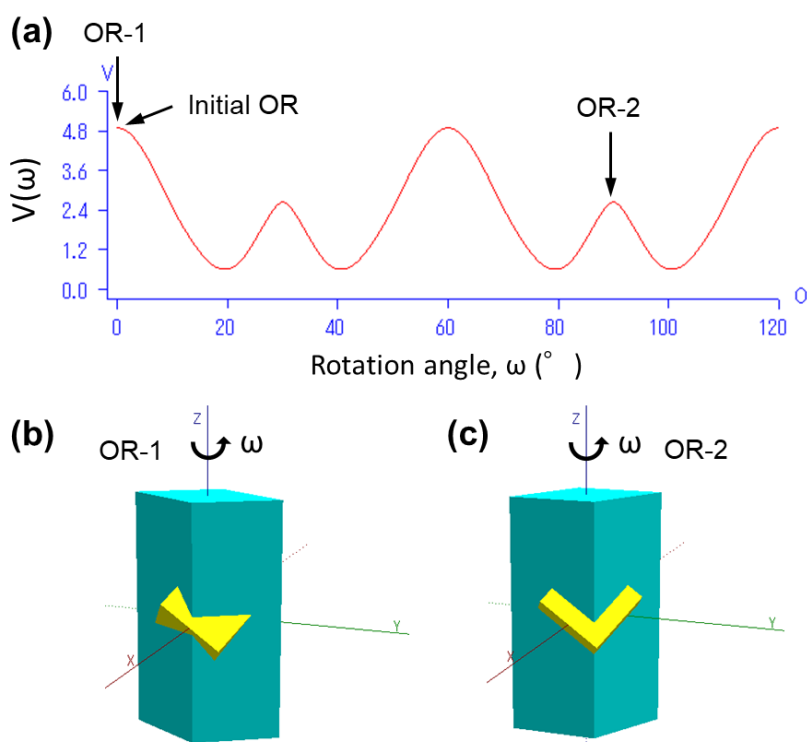


Fig. 3.15 SrRuO_3 結晶と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の間の幾何学的格子整合性. (a) 回転角 ω に対する格子一致度 V の変化. (b) 方位関係 (OR)-1 および (c) OR-2 における 2 結晶間の相対的な方位. 実際に観察された方位関係 OR-1 ($\omega = 0^\circ$) において最も高い幾何学的な格子整合性を有する.

(4) 膜内の格子欠陥

次に、 Li_2MnO_3 薄膜内の欠陥構造について述べる。Fig. 3.14 (d) は、 Li_2MnO_3 薄膜内の欠陥構造を示す HAADF-STEM 像である。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の Li_2MnO_3 薄膜内にも Fig. 3.7 に示したような液系正極薄膜内に観察された $[103]$ 方向の積層欠陥が多数形成されていることが分かった。この積層欠陥も、液系正極薄膜と同様に、薄膜形成後のすべりによって導入されたも

のではなく、薄膜形成時の結晶回転によって形成されたものと考えるのが妥当である。また、 Li_2MnO_3 薄膜内には液系正極薄膜と同様に、APB もしばしば観察される (Fig. 3.16)。 Li_2MnO_3 結晶を a 軸方向から投影した場合、 b 軸に沿う遷移金属層内の Li, Mn 原子の周期は、サイト占有率の高い原子種に注目すると…Li-Mn-Mn-Li-Mn-Mn-Li…という長周期構造を有している。 Li_2MnO_3 内に形成される APB が b 面上に形成される際には、必ずこの Mn-Mn ダンベルの境界において $c/2$ シフトする構造を取ることが観察から明らかとなった。また、この APB の形成要因として考えられるのは、Fig. 3.17 に示すように、 SrRuO_3 結晶表面の段差が起源となり Li_2MnO_3 結晶格子の $c/2$ シフトが発生し、APB が Li_2MnO_3 薄膜表面に向かって引き継がれていくことが明らかとなった。図中の中央下部には SrRuO_3 のドメイン境界が存在し、その直上の SrRuO_3 表面には空隙が観察される。 Li_2MnO_3 結晶は、膜厚の増加と共にその空隙を埋めるようにオーバーグロースし、互いの結晶が接した領域から APB が Li_2MnO_3 表面に向かって継承されていく。

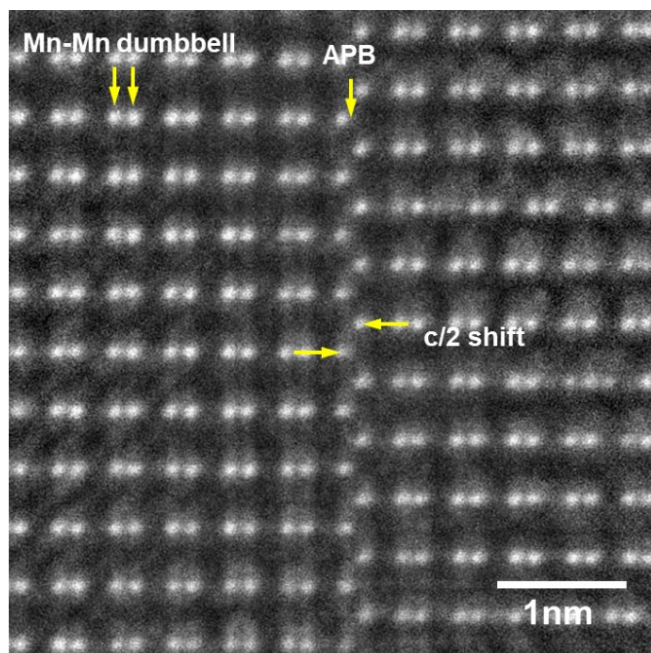


Fig. 3.16 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に形成された Li_2MnO_3 薄膜内に観察される APB の HAADF-STEM 像 (フーリエフィルター処理像). APB は Mn-Mn 原子間で $c/2$ シフトすることにより形成される.

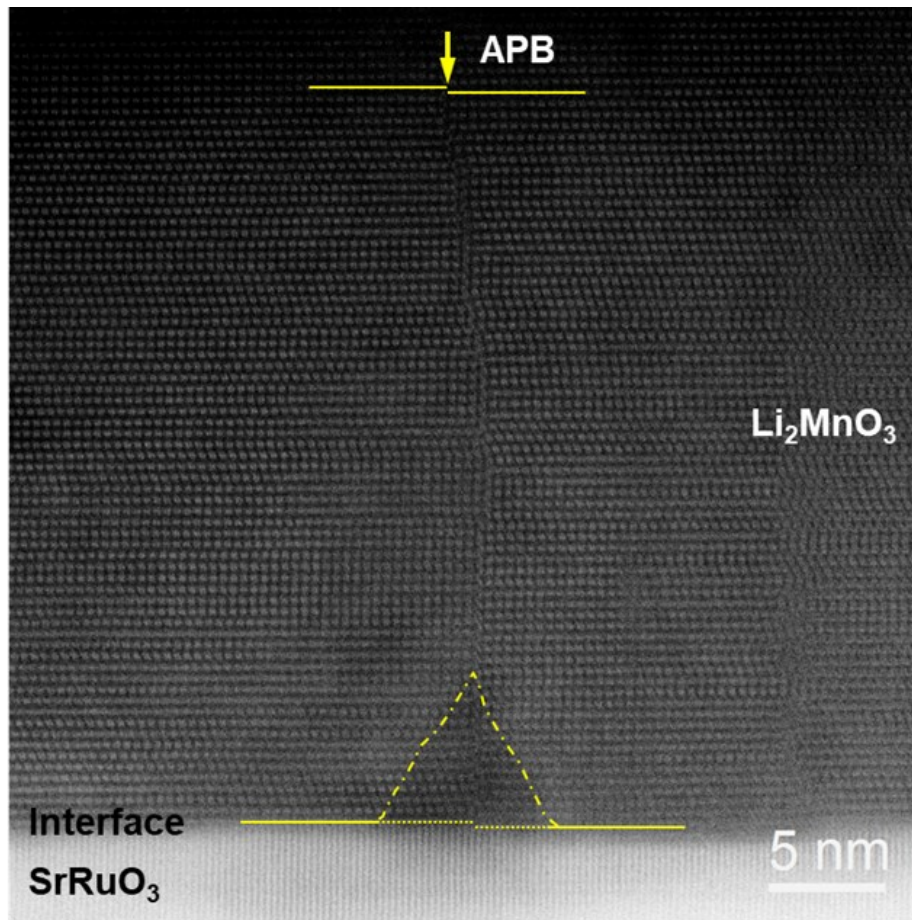


Fig. 3.17 Li_2MnO_3 薄膜内に観察される APB の発生起点と考えられる $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面の HAADF-STEM 像. APB 発生起点には SrRuO_3 表面の結晶ステップが観察される.

3.4 結論

SrRuO_3 に対する格子ミスフィットが対照的な関係にある SrTiO_3 基板上 (f : 0.97 %) および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上 (f : 16 %) に PLD 法を用いて SrRuO_3 集電体層を介して成膜された Li_2MnO_3 正極薄膜について、その薄膜/下地界面の構造や膜質、膜内の格子欠陥を TEM 法および STEM 法を用いて解析を行うことにより、薄膜/下地間の格子ミスフィットが充放電特性に及ぼす影響について明らかにした。それらを以下にまとめる。

- $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 系の $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面には、一義的に決まる優先方位関係がある (液系電池、全固体電池共に同じ方位関係)。

$$(001)_{\text{LMO}} \parallel (111)_{\text{SRO}}, [010]_{\text{LMO}} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{SRO}}$$

$$(111)_{\text{SRO}} \parallel (111)_{\text{STO}}, [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{SRO}} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{STO}}$$

- SrTiO_3 基板上に形成された Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶は、モアレ間隔に相当するドメインサイズを取る。このドメインサイズは、下地との格子ミスフィットから生じる弾性ひずみを許容できる閾値に相当し、 Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶のドメインサイズは、そ

れぞれ約 5 nm および約 20~40 nm である。

- 単相 Li_2MnO_3 薄膜の高い充放電容量と優れた電気化学的安定性は、 Li_2MnO_3 ナノドメインが SrRuO_3 結晶との界面方位関係を保ちその構造を維持すると共に、Li イオンの脱挿入による体積変化をドメイン境界において調整する働きによるものと考えられる。
- Li_2MnO_3 結晶内の Li 原子および Mn 原子は規則的な構造を形成するが、結晶内には c 軸方向の積層の乱れや逆位相境界も観察される。しかし、これらの格子欠陥は、その形成前後において Li-Li の最近接原子間距離を大きく変化させるものではないと推定されることから、Li イオンの伝導経路を大きく阻害するものではないと考えられる。
- $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面にも、一義的に決まる優先方位関係がある。

$$(001)_{\text{LMO}} \parallel (111)_{\text{SRO}}, [010]_{\text{LMO}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{SRO}}$$

$$(111)_{\text{SRO}} \parallel (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}, [1\bar{1}0]_{\text{SRO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

- SrTiO_3 基板とは構造が大きく異なる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に形成された正極薄膜の充放電特性は、 SrTiO_3 基板の上の正極薄膜と類似の挙動を示す。
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の R 面と対応する SrRuO_3 および Li_2MnO_3 の低指数面が界面をまたいで平行あるいは界面を挟んで鏡面対称の関係を取るという構造的特徴が TEM および STEM 観察によって明らかとなった。
- 逆格子一致度の計算結果から、 $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面では 2 結晶間の 3 次元的な格子の連続性を最大化するように界面方位関係が決まることが強く示唆される。

参考文献

-
- (94) C. S. Johnson, J. S. Kim, C. Lefief, N. Li, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, *Electrochem. Commun.*, **6**, 1085 (2004).
 - (95) M. Tabuchi, Y. Nabeshima, M. Shikano, K. Ado, H. Kageyama, and K. Tatsumi, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A638 (2007).
 - (96) T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji, and K. Ariyoshi, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10179 (2011).
 - (97) N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai, and S. Komaba, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4404 (2011).
 - (98) H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Manessiez, F. Weill, and C. Delmas, *J. Power Sources*, **236**, 250 (2013).
 - (99) B. Ammundsen and J. Paulsen, *Adv. Mater.*, **13**, 943 (2001).
 - (100) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi, and M. Kohyama, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 054103 (2007).
 - (101) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi, and M. Kohyama, *J. Appl. Phys.*, **103**, 104911 (2008).

-
- (102) J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi, and M. Kohyama, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A183 (2008).
- (103) D. Y. W. Yu, K. Yanagida, Y. Kato, and H. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A417 (2009).
- (104) S. Taminato, M. Hirayama, K. Suzuki, N. L. Yamada, M. Yonemura, J. Y. Son, and R. Kanno, *Chem. Commun.*, **51**, 1673 (2015).
- (105) P. Yan, L. Xiao, J. Zheng, Y. Zhou, Y. He, X. Zu, S. X. Mao, J. Xiao, F. Gao, J.-G. Zhang, and C.-M. Wang, *Chem. Mater.*, **27**, 975 (2015).
- (106) L. Xiao, J. Xiao, X. Yu, P. Yan, J. Zheng, M. Engelhard, P. Bhattacharya, C. Wang, X.-Q. Yang, and J.-G. Zhang, *Nano Energy*, **16**, 143 (2015).
- (107) K. Hikima, S. Taminato, Y. Hinuma, K. Shimizu, K. Suzuki, M. Hirayama, S. Yasuno, K. Tamura and R. Kanno, *Batteries & Supercaps*, **4**, 493 (2021).
- (108) K. Suzuki, K. Kim, S. Taminato, M. Hirayama, and R. Kanno, *J. Power Sources*, **226**, 340 (2013).
- (109) A. D. Robertson and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, **15**, 1984 (2003).
- (110) Y.-S. Hong, Y. J. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *Solid State Ionics*, **176**, 1035 (2005).
- (111) M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, N. Li, and S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2257 (2005).
- (112) A. R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novák, C. S. Johnson, S.-H. Kang, M. M. Thackeray, and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8694 (2006).
- (113) J. H. van der Merwe and C. A. B. Ball, *Energy of Interfaces between Crystals*. in *Epitaxial Growth, Part B*, (Ed: J. W. Matthews), Ch. 6, p. 505, Academic Press, New York (1975).
- (114) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd Ed., p. 392, Springer, New York (2009).
- (115) S. J. Pennycook and L. A. Boatner, *Nature*, **336**, 565 (1988).
- (116) J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, *J. Crystal Growth*, **27**, 118 (1974).
- (117) Y. Qi, L. G. Hector Jr, C. James, and K. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, F3010 (2014).
- (118) J. Bréger, M. Jiang, N. Dupré, Y. S. Meng, Y. Shao-Horn, G. Ceder, and C. P. Grey, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2575 (2005).

第4章 Ti 金属/6H-SiC 半導体の界面制御と Ti の特異構造

4.1 緒言

金属/半導体界面は、技術的および基礎的な関心の両側面から集中的な研究の対象となっている^(119, 120)。しかし、これらの努力にもかかわらず、界面における原子の周期構造、電子構造、電気的性質の相互の関係を明らかにするための相補的な調査はわずかにしか行われていない。その理由の一つとして、界面反応、ショットキー障壁、界面準位密度などの界面における機能制御が困難な点が挙げられる。金属/Si 系^(121, 122)や金属/GaAs 系⁽¹²³⁾では、室温において金属が半導体上に堆積された場合、意図しない界面反応が発生することがよく知られている。このような界面反応は、界面の構造と電気的性質との関係を深く理解する上での大きな障害となっている。そして、もう一つの問題は、表面原子終端に関するメタライゼーション前の半導体表面の欠陥である。緩衝 HF⁽¹²⁴⁾または沸騰水浸漬⁽¹²⁵⁾による Si(111)表面でのモノヒドライドの使用および GaAs(100)表面での硫黄パッシベーション⁽¹²⁶⁾による高度な終端技術が開発されたが、本研究を実施した時点において、界面反応やショットキー障壁高さの制御が可能となる理想的な技術は実現されていなかった。一方、炭化ケイ素は、Si および GaAs 基板と比較して、Si-C 結合が強く、室温での界面反応を抑制することが期待される。これについては、沸騰水技術を使用して金属/6H-SiC(0001)系における界面準位を大幅に低減した理想的な界面形成が原らによって報告されている⁽¹²⁷⁾。

HRTEM 法は、界面の原子配列を調査し、界面構造や結晶内の転位 (格子欠陥) を特徴づけるための強力な手法の一つである⁽⁸⁵⁾。また、界面を挟む異種結晶間の格子整合性については、1.2.2 項に記述したように、CRLP 法を用いた評価が有用である^(39, 40, 41, 128)。本章では、(0001)Si 面と(000 $\bar{1}$)C 面という極性を有する 6H-SiC 単結晶基板を用いて理想的な界面制御を行った Ti/6H-SiC{0001}ヘテロ界面を対象に、HRTEM 法を用いて、Ti 結晶の周期構造および対称性から特異な fcc 構造が形成されている事実や、Ti/6H-SiC 界面および Ti 薄膜内に形成される転位構造、そして CRLP 計算から導かれる 2 結晶間の幾何学的な格子整合性や優先界面方位関係について詳述する。

4.2 実験方法

4.2.1 薄膜形成

6H 構造の α -SiC (6H-SiC) 単結晶基板上への金属 Ti 薄膜の成膜プロセスとして、Fig. 4.1 に示す 3 通りの方法を実施した。基板には、n 型 6H-SiC 単結晶ウェハ (Cree Research, Inc., Durham, NC) を用いた。成膜プロセス-1 (6H-SiC の Si 面上に hcp-Ti が形成) における 6H-SiC の成長面には、(0001)_{6H-SiC} 面から ([0001]_{6H-SiC} 軸が[11 $\bar{2}$ 0]_{6H-SiC} 方向に) 3.5° 傾斜した Si 終端面を用いた。成膜プロセス-2 (6H-SiC の Si 面上に fcc-Ti が形成) における成長面には、(0001)_{6H-SiC} 面 (傾斜なし) の Si 終端面を用いた。そして、成膜プロセス-3 (6H-SiC の C 面上に fcc-Ti が形成) における 6H-

SiC の成長面には、 $(000\bar{1})_{6H-SiC}$ 面から $[0001]_{6H-SiC}$ 軸が $[11\bar{2}0]_{6H-SiC}$ 方向に 3.5° 傾斜した C 終端面を用いた。成膜プロセス-1 および-2 では、初めに 96 % H_2SO_4 : 30% H_2O_2 (ピラニア溶液) を用いて基板を洗浄し、炭素や酸素などの汚染物質を除去した後、5%フッ化水素 (HF) を用いて 10 分間エッチングを行い、自然酸化膜を除去した。次に、乾燥した酸素ガス雰囲気下において $1100^\circ C$ 、150 分間の熱酸化を行い、再び 5% HF を用いて 10 分間のエッチングを施して酸化膜を除去した後、沸騰した高純度の水に 10 分間浸した。成膜プロセス-3 では、ピラニア溶液を用いた基板の脱脂洗浄後、29 % NH_4OH :30 % H_2O_2 : H_2O (APM 溶液) に 10 分間浸漬して微粒子や有機物の除去を行った。次に、乾燥した酸素ガス雰囲気下において $1100^\circ C$ 、150 分間の熱酸化を行い、再び APM 溶液に 10 分間浸漬した後、グローブボックス中に搬送した。グローブボックス内では、5% HF 溶液中に 10 分間浸漬した後、沸騰した高純度の水に 10 分間浸した。成膜プロセス-2 および-3 では、この後、蒸着前処理として成膜装置の真空中で $450^\circ C$ 、10 時間の脱ガスを行った。その後、試料を真空チャンバー内に搬送し、電子ビーム蒸着法を用いて 6H-SiC 基板上に基板温度約 $\sim 30^\circ C$ 、成膜速度 1.0 nm/min、真空度 $\sim 5.1 \times 10^{-8}$ Pa の条件下で金属 Ti を蒸着した。蒸着された Ti 薄膜の厚さは約 80 nm であった。

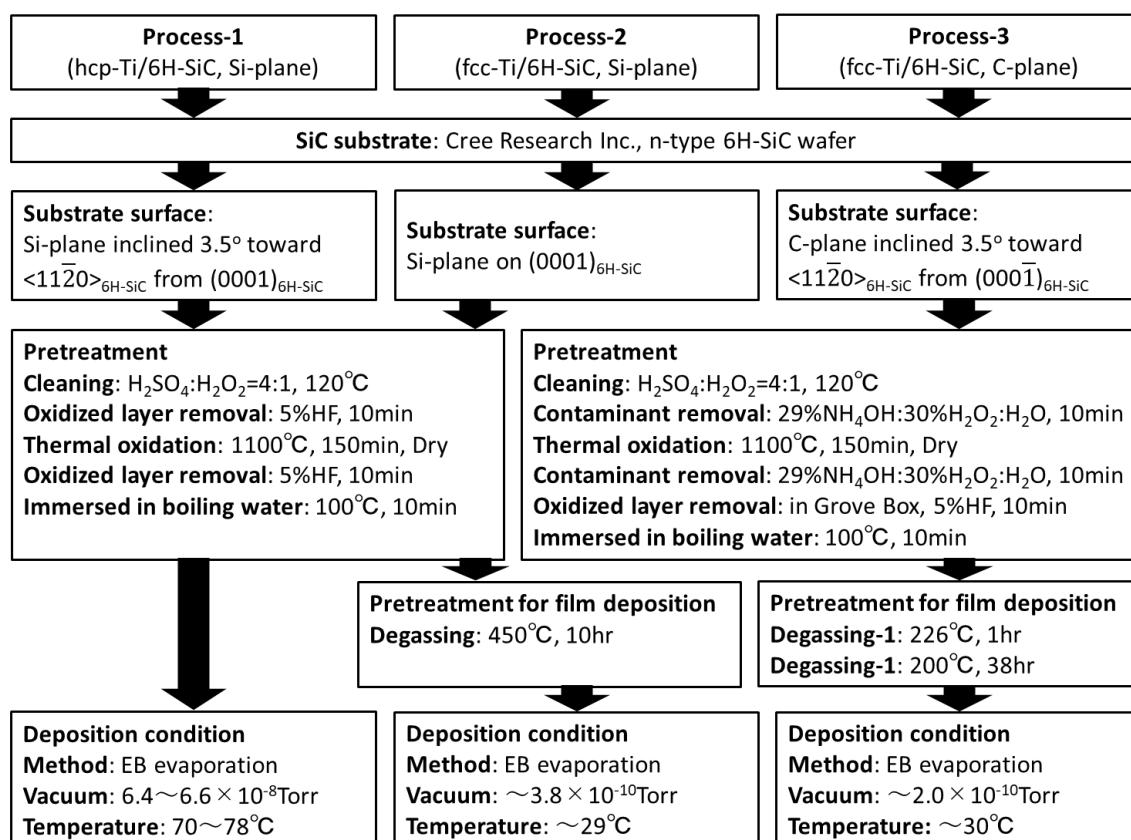


Fig. 4.1 6H-SiC 単結晶基板上への金属 Ti 成膜プロセス。

4.2.2 電子顕微鏡評価

Ti/6H-SiC 界面の HRTEM 観察用試料は、以下の手順で作製した。初めに、SiC 基板側からの X 線背面反射ラウエ測定により結晶方位を同定し、目的の電子線入射方位が得られるように低速ダイヤモンドホイールソーを用いて試料を約 2×2 mm の大きさに切断した。次に、切断した 2 枚の試料片を Ti 薄膜の表面が向かい合うように G-1 エポキシ (Gatan, Inc, Pleasanton, CA) を用いて接着した。この接着試料を約 2×1 mm の短冊状に切断し、約 $100 \mu\text{m}$ の厚さまで研磨した後、薄片となった試料に常温硬化樹脂アラルダイトを用いてモリブデン製の補強リングを貼付し、試料補強を行った。その後、試料の最薄部が約 $20 \mu\text{m}$ の厚さになるまでディンプル加工を施し、最後に試料の損傷を最小限に抑えるため、液体窒素冷却ステージを備えたイオンシニング装置を用いて $3 \sim 5$ kV の電圧でイオンビームスパッタリングにより薄膜化した。HRTEM 観察は、JEOL 製の JEM-2010DM (加速電圧 200kV)、JEM-4000FX (加速電圧 400kV) および Topcon 製の EM-002B (加速電圧 200kV) を用いて行った。また、化学分析のため電子エネルギー損失分光法 (EELS, Gatan 製 Model 666) による測定も HRTEM 観察と併用して行った。TEM 観察において確認された界面方位関係に対する幾何学的な格子整合性評価には、1.2.2 項に記述した CRLP 法に基づいて計算を行うイメージセンス製の AvCRLP ソフトウェアを用いた。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 Si 終端面上に形成された fcc-Ti 薄膜

成膜プロセス-2 に従って Ti 成膜を行った Ti/6H-SiC 界面において、 $[11\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}}$ 断面方向から電子線を入射した場合の HRTEM 像を Fig. 4.2 に示す。この HRTEM 像には Ti と 6H-SiC の格子像が明瞭に観察される。また、成膜プロセス-2 の Si 終端面にはオフ角が設けられていないため、界面近傍の原子周期も明瞭に観察することができる。Fig. 4.3 (a) および (b) には、互いに直角関係となる 6H-SiC 基板の $[11\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}}$ および $[\bar{1}100]_{6\text{H-SiC}}$ 断面方向から電子線を入射した際の制限視野電子線回折 (SAED) パターンを示す。International Centre for Diffraction Data (ICDD) の結晶構造情報を参照すると、金属 Ti の結晶構造は、六方晶に属する六方稠密 (hcp) 構造の α -Ti と立方晶に属する体心立方 (bcc) 構造の β -Ti の 2 種類が報告されている。また、6H-SiC(0001) 基板上的 Ti オーバーレイヤーが hcp 構造であることも報告されている⁽¹²⁹⁾。しかし、今回の試料における回折パターンの格子面間隔や軸角は、bcc-Ti や hcp-Ti のそれとは一致しない。Fig. 4.4 には、Ti 薄膜および 6H-SiC 基板から得た電子エネルギー損失 (EEL) スペクトルを示す。この EEL スペクトルにおいて、Ti 薄膜からは Ti-L_{2,3} 端のみが検出され、6H-SiC 基板からは C-K 端が検出されている。さらに、Si の損失エネルギーで EEL スペクトルを測定したところ、6H-SiC 基板側からのみ Si-L_{2,3} 端が検出された。これらの結果から、Ti 薄膜は Si や C などの不純物を含まない純粋な金属で構成されていることが明らかとなった。この結晶構造を推定するために、Ti 結晶の成長方向を主軸とする鉛直面内において、連続する 180° の範囲から 30° 間隔で SAED パターンを取得した。その結果、この結晶は主軸に対する鉛直面内で 3 回対称性をもち、主軸に沿って $c/3$

のらせん操作を含んでおり、結晶内の四面体位置における最近接原子間距離が等しいことから、今回の Ti 薄膜の結晶構造が空間群 $Fm\bar{3}m$ に帰属される面心立方 (fcc) 構造であることが確認された。この fcc-Ti 結晶の格子定数および最近接原子間距離は、それぞれ 0.438 nm および 0.310 nm であることが分かった。この fcc 構造は、Ti/6H-SiC 界面から Ti 薄膜表面まで (厚さ約 80 nm) の全域で観察される。fcc-Ti の存在は、Al 上に成長した Ti 薄膜^(130, 131)、Ti/Al 多層膜⁽¹³²⁾、Ti/Ni 多層膜⁽¹³³⁾においても報告されている。今回の結果は、共有結合性の強い SiC 結晶上においても fcc-Ti が形成されることを示している。Fig. 4.2 の図中に示したように、 $(11\bar{1})_{\text{fcc-Ti}}$ 面と $(1\bar{1}02)_{6\text{H-SiC}}$ 面、 $(\bar{1}\bar{1}3)_{\text{fcc-Ti}}$ 面と $(\bar{1}102)_{6\text{H-SiC}}$ 面、 $(002)_{\text{fcc-Ti}}$ 面と $(\bar{1}\bar{1}04)_{6\text{H-SiC}}$ 面はほぼ平行となる。Fig. 4.2 および Fig. 4.3 から得られる fcc-Ti 結晶と 6H-SiC 結晶の相対的な関係より、fcc-Ti/6H-SiC 界面の方位関係は、以下に示す通りである。

$$(111)_{\text{fcc-Ti}} // (0001)_{6\text{H-SiC}}, [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{fcc-Ti}} // [11\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}} \quad (4.1)$$

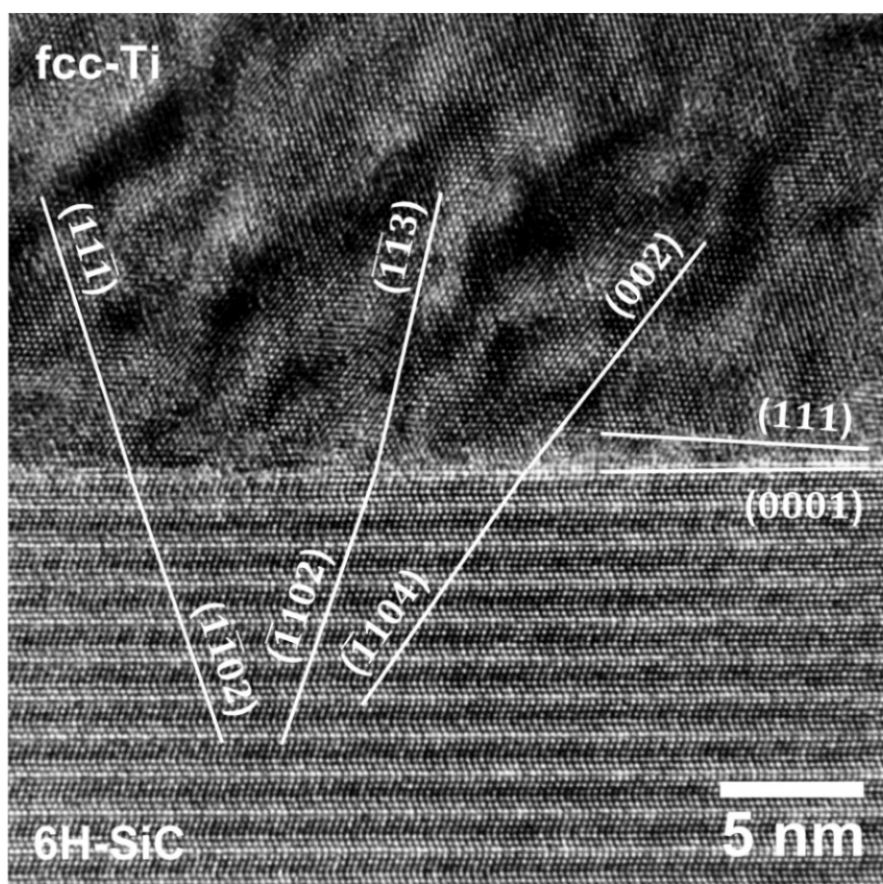


Fig. 4.2 $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{fcc-Ti}} // [11\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}}$ 方向に沿って観察した fcc-Ti/6H-SiC 界面 (6H-SiC: Si 終端, オフ角なし) の断面 HRTEM 像。Ti 結晶の周期構造は、基板に垂直な成長方向に 3 層で 1 周期となる。

なお、この界面方位関係をもとに、界面に対する鉛直面かつ互いに平行な格子面となる $1/2(\bar{1}10)_{\text{fcc-Ti}}$ 面および $(11\bar{2}0)_{6\text{H-SiC}}$ 面の格子面間隔 0.155 nm および 0.1537 nm から、両者の間のミスフィットパラメータ f は、1.2.1 項で述べた格子ミスフィットの定義より、 0.84% と非常に小さい値となることが分かる。

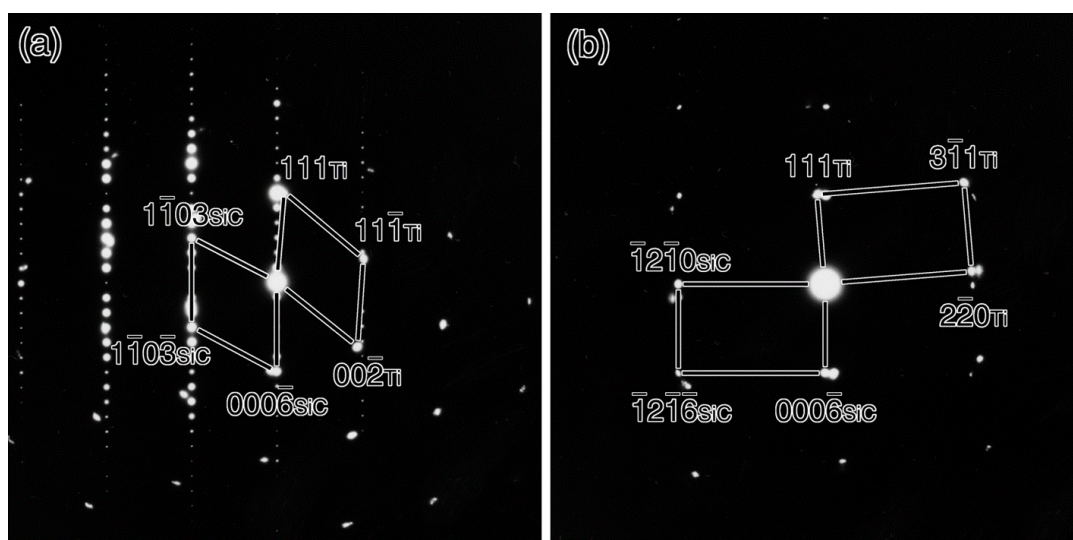


Fig. 4.3 (a) $[\bar{1}10]_{\text{fcc-Ti}}//[\bar{1}1\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}}$ および (b) $[11\bar{2}]_{\text{fcc-Ti}}//[\bar{1}100]_{6\text{H-SiC}}$ 断面方向から得た fcc-Ti/6H-SiC 界面 (6H-SiC: Si 終端, オフ角なし) の SAED パターン. Ti および SiC はそれぞれ fcc-Ti および 6H-SiC を表す.

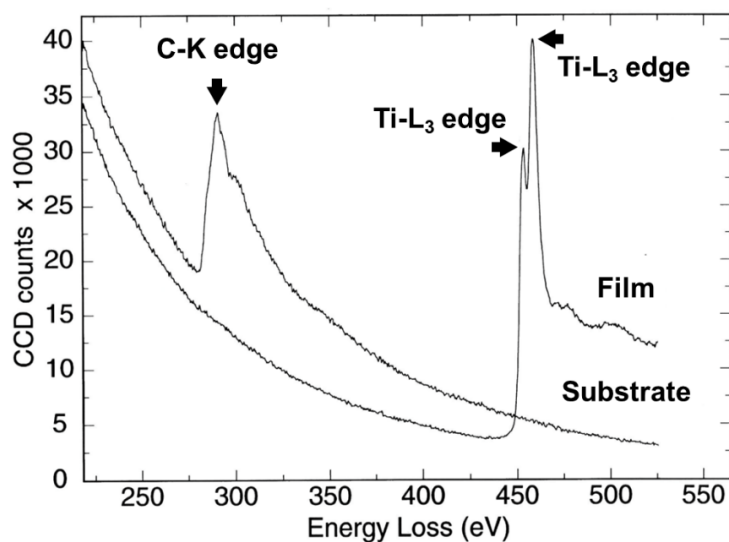


Fig. 4.4 Ti 薄膜および 6H-SiC 基板から得られた電子エネルギー損失分光スペクトル. Ti 薄膜中には $\text{Ti-L}_{2,3}$ 端しか検出されないことから金属 Ti として存在することが確認できる.

ここで比較のために、成膜プロセス-1に従ってTi成膜されたTi/6H-SiC界面について述べる。Fig. 4.5は、 $[11\bar{2}0]_{6H-SiC}$ 断面方向から電子線を入射した場合のHRTEM像である。また、Fig. 4.6 (a)および(b)には、互いに直角関係となる6H-SiC基板の $[11\bar{2}0]_{6H-SiC}$ および $[\bar{1}100]_{6H-SiC}$ 断面方向から電子線を入射した際のTi/6H-SiC界面からのSAEDパターンを示す。Fig. 4.5のTi/6H-SiC界面近傍の周期構造が不鮮明なのは、Fig. 4.7に示すように、 $(0001)_{6H-SiC}$ 基板表面には 3.5° のオフ角を設けていることによる結晶ステップが存在するため、 $[11\bar{2}0]$ 投影方向にTiと6H-SiCが重畳するからである。Fig. 4.5およびFig. 4.6より、成膜プロセス-1に従ってTi成膜を行った場合、前述の成膜プロセス-2に従った場合とは異なり、Ti薄膜は成長軸方向に2層で1周期のhcp構造を形成する。また、SiC基板の $\{0001\}_{6H-SiC}$ 面とTi薄膜の $\{0001\}_{hcp-Ti}$ 面が平行な関係を保ち成長していることが分かる。このhcp-Ti結晶と6H-SiC結晶の相対的な関係より、hcp-Ti/6H-SiC界面の方位関係は、以下に示す通りである。

$$(0001)_{hcp-Ti} // (0001)_{6H-SiC}, [11\bar{2}0]_{hcp-Ti} // [11\bar{2}0]_{6H-SiC} \quad (4.2)$$

なお、この界面方位関係より、界面に対する鉛直面かつ互いに平行な格子面となる $(11\bar{2}0)_{hcp-Ti}$ 面および $(11\bar{2}0)_{6H-SiC}$ 面の格子面間隔0.14753 nmおよび0.1537 nmから導かれる両者の間のミスフィットパラメータ f は、4.1%と前述のfcc-Ti/6H-SiC界面に比べて大きい値を取ることが分かる。これは、成膜プロセス-1により得られたhcp-Ti/6H-SiC界面では、丁寧な前処理工程により6H-SiC最表面に暴露されたSi原子が水素終端されているにも関わらず、成膜直前の真空下において水素を脱離させる工程を経っていないために、 $(0001)_{6H-SiC}$ 面上のSi原子のダングリングボンドが上手く形成されず、Tiとの強い化学結合が作られなかったことが主な要因と考えられる。言い換えると、成膜プロセス-2により得られたfcc-Ti/6H-SiC界面では、真空中の水素脱離によってSiC最表面のSi原子のダングリングボンド(化学的な活性点)が適切に形成されたことにより、Ti原子との強い化学結合が生じた結果、基板からの強い拘束力を受けて特異なfcc構造が形成されたものと考えられる。既報のhcp-Ti/6H-SiC(0001)系⁽¹²⁹⁾においても、Tiが6H-SiC基板に対して4.1%という比較的大きな格子ミスフィットを有する安定なhcp構造を形成することから、Tiオーバーレイヤーと6H-SiC基板の間の相互作用は、fcc-Ti/6H-SiC系より弱いものと考えられる。hcp-Tiが形成されたのは、最終洗浄段階で基板を希薄なHF溶液に浸漬するという簡単な手順で基板を洗浄したためと考えられる。

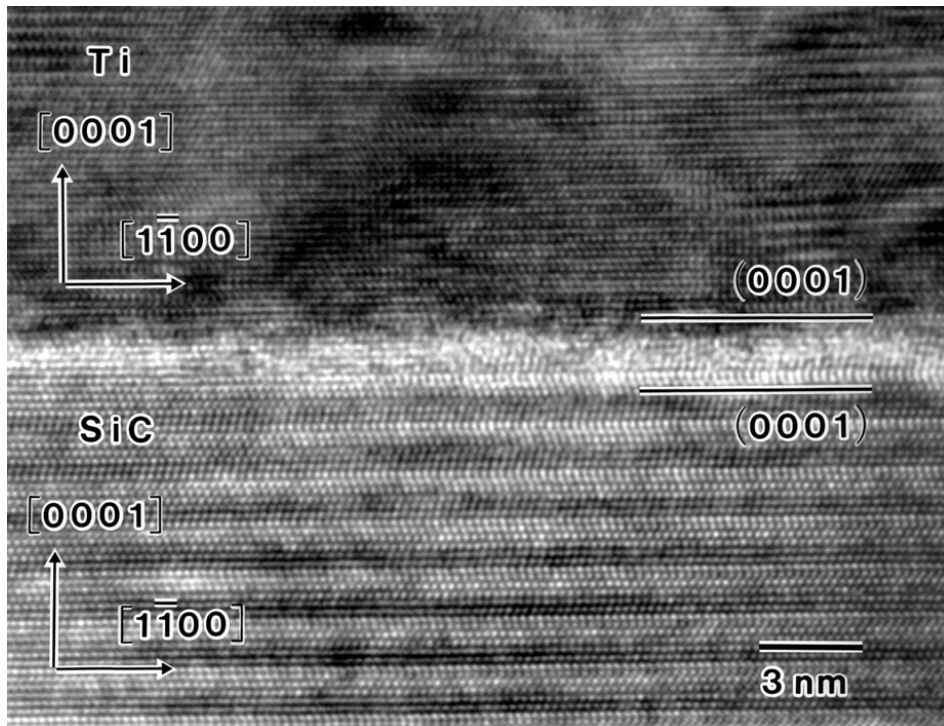


Fig. 4.5 $[11\bar{2}0]_{\text{hcp-Ti}}//[11\bar{2}0]_{\text{6H-SiC}}$ 方向に沿って観察した hcp-Ti/6H-SiC 界面 (6H-SiC: Si 終端, オフ角 3.5°) の断面 HRTEM 像. Ti 結晶の周期構造は, 基板に垂直な成長方向に 2 層で 1 周期となっている.

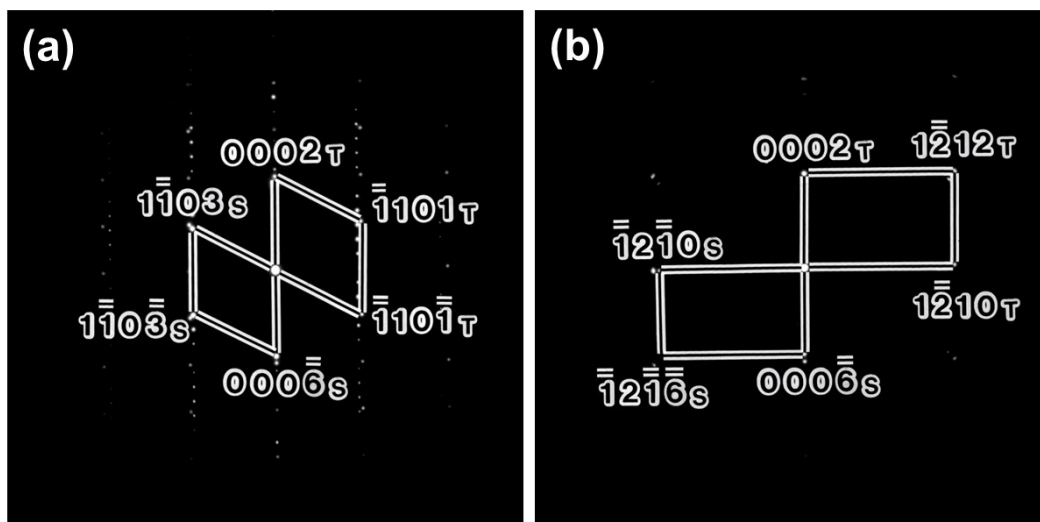


Fig. 4.6 (a) $[11\bar{2}0]_{\text{hcp-Ti}}//[11\bar{2}0]_{\text{6H-SiC}}$ および (b) $[\bar{1}010]_{\text{hcp-Ti}}//[\bar{1}010]_{\text{6H-SiC}}$ 断面方向から得た hcp-Ti/6H-SiC 界面 (6H-SiC: Si 終端, オフ角 3.5°) の SAED パターン. T および S はそれぞれ hcp-Ti および 6H-SiC を表す.

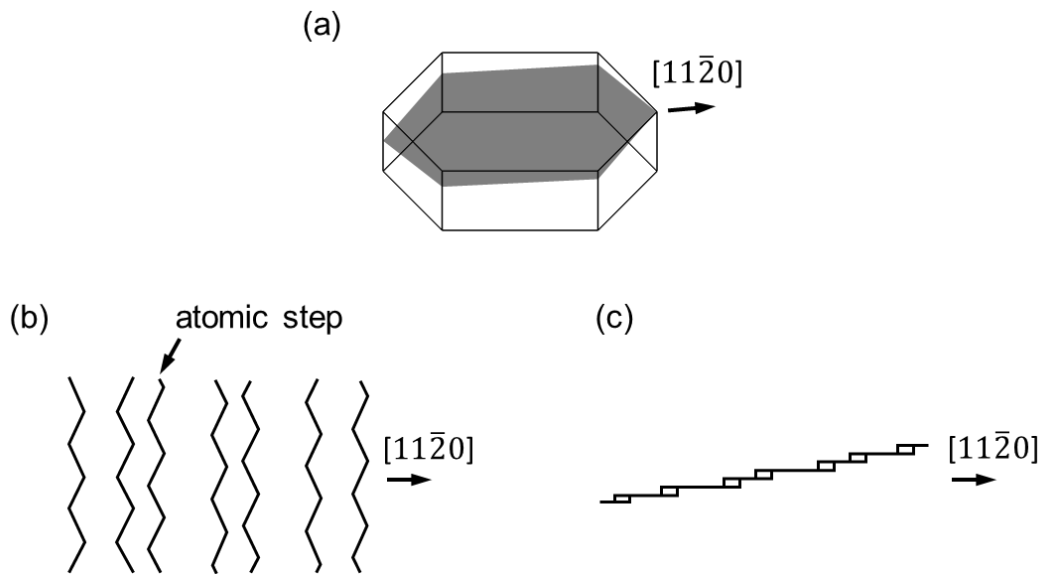


Fig. 4.7 6H-SiC オフ基板表面の結晶ステップ. (a) 基板表面の傾斜方向, (b) $[11\bar{2}0]$ 方向から見た結晶ステップ, (c) $[1\bar{1}00]$ 方向から見た結晶ステップ.

4.3.2 C 終端面上に形成された fcc-Ti 薄膜

Fig. 4.8 は、成膜プロセス-3 に従って Ti 成膜を行った Ti/6H-SiC 界面において、 $[11\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}}$ 断面方向から電子線を入射した場合の HRTEM 像である。この HRTEM 像にも Ti と 6H-SiC の格子像が明瞭に観察される。しかしながら、この 6H-SiC 基板の C 終端面にはオフ角が設けられている。これは、C 終端面の化学的性質が Si 終端面とは異なり、オフ角を設けない場合の Ti 結晶の配向制御が難しかったことから、6H-SiC 結晶表面のテラスとステップの構造的特徴を利用して Ti の結晶配向を促す必要があったためである。その結果、Ti と 6H-SiC の重畳する領域では界面近傍の原子周期が不明瞭となっている。Fig. 4.9 (a)および(b)は、互いに鉛直関係となる 6H-SiC 基板の $[11\bar{2}0]_{6\text{H-SiC}}$ および $[1\bar{1}00]_{6\text{H-SiC}}$ 断面方向から電子線を入射した際の SAED パターンである。この C 終端面上に積層された Ti 薄膜も、Si 終端面上に積層された Ti と同じ特徴となる Ti 結晶の主軸(成長軸)に対する鉛直面内で3回対称性を有し、主軸に沿って $c/3$ のらせん操作を含み、四面体位置における最近接の Ti 原子間距離が等しいことから、空間群 $Fm\bar{3}m$ に帰属される fcc 構造であることが確認された。また、fcc-Ti/6H-SiC 界面における方位関係についても、Eq. (4.1)と同様な関係にあることが確認された。

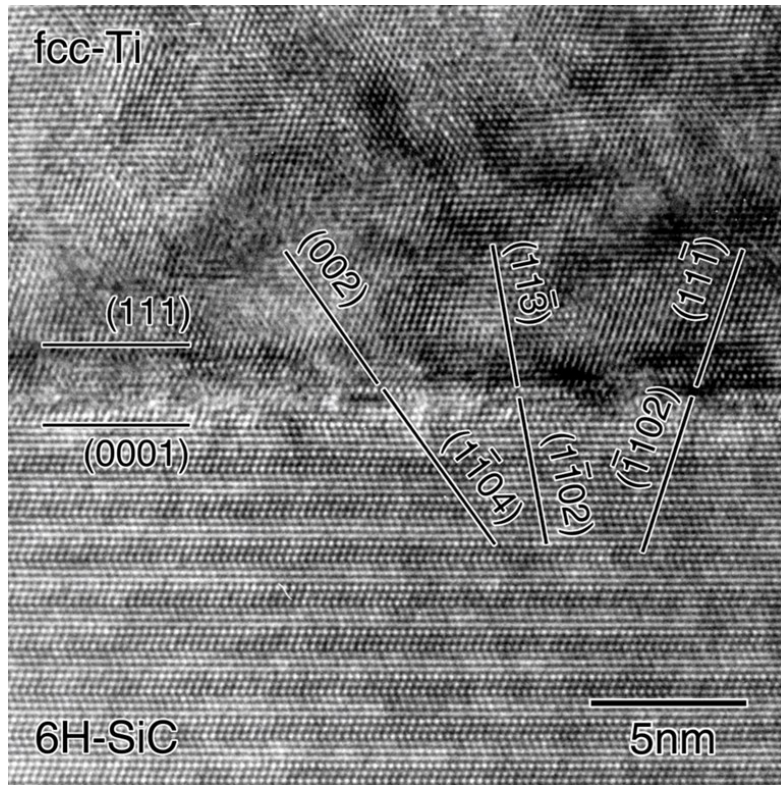


Fig. 4.8 $[\bar{1}10]_{\text{fcc-Ti}}//[\mathbf{11}\bar{2}0]_{\text{6H-SiC}}$ 方向に沿って観察した fcc-Ti/6H-SiC 界面 (6H-SiC: C 終端, オフ角 3.5°) の断面 HRTEM 像. Ti 結晶の周期構造は, 基板に垂直な成長方向に 3 層で 1 周期となっている.

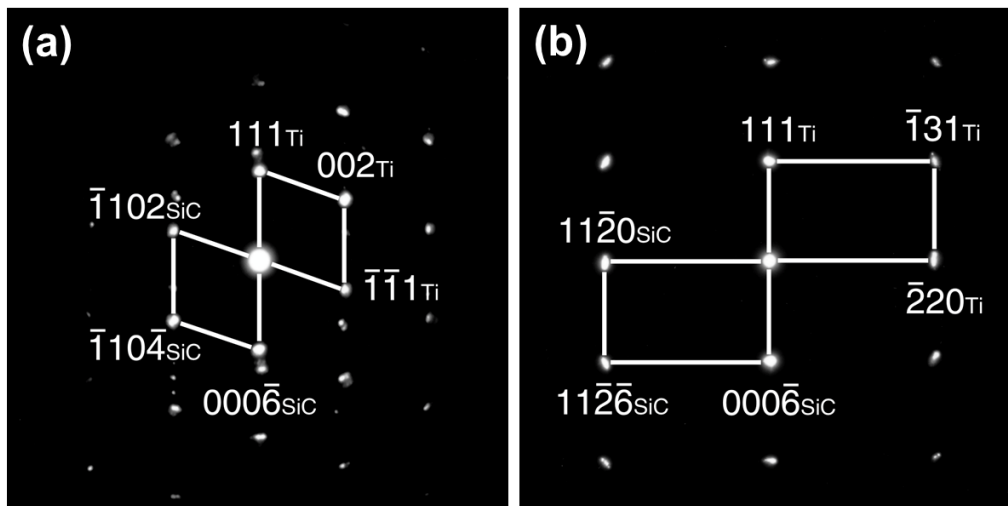


Fig. 4.9 (a) $[\bar{1}10]_{\text{fcc-Ti}}//[\mathbf{11}\bar{2}0]_{\text{6H-SiC}}$ および (b) $[\mathbf{11}\bar{2}]_{\text{fcc-Ti}}//[\mathbf{11}\bar{0}0]_{\text{6H-SiC}}$ 断面方向から得た fcc-Ti/6H-SiC 界面 (6H-SiC: C 終端, オフ角 3.5°) の SAED パターン. Ti および SiC はそれぞれ fcc-Ti および 6H-SiC を表す.

4.3.3 界面方位関係と格子整合性

逆格子点 (RLP: reciprocal lattice points) には結晶格子面の間隔と方向の情報が含まれているため、界面の格子整合性は2つの結晶間の逆格子点の一致度 (coincidence of RLP: CRLP) によって定量的に評価することができる^(40,41)。CRLPを定式化するために、逆格子ベクトル \mathbf{g} に対応する各逆格子点 hkl は、その周りを半径 r^* で囲む球によって表される。2つの結晶の逆格子球の一致は、面間隔がほぼ等しい様々な格子面がほぼ平行であることに対応する。そして、2つの結晶間の方位関係は、全ての交点体積の総和が大きいものほど好ましいという仮説が立てられる。その詳細については1.2.2項において記述する⁽⁴¹⁾。ここで、fcc-Ti結晶と6H-SiC結晶の間の幾何学的な格子整合性評価を行った。初期条件として、 $(001)_{\text{fcc-Ti}} // (0001)_{\text{6H-SiC}}$ 、 $[100]_{\text{fcc-Ti}} // [11\bar{2}0]_{\text{6H-SiC}}$ という方位関係に設定し、fcc-Ti結晶の $[100]_{\text{fcc-Ti}}$ 軸を φ 軸、 $[010]_{\text{fcc-Ti}}$ 軸を θ 軸として $0 \sim 90^\circ$ の間で回転させた時の2結晶間の格子整合度 V について計算した結果をFig. 4.10に示す。なお、この場合の格子点半径 r^* には、 $r^* = 0.2a^*$ (a^* : 逆格子空間における6H-SiC結晶の a 軸長)を用いている。CRLP計算の結果、 φ 軸を 35° 、 θ 軸を 45° 回転した時に最も高い格子整合度が現れていることが分かる。Fig. 4.11は、界面における $(111)_{\text{fcc-Ti}} // (0001)_{\text{6H-SiC}}$ という方位関係を保ったまま、Ti薄膜の $[111]$ 軸周りの u の関数として総和 V を計算した結果である。この計算では、先と同様に、 r^* の半径を $0.2a^*$ とし、 $(111)_{\text{fcc-Ti}} // (0001)_{\text{6H-SiC}}$ という関係において全空間をカバーするように、 u の $[111]_{\text{fcc-Ti}}$ 軸周りの回転角を 0° から 120° の間で選択した。 r^* の大きさはFig. 4.11のピーク位置には影響しないが、ピークの分解能に影響する^(41, 128)。初期方位関係 ($\theta = 0^\circ$) は、Fig. 4.11では界面方位関係 Eq. (4.1)に設定した。最大のピークは θ 回転角の 0° 、 60° 、 120° に現れている。これらは界面をまたいで高い格子整合性を有する方位関係を示しており、Fig. 4.2において観察された方位関係と符合する。このことから、fcc-Tiと6H-SiCの間には、幾何学的に最も格子整合性の高い界面が形成されていると結論づけられる。実際、Fig. 4.2に示すように、 $(11\bar{1})_{\text{fcc-Ti}}$ 面と $(1\bar{1}02)_{\text{6H-SiC}}$ 面、 $(002)_{\text{fcc-Ti}}$ 面と $(\bar{1}104)_{\text{6H-SiC}}$ 面とのミスフィットパラメータは、それぞれ0.79%と0.92%であった。この界面の高い格子整合性がfcc-Ti結晶の形成起源の一因であると考えられる。

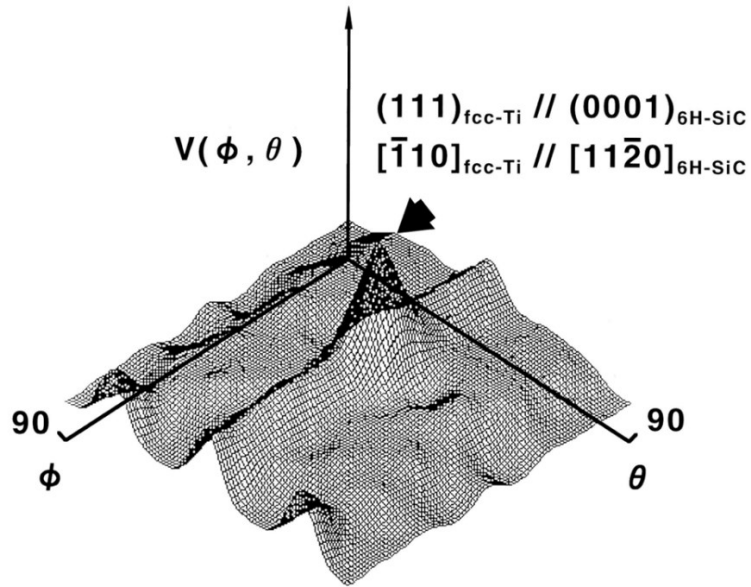


Fig. 4.10 $[100]_{\text{fcc-Ti}}(\phi)$ 軸および $[010]_{\text{fcc-Ti}}(\theta)$ 軸を $0 \sim 90^\circ$ の範囲で回転させた時の格子一致度 $V(\phi, \theta)$ の3次元プロット. $\phi = 35^\circ$, $\theta = 45^\circ$ に顕著なピークがあり, 実際に観測された方位関係に対応する.

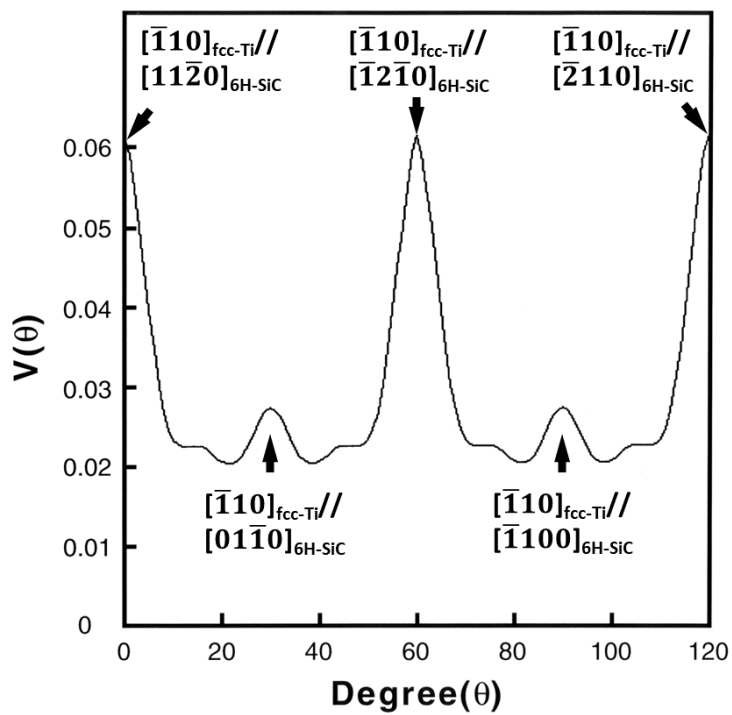


Fig. 4.11 $[111]_{\text{fcc-Ti}}$ 軸を中心とした回転 θ に対する全ての交点体積の総和 $V(\theta)$ のプロット. $\theta = 0^\circ$, 60° , 120° のピークが実際に観測された方位関係に対応する.

4.3.4 界面および膜内での転位形成

Fig. 4.2 に示したように、fcc-Ti の $(111)_{\text{fcc-Ti}}$ 面は、6H-SiC 基板の $(0001)_{\text{6H-SiC}}$ 面に対して約 4° 傾斜していることが分かる。Fig. 4.12 (a) は、Fig. 4.2 の fcc-Ti/6H-SiC 界面近傍の拡大像である。この界面において、Ti 結晶の格子の乱れた部位の周りにバーガス回路を描くと、図中にバーガスベクトル b で示した刃状転位が確認できる。このような格子ミスフィットの小さい系では、成長初期の界面近傍において整合界面が形成される。その際、fcc-Ti 結晶と 6H-SiC 結晶の格子面間隔のわずかな差から剛性率の小さい Ti 結晶側には Fig. 4.12 (b) に示したような界面に沿う圧縮応力が発生する。fcc 結晶のすべり系は $1/2\langle 1\bar{1}0 \rangle \{111\}_{\text{fcc-Ti}}$ である。そのため、Ti の膜厚が増加し臨界膜厚を越えると、膜内に蓄積された弾性ひずみを開放するために、Fig. 4.12 (b) に示した $(11\bar{1})_{\text{fcc-Ti}}$ 面にすべりが生じてミスフィット転位が導入される。ここで、転位運動に必要な十分なエネルギーが与えられていれば、界面に蓄積された弾性ひずみの緩和機構の一つとして、fcc-Ti 薄膜表面から fcc-Ti/6H-SiC 界面まで $(11\bar{1})_{\text{fcc-Ti}}$ 面上を glide するハーフループ転位の導入が考えられる。この時のすべり系は、 $1/2[101](11\bar{1})_{\text{fcc-Ti}}$ または $1/2[011](11\bar{1})_{\text{fcc-Ti}}$ となる。Frank の公式によれば、転位の傾斜角 θ は、 $\theta = \tan^{-1} b/h$ で表される。ここで、 b はミスフィット転位のバーガスベクトルの大きさ、 h は転位間距離である。fcc-Ti 結晶の $b = 1/2\langle 110 \rangle_{\text{fcc-Ti}}$ における傾斜角 θ は 4° 、バーガスベクトルの大きさは 0.310 nm であることを考慮すると、弾性ひずみが完全に開放された場合のミスフィット転位間距離 h は 4.4 nm と推定される。実際には、fcc-Ti の成膜温度が $\sim 30^\circ\text{C}$ と非常に低温域であるため、ミスフィット調整のために導入される刃状転位の全てが界面まで glide する訳ではなく、膜内にとどまる転位も多数存在する。その結果、膜内にも格子湾曲に伴う歪コントラストが多数観察される。

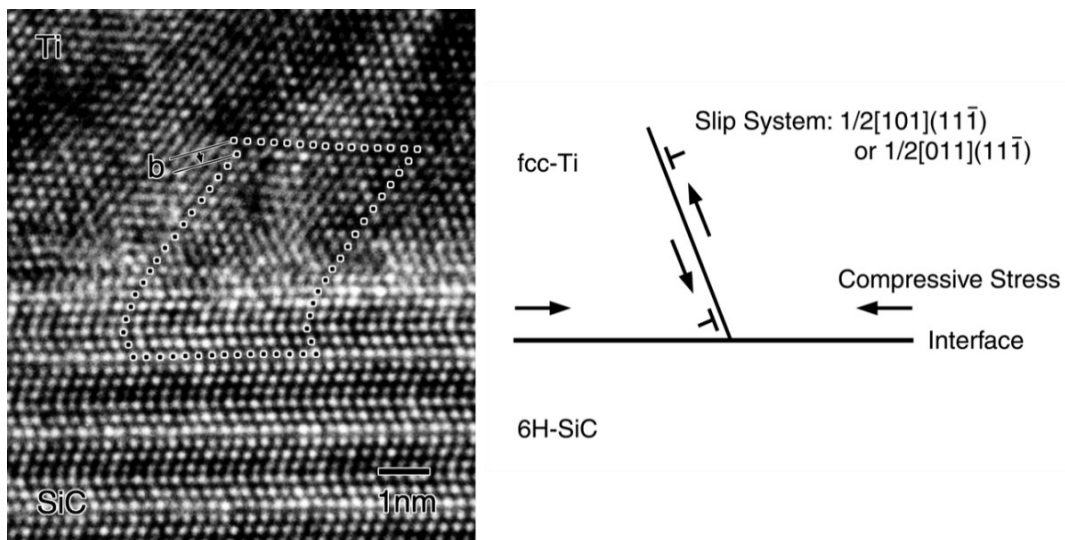


Fig. 4.12 (a) fcc-Ti/6H-SiC(0001)界面 (6H-SiC: Si 終端, オフ角なし) の断面 HRTEM 像. 図中にはバーガス回路を描いている. (b) fcc-Ti 結晶における転位のすべり系.

4.4 結論

6H-SiC の(0001)_{6H-SiC} 面 (Si 面) 上および(000 $\bar{1}$)_{6H-SiC} 面 (C 面) 上に形成された金属 Ti 薄膜を対象に、界面準位を大幅に低減した Ti/6H-SiC 界面および Ti 薄膜の構造的特徴について、HRTEM 法を用いて詳細に解析を行った。それらを以下にまとめる。

- 適切な界面制御を行った 6H-SiC 基板の {0001}_{6H-SiC} 面上には、数モノレイヤー以上の厚さを有する薄膜としては報告例のない fcc-Ti 結晶がエピタキシャル成長することが明らかとなった。
- 膜厚 80 nm の Ti 薄膜全体が fcc 構造として存在していることから、6H-SiC 基板上に形成された fcc-Ti は比較的安定に存在し得る構造であることが分かった。
- fcc-Ti/6H-SiC 界面には、一義的に決まる優先方位関係がある。

$$(111)_{\text{fcc-Ti}} // (0001)_{\text{6H-SiC}}, [\bar{1}10]_{\text{fcc-Ti}} // [11\bar{2}0]_{\text{6H-SiC}}$$

- この界面方位関係は、CRLP 法によって予測される優先方位関係と一致しており、2 結晶間の幾何学的な格子整合性を最大化する方位関係に対応する。
- この fcc-Ti/6H-SiC 界面における格子ミスフィットは、0.84 % と非常に小さい値を取る。また、界面の格子ミスフィットにより発生する弾性ひずみを緩和するために、 $1/2\langle 1\bar{1}0 \rangle$ {111} のすべり系を有し、刃状成分からなるミスフィット転位が界面および膜内に導入される。

参考文献

-
- (119) E. H. Rhoderick and R. H. Williams, Metal-Semiconductor Contacts, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, United Kingdom, 1988).
 - (120) W. Mönch, Semiconductor surface and interfaces, 2nd ed. (Springer, Berlin, Germany, 1995).
 - (121) P. S. Ho, T. Y. Tan, J. E. Lewis and G. W. Rubloff, J. Vac. Sci. Technol., **16**, 1120 (1979).
 - (122) N. W. Cheung and J. W. Mayer, Phys. Rev. Lett., **46**, 671, (1981).
 - (123) D. E. Savage and M. G. Legally, J. Vac. Sci. Technol., B, **4**, 943 (1986).
 - (124) G. S. Higashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks and K. Raghavachari, Appl. Phys. Lett., **56**, 656, (1990).
 - (125) S. Watanabe, M. Shigeno and N. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 3575 (1991).
 - (126) J. F. Fan, H. Oigawa and Y. Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L2125 (1988).
 - (127) S. Hara, T. Teraji, H. Okushi and K. Kajimura, Appl. Surf. Sci., **117/118**, 394 (1997).
 - (128) S. Stemmer, P. Pirouz, Y. Ikuhara and R. F. Davis, Phys. Rev. Lett., **77**, 1797 (1996).
 - (129) L. M. Porter, R. F. Davis, J. S. Bow, M. J. Kim, R. W. Carpenter and R. C. Glass, J. Mater. Res., **10**, 668 (1995).
 - (130) A. A. Saleh, V. Shutthanandan, R. Shivaparann, R. J. Smith, T. T. Tran and S. A. Chambers, J. Phys. Rev. B, **56**, 9841 (1997).

-
- (131) P. M. Marcus and F. Jona, *J. Phys. Condens. Matter*, **9**, 6241 (1997).
- (132) D. Shechtman, D. van Heerden and D. Josell, *Mater. Lett.*, **20**, 329 (1994).
- (133) D. Josell, D. Shechtman and D. van Heerden, *Mater. Lett.*, **22**, 275 (1995).

第5章 4H-SiC の結晶成長において形成される転位の構造

5.1 緒言

SiC は、Si に比べてバンドギャップが広く、破壊電界強度が高いなど、その優れた物性から、高出力、高温、高周波が求められる電子デバイスへの応用が期待されている⁽¹³⁴⁾。しかし、SiC 結晶中の転位や積層欠陥は、パワーデバイスの耐圧、寿命、歩留まりを低下させる原因となっている。欠陥構造の正確な情報を得ることは、欠陥密度を低減するための解決策に繋がる。2009年には、Creeによって直径 100 mm のマイクロパイプ密度ゼロの 4H-SiC ウェハの作製が達成されている⁽¹³⁵⁾。この SiC デバイスにおけるリーク電流や早期破壊の原因となるマイクロパイプの除去に伴い、その後の研究者の関心は、4H-SiC エピタキシャル膜や基板中の貫通転位 (TD: threading dislocation) へと移っている。

Fig. 5.1 は、ZnO や GaN と同じウルツ鉱構造 (六方晶) を有する 4H-SiC の結晶構造を示している。SiC の構造は、六方最密充填構造における単位格子の原子位置に Si 原子と C 原子を重ねて配置し、そこから C 原子を主軸方向に単位格子の稜の 3/8 だけ並進させた構造として表わすことができる。4H-SiC では、3C-SiC の属する閃亜鉛鉱構造 (立方晶) と同様に、それぞれの原子の周りを他の元素による四面体が囲んでいる。ウルツ鉱構造の $\langle 0001 \rangle$ 方向と閃亜鉛鉱構造の $\langle 111 \rangle$ 方向を対応させると、層の積み重ねの順序が前者では…ABAB…と六方タイプであるのに対し、後者では…ABCABC…と立方タイプである点が異なるだけで、両者は極めて類似した構造であることが分かる。同じ化学組成でありながら結晶構造の異なるものは多形と呼ばれ、この多形のうち結晶構造の基本となる単位が同じで積み重ねの様式が異なるものは多型 (ポリタイプ) と呼ばれる。多型の変態相互間では物理化学的性質の差はわずかである。そして、SiC にはこのポリタイプ (3C, 2H, 4H, 6H, 15R, 75R など) が数多く存在する。

4H-SiC は、六方晶の主軸となる c 軸に沿って 4 層の積層を有することから、結晶異方性が強く、 c 軸長が a 軸長の 3 倍以上 (c/a 比 = 3.27) あるため、 c 軸方向の格子変位が生じる場合は非常に大きな変位ベクトルを持つことになる。ここで、対称性の観点から 4H-SiC 単位胞中の等価な原子サイトを結ぶと、Fig. 5.1 の図中に示した 4 種類の変位ベクトルが存在することが分かる。転位の変位ベクトルを示すバーガースベクトル \mathbf{b} の小さいものから順に、 $\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ を有する貫通刃状転位 (TED: threading edge dislocation, a 転位)、 $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$ を有する貫通らせん転位 (TSD: threading screw dislocation, c 転位)、 $\mathbf{b} = 1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ を有する貫通混合転位-1 (TMD-1: threading mixed dislocation-1, $a + c$ 転位)そして $\mathbf{b} = \langle 1\bar{1}01 \rangle$ を有する貫通混合転位-2 (TMD-2: threading mixed dislocation-2, $m + c$ 転位)の 4 種類である。なお、本章および第 6 章では、 $a + c$ 転位と $m + c$ 転位を区別するために、それぞれを TMD-1 および TMD-2 と定義した。これら TD の詳細な構造についてはまだ不明な部分が多い。4H-SiC 結晶内に形成された種々の転位を検出・分類する際によく用いられる手法が溶解 KOH エッチングであり、エッチング後のエッチピット形状から転位の種類が推定されている^(136, 137, 138, 139, 140)。大型の六角形ピットは TSD、小型の六角形ピットは TED、貝殻状のピットは底面転位 (BPD: basal plane dislocation) に対応するものと

考えられている^(136, 138)。しかし、ドーパント濃度の高い高濃度基板に対しては、エッチピット形状が曖昧になる欠点があり、広い濃度範囲で使用することが難しい。これに対し、強酸化剤である Na_2O_2 を添加した熔融 KOH エッチング (KN エッチング) により、ドーパント濃度の広い範囲に適用可能な欠陥選択性の高い化学エッチング手法が姚らによって見出された⁽¹⁴¹⁾。Fig. 5.2 は、4H-SiC 単結晶基板に 510°C、4 分間の KN エッチングを施して得られる代表的なエッチピット分類である。

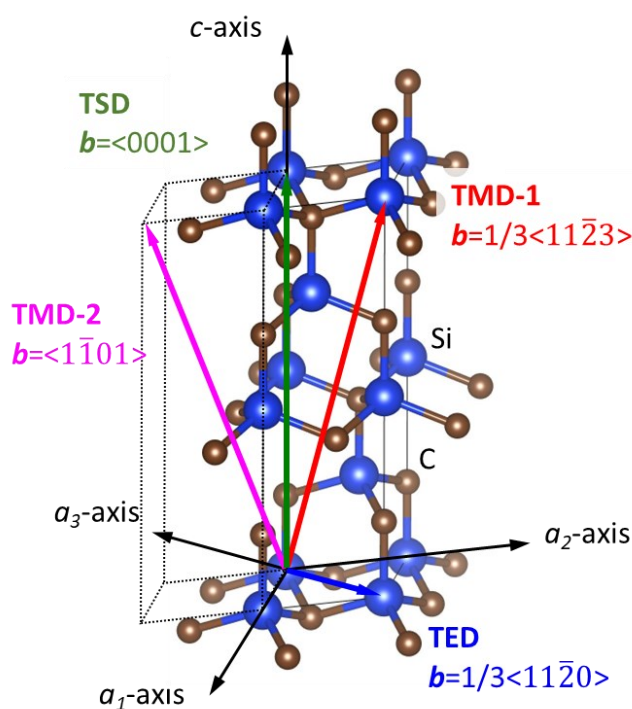


Fig. 5.1 4H-SiC の結晶構造. 格子定数は, $a = 0.3079 \text{ nm}$, $c = 1.0073 \text{ nm}$.

4H-SiC の解決すべき課題の一つとして、1 本の TSD が複数の積層欠陥 (SF: stacking fault) に変化することが指摘されており⁽¹⁴²⁾、TSD の詳細な構造を明らかにすることが強く求められている。X 線トポグラフィ (XRT) や TEM による解析では、本研究を実施した時点において、 $b = n\langle 0001 \rangle$ ($n = 1, 2, \dots$) を有する TSD と同定されている転位のうち、バーガースベクトルが $b = n\langle 0001 \rangle + (m/3)\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ($n, m = 1, 2, \dots$) と表わされる TMD の存在が示唆されていた^(143, 144, 145, 146)。しかし、これらの解析にはバーガースベクトルの曖昧さが含まれており、 c 転位 (TSD) と a 転位 (TED) の転位対が近接して存在している可能性を否定できないため、TMD の存在についてはまだ議論の余地が残されていた。

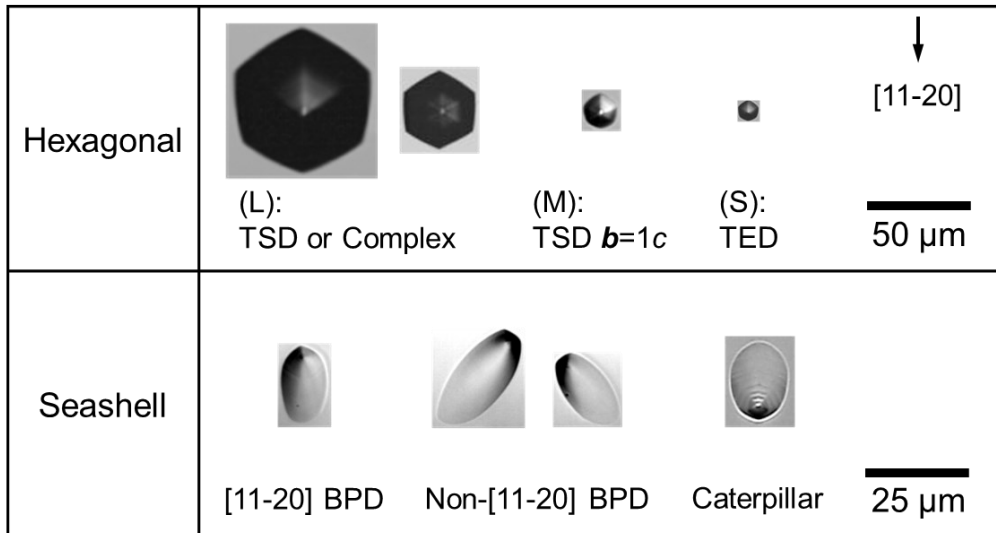


Fig. 5.2 Na_2O_2 添加熔融 KOH エッチング (510 °C, 4 min) により 4H-SiC 単結晶表面に形成される代表的なエッチピット (キャタピラーピットの詳細は文献147参照).

また、もう一つの解決すべき課題として、一般によく知られる貝殻状ピットに類似した未知のエッチピットの存在が挙げられる。2008 年～2011 年にかけて、エピタキシャル膜上に観察される特異なエッチピットが報告された^(147, 148, 149)。Chen らはこれを edge II 転位と名付け、そのほとんどが[0001]方向に進展するが、電子線誘起電流 (EBIC) と化学エッチングによる解析をもとに、その電子再結合が従来の TED よりやや小さいことを示した⁽¹⁴⁸⁾。また、Kallinger らは、XRT と化学エッチングの結果に基づいて、同様の TED (TED-II と呼ぶ) を報告している⁽¹⁴⁹⁾。その XRT コントラストは、従来の TED よりも暗く、限られた N 濃度範囲 ($2 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) のエピタキシャル膜で観察された⁽¹⁴⁹⁾。一方、ウェハ上でも同様のエッチピット (キャタピラーピットと呼ぶ) が観察され、その密度はメーカーやウェハ上の位置に依存していた⁽¹⁴⁷⁾。しかし、その構造や形成起源については明らかになっていなかった。

XRT では $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ (\mathbf{g} : 逆格子ベクトル, \mathbf{b} : バーガスベクトル) という関係式を用いて像コントラストからバーガスベクトルの方向を決定する。しかし、先に述べたように、六方晶 SiC の転位周辺には大きな異方性のひずみ場が形成されるため、単純な $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の関係式が乱されることによってバーガスベクトルの曖昧さが生じる。また、XRT の空間分解能では、接近した転位対の可能性を否定することができない。これに対し、ウィークビーム暗視野法 (Weak-beam dark-field: WBDF) 法⁽¹⁵⁰⁾を用いた TEM 観察は、高い空間分解能で転位構造を解析するのに適しているが、前述のように $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の関係にあるバーガスベクトルの方向を正確に決定することは XRT と同様に困難である。一方、Si 単結晶の転位解析において、TEM 技法の一つである LACBED 法が開発された。LACBED 法は、大きな異方性ひずみの影響を受けずに転位のバーガスベクトルを正確に決定することができる^(71, 151)。

本章では、シンクロトロン単色光 X 線トポグラフィー (SMBXT: synchrotron monochromatic

beam X-ray topography) および KN エッチング⁽¹⁴¹⁾において TSD と解釈されていた六角形 M サイズピット直下の TD について、その信頼性を確認するために解析すべき転位種の一つとして取り扱う。また、一般によく知られる貝殻状ピットとはピット芯の位置が反対となるキャタピラーピット直下の転位を未知の転位種として取り扱い、これら 2 種類の転位を対象に WBDF 法と LACBED 法を用いて精密な構造解析を行った結果について述べる。また、キャタピラーピットについては、転位の形成メカニズムについても言及する。

5.2 実験方法

5.2.1 六角形 M サイズピット直下からの転位抽出

転位構造の評価には、(0001)_{4H-SiC} 面成長の 4H-SiC 単結晶を用いた。初めに、Fig. 5.3 に微小角入射 SMBXT 観察の模式図を示す。 $\bar{1}\bar{1}28$ 回折を用いた微小角入射 SMBXT により X 線トポグラフィー像を得た。SMBXT 像観察は、SPring-8 のビームライン BL08B2 において行われた。単色ビームの X 線エネルギーは 9.53 keV、入射ビームと基板表面とのなす角は $\sim 3^\circ$ であった。トポグラフィー画像は工業用 X 線フィルムに記録した。その後、転位の位置を特定するために、 510°C の KN エッチング⁽¹⁴¹⁾により 4H-SiC の Si 面上の転位位置にエッチピットを形成した。SMBXT 像と KN エッチング後の光学顕微鏡像をもとに、TSD と解釈されている六角形 M サイズピットを観察対象とした。続いて、集束イオンビーム (Focused ion beam: FIB) マイクロサンプリング技術^(152, 153)を用いて六角形 M サイズピットが存在する領域を抽出した。TD が $(\bar{1}100)$ 面に平行に配置された $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m} \times 200\ \text{nm}$ の板状の断面観察試料を作製した。

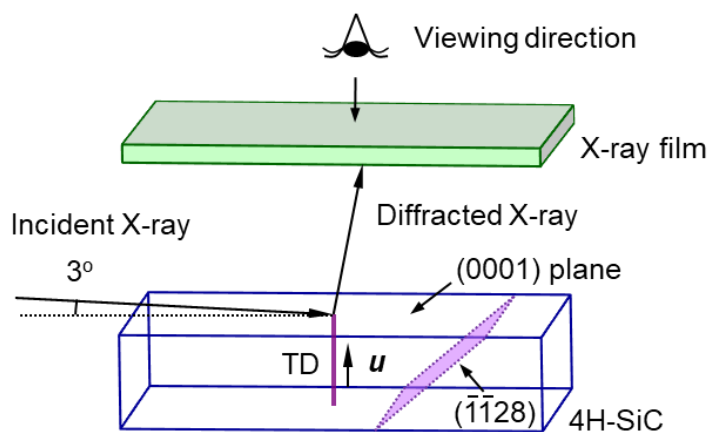


Fig. 5.3 微小角入射シンクロトロン単色光 X 線トポグラフィー (SMBXT) 観察の模式図。

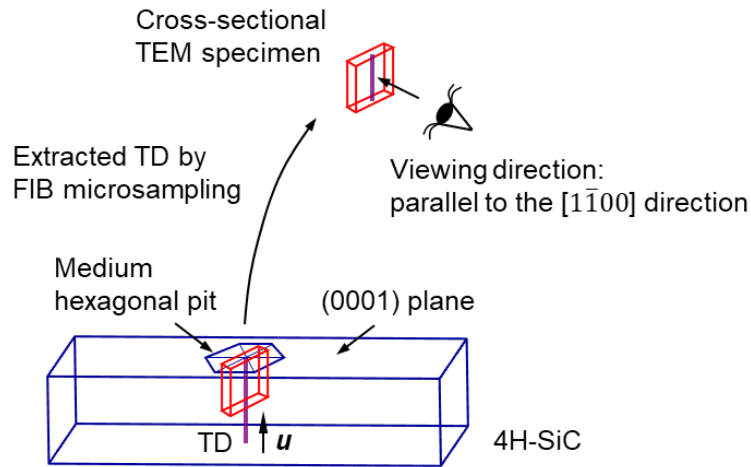


Fig. 5.4 六角形 M サイズピット直下からの集束イオンビーム (FIB) 断面抽出の模式図.

5.2.2 キャタピラーピット直下からの転位抽出

市販の n 型 4H-SiC(0001)エピ層およびウェハを用いて検討を行った。原料ガスとして CH_3SiH_3 および CH_4 を用いたコールドウォール型化学気相成長 (CVD) 法によりウェハ上にホモエピタキシャル膜を堆積させた。化学エッチングは、熔融 KOH 中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 分間、または Na_2O_2 添加の熔融 KOH 中 (KN エッチング) $510\text{ }^\circ\text{C}$ 、4 分間の処理を行った⁽¹⁵⁴⁾。エッチピット形状はレーザー顕微鏡で観察した。化学エッチングを行った試料およびキャタピラーピットの検出結果を Table 5.1 に示す。TEM 試料は、FIB マイクロサンプリング法により、キャタピラーピット直下の (0001) 面に平行な $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ の領域からプランビュー試料の抽出を行い作製した^(152, 153)。薄膜試料の厚さは約 250 nm に調製した。

Table 5.1 試料の詳細

| Classification | Wafer | | | Epitaxial film | |
|----------------------------|-----------------|--------------------|---|-------------------|---|
| | Caterpillar pit | Wafer manufacturer | Resistivity or carrier concentration | Epitaxial growth | Carrier concentration |
| n-type wafer ^{a)} | Observed | A | 0.02 Ωcm | | |
| n-type wafer | — | B | 0.02 Ωcm | | |
| n-type wafer | — | C | $(0.1 \sim 1) \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ | | |
| n-type epitaxial film | Observed | A | 0.02 Ωcm | by manufacturer A | $7.4 \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ |
| n-type epitaxial film | — | A | 0.02 Ωcm | by us | $(4 \sim 6) \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ |
| n-type epitaxial film | Observed | C | $(0.1 \sim 1) \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ | by us | $(4 \sim 6) \times 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ |

a) Caterpillar pit observation strongly depended on the area in a wafer and lot number.

5.2.3 電子顕微鏡評価

転位構造は、WBDF⁽¹⁵⁰⁾法および LACBED^(71, 151)法により評価した。六角形 M サイズピット直

下の転位観察に使用した TEM は、JEOL 製の透過電子顕微鏡 JEM-2010DM (加速電圧: 200 kV, 点分解能: 0.196 nm) である。また、キャタピラーピット直下の転位観察には、JEOL 製の透過電子顕微鏡 JEM-4000FX (加速電圧: 400kV) を使用した。キャタピラーピット直下の転位観察では、4H-SiC 結晶の a 軸周りに試料を大傾斜させて観察を行い、3 次元的な転位形状の把握とバーガスベクトルの導出を行った。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 大型六角形ピット直下の貫通転位

4H-SiC 表面の同じ領域から得た SMBXT 像とエッチピット分布像をそれぞれ Fig. 5.5 (a) および (b) に示す。Fig. 5.5 (a) は、 $\bar{1}\bar{1}28$ 回折条件下で撮影した SMBXT 像であり、大小の白い点状のコントラストが観察される。図中の赤い円で囲まれた大きな白い点状コントラストは、入射 X 線の逆格子ベクトルを考慮した ray tracing simulation^(155, 156) により、右手系 (反時計回り) の TSD であると解釈される。また、本項では TD の転位線 u の方向を $[0001]$ 方向と定義し、転位構造は finish to start/right-handed perfect (FS/RH Perfect) の定義に従って解析を行った。一方、小さな白い点状コントラストは TED を表す。Fig. 5.5 (b) の大小の六角形のピットは、それぞれ Fig. 5.5 (a) の大小の白い点状コントラストと同じ位置に観察される。大小の六角形ピットは、それぞれ TSD と TED を表していることから、エッチピット法による転位種の判定は、SMBXT 法による判定と一致している。

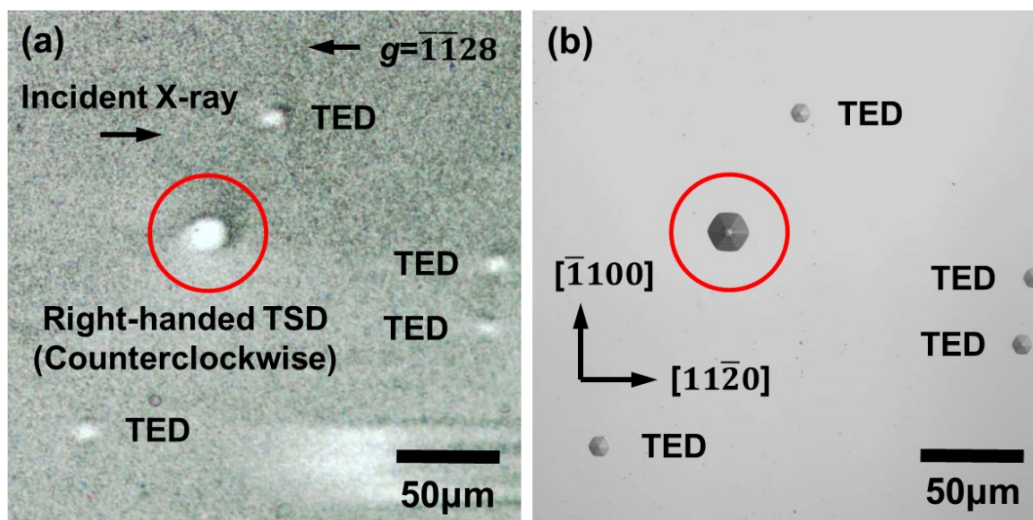


Fig. 5.5 4H-SiC 表面の同一視野から得た (a) SMBXT 像および (b) KN エッチング後の光学顕微鏡像。図中の円は観察対象の貫通転位 (TD) を示している。SMBXT 像のコントラストから反時計回りの貫通らせん転位 (TSD) と判断される。

Fig. 5.6 (a)および(b)は、4H-SiC の 0004 反射と $\bar{1}\bar{1}20$ 反射を用いた $g/3g$ 条件下の WBDF 像である。0004 反射と $\bar{1}\bar{1}20$ 反射の両方で転位のコントラストが明瞭に観察されていることから、 c 軸方向に平行な成分と垂直な成分の両方がバーガースベクトルに含まれていることが示唆される。Fig. 5.6 (a)および(b)では観察された転位が一本の線であることから、観察された転位は部分転位対に分解していないことが明らかとなった。

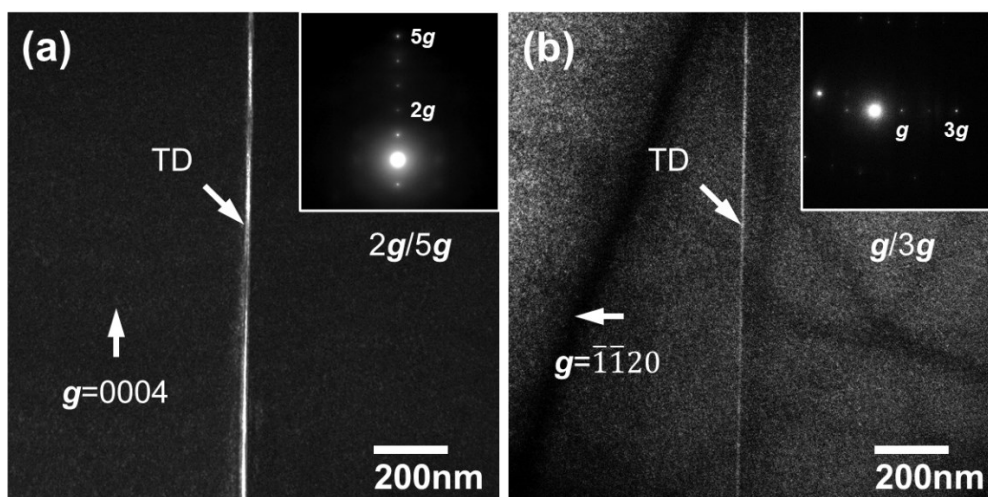


Fig. 5.6 大型六角形エッチピット直下に存在する TD のウィークビーム暗視野 (WBDF) 像. (a) $g = 0004, 2g/5g$ 条件, (b) $g = \bar{1}\bar{1}20, g/3g$ 条件. どちらの二波条件においても観察される転位線は 1 本である.

Fig. 5.7 (a)は、無転位領域から取得した $[\bar{1}100]$ 晶帯軸入射の明視野 LACBED パターンである。水平方向と垂直方向に対称的な零次ラウエゾーン (ZOLZ) からのパターンが現れていることが分かる。TD の転位線を $[\bar{1}100]$ 晶帯の中央に重ねると、Fig. 5.7 (b)に示すような ZOLZ パターンに変化する。転位線の右側の ZOLZ パターンは $[0001]$ 方向に沿って上向きに変化し、転位線の左側の ZOLZ パターンは $[0001]$ 方向に沿って下向きに変化する。この事実は、観察を行った TD のバーガースベクトルに c 軸方向のらせん成分が含まれていることを裏付けている。

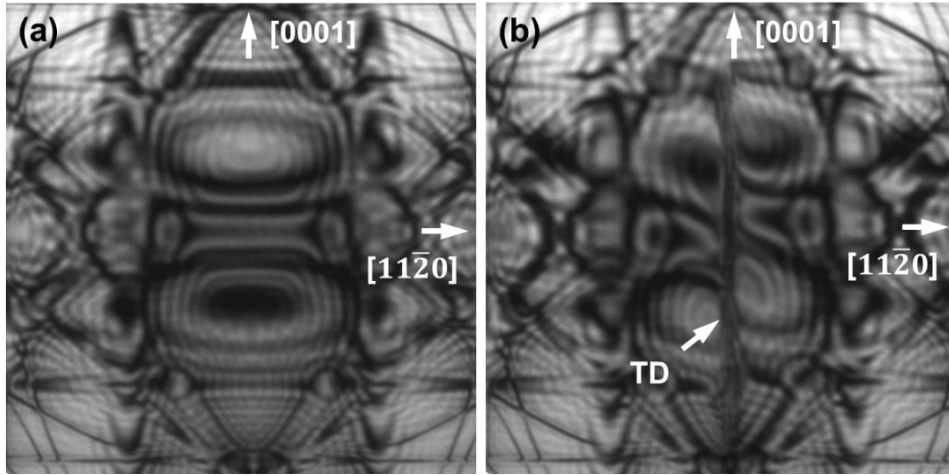


Fig. 5.7 4H-SiC 中の (a) 無転位領域および (b) TD を含む領域から得た $[\bar{1}100]$ 晶帯軸入射の明視野 LACBED パターン. (b)の転位線をはさんだ右と左では LACBED パターンが縦方向にシフト (c 軸方向の格子変位が存在) している.

TD のバーガースベクトルを決定するために、更なる LACBED 観察を行った。Fig. 5.8 (a)~(c) は、TD を含む領域から得た種々の逆格子ベクトルにおける明視野 LACBED パターンである。図中の D および L は、それぞれ転位線およびラウエ反射線を示している。転位芯周囲には格子変位に伴う高ひずみ場が存在するため、ラウエ反射線を横断するように転位線を重ね合わせると、その変位ベクトルの絶対値に対応した節が現れる。逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hkil} のラウエ反射線にバーガースベクトル \mathbf{b}_{uvw} を有する転位線を重ね合わせた場合、節 n との間には $\mathbf{g}_{hkil} \cdot \mathbf{b}_{uvw} = n$ という関係式が成立する^(71, 151)。そのため、種々の \mathbf{g} ベクトルにおける節 n を計測し、上述の関係式から連立方程式を解くことにより、バーガースベクトルの符号 (方向) と絶対値を決定することができる。Fig. 5.8 (a) の ZOLZ パターンは、 $000\bar{1}2$ 反射を用いて撮影を行った。転位線と ZOLZ 線の交点には、12 個の節が観察される (明視野 LACBED パターンでは隣接する暗いフリッジの間の明るい間隔を 1 つの節として数える)。同様に、Fig. 5.8 (b) および (c) に示すように、 $\bar{1}12\bar{1}2$ 反射を用いた ZOLZ パターンと、 $12\bar{3}1\bar{0}$ 反射を用いた高次ラウエゾーン (HOLZ) パターンからは、それぞれ 13 個および 9 個の節が観察される。反射線の節から n は次のようにして求められる。 n の絶対値は節の数を示し、 n の符号は反射線からの偏差を示す。Fig. 5.8 (a)~(c) では、反射線からの偏差は同じで正である^(71, 151)。TD のバーガースベクトル $\mathbf{b}_{uvw} = (\mathbf{b}_u, \mathbf{b}_v, \mathbf{b}_t, \mathbf{b}_w)$, $\mathbf{b}_t = -(\mathbf{b}_u + \mathbf{b}_v)$ は、以下の式を全て満たす。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -12 \\ -1 & -1 & 2 & -12 \\ 1 & 2 & -3 & -10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12 \\ 13 \\ 9 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

上記の連立方程式を解くことにより、TDのバーガースベクトルとして $\mathbf{b}_{uvw} = [000\bar{1}] + 1/3[\bar{2}110]$ が導かれる。この事実は、SMBXTやKNエッチングによって c 転位 (TSD) と同定される転位の中には、 $c+a$ 転位 (TMD) が含まれていることを意味しており、化学エッチングによる c 転位と $c+a$ 転位の識別が困難であることが分かる。この TMD のらせん成分 (c 成分) のバーガースベクトルは $\mathbf{b}_{screw} = [0001]$ であり、右手系 (反時計回り) のらせん転位と解釈される。この LACBED で決定されたらせん成分の回転方向は、SMBXT で決定された結果と符合する。

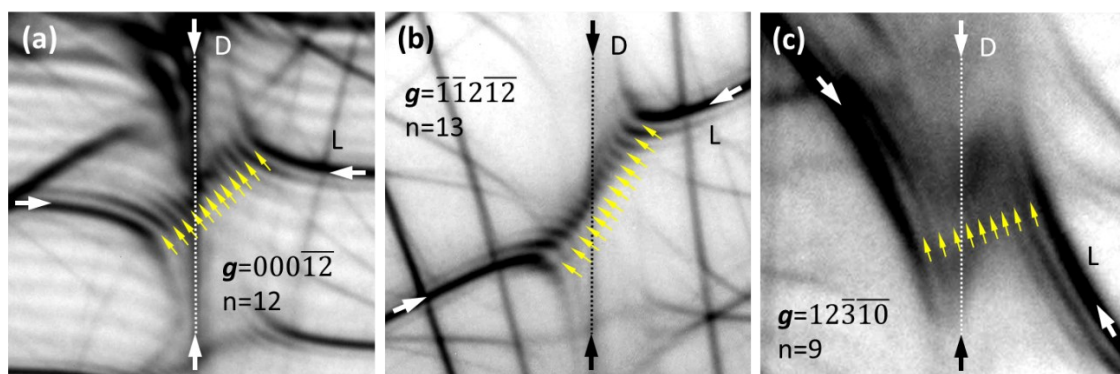


Fig. 5.8 TDを含む領域から得た種々の逆格子ベクトルにおける明視野 LACBED パターン. (a) $\mathbf{g} = 000\bar{1}2$, (b) $\mathbf{g} = \bar{1}12\bar{1}2$, (c) $\mathbf{g} = 123\bar{1}0$. 向かい合う矢印で示された D および L は、それぞれ転位線およびラウエ反射線を表す。

5.3.2 キャタピラーピット直下の階段状貫通刃状転位

Fig. 5.9 は、溶融 KOH エッチングを施した高濃度ドープ n 型 4H-SiC ウェハ (試料 W-A) 表面に観察されたキャタピラーピットのレーザー顕微鏡像である。KN エッチング後にもキャタピラーピットが観察されたことから⁽¹⁴¹⁾、キャタピラーピットは溶融 KOH による不適切なエッチングではなく、転位構造に由来するものであると考えられる。なぜなら、溶融 KOH に Na_2O_2 を添加すると化学エッチングが促進され、特異な形状のエッチピットの形成が抑制されるからである^(141, 154)。キャタピラーピットの輪郭は BPD の貝殻状ピットに似ているが⁽¹³⁶⁾、ピット芯が $[11\bar{2}0]$ 方向へ偏芯したものであり、そのピット芯の位置は貝殻状ピットとは反対側に形成される。このように、エッチピットの底面が $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向に広がるにつれて深くなっている特徴が興味深い。また、キャタピラーのような節も幾つか観察される。キャタピラーピットの割合は、メーカー、ロット番号、基板上の位置に強く依存する。例えば、メーカー A の基板 (試料 W-A) ではエッチピットの 88% がキャタピラー形状となるが、メーカー B の基板 (試料 W-B) では 4% 未満であった。

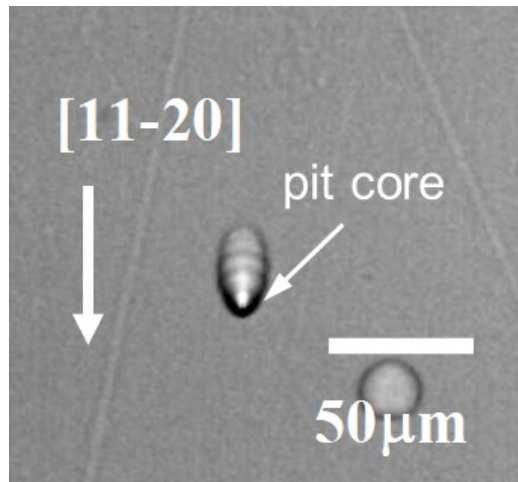


Fig. 5.9 キャタピラーピットのレーザー顕微鏡像. ピット芯は貝殻状ピットとは反対となるステップフロー成長の下流側に形成される. また, エッチピット表面には節が形成される.

Fig. 5.10 (a)は、メーカーA から供給された高濃度ドーピング n 型ウェハ (試料: W-A) 表面に観察されたキャタピラーピット直下の転位の $g/3g$ WBDF 像 (逆格子ベクトル $g = \bar{1}100$) である。Fig. 5.10 (a)の模式図を Fig. 5.10 (b)に示す。また、観察領域とエッチピットとの相関を Fig. 5.10 (c)に示す。プランビュー試料の観察領域は、キャタピラーピットの底面から $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 下方にあった。ここに観察された一対の転位線は、ピット芯から $[10\bar{1}0]$ 方向 ($[11\bar{2}0]$ 方向に対して 30° の角度)に進展していた。一対の転位線が一つになり、A 点でその転位線の進展方向が屈曲していることが分かった。 $[11\bar{2}0]$ 軸周りに試料を回転させて、転位構造の 3 次元解析を行った。観察された転位線の方角と転位像の関係から、一対の線は (0001) 面上にあり、細い線は $[000\bar{1}]$ 方向に曲がっていると推定された。Fig. 5.10 (a)に示す $\bar{1}100$ 反射を用いた暗視野像には、転位に等厚干渉縞が観察される。縞の間隔は、一対の転位線領域では広く、1 本の転位線領域では狭かった。縞の間隔は電子線投影方向の消衰距離に起因するコントラストであり、その間隔が長いほど電子線入射軸に対して垂直な (すなわち膜面に対して平行に近い) 関係となり、一方、間隔が短いほど電子線入射方向に近づいていく (すなわち薄膜を貫通する方向に立ち上がっていく) ことを意味している。すなわち、一対の転位線領域では転位がほぼ底面上に存在するが、1 本の転位線領域では転位が底面から立ち上がっているという前述の推定を支持するものである。

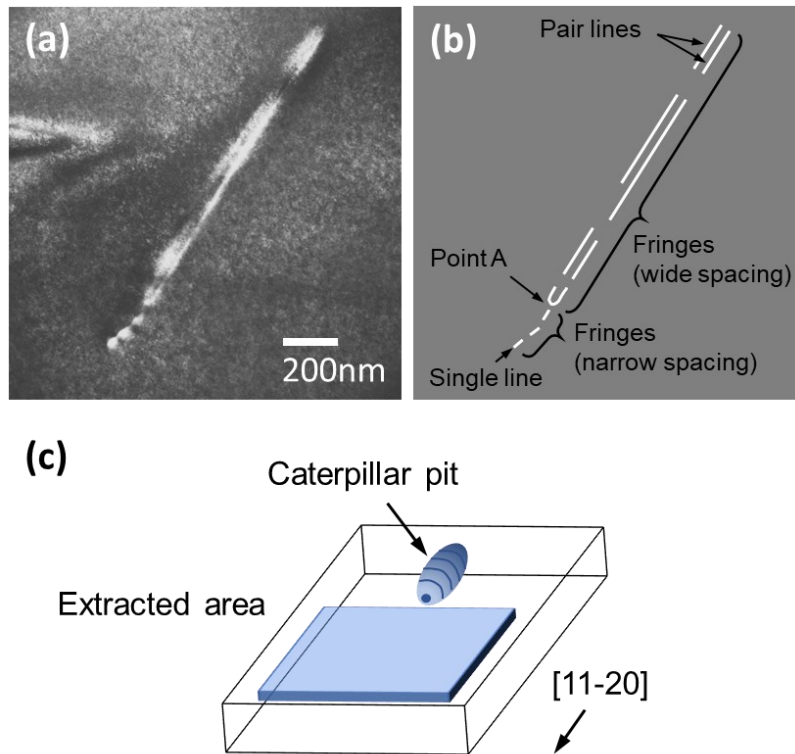


Fig. 5.10 (a) キャタピラーピット直下の転位の $g/3g$ WBDF 像 ($g = \bar{1}2\bar{1}0$). (b) (a)で観察された転位の模式図. (c) TEM 試料と観察部位の模式図.

キャタピラーピット直下に存在する転位について、試料傾斜を行い複数の g ベクトルを用いて $g/3g$ WBDF 像観察を行った結果を Fig. 5.11 に示す。Fig. 5.10 (b)の一本の転位線領域のバーガースベクトルは、Fig. 5.11 の $\bar{1}010$ 反射を用いて得られた暗視野像において暗く、また $\bar{1}2\bar{1}0$ 反射を用いて得られた暗視野像において明るいことから、 $b // [\bar{1}2\bar{1}0]$ であることが明らかとなった。この一本の転位線領域は、4H-SiC⁽¹⁵⁷⁾において広く受け入れられている完全転位のバーガースベクトル ($b = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ または $b = [0001]$) を考慮すると、完全転位であると結論づけることができる。Fig. 5.10 (b)に示した一対の転位線領域において、 $\bar{1}\bar{1}20$ 反射を用いた暗視野像では左側の転位線が暗くなり、それと直角関係にある $\bar{1}100$ 反射を用いた場合は逆に明るくなった。これは、左側の転位線のバーガースベクトルが $b // [\bar{1}100]$ であることを示している。同様に、右側の転位線についても、 $\bar{2}110$ 反射の暗視野像において最も暗く、また $0\bar{1}10$ 反射の暗視野像において最も明るく観察されることから、右側の転位線のバーガースベクトルは $[0\bar{1}10]$ (すなわち $b // [0\bar{1}\bar{1}0]$) であることを示している。バーガースベクトル保存則に基づき、一対の転位線領域は拡張した2本の部分転位 (拡張転位とも呼ばれる、 $b = 1/3\langle 1\bar{1}00 \rangle$) で構成されていると考えられる。その場合、2つの部分転位間には積層欠陥 (SF) が存在するはずである。2本の部分転位とその間の SF は全て底面上に存在するため、拡張した BPD と考えることができる。

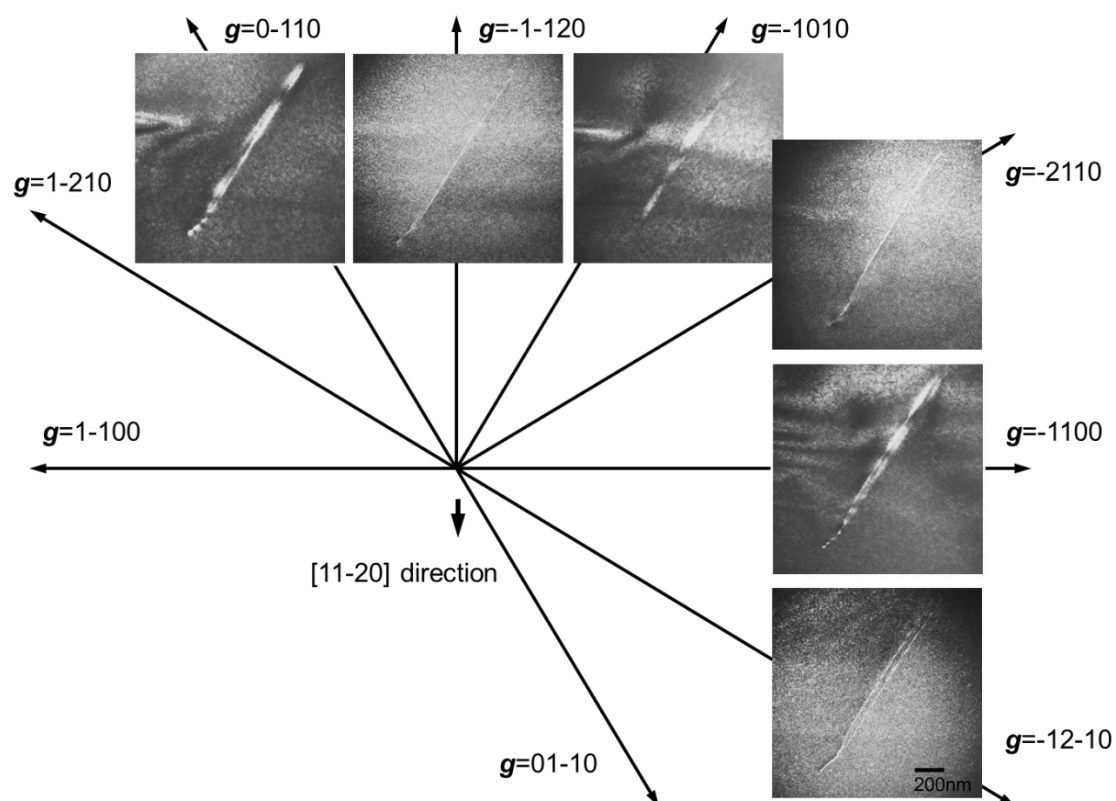


Fig. 5.11 キャタピラーピット直下の転位について種々の g ベクトルを用いて撮影した $g/3g$ WBDF 像.

ここで、完全転位として存在する領域と部分転位に拡張した領域の転位線の進展方向についてさらに詳細な解析を行った。Fig. 5.12 (a)~(c)は、プランビュー試料を $[11\bar{2}0]$ 軸周りに大きく回転させて撮影した明視野像であり、挿入図はその撮影条件における SAED パターンを示している。電子線入射方位が $[0001]$ 入射となる試料傾斜角 0° の条件に対して、 -30° および $+20^\circ$ の試料傾斜を行った明視野像では、底面内に横たわる拡張転位領域の転位線形状に大きな変化が見られない一方で、完全転位領域の転位線の屈曲度合いが大きく変化していることが分かる。これは、Fig. 5.12 (d)に示した模式図のように、4H-SiC 結晶の下方から $[0001]$ 方向に立ち上がる TED (完全転位) が、その進展方向を (0001) 面内に変え (BPD に転位変換し)、拡張転位を形成する構造を有していることを示している。

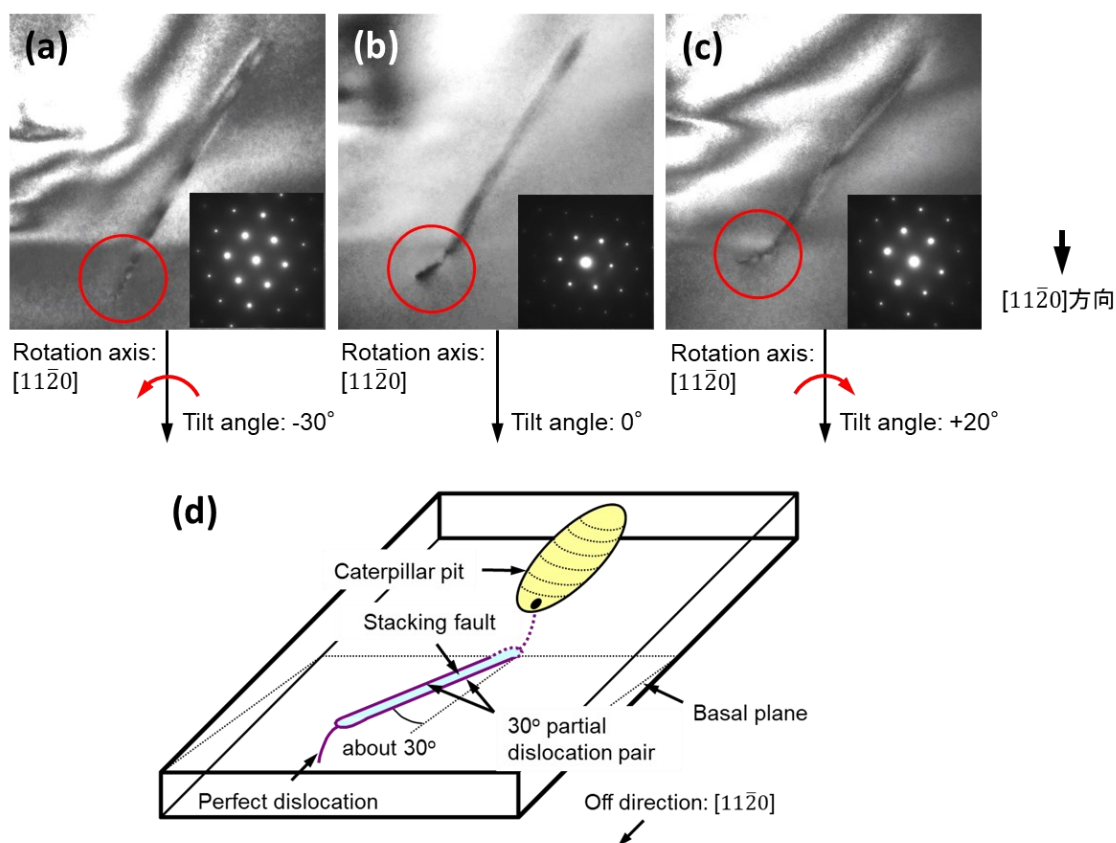


Fig. 5.12 (a)~(c) キャタピラーピットのピット芯直下から進展する転位の明視野像 (挿入図はその SAED パターン) および (d) 転位の模式図. 明視野像は試料を $[11\bar{2}0]$ 軸まわりに回転させて撮影.

Fig. 5.13 は、完全転位を形成する領域において、LACBED 法によるバーガースベクトルの同定を行った結果である。図中の D および L は、それぞれ転位線およびラウエ反射線を示している。逆格子ベクトル $\mathbf{g}_1 = \bar{2}\bar{1}30$ 、 $\mathbf{g}_2 = \bar{5}140$ 、 $\mathbf{g}_3 = \bar{3}210$ に対するノードの符号と数は、それぞれ $n_1 = 1$ 、 $n_2 = -1$ 、 $n_3 = -2$ であった。これら 3 つの $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ の関係式は、Eq. (5.2) のように表わされる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -2 & -1 & 3 & 0 \\ -5 & 1 & 4 & 0 \\ -3 & 2 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -2 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

完全転位を形成する TED のバーガースベクトルは、この連立 3 元 1 次方程式を解くことにより、 $\mathbf{b} = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ (すなわち $1a$ 転位) であることが正確に決定された。

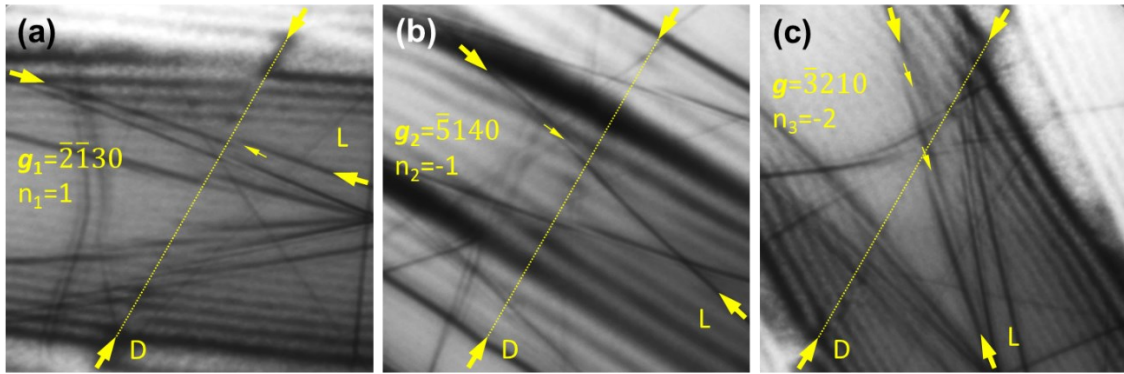


Fig. 5.13 (a)~(c) 階段状 TD を含む領域から得た種々の逆格子ベクトルにおける明視野 LACBED パターン. (a) $g_1 = \bar{2}130$; $n_1 = 1$, (b) $g_2 = \bar{5}140$; $n_2 = -1$, (c) $g_3 = \bar{3}210$; $n_3 = -2$. 向かい合う矢印で示された D および L は、それぞれ転位線およびラウエ反射線を表す.

キャタピラーピットの形成は、Fig. 5.14 (a)の模式図に示すように、転位が BPD と TED の構造を交互に変化させながら進展していくと仮定することで説明できる。エッチピットは、転位線が底面に横たわる BPD 部の浅いピットと c 軸方向に進展する TED 部の深いピットが交互に切り替わることによって形成される。つまり、底面上で $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向 (正確には TEM 観察により $[\bar{1}010]$ 方向) にすべりを生じた TED ($b = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$) によって形成された階段状の転位であり、大きく $[\bar{1}01n]$ 方向に伸びていると結論づけることができる。これは、XRT 像の全ての回折条件 ($g = 0001$, $g = 10\bar{1}9$, $g = 2\bar{1}\bar{1}\cdot 16$) において TED-II の可視化を説明する Kallinger らの仮説⁽¹⁴⁹⁾と一致するものである。Fig. 5.14 (b)は、一般によく知られる貝殻状ピットが先のキャタピラーピットとは逆方向となる $[11\bar{2}0]$ 方向にすべりを生じた場合の模式図である。ここで考慮すべきは、そのような場合、転位のエッチピット形状は、キャタピラーピットのような形状にはならず、節を持たない細長いピットが形成される点である。しかしながら、この細長いピットもそのピット芯が $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向に偏芯しているため、Fig. 5.14 (c)の模式図に示すような一般的な貝殻状ピットと見分けることが難しい。

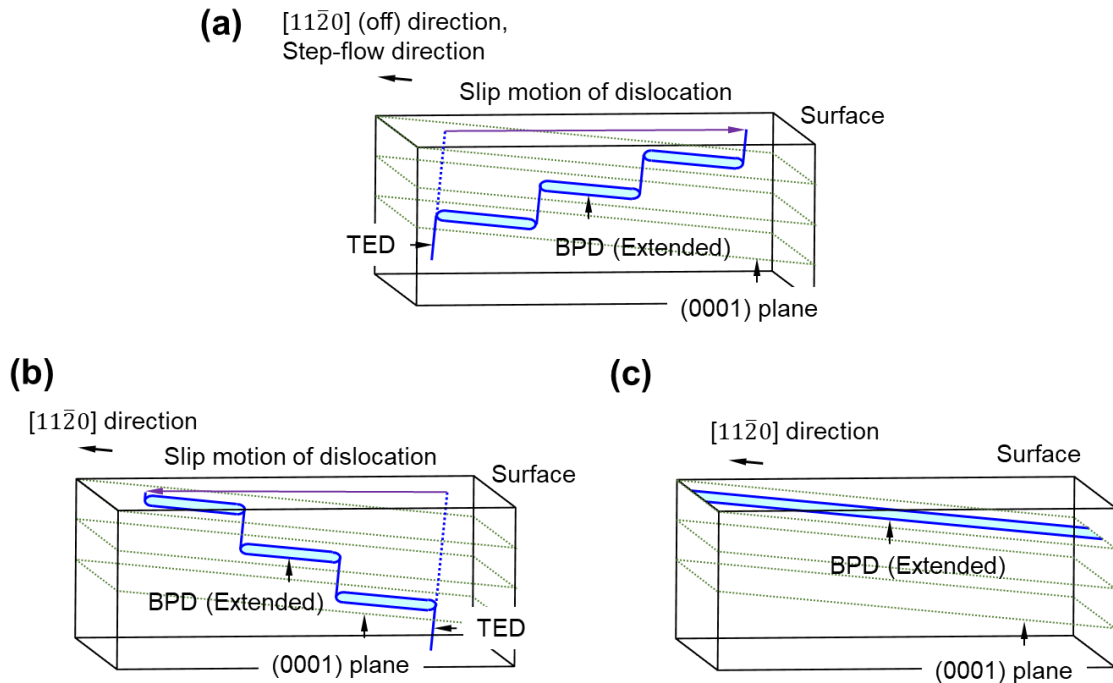


Fig. 5.14 (a) キャタピラーピット (ピット芯: ステップフロー成長下流側) および (b), (c) 貝殻状ピット (ピット芯: ステップフロー成長上流側) 直下の転位の模式図. (a), (b)は階段状に TED-BPD 変換を生じた転位であり, (c)は一般によく知られる BPD によって構成される転位.

残された疑問は、階段状 TD がどのように形成されるかという点である。一般に、成長過程や熱処理過程では、原子の移動とひずみが無視できないため、転位の形成と運動が生じる。仮にエピタキシャル成長中にすべり転位が形成されたと考えれば、その転位は Fig. 5.14 (b)に示すようにステップフロー方向に進展するはずである。したがって、このすべり転位はキャタピラーピット形状にはなり得ない。このことから、キャタピラーピット形状の転位は、エピタキシャル成長過程では形成されないことが示唆される。キャタピラーピットの検出と試料の種類との関係を Table 5.1 にまとめた。これらの結果から、n型の低ドーブ膜 (試料: F-A-A, F-C-J) と高ドーブウェハ (試料 W-A) の両方でキャタピラーピットが観察されたことから、キャリア濃度や作製方法 (CVD 成長や昇華法による成長の過程) が転位形成の要因でないことが分かる。また、同じメーカーから供給されたウェハであるにもかかわらず、キャタピラーピット濃度はウェハ内の観察領域やウェハのロット番号に依存する (試料 W-A)。興味深いことに、メーカーA のエピタキシャルウェハ (試料 F-A-A、キャリア濃度 $7.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) にはキャタピラー転位が存在したが、メーカーA の同一仕様のウェハ (0.02 Ωcm) にもかかわらず、我々が成膜したエピタキシャル膜 (試料 F-A-J) にはキャタピラーピットが観察されないことが判明した。逆に、我々が成膜したエピタキシャルウェハでは、メーカーC のウェハ [試料 F-C-J、キャリア濃度 $(0.1 \sim 1) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$] に変更するとキャタピラーピットが観察された。これは、エピタキシャル膜とウェハの組み合わせが、TD のすべりを形成する主要な要因であることを意味している。4H-SiC の温度

分布と非意図的不純物(種類と濃度)は、CVD、バルク成長ともに個々のチャンバーに強く依存する。そのため、歪みによる温度分布の不均一性や、エピタキシャル膜とウェハの熱膨張係数の違いにより、階段状 TD が形成されたものと考えられる。このことから、エピタキシャル成長またはバルク成長後の冷却過程において、熱分布の変化によって発生する局所応力により転位のすべり運動が生じると仮定している。この仮説は、Fig. 5.14 (a)に示すように、TD の $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向へのすべりと、底面上での転位の拡張を許容している。底面上の拡張転位のエネルギーは完全転位よりも低いため⁽¹⁵⁸⁾、結晶中で拡張転位が 1 本の転位に反応することは考えにくい。しかし、すべり後に底面上の転位が拡張したと考えれば、拡張した BPD と TED が交互に現れることを説明することができる。熱膨張係数がキャリア濃度に依存することから⁽¹⁵⁹⁾、N 濃度が $2 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の場合に TED II が観測されたことは、彼らの系統的 CVD 条件下では合理的であると考えられる。なお、得られた結果は、研磨工程においてウェハ上の TD のすべりを誘発する可能性を否定するものではない。

5.4 結論

“SMBXT および KN エッチングにおいて TSD と認識される六角形 M サイズピット”および“貝殻状ピットに類似のキャタピラーピット”を対象に、 $g \cdot b$ 法と LACBED 法を用いてそれぞれのピット直下に存在する転位線の進展方向および転位構造の精密解析を行った。その内容を以下にまとめる。

[六角形 M サイズピット直下の転位]

- 対象となる転位の TEM 試料作製は、SMBXT 観察と KN エッチングの併用により転位の種類と位置の把握を行った後、FIB マイクロサンプリング法を用いて正確に断面試料抽出を行うことにより実現した。
- SMBXT 像のコントラストから右手系(反時計回り)の TSD と解釈された転位は、0004 反射と $\bar{1}\bar{1}20$ 反射を用いたウィークビーム条件下の暗視野像から、 a 成分と c 成分の格子変位を併せもつ 1 本の転位線であることが分かった。
- LACBED パターンのラウエ反射線のノードを解析することで、TSD と解釈された転位のバーガスベクトルが $\mathbf{b} = [000\bar{1}] + (1/3)[\bar{2}110]$ を有する TMD ($1c + 1a$ 転位)であることが厳密に決定された。

[キャタピラーピット直下の転位]

- 対象となる転位の TEM 試料作製は、KN エッチングを用いて転位の種類と位置の特定を行った後、FIB マイクロサンプリング法を用いて正確に平面試料抽出を行うことにより実現した。
- キャタピラーピット直下に存在する階段状 TD は、バーガスベクトル $\mathbf{b} = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ を有し、TED から BPD への転位変換を生じていることが分かった。この事実から、この転位は、TED と BPD の転位変換を交互に生じているものと推定される。
- 転位が底面内に横たわる領域では、BPD は 2 本の部分転位と積層欠陥に分解し、 $[10\bar{1}0]$ 方

向に沿って進展していた。

- この転位構造は、冷却過程における温度分布の不均一やエピタキシャル膜とウェハの間の熱膨張係数差によって生じる歪みが発生源となっているものと考えられる。

参考文献

-
- (134) T. P. Chow, N. Ramungul, J. Fedison and Y. Tang, in *Silicon Carbide: Recent Major Advances*, ed. W. J. Choyke, H. Matsunami, and G. Pensl (Springer, New York, 2004) p. 737.
- (135) R. T. Leonard, Y. Khlebnikov, A. R. Powell, C. Basceri, M. F. Brady, I. Khlebnikov, J. R. Jenny, D. P. Malta, M. J. Paisley, V. F. Tsvetkov, R. Zilli, E. Deyneka, H. McD. Hobgood, V. Balakrishna and C. H. Carter, Jr., *Mater. Sci. Forum*, **600–603**, 7 (2009).
- (136) M. Katsuno, N. Ohtani, J. Takahashi, H. Yashiro and M. Kanaya, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4661 (1999).
- (137) S. A. Sakwe, R. Müller and P. J. Wellmann, *J. Cryst. Growth*, **289**, 520 (2006).
- (138) D. Siche, D. Klimm, T. Holzfel and A. Wohlfart, *J. Cryst. Growth*, **270**, 1 (2004).
- (139) P. Wu, M. Yoganathan, I. Zwieback, Y. Chen and M. Dudley, *Mater. Sci. Forum*, **600–603**, 333 (2009).
- (140) J. Takahashi, M. Kanaya and Y. Fujiwara, *J. Cryst. Growth*, **135**, 61 (1994).
- (141) Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Saitoh, K. Danno, H. Suzuki, Y. Kawai and N. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 075502 (2011).
- (142) H. Tsuchida, M. Ito, I. Kamata and M. Nagano, *Phys. Status Solidi B*, **246**, 1553 (2009).
- (143) D. Nakamura, S. Yamaguchi, I. Gunjishima, Y. Hirose and T. Kimoto, *J. Cryst. Growth*, **304**, 57 (2007).
- (144) H. Yamaguchi and H. Matsuhata, *J. Electron. Mater.*, **39**, 715 (2010).
- (145) M. Dudley, F. Wu, H. Wang, S. Byrappa, B. Raghathamachar, G. Choi, S. Sun, E. K. Sanchez, D. Hansen, R. Drachev, S. G. Mueller and M. J. Loboda, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 232110 (2011).
- (146) S. Hamada, H. Yoshioka, H. Kawami, N. Nakamura, Y. Setoguchi, T. Matsunami, K. Nishikawa and T. Issiki, *Abstr. 14th Int. Conf. Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors*, 2011, p. 87.
- (147) Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Saitoh, K. Danno, Y. Kawai, N. Shibata, T. Hirayama and Y. Ikuhara, *Mater. Sci. Forum*, **645–648**, 351 (2010).
- (148) B. Chen, J. Chen, T. Sekiguchi, A. Kinoshita, H. Matsuhata, H. Yamaguchi, I. Nagai and H. Okumura, *Mater. Electron.*, **19**, S219 (2008).
- (149) B. Kallinger, S. Polster, P. Berwian, J. Friedrich, G. Müller, A. N. Danilewsky, A. Wehrhahn and A.-D. Weber, *J. Cryst. Growth*, **314**, (2011) 21.
- (150) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (Plenum Press, New York, 1996) p. 421.
- (151) D. Cherns and J. P. Morniroli, *Ultramicroscopy*, **53**, 167 (1994).

-
- (152) T. Ohnishi, H. Koike, T. Ishitani, S. Tomimatsu, K. Umemura and T. Kamino, Proc. 25th Int. Symp. Testing and Failure Analysis, 1999, p. 449.
- (153) H. Sasaki, T. Matsuda, T. Kato, T. Muroga, Y. Iijima, T. Saitoh, F. Iwase, Y. Yamada, T. Izumi, Y. Shiohara and T. Hirayama, J. Electron Microsc., (Tokyo) **53**, 497 (2004).
- (154) Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, H. Saitoh, K. Danno, H. Suzuki, Y. Kawai and N. Shibata, Mater. Sci. Forum, **679–680**, 294 (2011).
- (155) Y. Chen, X. Huang, G. Dhanaraj, M. Dudley, E. K. Sanchez and M. F. MacMillan, Mater. Sci. Forum, **600–603**, 297 (2009).
- (156) I. Kamata, M. Nagano, H. Tsuchida, Y. Chen and M. Dudley, Mater. Sci. Forum, **600–603**, 305 (2009).
- (157) N. Ohtani, M. Katsuno, T. Fujimoto and H. Yashiro, in Silicon Carbide: Recent Major Advances, ed. W. J. Choyke, H. Matsunami and G. Pensl (Springer, Berlin, 2003) p. 137.
- (158) P. Pirouz, J. L. Demenet and M. H. Hong, Philos. Mag. A, **81**, 1207 (2001).
- (159) L. J. Brillson, S. Tumakha, G. H. Jessen, R. S. Okojie, M. Zhang and P. Pirouz, Appl. Phys. Lett., **81**, 2785 (2002).

第6章 GaN の結晶成長において形成される転位の構造

6.1 緒言

GaN は、直接遷移でバンドギャップが広く、高い絶縁破壊電界、高電子移動度、高熱伝導性など、優れた物性を有している半導体材料である。そのため、GaN は、発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD)⁽¹⁶⁰⁾などの光デバイスや、高電圧・高周波パワースイッチング⁽¹⁶¹⁾などの電子デバイスに広く応用されている。デバイス応用において GaN の優れた物性を十分に活かすためには、高品質・大面積化を実現する必要があり、それを目的とした研究開発が精力的に進められている。高品質かつ直径の大きな自立型 GaN (FS-GaN) 基板の開発がその一つとして挙げられる。この目的は、低転位密度でキャリア濃度を精密に制御した GaN 層のホモエピタキシャル成長を実現することにある。FS-GaN の成長方法としては、ハイドライド気相成長法 (HVPE)^(162, 163, 164)、アモノサーマル成長法^(165, 166)、Na フラックス法⁽¹⁶⁷⁾が有力視されている。また、他のアプローチとして、Si 基板上への GaN のヘテロエピタキシャル成長も挙げられる。これは、大面積の GaN ウェハを安価に提供する最も信頼性の高い方法の一つとなっている^(168, 169, 170, 171, 172)。

Fig. 6.1 は、ZnO と同じウルツ鉱構造 (六方晶) を有する GaN の結晶構造を表している。GaN 結晶は、Ga 原子の六方最密充填格子と、ここから主軸である c 軸方向に $(0, 0, 3/8)$ だけ並進した O 原子の六方最密充填格子とを重ね合わせた構造である。GaN も α -SiC と同様に、それぞれの原子の周りを他の元素による四面体が囲んでいる。しかし、GaN は 4H-SiC とは異なり、 c 軸に沿って 2 層の積層構造しか持たないため、結晶異方性はそれほど強くなく、 c 軸長が a 軸長の 1.6 倍程度 (c/a 比 = 1.63) である。これは、ユニットセル内で c 軸方向を含む格子変位が生じる場合、4H-SiC ほど大きな変位ベクトルを持つことはないが、その反面、複数のすべり系が活動しやすいということを表している。ここで、対称性の観点から GaN 単胞内の等価な原子サイトを結ぶと、Fig. 6.1 の図中に示した 4 種類の変位ベクトルが存在することが分かる。転位は、GaN 中の主要な結晶学的欠陥であり、一般に $\{0001\}$ 面内の底面転位 (BPD) と、ほぼ $\langle 0001 \rangle$ 方向に伝播する貫通転位 (TD) に分類される。TD は、更にそのバーガスベクトル \mathbf{b} から、貫通刃状タイプ (TED, $\mathbf{b} = n_1 \mathbf{a}$, $a = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $n_1 = 1, 2, 3 \dots$)、貫通らせんタイプ (TSD, $\mathbf{b} = n_2 \mathbf{c}$, $c = \langle 0001 \rangle$, $n_2 = 1, 2, 3 \dots$)、2 種類の貫通混合タイプ (TMD-1, $\mathbf{b} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{c}$ および TMD-2, $\mathbf{b} = n_3 \mathbf{m} + n_2 \mathbf{c}$, $m = \langle 1\bar{1}00 \rangle$, $n_3 = 1, 2, 3 \dots$) の転位に分類することができる。Fig. 6.2 は、前述の転位の変位ベクトルをもとに GaN 結晶において考えられる TD の種類とそのバーガスベクトル (ここでは $\mathbf{b} = 3\mathbf{a} + \mathbf{c}$ 以下のバーガスベクトルに限定して記載) を示したものである。GaN の場合、 a 転位と c 転位のバーガスベクトルの大きさにさほど大きな差が無いように、種々の転位についてもバーガスベクトルの大きさがほぼ連続的に増加していく傾向にある。各カテゴリーとも、バーガスベクトルが最小 ($n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1$) となる転位が、バーガスベクトルの大きい転位に比べ支配的である。以下、特に断らない限り、 $1a$ 、 $1c$ 、 $a + c$ 、 $m + c$ の転位をそれぞれ TED、TSD、TMD-1、TMD-2 と呼ぶ。

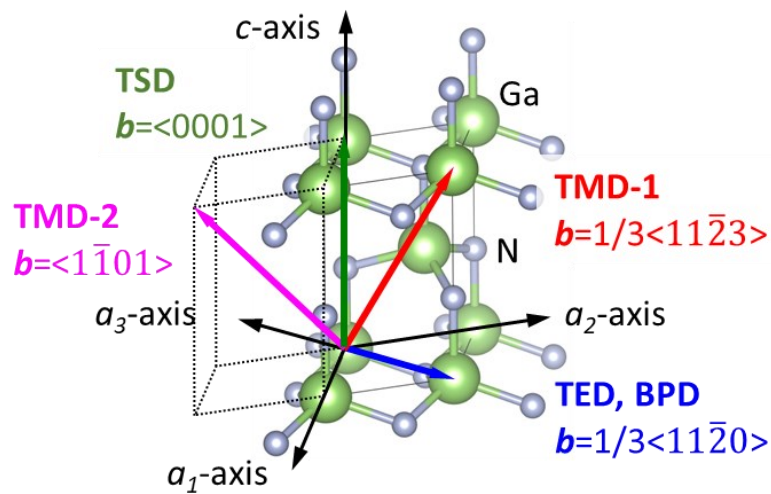


Fig. 6.1 GaN の結晶構造. 格子定数は, $a = 0.3189$ nm, $c = 0.5185$ nm.

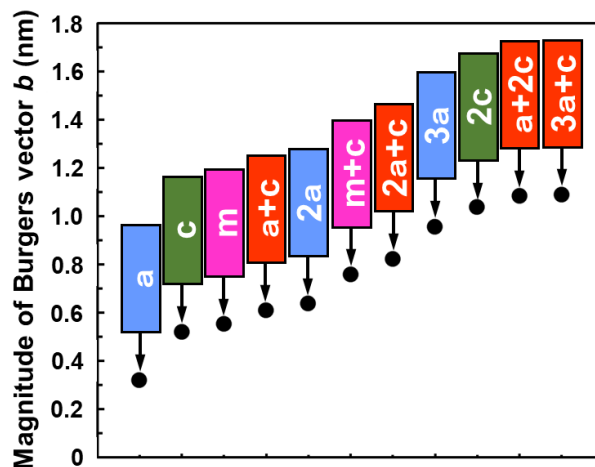


Fig. 6.2 基本となる変位ベクトルから考えられる貫通転位 (TD) の種類とそのバーガースベクトルの大きさ.

転位は、キャリア散乱^(173, 174)、非輻射再結合 (Non-radiative recombination: NRR) によるキャリア捕獲^(175, 176, 177, 178, 179, 180)、リーク電流パス^(181, 182, 183, 184, 185, 186)などのメカニズムにより、GaN デバイスの性能や寿命に悪影響を及ぼす。これらの異なるメカニズムは、転位がエネルギーギャップに電子状態を導入する一次元の荷電欠陥として働くという事実によって結びついている^(178, 186, 187, 188)。転位がデバイスに及ぼす悪影響は、転位のバーガースベクトルに強く依存し、その転位線方向⁽¹⁸⁴⁾、転位芯構造^(184, 186, 189, 190, 191)、不純物のゲッターリング^(178, 186)、表面形態⁽¹⁸⁵⁾など他の転位の影響を受けやすいことがよく知られている。しかし、転位の挙動と構造との関係につ

いては、文献上大きな不一致がある。ある研究者は、*c*成分を有する転位 (TSD および TMD) が NRR 中心として働き、純粋な TED はそうではないことを見出した^(192, 193)。また、*a*成分の転位 (TED および TMD) は NRR 中心として働くが、純粋な TSD は不活性であることを見出した者もいる^(176, 178)。一方、リーク電流パスについては、転位に蓄積する不純物の種類が異なるものの、ショットキーバリアダイオード (SBD)⁽¹⁹⁴⁾や縦型 PN ダイオード^(182, 184, 186)において逆バイアス下で大きなリーク電流を流すのは TSD、特にオープンコアを有する TSD であることはほとんどの研究グループで一致している。Na フラックスで作製された GaN 基板を用いる場合、リーク電流は Na フラックス成長の初期段階で成長セクターに強く依存し、バーガースペクトルの大きさと正の相関があるが、酸素不純物の影響が示唆されている^(185, 195)。GaN 中の転位の光学的・電气的特性や、関連する構造との関係については、コンセンサスが得られていないのが現状である。このことが、高性能 GaN デバイスの作製に適した高品質結晶の開発を妨げる要因となっている。

本章の前半では、HVPE FS-GaN 結晶中の種々の転位構造と NRR 特性との相関を系統的に解析した結果に焦点を絞って記述する。

一方、Si 基板上への GaN のヘテロエピタキシャル成長では、その成長過程における AlGaIn/GaN 層の挿入による Ga メルトバックエッチングの抑制⁽¹⁹⁶⁾や、AlGaIn/AlN 歪超格子 (Strained layer superlattice: SLS) の形成によるひずみ緩和⁽¹⁹⁷⁾は、GaN 層の品質を飛躍的に向上させることができる。その結果、Si 基板上の AlGaIn/GaN HEMT では 1400 V を超える高耐圧が実証されている⁽¹⁹⁷⁾。しかし、Si と GaN の間の大きな格子ミスマッチや熱膨張係数差によってデバイスの信頼性や寿命を劣化させるとされる転位^(198, 199, 200)が、GaN 層には高密度に残存している。GaN 層の転位は、Si や SiC のパワーデバイスで実証されてきたのと同じように、パワーデバイスの信頼性や寿命を低下させると考えられている。そのため、GaN 層中の転位密度を大幅に低減させることが重要な課題となっている。そして、ヘテロエピタキシャル GaN 層における転位密度低減のメカニズムを解明することは、GaN の転位密度低減を実現するための方策となる。

Si 基板上のヘテロエピタキシャル成長の歴史において、GaAs や $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の成長前に Si 上にバッファ層を積層することにより、Si(001)上で低転位密度の GaAs^(201, 202)や $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ⁽²⁰³⁾が得られている。これらのヘテロエピタキシャル構造において、転位はほとんどバッファ層に閉じ込められていた。閃亜鉛鉱 (GaAs) 構造やダイヤモンド (SiGe) 構造では格子ミスマッチ条件下で $1/2\langle 1\bar{1}0 \rangle\{111\}$ すべり系を有するミスフィット転位の glide が活発であるため、glide を生じた転位の多くは界面に横たわって歪みを緩和することから、界面を横断する貫通転位が少ないことが分かる。これらの知見より、Si(111)上に GaN(0001)を堆積させる場合にもバッファ層が必要となる。実際、AlGaIn/GaN HEMT 上部の転位密度は、バッファ層/Si 基板界面よりはるかに低いですが、バッファ層での明らかな転位閉じ込め効果は観察されなかった。これは、 $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle\{0001\}$ 、 $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle\{1\bar{1}00\}$ 、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle\{11\bar{2}0\}$ すべり系が格子ミスマッチ条件下で不活性であることから妥当である^(204, 205, 206)。従って、バッファ層を持つ Si 上のヘテロエピタキシャル GaN では、別のメカニズムで転位密度が減少することになる。このヘテロエピタキシャル

GaN 層におけるハーフループ転位や逆 Y 型転位の断面 TEM 観察に基づいて、転位の反応・消滅により転位密度が低下することを示唆した報告がいくつかある^(207, 208, 209, 210, 211, 212)。文献 (211) で述べられているように、これを証明するにはバーガースベクトルの解析が必要となるが、ヘテロエピタキシャル GaN 層の転位のバーガースベクトル (方向と大きさ) を正確に決定し、転位の反応・消滅を証明した報告はない。ヘテロエピタキシャル GaN 層では転位密度が高いため、バーガースベクトルの決定が困難であることが予想される。これは、転位のひずみ場が重畳する条件の下では、バーガースベクトルを正確に決定できる^(213, 214)大角度収束電子回折 (LACBED) 法^(71, 151, 215)が適用できないためである。

本章の後半では、Si 基板上に SLS を介して成長させた GaN 層内の転位について、 $g \cdot b$ 法、LACBED 法および STEM 法を用いて断面およびプランビュー観察を行った結果について記述する。GaN 層では顕著な転位密度の減少と転位の反応が観察されたが、GaN/SLS の界面での転位閉じ込めによる転位密度の顕著な減少は観察されなかった。そこで、転位の反応・消滅の機会を増大させる傾斜転位について検討を行った。また、GaN 層内に観察された 2 種類の複合転位について、個々の転位のバーガースベクトルを決定し、転位挙動についての考察を行った。

6.2 実験方法

6.2.1 HVPE-GaN 自立基板

(1) HVPE 法により作製された自立 GaN 基板

HVPE 成長は、市販の 2 インチ c 面 GaN エピウェハをサファイア基板上に成長したままの状態で行った。成長条件は既報⁽¹⁶²⁾と同様である。厚膜成長後 (通常 $> 700 \mu\text{m}$ 以上)、 $-20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却し、GaN 層をサファイア基板から自然剥離させ、高い結晶性を有する FS-GaN 基板を得た (XRD 測定により確認)。 ω -ロッキングカーブの半値全幅は、0006 が 33 arcsec 、 $1\bar{1}05$ が 25 arcsec であった。TD 密度は、HVPE 成長厚さの増加に伴って減少し、成長初期の 10^8 cm^{-2} から、最後の $100 \mu\text{m}$ では約 $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。原子間力顕微鏡 (AFM) 測定から、成長したままの表面は原子ステップで覆われており、2 次元ステップフロー成長であることが分かった。HVPE 成長層はドーピングされておらず、二次イオン質量分析 (SIMS) により測定した不純物濃度は、 $[\text{C}] = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $[\text{O}] = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $[\text{Si}] = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。

(2) カソードルミネッセンス測定

カソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) スペクトル測定とマッピング分析は、Gatan 社の CL システムを搭載した SEM (JSM-7800) を用いて、室温で成長させたままの GaN 表面について行った。加速電圧は 3 kV 、プローブ電流は 1 nA であった。電子線の侵入深さは Kanaya-Okayama モデル⁽²¹⁶⁾を用いて約 93 nm と見積もられた。位置依存の CL スペクトルは、全視野を走査しながら各プロービングポイントで収集を行い、CL スペクトルにおける転位起因のピークシフトの有無を評価した。その結果、全ての転位が NRR 中心として働き、他の波長で発

光することなく CL 強度を低下させることが明らかとなった。そのため、ここでは画質が向上するパングロマトミック CL マッピングを用いた。

(3) エッチピット形成

化学エッチングは、 Na_2O_2 を添加した 510°C の溶融 KOH 溶液に GaN 基板を約 6 分間浸漬することにより行った。 Na_2O_2 は、選択エッチングを促進し、明確なピットを形成するための強酸化剤として使用した^(141, 217)。(0001)Ga 面に形成されたエッチピットからは、転位の位置と種類が確認できる。 c 軸方向に対して等方的にエッチングが進行するため、無転位領域でのエッチング厚さは 300 nm 程度である。従って、エッチピット法は CL 測定よりもやや深い領域を調査しているが、TD 解析の妥当性には影響を及ぼさない。

(4) 透過電子顕微鏡観察

FIB 加工装置を用いて目的のエッチピット直下の転位領域を正確に抽出した。断面 TEM 試料(厚さ約 150 nm) は、JEOL 製の透過電子顕微鏡 JEM-2010DM (加速電圧 200 kV, 点分解能 0.196 nm) を用いて観察を行った。 $g/3g$ WBDF 像観察⁽²¹⁸⁾では、 $g \cdot b = 0$ ⁽²¹⁹⁾の関係式を用いて転位が a 成分および/または c 成分であるかを評価し、その後、LACBED 計測^(70, 220, 221, 222)によって方向と大きさを含むバーガスベクトルを正確に決定した。

(5) 多光子励起フォトルミネッセンス測定

転位の 3 次元可視化は、多光子励起フォトルミネッセンス (Multiphoton photoluminescence: MPPL, Nikon A1 MP+) システムを用いて行った。試料は、Ti-サファイアフェムト秒パルスレーザーを用いて、CL 測定と同様の走査モードで励起した。励起波長は $\lambda_{\text{ex}} = 700 \text{ nm}$ ($E_{\text{ex}} = 1.77 \text{ eV} > E_g/2$, 2PPL モード) であり、358~394 nm のバンドパスフィルターを通して光電子増倍管でバンド端近傍 (NBE) の発光を集めて画像化した。入射光子のエネルギーは GaN のバンドギャップよりはるかに低いため、レーザー光の焦点近傍の高度に局在化した体積にのみ強い多光子吸収が発生する。これにより、表面層による深刻な吸収を受けることなく、集光点をさらに材料内部に移動させることで、より深い領域の転位を結像することが可能になる。次に、深さ方向 (Z 方向) に沿って一連の MPPL スライス画像を用いて 3D 画像を再構成した。なお、表面のエッチピットは、深部の MPPL 画像にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。

6.2.2 MOCVD-GaN/Si

水平型 MOCVD 装置 (SR 4000) を用いて、4 インチ Si(111) 基板上に 1403 K でクラックのない AlGaN/GaN エピ層を成長させた⁽²²³⁾。AlGaN/GaN エピ層の模式図を Fig. 6.3 に示す。Si 基板への Ga の拡散を防ぐために、厚さ約 110 nm の高温 AlGaN/AlN 核生成層を成長させ⁽¹⁹⁶⁾、その後、135 対の AlGaN/AlN SLS を成長させた⁽¹⁹⁷⁾。SLS バッファは、大面積ウェハの歪みバランスを制御するために使用された。SLS 上に厚さ $1 \mu\text{m}$ の GaN 層を非意図的ドープ条件下で成長させた。

GaN層は25 nm厚の $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ で被覆し、1 nmのAlNスペーサを挿入した。AlGaN/GaNエピ層のラマンシフトは532.2 nmの光励起で測定し、Ne線(543.4 nmと556.3 nm)で補正した。TEM観察のための断面およびプランビュー試料は、FIBマイクロサンプリングにより作製した^(152, 153)。TEM試料の厚さは約120 nmに調製した。断面TEM像から、GaN層中の転位密度を以下の手順で求めた。GaN/SLS界面に平行に引いた線と交差する転位を計測した。転位の総和を線の長さで求めた。GaN/SLS界面に平行に引いた線と交差する転位を計測した。転位の総和を線の長さと試料厚さの積である測定面積で割ることで転位密度を算出した。計測する線と界面の距離を変化させることで、GaN成長に沿った転位密度の変化を得ることができる。プランビュー試料の観察領域は、GaN/SLS界面上で200~400 nmであった。LACBED観察に適した転位群を見つけるために、断面試料の観察面積(~120 nm×25 μm)に比べてプランビュー試料での観察面積(~20 μm×20 μm)がはるかに大きいため、プランビュー観察を選択した。LACBED観察は、周囲の転位のひずみ場に影響されない転位に適用できる。WBDF像とLACBEDパターンの観察には、200kVのTEM(JEOL製JEM-2010DM)を使用した。また、HAADF像の観察には、STEM(JEOL製JEM-2100F)を用いた。

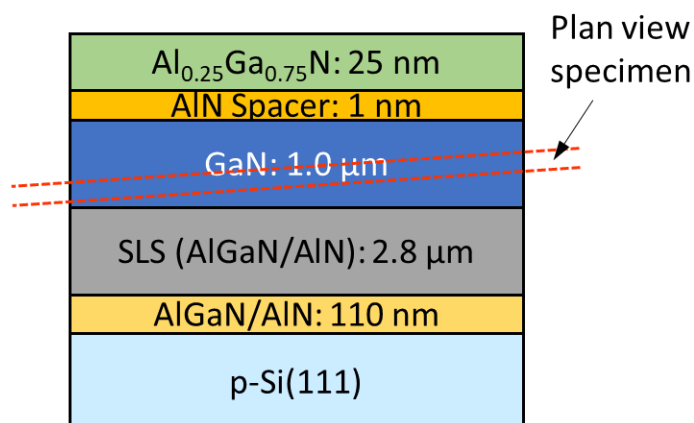


Fig. 6.3 4インチSi(111)基板上に成長させたAlGaN/GaNエピタキシャル層の模式図.

6.3 実験結果および考察

6.3.1 HVPE-GaNにおける転位の非輻射再結合挙動

Fig. 6.4は、無転位領域から取得した代表的なCLスペクトルである。加速電圧は、CL画質と表面再結合を抑制する必要性とのトレードオフにより、3 kVに設定した^(176, 177, 179, 224)。スペクトルは、 $\lambda = 363$ nm ($E = 3.42$ eV)において強いNBE発光ピークを示し、かつ $\lambda = 549$ nm ($E = 2.26$ eV)に欠陥に関連した広いイエローバンドピークを有する。位置依存のCLスペクトルは、全ての転位がNRR中心として働き、NBEとイエローバンドの両方のピーク強度を減少させることを示しているが、減少の程度は後述するように転位のタイプに依存する。

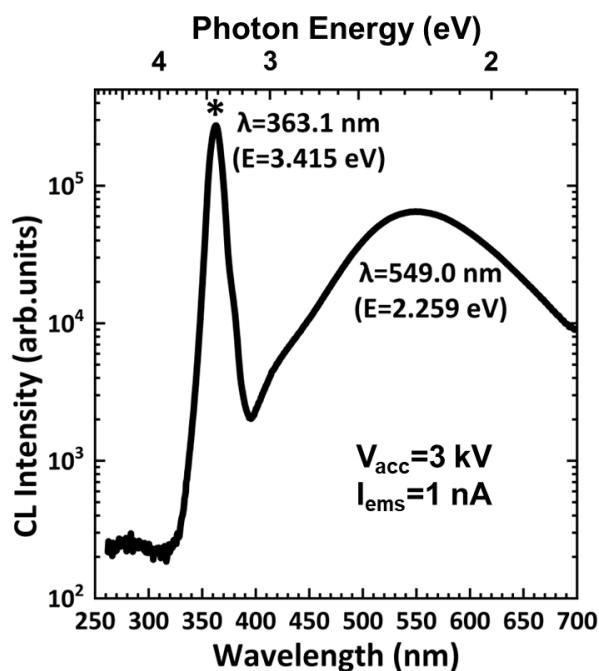


Fig. 6.4 加速電圧 (V_{acc}) 3.0 kV、プローブ電流 (I_{ems}) 約 1.0 nA において取得した代表的な CL スペクトル.

Fig. 6.5 は、同一視野から取得したパングロマティック CL とエッチピットの画像である。TD は六角形のエッチピットとして観察され、転位が表面に露出した部位に形成されたものと考えられる。これらのピットは、Fig. 6.5 (b) に L (大)、M (中)、S (小) と記述したように幾つかのサイズを有している。それぞれのピットは、6 つの $\{1\bar{1}0n\}$ ファセットの傾斜に特徴があり、光学顕微鏡下で異なるコントラストを示す。なお、六角形ピット以外にも、ピットコアのない小さな浅い凹みが観察されたため、Fig. 6.5 (b) では D と表記している。これらの凹みは、成長途中の試料の表面欠陥に起因する異方性化学エッチングプロセスによるもので、その下に転位は存在しないことが TEM 観察により確認されている。また、化学エッチングの前に基板表面を研磨した場合には、凹みが形成されることは無かった。以後、凹みはエッチピットから除外する。

Fig. 6.5 (a)、(b) を比較すると、全てのピットは CL 画像の暗点に対応しており、転位の NRR 特性を示唆していることが分かる。更に調査を進めると、ピットの大きさと暗点のコントラストには相関があることが分かった。Fig. 6.5 の黒い矢印で示したように、最も強いコントラストを持つ暗点が常に M ピットに対応している。ただし、全ての M ピットが同じように強いコントラストを示している訳ではなく、L ピットや S ピットと同じようなコントラストを示すものもある (Fig. 6.5 には灰色の矢印で示す)。この事実は、ピットの大きさと暗点のコントラストを決定する転位の性質に違いがあることを意味している。同じ M グループでも暗点のコントラストが異なることから、化学エッチング後に M ピットとして現れる転位は、少なくとも 2 種類あることが示唆される。

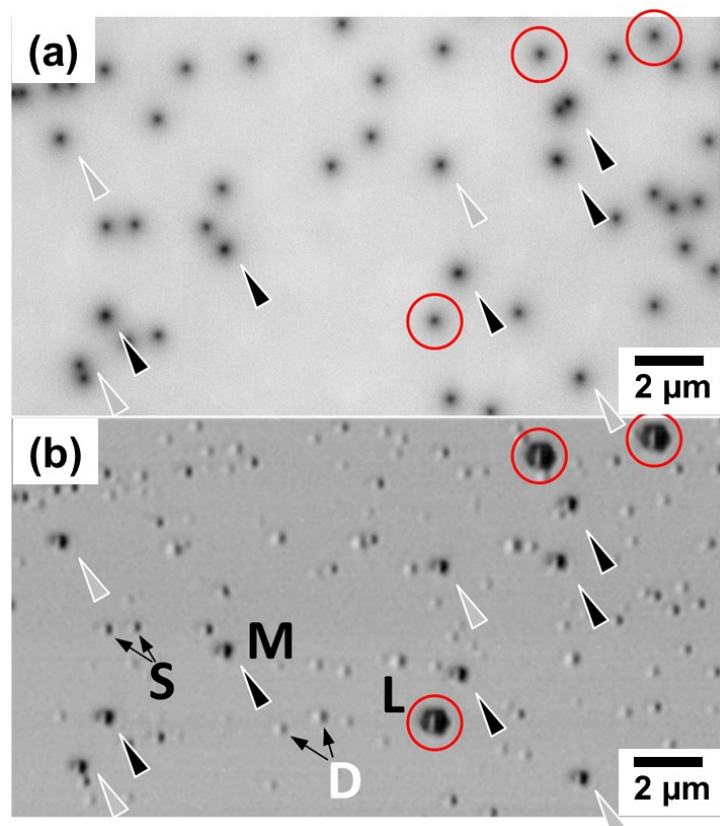


Fig. 6.5 (a) パンクロマティック CL 画像と (b) 同一視野から取得したエッチピットの光学顕微鏡像. 赤丸および黒色と灰色の三角マークはそれぞれ大ピット (L) および中ピット (M) に相当し, M ピットの黒色と灰色の三角マークはそれぞれ比較的強いコントラストと弱いコントラストをもつ CL 暗点に対応する. S: 小ピット, D: 凹み.

エッチピットと暗点をより詳細に比較するために、全てのエッチピットのタイプを含む領域から SEM 像を撮影した (Fig. 6.6)。その結果、最も暗いスポットに対応する M ピットが二重ピット芯構造という特徴を有しており、その下に転位対が存在する可能性があることが分かった。このようなピットを 2C-M ピットと呼ぶ。これに対して、ピット芯が 1つしかない M ピットは 1C-M ピットと呼ぶ。2つの転位芯間の距離は 100 nm 以下であり、光学顕微鏡下では識別できない。S ピットや L ピットには二重ピット芯構造は観察されず、S ピットは全て同様に CL コントラストが弱く、L ピットのそれに近いものであった。1C-M ピットの 카테고리では、ピットの形状が一見同じでも、コントラストにばらつきがあることが分かる。

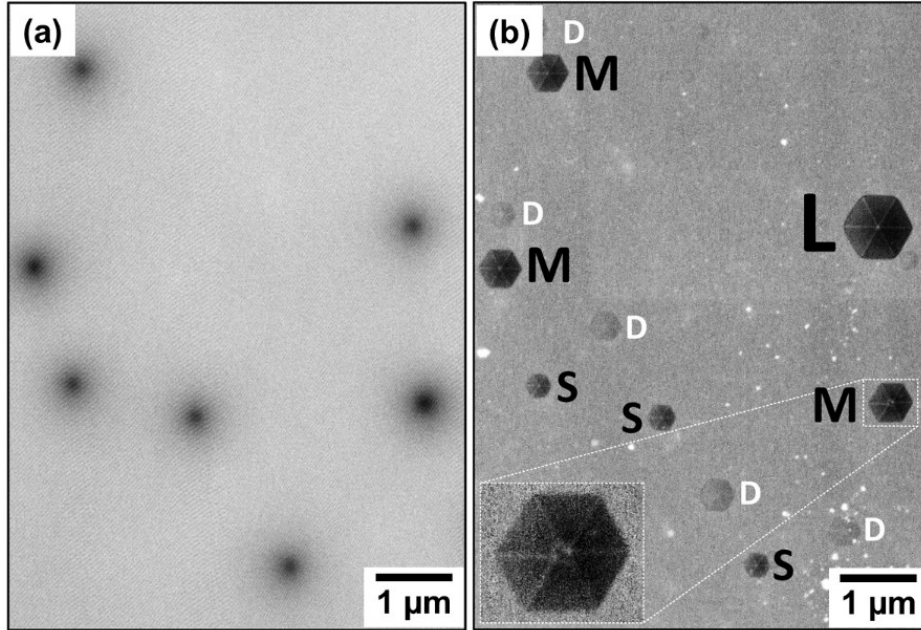


Fig. 6.6 (a) 各サイズレベルの代表的なエッチピットを含む同一視野から取得したパングロマティック CL 画像および (b) 二次電子像. L: 大, M: 中, S: 小, D: 凹み. (b)の挿入図は二重ピット芯をもつ M ピット (2C-M ピット) の拡大像.

転位の NRR 挙動とピットサイズとの相関を定量的に解析するために、480 個の CL 暗点に対して以下のような仮定を設けてフィッティングを行った。

- TD は c 軸に平行な 1 次元キャリアシンクである⁽¹⁷⁷⁾。これは、電子ビームの侵入深さが小さいため有効である。
- NRR は TD コアを中心とするシリンダー領域で起こる⁽²²⁵⁾。
- TD コアは格子定数 a にほぼ等しい寸法 (r_c) を持つ。
- キャリア拡散係数は $\{0001\}$ 面内で等方的である。

このような仮定から 2 次元定常拡散方程式は、以下に示す CL 強度プロファイル $I(r)$ を導く。

$$I(r) = (I_0 - I_c) \left(1 - e^{-\frac{(r-r_c)}{L_d}} \right) + I_c \quad (6.1)$$

ここで、 r は TD コアからの距離、 I_0 は無転位位置での CL 強度、 L_d はキャリア拡散長、 $I_c = I(r) |_{r=r_c}$ は TD コアでの CL 強度とする。 L_d と I_c はフィッティングパラメータとして用いられ、そのフィッティング結果は後述するように転位の種類に強く依存することが分かる。なお、転位芯位置での電気的活性サイトはその種類によって異なるため、転位芯を再結合率無限大の NRR 中心としては取り扱わない⁽¹⁷⁷⁾。そこで、転位の種類に依存した転位芯位置での CL 強度を表すために、 I_c 項を追加した⁽²²⁵⁾。

Fig. 6.7は、Sピット、コントラストの異なる2種類の1C-Mピット、2C-Mピット、Lピットに対応する代表的な暗点の観察結果とそのフィッティング結果である。なお、1次元ではなく2次元で最小二乗フィッティングを行ったのは、フィッティングに用いる画像に注目すべき暗点の領域全体が含まれていれば、転位芯の位置を特定する必要が無いためである。転位芯の位置は、フィッティングの結果によって決定される。従って、2次元フィッティングは、断面プロファイルを描く位置に依存するため、1次元フィッティング^(177, 179, 226)に比べて精度が大幅に向上する。Fig. 6.7のフィッティングから、2C-Mピットが最も強いNRR中心を表していることが明らかであり、これはFig. 6.5、Fig. 6.6の実測の結果とも一致する。 I_c が小さく L_d が大きいのは、転位芯での再結合率が高く、キャリアが転位の方に引き寄せられる範囲が広いことを示している。Rosnerらによる拡散長約250 nmの報告⁽²²⁷⁾は、我々の知見とほぼ一致しているが、彼らは拡散長の転位タイプ依存性を考慮していない。

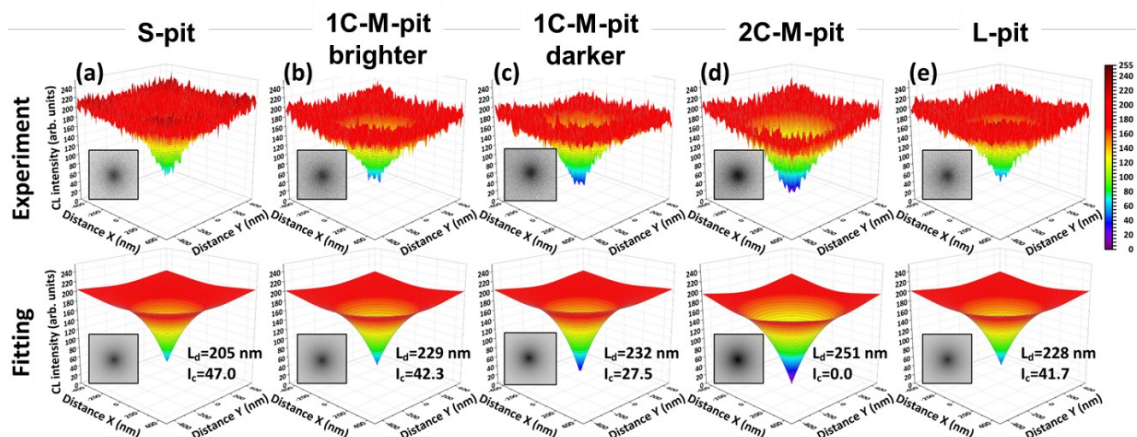


Fig. 6.7 代表的な暗点の観察結果(上段)およびフィッティング結果(下段). (a) Sピット, (b) 明るいコントラストを伴う1C-Mピット, (c) 暗いコントラストを伴う1C-Mピット, (d) 2C-Mピット, (e) Lピット. L_d : キャリア拡散長, I_c はTDコアでのCL強度.

Fig. 6.8に示すように、フィッティング数を480個に増やし、その I_c と L_d の値をピットサイズと関連させることにより明確な分布が得られた。その結果、Sピットはグラフの中央上部に集中しており、平均値は $I_c = 44.5$ 、 $L_d = 206.4$ nmであることが分かった (Table 6.1)。Lピットもごく少数ではあるが、Sピットの分布に近い限られた領域に存在し、 $I_c = 42.0$ 、 $L_d = 229.6$ nmの平均値を示した。2C-Mピットは全転位の中で最も強いNRR中心として働き、 $I_c = 2.5$ 、 $L_d = 248.8$ nmの平均値を有する。Fig. 6.8から最も重要な観察は、1C-Mピットには2つの下位分類があり、それらは図中に灰色の帯で示したように $I_c = 30 \sim 36$ のギャップによってほぼ分離されている点の特徴である。

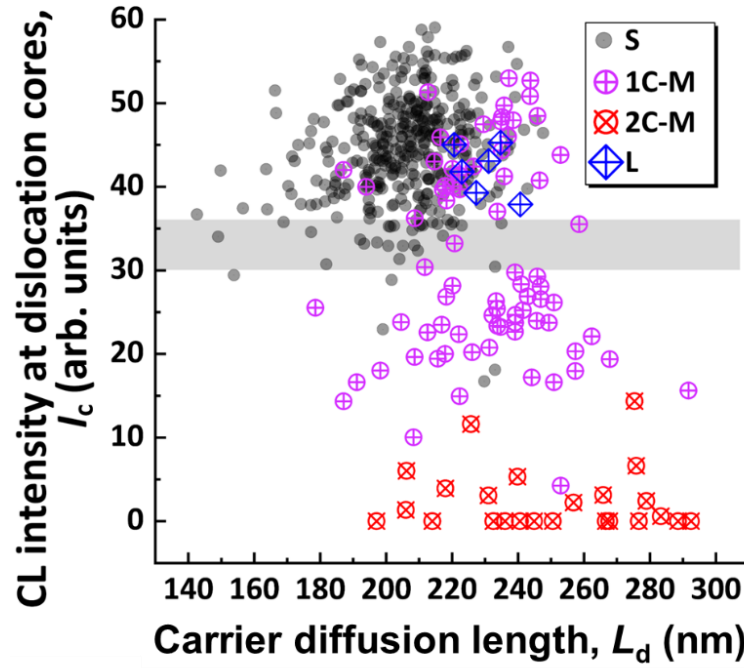


Fig. 6.8 フィットティングで得られた 480 個の CL 暗点の I_c , L_d およびピットサイズとの関係.

Table 6.1 様々なピットサイズの転位に対応する 480 個の CL 暗点のフィッティングにより得られた I_c および L_d のまとめ. Std. dev.: 標準偏差.

| Pit size | Number | Percentage (%) | I_c (Arb. units) | | L_d (nm) | |
|---------------------|--------|----------------|--------------------|-----------|------------|-----------|
| | | | Average | Std. dev. | Average | Std. dev. |
| S | 374 | 78 | 44.5 | 6.3 | 206.4 | 16.9 |
| 1C-M ($I_c > 36$) | 31 | 6 | 43.9 | 4.8 | 227.9 | 15.6 |
| 1C-M ($I_c < 30$) | 45 | 9 | 22.3 | 5.5 | 231.8 | 22.0 |
| 2C-M | 24 | 5 | 2.5 | 3.8 | 248.8 | 28.0 |
| L | 6 | 1 | 42.0 | 2.7 | 229.6 | 6.8 |

転位周りのキャリアの拡散を考える場合、 n と p の 2 種類のキャリアに対する定常拡散方程式の解は、以下の 2 つの境界条件を満たす必要がある⁽²²⁵⁾:

$$\left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=r_D} = 0, \quad D_n \left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=r_c} = S \cdot V_n \cdot n \quad (6.2)$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{r=r_D} = 0, \quad D_p \left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{r=r_c} = S \cdot V_p \cdot p \quad (6.3)$$

ここで、 r_D は拡散を考慮した円柱の半径、 D_n と D_p はそれぞれ電子と正孔の拡散係数、 S は転位芯の電気的活性サイトの割合、 V_n と V_p はそれぞれ電子と正孔の熱速度である⁽²²⁵⁾。Eq. (6.2)、Eq. (6.3)から、転位の種類に依存するパラメータは S のみである。これは、バーガースベクトルの違いにより、転位芯におけるダングリングボンドの状態や格子ひずみが多種多様で、その結果 S 値が異なることを考慮すれば解釈できる。強いNRR中心は、すなわち S が大きいということである。

6.3.2 HVPE-GaNにおける転位のバーガースベクトルによる分類

前項までは、NRRの挙動とピットサイズとの相関を述べた。次に、バーガースベクトルと転位線方向に着目して、各エッチピット直下の転位構造について考察する。Fig. 6.9は、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の対角線長さで測定したピット数のサイズ依存性を示すヒストグラムである。エッチピット密度は約 $1.4 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であり基板平均に近い。このヒストグラムは、S、M、Lピットの3種類のサイズレベルを示しており、エッチピットの画像を直接観察して行った前述の分類 (Fig. 6.5 および Fig. 6.6) と一致する。この3種類のピットの平均サイズと比率を Table 6.2 にまとめた。同一条件において化学エッチングを行った過去の実験結果と比較すると、S、M、Lピットの大きさの比率は、正確な比率こそ異なるが、異なるサプライヤーの他の市販2インチHVPE基板を用いて得られた比率に非常に近いことが分かった。これは、ピットサイズを決定する上で支配的な役割を果たす転位の構造的特徴が存在することを示している。

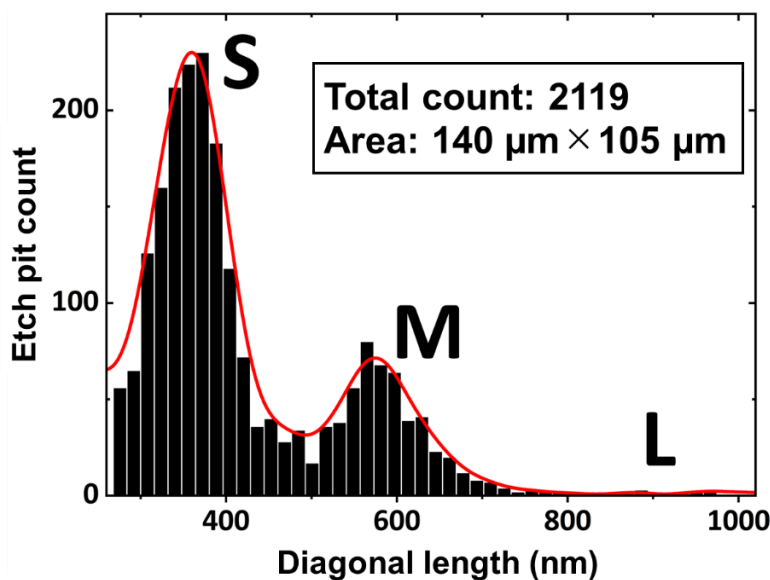


Fig. 6.9 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向の対角線長さから測定したピットサイズに対するピット個数を示すヒストグラム.

Table 6.2 エッチピットの3段階の大きさとその割合

| Pit size level | Diagonal length | | Percentage (%) |
|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | (nm) | Normalized by S | |
| S | 360 | 1.0 | 76 |
| M | 575 | 1.6 | 23 |
| L | 900 | 2.5 | 1 |

(1) Sピット直下の転位

バーガースベクトルを決定するための TEM 観察について、Sピット直下の転位から記述する。Fig. 6.10 (a)は、電子線を $[1\bar{1}00]$ 晶帯軸に沿って入射した場合の明視野 (BF)像であり、Fig. 6.10 (b)、(c)は、それぞれ逆格子ベクトル $\mathbf{g} = 0002$ および $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ の $\mathbf{g}/3\mathbf{g}$ 条件において撮影された WBDF 像である。この転位は、 $\mathbf{g} = 0002$ では転位コントラストが消失しており、一方、 $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ では転位コントラストが観察されることから、 a 成分のバーガースベクトルを有している TED であることが分かる。しかし、この時点では \mathbf{b} の大きさと方向は一義的に決定できない。Fig. 6.11 (a)は、収束電子線を用いて薄膜試料を焦点面外に配置した場合の転位を含む明視野 LACBED パターンであり、Fig. 6.11 (b)~(d)は、転位線と $\mathbf{g}_1 \sim \mathbf{g}_3$ のラウエ反射線が交差する領域の拡大像である。そのため、薄膜試料を焦点面内に配置する一般的な光学条件に比べて転位線は明瞭には観察されない。転位位置は黄色い破線で示している。転位がラウエ反射線と交差する領域では、転位周りに存在するひずみ場によってラウエ反射線が分裂し、ノードが現れる。ノードの数 n は $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ の関係を満たしている^(151, 220, 228)。少なくとも3つの同一平面上にない \mathbf{g} および n の値を用いて Eq. (6.4)に示すような連立3元1次方程式を作成することで、バーガースベクトル \mathbf{b} を一義的に解くことができる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -6 \\ -2 & -2 & 4 & 6 \\ 3 & 2 & -5 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -4 \\ 5 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

この場合、 \mathbf{b} は $b(u, v, \bar{u} + v, w) = 1/3[11\bar{2}0]$ と決定される。これは、 $\mathbf{g}/3\mathbf{g}$ WBDF 像の観察結果と一致する。この試料と他の HVPE 基板から得られた Sピット直下の他の幾つかの転位の WBDF 像と LACBED パターンの解析から、Sピットが常に $1a$ TED と関連していることが確認された。

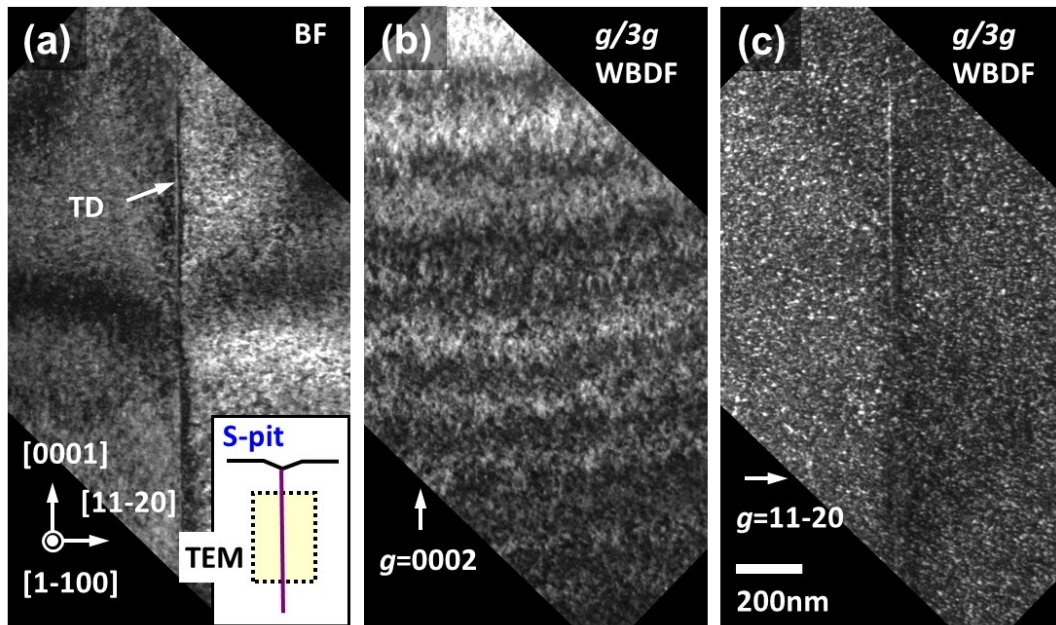


Fig. 6.10 Sピット直下の転位の(a)明視野(BF)像,(b) $g=0002$ の $g/3g$ WBDF像および(c) $g=11\bar{2}0$ の $g/3g$ WBDF像.(a)の挿入図はエッチピットに対する観察位置を示す模式図である.

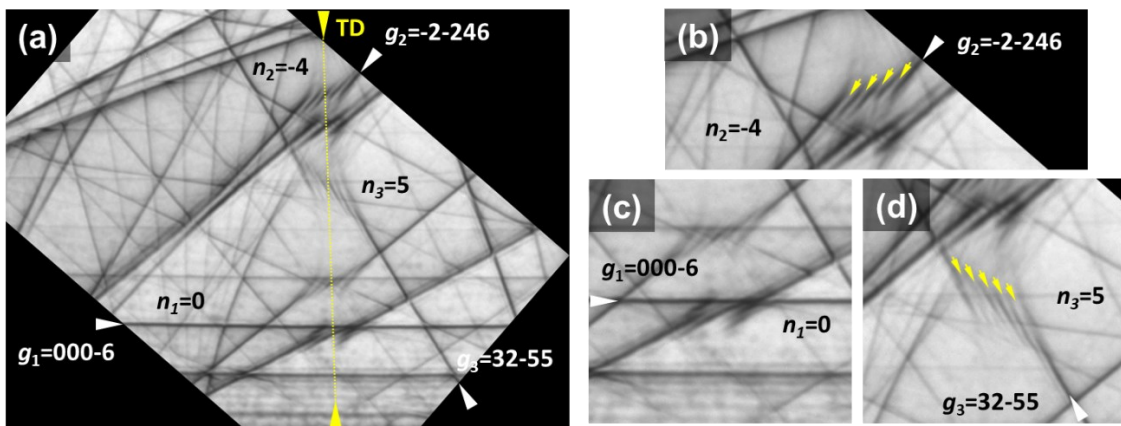


Fig. 6.11 (a) Sピット直下の転位 (Fig. 6.10と同じ転位)の明視野LACBEDパターン.(b)~(d) $g_1 \sim g_3$ のノード領域の拡大像.黄色の破線は転位線の位置を示している. $g_1 \sim g_3$ および $n_1 \sim n_3$ の値を用いて方程式を作成.

(2) Mピット直下の転位

ここで、3種類のサイズの中で最も複雑な分類であるMピットについて考察する。6.3.1項において述べたように、Mピットはその外観から1C-Mピットと2C-Mピットの2種類に分類することができる。更に、CL測定 (Fig. 6.8 および Table 6.1) から、2C-Mピット直下の転位は強いNRR中心であり、1C-MピットにはNRR中心としては弱いNRR率の異なる2種類の下位分類が存在することが分かった。Fig. 6.12 (a)は、複数のMピットを含む領域のSEM像である。

1C-M ピットは黒丸で示し、Fig. 6.12 (b)にその一例を拡大した。2C-M ピットについては、よく観察すると、2つのピット芯が分離する方向、すなわち $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向と $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向の2種類があることが分かる [それぞれ Fig. 6.12 (c)および(d)に対応]。

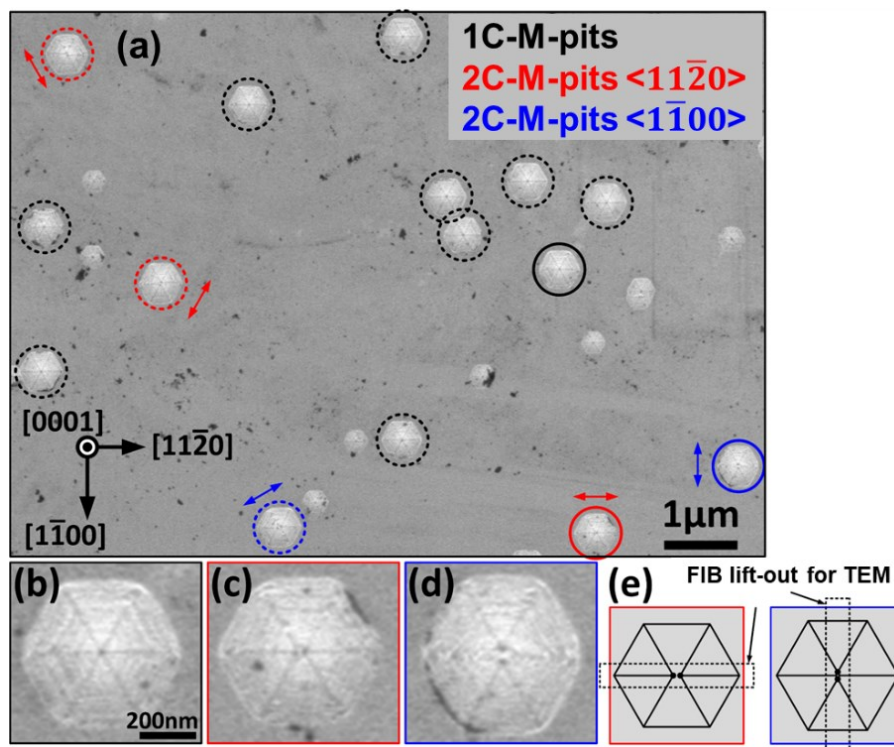


Fig. 6.12 (a) 数種類の M ピットを含む領域の SEM 像. (実線の円で囲んだ) 代表的な M ピットの拡大像を (b) 一重ピット芯, (c) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に分離した二重ピット芯, (d) $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向に分離した二重ピット芯として示す. (e) 2C-M ピットの模式図と FIB 抽出方向を示している. 矢印は分離の方向を示す.

まず、1C-M ピットに注目する。Fig. 6.13 および Fig. 6.14 は、それぞれ $I_c = 43.7$ (明るい 1C-M) と $I_c = 20.7$ (暗い 1C-M) の 1C-M ピット直下の転位の TEM 像を示す。これらの転位は、 $I_c = 30 \sim 36$ のギャップの上と下の 2 つの下位分類からそれぞれ選択されたものとして代表される (Fig. 6.8)。 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の関係式に基づくと、 $\mathbf{g}/3\mathbf{g}$ WBDF 像は、明るい 1C-M ピットが a 成分を含まない純粋な TSD に由来し (Fig. 6.13)、暗い 1C-M ピットが a 成分と c 成分を併せ持つ TMD に由来する (Fig. 6.14) ことを示している。

次に、2C-M ピットの解析結果について述べる。Fig. 6.15 は、2C-M ピット直下にある転位の TEM 像である。WBDF 像では、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に約 42 nm の間隔で接近して寄り添う 2 本の転位線が観察される。 $\mathbf{g} = 0002$ と $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ の両条件において 2 本の転位線が観察されることから、どちらも TMD であることが分かる。2 本の転位線は、完全に c 軸に沿って進展していることが分かる。更に、LACBED を用いてこれらの転位構造を調査した。Fig. 6.16 は、同一平面上にない 3

種類の g 値に対して得られた LACBED パターンを示している。2つの転位が空間的に近い (100 nm 未満) ため、そのひずみ場が重畳していることが分かる。LACBED パターンの解析によって同定されるバーガースベクトルは、転位周辺の格子ひずみによるラウエ反射線の分裂に依存しており、2つの転位の合成ベクトル b を与える⁽²²⁸⁾。

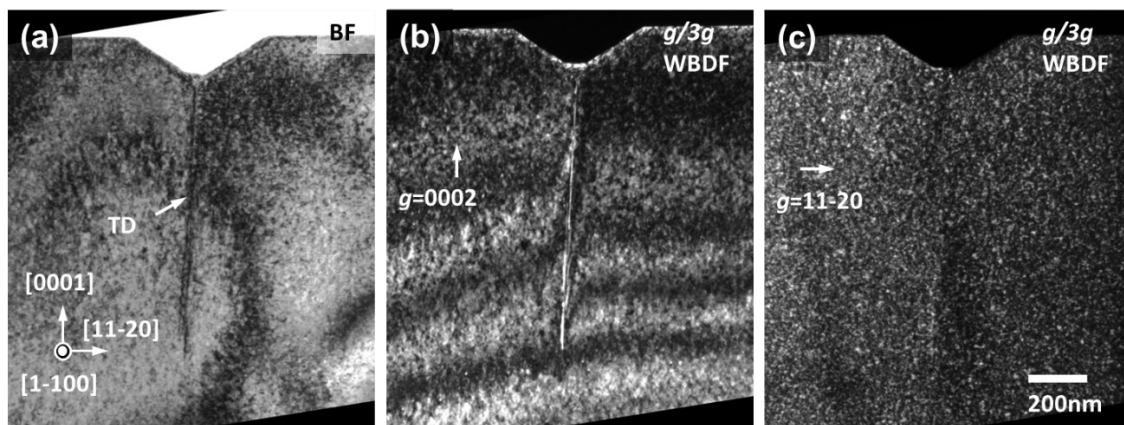


Fig. 6.13 $I_c = 43.7$, $L_d = 225.1$ nm の典型的な明るい 1C-M ピット直下に観察された転位の (a) BF 像, (b) $g = 0002$ の $g/3g$ WBDF 像および (c) $g = 11\bar{2}0$ の $g/3g$ WBDF 像.

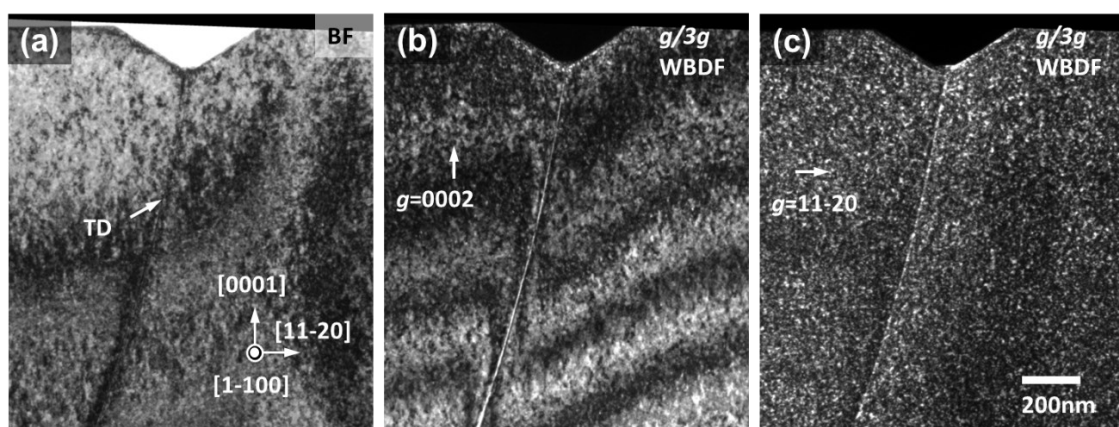


Fig. 6.14 $I_c = 20.7$, $L_d = 231.3$ nm の典型的な暗い 1C-M ピット直下に観察された転位の (a) BF 像, (b) $g = 0002$ の $g/3g$ WBDF 像および (c) $g = 11\bar{2}0$ の $g/3g$ WBDF 像.

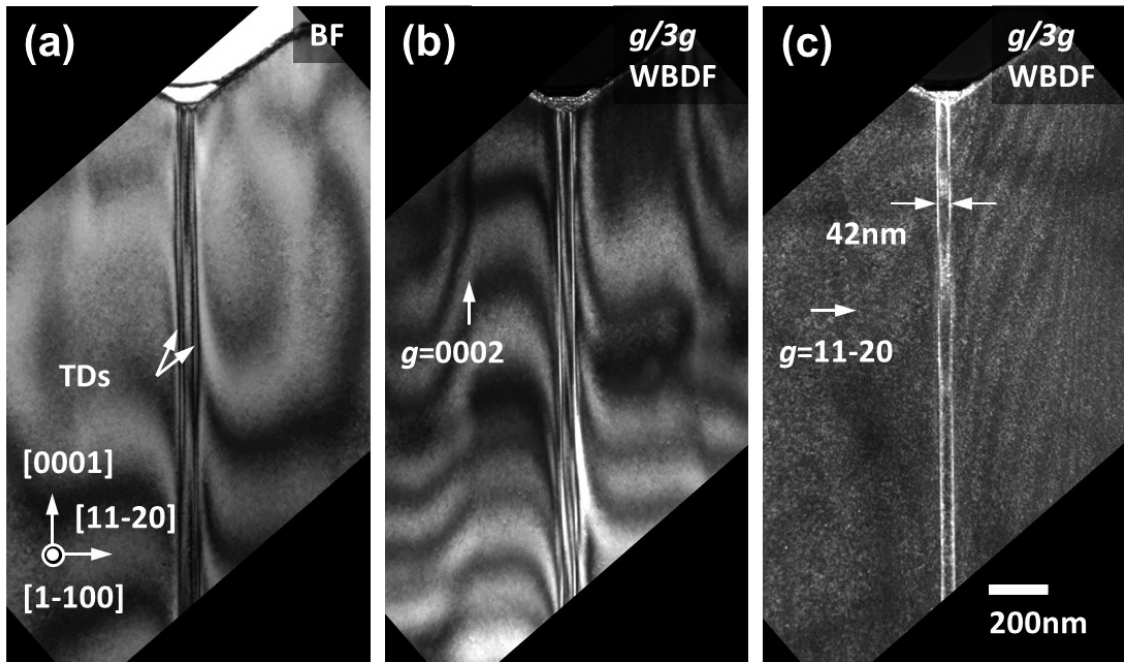


Fig. 6.15 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に分離した 2C-M ピット直下の転位対において観察された (a) BF 像, (b) $g = 0002$ の $g/3g$ WBDF 像および (c) $g = 11\bar{2}0$ の $g/3g$ WBDF 像.

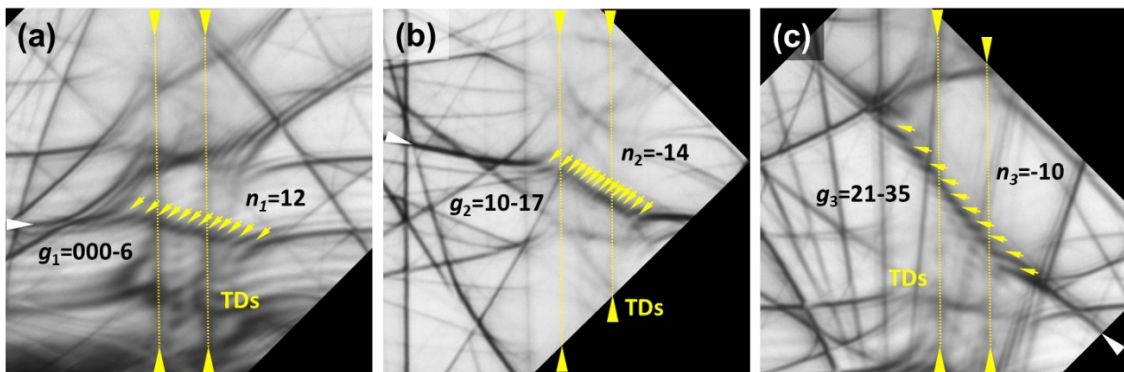


Fig. 6.16 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に分離した 2C-M ピット直下の転位対から取得した明視野 LACBED パターン. 3 種類の g ベクトルに対応するラウエ反射線を(a)~(c)に示す. 黄色の破線は転位線の位置を示している.

LACBED パターンの解析結果と $g/3g$ WBDF 像の観察結果を比較すると、2C-M ピット直下の 2本の転位は $(a+c)$ と $(-a+c)$ が対となった TMD-1 であるという重要な発見に至った。それらは反対の a 成分を持ち、互いに打ち消しあい、 a 成分のない $b = 2c$ の合成ベクトルを残す。WBDF 像から、2つの転位の間隔 (約 42 nm) は $\langle 0001 \rangle$ 方向に長く保たれており、この転位対はエネルギー的に有利であり安定な構造であることが分かる。転位の歪エネルギーが転位のバーガースベクトルの 2 乗にほぼ比例する ($E \sim b^2$)⁽⁶⁹⁾ と仮定して、対をなす TMD-1 について以下の 3つのケースを考慮した。① $b_1 = a+c$ と $b_2 = -a+c$ の 2本の TMD-1 が互いに離れている場合、全エネ

ルギー E_{tot} は $E_{\text{tot}} \sim 2(a+c)^2 = 2|a|^2 + 2|c|^2$; ②完全に反応して $2c$ TSDとなる場合、 $E_{\text{tot}} \sim (2c)^2 = 4|c|^2$; ③対をなす TMD-1 が十分に近接し、面内のひずみ場は相殺されるが、それぞれが独立した c 成分を保つ場合、 $E_{\text{tot}} \sim 2(c)^2 = 2|c|^2$ である。③の場合がエネルギー的に最も有利であり、これは今回の試料において観察された構造に対応する。42 nm の転位間隔は安定な距離と考えられ、全ひずみエネルギーが最も低くなるケースに相当する。

上記の $(a+c)$ と $(-a+c)$ の対をなす TMD-1 が2本の完全転位により構成されている点に注目する。これは、プリズム欠陥を構成する2本の同一の $(a/2+c/2)$ 部分転位が関与する構造とは異なるものである^(189, 190)。これら TMD 対の間に積層欠陥が形成されていることを示すコントラストは観察されなかった。また、この転位対の合成ベクトルは、 $a+c$ ではなく、 $2c$ である⁽¹⁹⁰⁾。そして、上記の二重転位芯構造は、幾つかのグループから報告されているオープンコアのナノパイプとは異なることも注目すべき点である^(184, 229, 230, 231)。 $g/3g$ WBDF 像では、2つの転位は鮮明な明るいコントラストを示すことから、ナノパイプの側壁ではなく転位であることが示唆される。LACBED の解析結果とエッチピット像もこの結論を支持している。InGaN では、同様の距離(約 40 nm)で転位芯が分離した TMD 対が報告されているが⁽²³²⁾、これらの転位の個々のバーガスベクトルと転位線方向は特定されていない。

次に、もう一つのタイプの 2C-M ピットについて考察する。Fig. 6.17 は、2C-M ピット直下にある転位の TEM 像であり、2本の転位が $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向に間隔を開けて並んでいる。転位線が FIB の抽出方向と若干ずれているからか、転位対は前例ほど完璧に薄膜試料内には収まっていない。しかし、エッチピット直下の短いセグメントは依然として観察され、2本の転位を TMD と同定した [Fig. 6.17 (b)および(c)]。転位対の間隔は約 79 nm であり、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に並ぶ転位対の場合より大きい値を取る。これらの転位は、薄膜試料の表面あるいは裏面に近過ぎるため、転位周辺のひずみ場が完全には保存されておらず、LACBED を用いて正確に転位対のバーガスベクトルを求めることができなかった。転位対が並ぶ方向が $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向と $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向で異なるのは、2つの転位の a 成分の関係が異なるためと推測される。つまり、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向に並ぶ転位対では、2つの転位の a 成分が反対になっているが、 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向に並ぶ転位対では、2つの a 成分が 60° または 120° の角度を形成している可能性がある。このような構造を明らかにするためには、更なる調査が必要である。

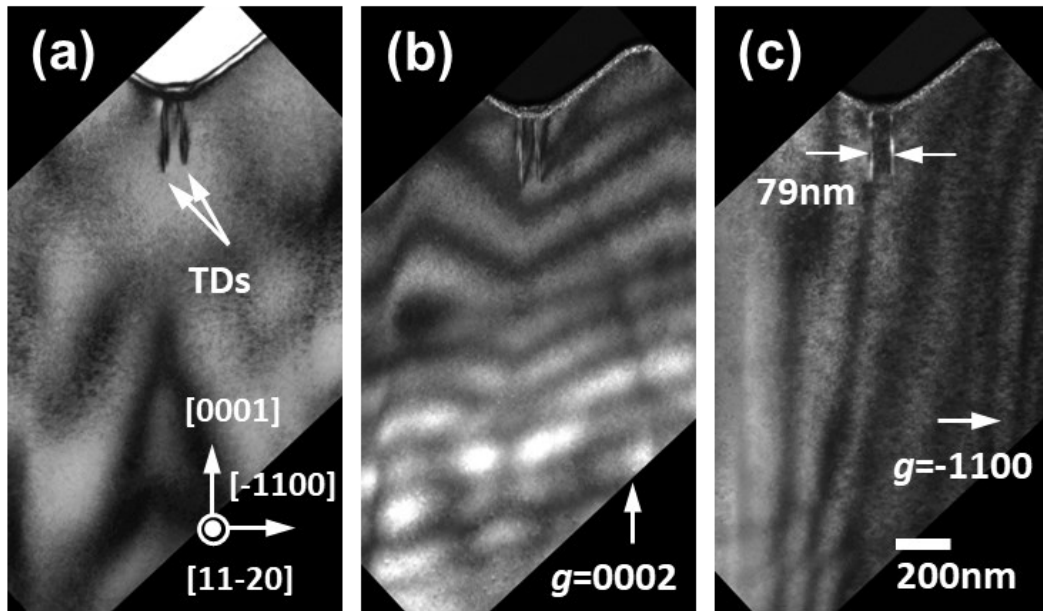


Fig. 6.17 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向に分離した 2C-M ピット直下の転位対において観察された (a) BF 像, (b) $g = 0002$ の $g/3g$ WBDF 像および (c) $g = \bar{1}100$ の $g/3g$ WBDF 像. この結果から転位対はどちらも貫通混合転位 (TMD) であることが分かる.

(3) L ピット直下の転位

Fig. 6.18 は L ピット直下に存在する転位の BF 像および WBDF 像である。 $g = 0002$ および $g = 11\bar{2}0$ の $g/3g$ 条件下で撮影された WBDF 像には転位コントラストが明瞭に確認できることから、この転位が TMD であることが分かる。この L ピット直下の転位についても、LACBED 法を用いて転位構造解析を行った。Fig. 6.19 は、同一平面上にない 3 種類の逆格子ベクトル $g_1 \sim g_3$ について取得した明視野 LACBED パターンを示している。転位線と LACBED パターンの交点に現れるノードの数と符号をもとに作成された連立 3 元 1 次方程式を以下に示す。

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} b = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -10 \\ -1 & -1 & 2 & 10 \\ 1 & 0 & -1 & 9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 10 \\ -7 \\ -10 \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

また、Eq. (6.5) を解くことにより導かれるバーガースベクトルが $b = [0\bar{1}1\bar{1}]$ であることから、 $m + c$ 転位 (TMD-2) であることが明らかとなった。L ピット直下の転位には、この $m + c$ タイプの転位 (TMD-2) 以外にも $3a + c$ タイプの転位 (TMD-1) も検出されている (図示せず)。これらの事実は、熔融 KOH + Na₂O₂ をエッチング液として用いた場合、ピットサイズがバーガースベクトルの大きさと正の相関を示すという我々の先行研究^(141, 217)でも確認されており、転位周辺のひずみ場がピットサイズを決定する支配因子であることが示唆される。このことは、Na₂O₂ 添加

による本エッチング法の重要な特徴であると考えられる。

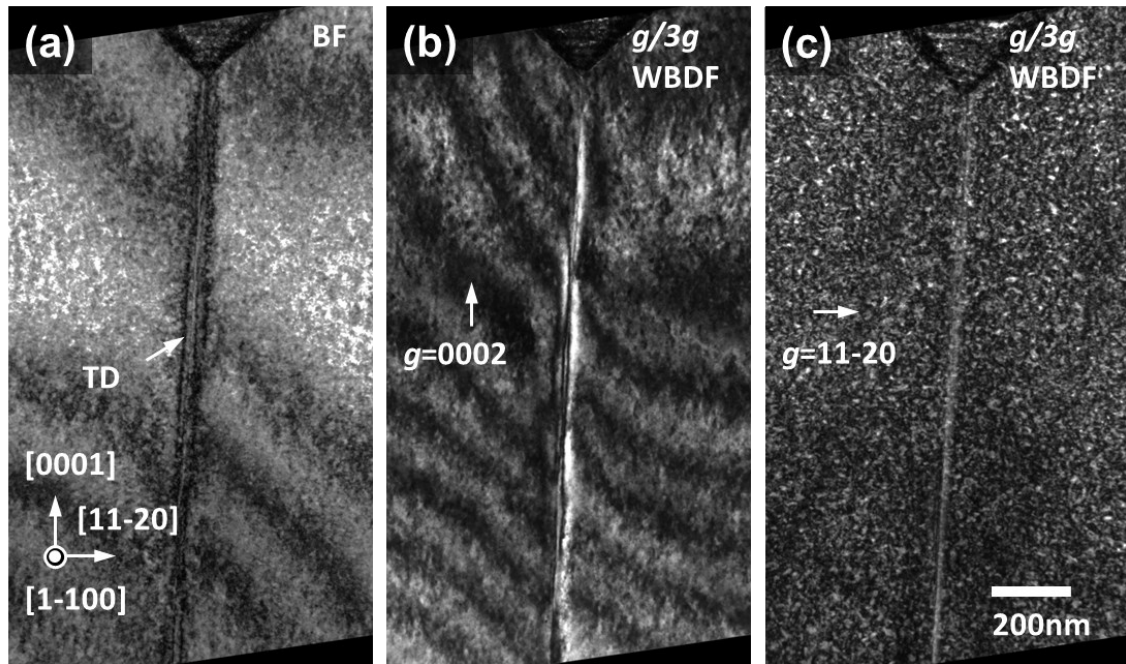


Fig. 6.18 Lピット直下の転位において観察された (a) BF 像, (b) $g = 0002$ の $g/3g$ WBDF 像および (c) $g = 11\bar{2}0$ の $g/3g$ WBDF 像. この結果から転位は TMD であることが分かる.

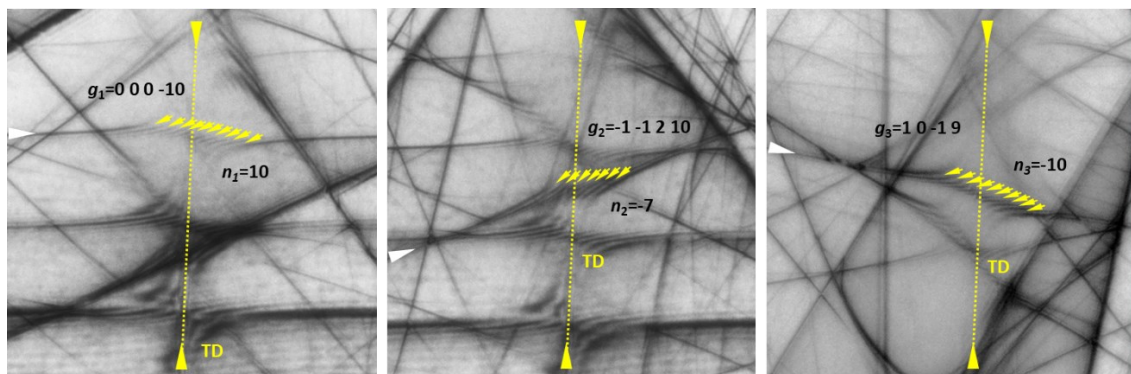


Fig. 6.19 Lピット直下の転位 (Fig. 6.18 と同じ転位) から取得した明視野 LACBED パターン. 黄色の破線は転位線の位置を示している. $g_1 \sim g_3$ および $n_1 \sim n_3$ の値を用いて方程式を作成.

ピットサイズの分布と TEM で同定されたバーガースベクトルとの相関を Fig. 6.20 にまとめた。転位の種類は $1a$ TED が最も多く、バーガースベクトルが小さく、S ピットを形成している。 $1c$ TSD と $a+c$ TMD-1 [$(a+c)$ と $(-a+c)$ の対をなす TMD-1 を含む] はバーガースベクトルが大きく、M ピットを形成する $1a$ TED より少ない。L ピットは比較的大きなバーガースベクトルを持つ転位に起因する。これらはエネルギー的に不利であり、より小さなバーガースベクトルを持つ複数の転位に分解する可能性がある。そのため、これらの転位は、密度が非常に低くなって

いる。今回の試料では、 $b=2a$ 、 $2c$ 、 $3a$ 、 $2a+c$ などの大きなバーガースベクトルをTEMで捉えることはできなかったが、我々のこれまでの研究では、Fig. 6.20のように、これらのバーガースベクトルはMまたはLピットにつながるはずであることが示唆されている。Liliental-Weber⁽²³³⁾は、サファイア上に初期成長したHVPE FS-GaNは、刃状転位とらせん転位が同程度であったが、混合転位の数が非常に多かったと報告している。Luら⁽²³⁴⁾は、エッチピット法とTEM分析により、有機金属化学気相成長法(MOCVD)により成長したGaN薄膜中のTDの半数がTEDで、残りの半数がTSDとTMDで、密度は同程度であることを示した。AlbrechtらがGaN基板の上にHVPEで成長させた厚さ400 μm の層では、TED、TSD、TMDの割合がそれぞれ23%、14%、63%であった⁽¹⁷⁸⁾。Sintonenらは、Ammonothermal FS-GaNの場合、TED、TSD、TMDの割合は、TD密度 $3.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ でそれぞれ0%、10%、90%⁽²³⁵⁾、TD密度 $8.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ の別の試料で0%、37%、63%と報告している⁽¹⁶⁵⁾。Ammonothermal FS-GaNについては、7種類の g ベクトルを用いて取得したX線トポグラフィから導出されるバーガースベクトルとして(我々の以前の研究から)、同様の結果が得られている⁽²³⁶⁾。初期の研究でのGaN薄膜や他の方法で成長させたFS-GaNと比較すると、幾つかのサプライヤーからの最近の市販HVPE基板(TD密度約 10^6 cm^{-2})は、約70~80%のTEDが支配的であることが分かる。各転位種の割合が文献によって異なることから、転位構造は成長方法、成長条件、総転位密度、GaN層の厚さおよび不純物種に強く依存することが示唆される。

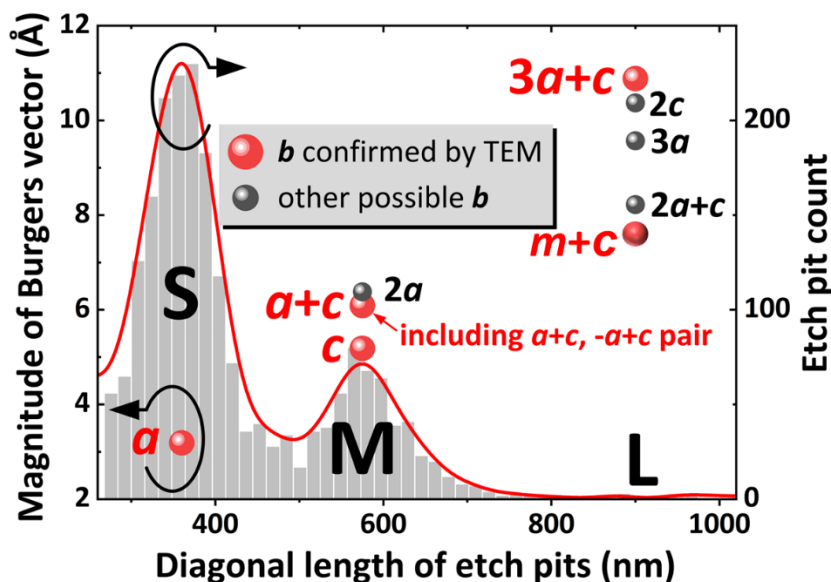


Fig. 6.20 ピットサイズ分布とTEMにおいて確認されたバーガースベクトルとの相関。

また、ピットサイズとバーガースベクトルとの対応については、KOHのみあるいはKOHとNaOHの混合ガスを用いた幾つかの文献におけるサイズ別の順位(らせん>混合>刃状)が我々の結果と矛盾している^(178, 180, 183, 237, 238)。本研究におけるエッチピットの形状的特徴は、KOH⁽²³⁴⁾

あるいは HCl ガスを用いて形成されるものとは異なる⁽¹⁹²⁾。これらの報告では、TMD に相当するエッチピットは 2 段ファセットを持ち断面方向に沿って眺めると三角形と台形の組み合わせとして観察される⁽¹⁹²⁾。

各転位種の NRR 挙動は、エッチピット法および TEM 観察により決定したバーガースペクトルと相関することから、それらの関係を以下のようにまとめる。我々の試料において最も強い NRR 中心は、数十 nm のピット芯の分離を有する TMD 対である。これらは、 c 成分が同じであるが a 成分が異なる 2 本の TMD で構成されている。2 番目に強い NRR 中心は、 $a + c$ TMD であり、 $1c$ TSD、 $1a$ TED、比較的大きなバーガースペクトルを有する転位 (L ピット) といった他の 3 種類は、同様に弱い NRR 中心である。その中でも、TED は最も弱い NRR 中心である (Table 6.1)。

Meissner らは、HVPE 成長させた Fe ドープ FS-GaN 層および Si ドープ GaN 膜について、CL およびエッチピット法を用いて研究を行った⁽¹⁸⁰⁾。彼らは、CL の暗点とエッチピットの間には 1 対 1 の相関関係を確認したが、ピットサイズとそれぞれの暗点のコントラストとの間には直接的な関係はなかった。彼らは、どのような転位も NRR 中心として機能するが、転位の種類が異なれば、様々な暗点のコントラストに起因することはないと述べている⁽¹⁸⁰⁾。彼らの結論の前半は、我々の結果や文献 (175) の結果と一致しているが、後半は我々の知見と異なっている。この不一致は、彼らの結晶と我々の結晶の不純物種や濃度が異なるために、バーガースペクトルが支配的ではなくなったことが要因と考えられる。Hino ら⁽¹⁹²⁾は、サファイア基板上に MOCVD で成長させた Si ドープ GaN エピタキシャル層を調査した。彼らは、PL 強度の減少を NRR の指標とし、HCl 気相エッチングで形成したエッチピットと TEM を用いて構造評価を行っている。その結果、PL 強度は TSD と TMD の総数によって減少するが、TED の密度には影響されないことが分かった。従って、GaN エピタキシャル層では TSD と TMD が支配的な NRR 中心であり、TED は NRR 中心として機能しないと結論づけている。なお、上記の結論は、個々の転位の観察ではなく、発光効率に対する転位の集団的効果に基づいて導き出されたものである。そのため、バーガースペクトルと NRR 挙動との間の関係が複雑である。Albrecht ら⁽¹⁷⁸⁾は、CL 暗点のコントラストについての研究を行い、エッチピットに基づいて転位種との相関を取っている。彼らが用いた試料は、我々の研究の試料と同様の成長方法、厚さ、転位密度、不純物濃度であったが、彼らは、 $1c$ TSD が CL 中の NRR 中心として不活性であるのに対し、TED と TMD が活性であることを見出した。TSD に関する彼らの結果は、我々の結果や文献 (180)、(192) の結果と異なっている。山本ら⁽¹⁷⁶⁾は、CL を装備した TEM 装置を用いて、GaN/InGaN 多重量子井戸構造の NRR 挙動と転位のバーガースペクトルの同時観察を行った。彼らは、 $a + c$ TMD が $1a$ TED よりも強い NRR 中心であることを発見したが、TSD は TEM 薄膜試料内に存在しなかったため、順位づけされなかった。TED と TMD に関する彼らの結論は、我々の結論と一致する。

InGaN/GaN 構造の GaN についても、NRR の挙動と転位種との相関が盛んに研究されている^(239, 240)。例えば、InGaN/GaN 量子井戸では、全ての転位タイプが NRR 中心となるが、TED は直接 NRR 中心として作用し、TSD および TMD はその表面ピットの幾何学的要因を通じて間接的

に再結合に影響を与えることが報告されている^(239,240)。なお、FS-GaNにおける転位のNRR挙動をデバイス構造におけるそれと直接比較することは困難である。

Hirschらによって提案されたモデル⁽¹⁹⁰⁾は、我々の観察において $a+c$ TMDが $1c$ TSDよりも強いNRR中心である理由(2つの転位種の下位分類は1C-Mピットに属する)を説明する可能性を与えている。彼らはSTEMを用いて $a+c$ TMDのコア構造を調べ、 $a+c=(a/2+c/2)+(a/2+c/2)+SF$ という分解機構を確認した。分解後の全エネルギーは、元の $a+c$ TMDのそれよりも低かった。TMDはTSDよりも大きなバーガースベクトルをもつことに加え、部分転位によって拘束された2次元欠陥は分解していない $1c$ TSDに比べてより強いNRRをもつと予想される。部分転位間の分解幅は非常に小さいことが予想されるため⁽¹⁹⁰⁾、WBDF観察の分解能の限界から、今回のサンプルのTMDに分解があるかどうかは判断できない。この点を明らかにするためには、TMDを終端方向からSTEM観察する必要がある。

エッチピット分類をもとに、TEMにより正確に決定した転位のバーガースベクトルとCLにより評価したNRR挙動との関係をTable 6.3にまとめる。半導体の光学材料応用において、発光特性を評価する指標の一つに発光量子効率がある。この発光量子効率は、発光(輻射再結合)過程と非発光(非輻射再結合)過程という二つの因子の競合によって決定されるが、どちらの因子によって支配されているかを切り分けて評価することは難しいとされてきた。しかし近年、直接遷移型のZnO半導体において、外部からの励起頻度を低い状態から高めていった場合の発光量子効率の変化は、非輻射再結合過程の頻度の低下(非輻射再結合寿命の増加)が輻射再結合過程の頻度の増加(輻射再結合寿命の減少)より顕著に生じることが小島らにより報告されている⁽²⁴¹⁾。一般に、格子欠陥の少ない結晶ほど強く発光することから、直接遷移型のGaN結晶においても、非輻射再結合を生じる格子欠陥の密度を低減する、あるいは非輻射再結合寿命の短い格子欠陥の生成を抑制することが望ましいと考えられる。

Table 6.3 本調査結果のまとめ

| Burgers vector (TEM) | NRR (CL) | Pit size (etching) | Dislocation line (MPPL/TEM) | Note |
|---|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| a | Weak | S | Near $\langle 0001 \rangle$ | Dominant type (~76%) |
| c | Weak | 1C-M | Near $\langle 0001 \rangle$ | |
| $a+c$ | Intermedium | 1C-M | Tilt from $\langle 0001 \rangle$ | Possible dissociation |
| $a+c, -a+c$ pair | Strong | 2C-M $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | Perfect $\langle 0001 \rangle$ | Stable distance 42 nm |
| $a+c, a(60^\circ \text{ or } 120^\circ)+c$ pair | Strong | 2C-M $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ | Perfect $\langle 0001 \rangle$ | Inconclusive about a -component |
| $m+c, 3a+c$ | Weak | L | Near $\langle 0001 \rangle$ | Possible dislocation reaction |

6.3.3 HVPE-GaNにおける転位線の3次元可視化

次に、転位線の進展方向について記述する。Fig. 6.21 (a)はMPPL観察領域のエッチピット像である。3段階のピットサイズ全てが画像に現れている。Z=0(試料表面)からZ=47.2 μm の深

い領域まで ΔZ ピッチを固定し、合計 201 枚の MPPL 像 (Z 方向スライス) を撮影した。GaN の屈折率 ($n = 2.36$) を考慮し、選択した Z 値は実際の基板内の深さに対応している⁽²⁴²⁾。Fig. 6.21 (b) ~ (d) は、それぞれ $Z = 0$ 、 $Z = 23.6$ 、 $Z = 47.2 \mu\text{m}$ における MPPL 像である。 $Z = 0$ において観察される暗点は、エッチピットと一致する位置にある。暗点のコントラストは、表面のエッチピットが入射光を散乱するためその影響を受けている。この影響は、 $Z > 5 \mu\text{m}$ では無視できるほど小さくなるが、ここでは CL の場合のように MPPL の暗点のコントラストと転位の NRR 挙動を論じることはしない。その代わりに、暗点の位置と深さによる変化に注目する。Fig. 6.21 (b) の白破線枠で示した領域内の暗点を Fig. 6.21 (c)、(d) と比較すると、暗点の数、位置ともに異なっていることが分かる。Fig. 6.21 (e) および (f) は、201 枚の MPPL 像を用いて再構成した転位の 3 次元画像を、それぞれほぼ c 軸方向と $\langle 1\bar{1}0n \rangle$ 方向に沿って投影した図である。転位コントラストは、見やすくするために反転させている。

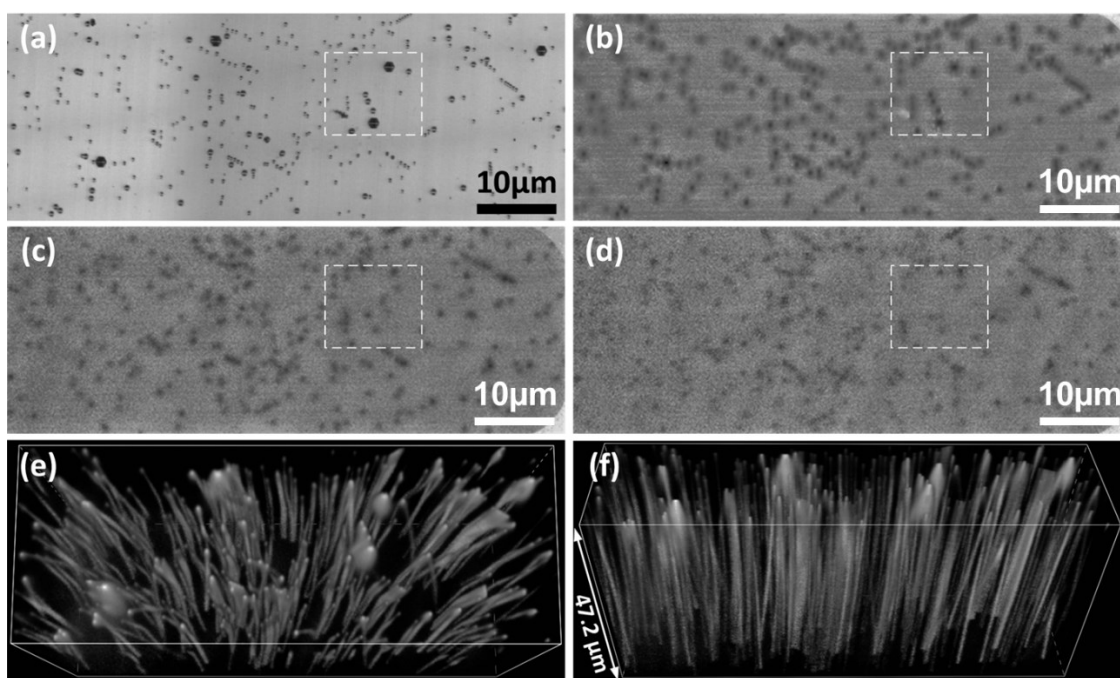


Fig. 6.21 (a) エッチピット像, (b) $Z = 0$, (c) $Z = 23.6 \mu\text{m}$, (d) $Z = 47.2 \mu\text{m}$ において同一領域から取得した多光子励起フォトルミネッセンス (MPPL) 像. (e), (f) は 3 次元再構成された転位像. 転位のコントラストを反転しているため見やすくなっている.

数十 μm のスケールで見ると、顕著な傾きや湾曲の例外はあるものの、ほとんどの転位線は c 軸にほぼ平行である。さらに詳しく観察すると、Fig. 6.22 に示したように、S ピット直下の TED ($S_1 \sim S_3$) は傾斜角 5° 未満でほぼ c 軸に平行であることが分かる。2C-M ピット直下の転位は完全に c 軸に沿っているが、大きな傾きを持つ転位は常に 1C-M ピット (M_3 , M_4) に対応している。6.3.2 項で述べた TEM 観察結果と比較すると、 $a+c$ TMD は大きな傾きをもつ可能性があると考えられる⁽¹⁹⁰⁾。L ピットについては、エッチピット直下で伝播する転位対 (「L」と記した転位線)

が存在することが分かった。Fig. 6.22 (a) では、 M_4 以外に L ピット近傍にエッチピットが無いことから、L ピット直下の 2 つの転位 [Fig. 6.22 (b)] は明らかにこの L ピットに対応していることが分かる。比較的大きなバーガースベクトルをもつ転位に対応する L ピットは、小さなバーガースベクトルをもつ複数の転位が反応した結果であると推測される。Fig. 6.18 の TEM 像には転位線が 1 本しか観察されないことから、反応点は TEM の観察範囲より深いことが示唆される。

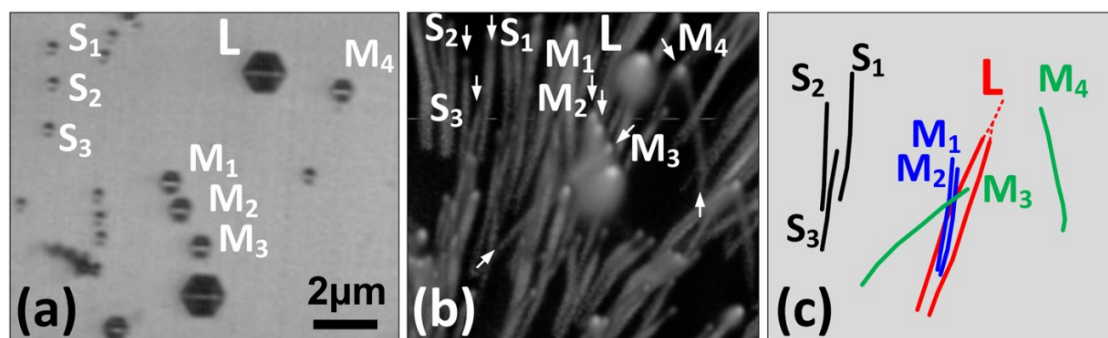


Fig. 6.22 Fig. 6.21 の白破線枠内に観察される転位の (a) エッチピット像, (b) MPPL 像, (c) 模式図.

ここで議論した転位の NRR 挙動は、表面から取得した CL に基づいているため、転位の傾きは結論に大きな影響を及ぼさない。しかし、縦型 GaN PN ダイオード⁽¹⁸⁴⁾や SBD⁽¹⁸⁵⁾などの実際のデバイス構造では、より深い領域での転位線方向や転位周辺への不純物の蓄積が、光学特性や電気特性に大きな影響を与える可能性があることに留意する必要がある。最後に、転位周辺に蓄積される外来不純物種が転位の NRR 挙動に強く影響するだけでなく、転位芯構造も重要な要因となる可能性があることを指摘しておく⁽¹⁹⁰⁾。松原らは、バーガースベクトルが同じであっても、転位芯構造としては数種類の原子配列をもつ可能性があることを TEM 観察により明らかにしている⁽²⁴³⁾。これは、不純物の影響が無くても、局所的な化学量論からの変化により、転位芯周辺の電子状態が異なる可能性があることを意味している⁽²⁴⁴⁾。これらの対象を分類するためには、球面収差補正装置を搭載した STEM や STEM-EELS を用いた転位芯構造の詳細な調査が必要である。

6.3.4 MOCVD-GaN/Si の転位構造

(1) GaN の成長過程における転位密度変化

初めに、断面観察結果について記述する。Fig. 6.23 は TEM/STEM を用いて撮影した Si 基板上の AlGaN/GaN の全体構造を示す断面 ADF-STEM 像と各層の制限視野電子線回折 (SAED) パターンである。核生成層において高密度の転位が発生し、その転位が SLS 層内にまで進展している。SLS の転位は c 軸にほぼ平行で、核生成層から GaN 層にかけて転位密度が減少していることが分かる。GaN 層では、SLS との界面付近で転位線の c 軸からの傾きと転位密度の顕著な減少が観察された。しかし、GaN/SLS 界面での転位閉じ込めによる転位数の顕著な減少は観察されなかった。GaN 層内の上部では、傾斜転位の数が減少し、ほとんどの転位が c 軸にほぼ平行であ

った。核生成層では、SAED パターンの高次の回折スポットが分割・回転しており、核生成層の結晶粒は Si 基板とほぼエピタキシャルな関係を保っているものの、わずかに傾きと回転があることが分かる。SLS 層では、 c 軸方向に並んだサテライトスポットが SLS 全域にわたって観察される高次回折スポットと重なっていることが確認された。透過スポットの水平面を挟んで対称なスポットを選び、Fig. 6.23 (c)の挿入図に拡大したスポット画像を示した。観測されたサテライトスポットは、透過スポットの水平面に対してほぼ対称であることが確認された。したがって、SLS 層内では c 軸方向の格子定数は少なくとも 2つの値を持つが、 a 軸方向の格子定数の変動は SAED の検出限界以下であることが分かった。GaN 層内では、SAED パターンにストリーク、分裂、回転は観察されず、格子の配列がほぼ一様であった。

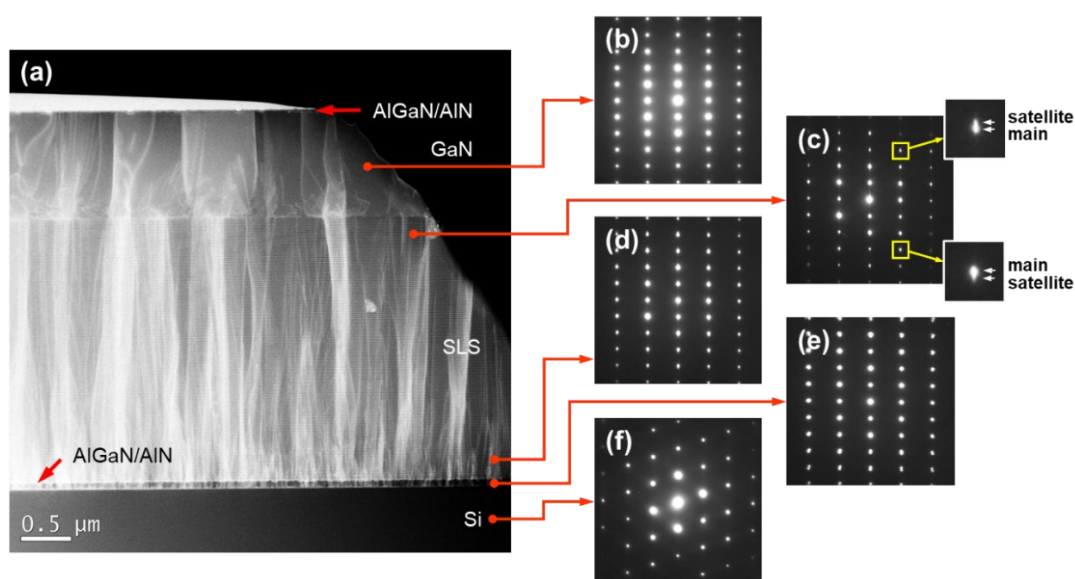


Fig. 6.23 (a) STEM により撮影された Si 上の AlGaIn/GaN の全体構造を示す断面 ADF 像. (b) GaN 層, (c) 上部歪超格子 (SLS) 層, (d) 下部 SLS 層, (e) AlGaIn/AlN 核生成層, (f) Si 基板から取得した SAED パターン.

Fig. 6.24 (a), (b)および(c), (d)は、それぞれ $g = 0002$ と $g = 11\bar{2}0$ の二波励起条件において撮影された像である。Fig. 6.24 (a), (c)は明視野像、Fig. 6.24 (b), (d)は $g/3g$ WBDF 像である。Fig. 6.24 (a) と (b)では、バーガスベクトルの $\langle 0002 \rangle$ 成分を有する c 転位と $c+a$ 転位が、Fig. 6.24 (c) と (d)では、バーガスベクトルの $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 成分を有する a 転位と $c+a$ 転位が検出されていることが分かる。観察時の幾何学的配置 ($g = 11\bar{2}0$) により、観察領域内のすべての a 転位が検出可能である。Fig. 6.24 (b)において観察された転位は、Fig. 6.24 (d)で全て検出された。この結果から、 c 成分を有する転位は、GaN 層中の $c+a$ 転位であることが分かる。このように、純粹ならせん転位は検出されなかった。また、GaN/SLS 界面での新たな転位形成は観察されなかった。なお、GaN 層において転位線が終端しているように見える箇所は、転位線の終端ではなく、転位線の傾きを示している。傾いた転位は、厚さ約 120 nm の薄膜試料の表面あるいは裏面に抜けてしま

うからである。実際、Fig. 6.24 (b)では、GaN層の中央部に黄色矢印で示した2本の転位が出現していることが確認できる。GaNの成長方向に沿った転位密度の変化をFig. 6.25にまとめた。界面近傍の転位密度は、転位傾斜による転位密度の変化に対して転位の閉じ込め効果の重量を避けるため、GaN/SLS界面上ではなく、界面から50 nm上方で測定を行っている。全転位密度は、GaN成長に伴い 2.4×10^{10} から $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ へと減少した。また、 $c + a$ 転位と a 転位の数もGaN成長に伴い減少した。界面付近から中心部への転位密度の減少は60%であったが、中心部から表面への転位密度の減少は界面付近の転位密度の20%であった。このように、GaN層の下半分の転位密度の減少が顕著であった。転位密度が大きく減少している領域は、傾斜転位領域と重なっていることが分かる。Fig. 6.26は、Fig. 6.24 (d)に示したGaN/SLS界面の拡大像である。Fig. 6.26には、GaN中のSLSから伝播した転位対が反応することにより形成されたハーフループ(黄色矢印で示す)が観察される。ハーフループを形成する転位は c 軸から傾いており、転位線と c 軸のなす角は大きく 60° 以上であった。GaN層でハーフループを形成する転位の反応は、転位を消滅させ、転位密度を低下させることが指摘されている⁽²⁰⁷⁻²¹²⁾。

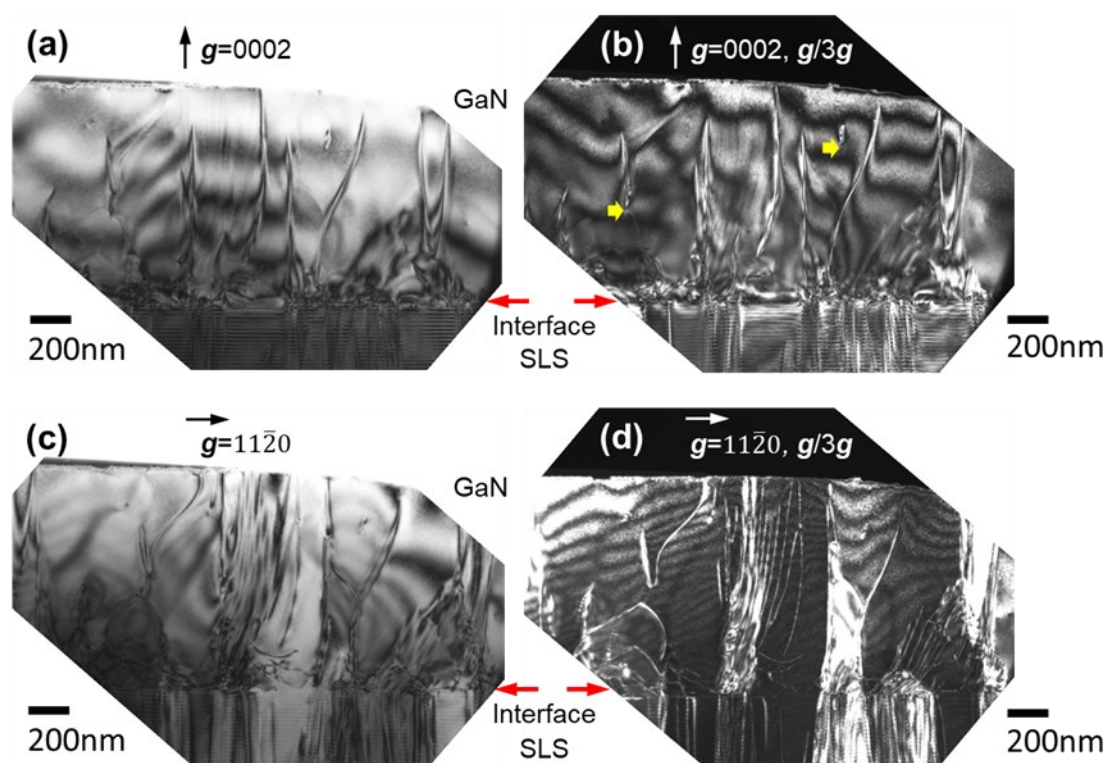


Fig. 6.24 逆格子ベクトル $g = 0002$ を用いて取得した GaN 層の断面。(a) 二波励起明視野 (TBBF) 像, (b) WBDF 像および逆格子ベクトル $g = 11\bar{2}0$ を用いて取得した GaN 層の断面, (c) TBBF 像, (d) WBDF 像. 暗視野像は $g/3g$ 条件で撮影した. 全ての像は同一視野で撮影されている. GaN 層中央部に現れる転位は(b)に黄色い矢印により示した.

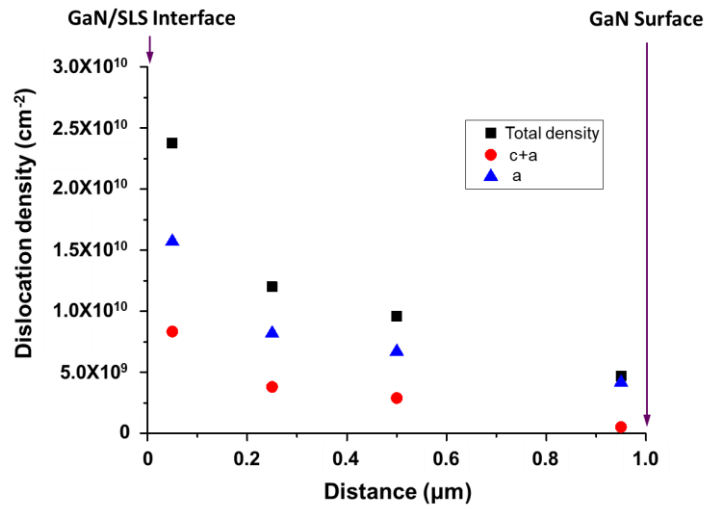


Fig. 6.25 GaN/SLS 界面から表面までの転位密度の厚さ依存性.

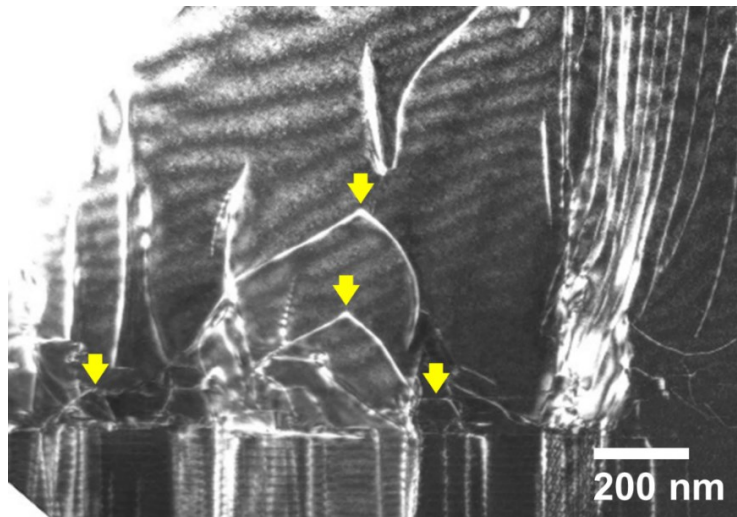


Fig. 6.26 逆格子ベクトル $\mathbf{g} = \mathbf{11\bar{2}0}$ を用いて取得した GaN/SLS 界面の断面 WBDF 像の拡大画像. 黄色矢印はハーフループ転位を示している.

次に、プランビュー観察結果について述べる。Fig. 6.27 より、GaN/SLS 領域から取得した Raman スペクトルは、Si (520.6 cm^{-1})、GaN E_2^H (565.8 cm^{-1})、SLS を構成する AlGaN E_2^H (574.6 cm^{-1}) の 3 つのピークを有していることが分かる。GaN 層の Raman シフトが無ひずみの GaN より 2 cm^{-1} 小さいことから、 $0.5 \sim 0.6 \text{ GPa}$ の引張応力を示していることが分かる^(245, 246, 247)。Fig. 6.28 は、[0001] 投影における GaN 層のプランビュー明視野像である。観察領域は $2.4 \times 3.2 \mu\text{m}^2$ 、GaN/SLS 界面から $200 \sim 400 \text{ nm}$ 上方である。貫通転位と BPD の密度は、それぞれ $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ と $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。この光学条件では純粋な c 転位は検出できないが、得られた転位密度は、前述の断面 TEM 像を用いて推定した転位密度と比較して妥当な値であった。また、TD の多くは配列しており、分散しているものは少なかった。転位のバーガスベクトルが同じであれば、転

位の配列は歪エネルギーを減少させるため、分散型転位よりも配列型転位の方が安定である。TDの多くは点ではなく線として検出されたことから、Fig. 6.28のようにTDは c 軸に対して平行ではなく傾いていることが分かった。この傾斜転位は、Fig. 6.26のような断面像にも観察されている。形状を考慮すると、転位傾斜は転位の反応・消滅の可能性を高めることになる。したがって、どのような動きで転位が傾くのかを調べるのが重要となる。

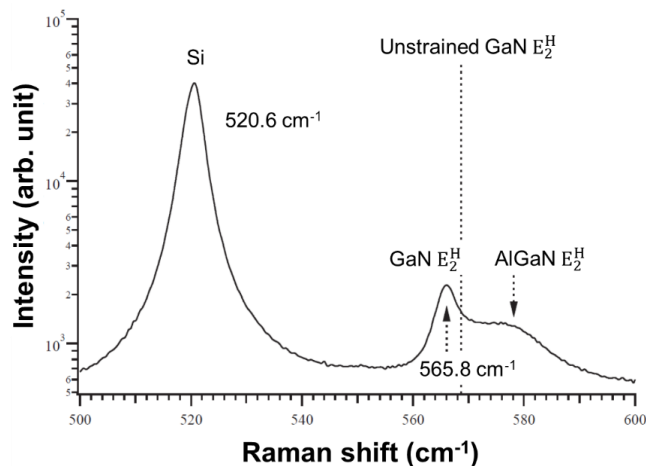


Fig. 6.27 GaN/SLS から取得した Raman スペクトル. Raman 強度は対数スケールにより表示.

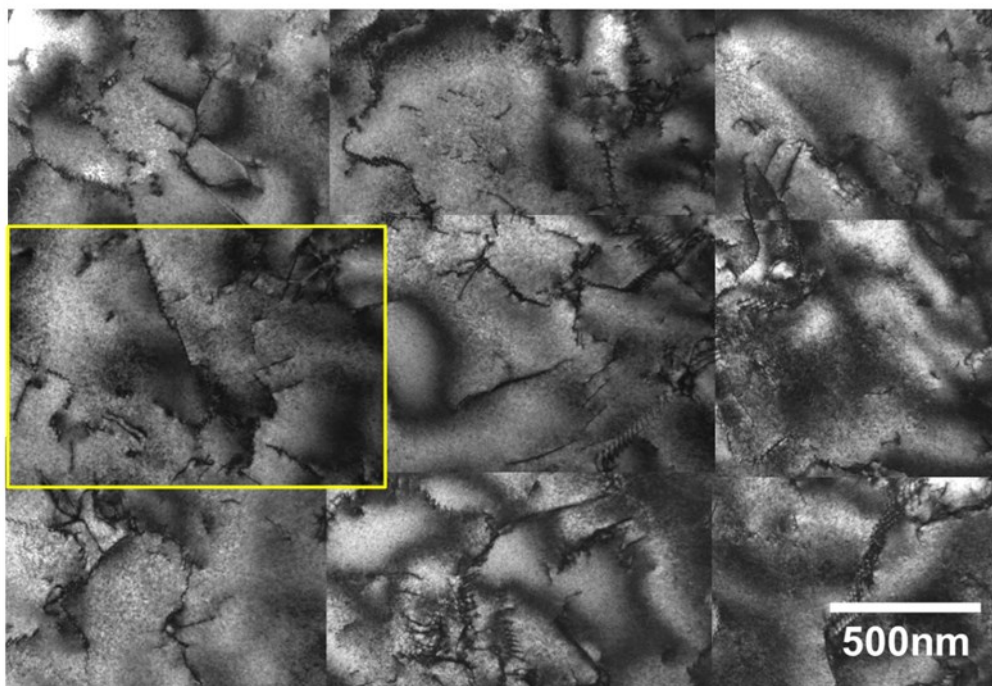


Fig. 6.28 [0001]投影における GaN(0001)層のプランビュー明視野像.

転位線とそのバーガースベクトルの関係についてプランビュー観察を行うことで、どのような動きで転位傾斜が生じているのかを知ることができる。プランビュー観察では、刃状転位 ($\mathbf{b} = a = 1/3\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$) と混合転位 ($\mathbf{b} = c + a = 1/3\langle\bar{1}2\bar{1}3\rangle$) を見ることができる。Fig. 6.29 (a)~(e) は、六方晶 GaN の a 転位または $c + a$ 転位に関連したすべり系である。貫通転位は底面すべり(a)以外のすべり系において glide することができる。転位がプリズム面上を glide 運動によって傾斜した場合 [Fig. 6.29 (b)], 転位線は Fig. 6.29 (f) のようにプリズム面上に位置するはずである。Fig. 6.29 (b) は a 転位の場合であるが、 $c + a$ 転位もプリズム面上を glide するため、プリズム面上に存在するはずである。そのため、Fig. 6.29 (k) に示すように、プランビュー観察において転位線はバーガースベクトルに平行であった。一方、転位線がバーガースベクトルに平行でない場合は、climb 運動 [Fig. 6.29 (g)] とピラミッド面上での glide 運動 [Fig. 6.29 (h)~(j)] の両方によって形成されることがある。しかし、転位がピラミッド面上を glide する時、転位線の長さは幾何学的に決まるため、バーガースベクトルに直交する長さによってピラミッド面上か否かを分類することができる。Fig. 6.29 (h) および (m) に示すように、 $\{10\bar{1}1\}$ ピラミッド面上を glide するバーガースベクトルに垂直な転位線の投影長さ (L_1) は、次のように計算することができる。

$$L_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{a}{c} \cdot t \quad (6.6)$$

a (0.3189 nm) と c (0.5178 nm) はそれぞれ a 軸方向と c 軸方向の格子定数を示す。 t は試料の厚さ (120 nm) である。したがって、 L_1 は 64 nm である必要がある。 $\{10\bar{1}1\}$ 面上の $c + a$ 転位の投影長 (L_2) [Fig. 6.29 (i), (n)] と $\{10\bar{1}2\}$ 面上の a 転位の投影長 (L_3) [Fig. 6.29 (j), (o)] のピラミッド面への a 転位の投影長 (L_3) を算出することができる。

$$L_2, L_3 = \sqrt{3} \cdot \frac{a}{c} \cdot t \quad (6.7)$$

L_2 、 L_3 は 128 nm であった。

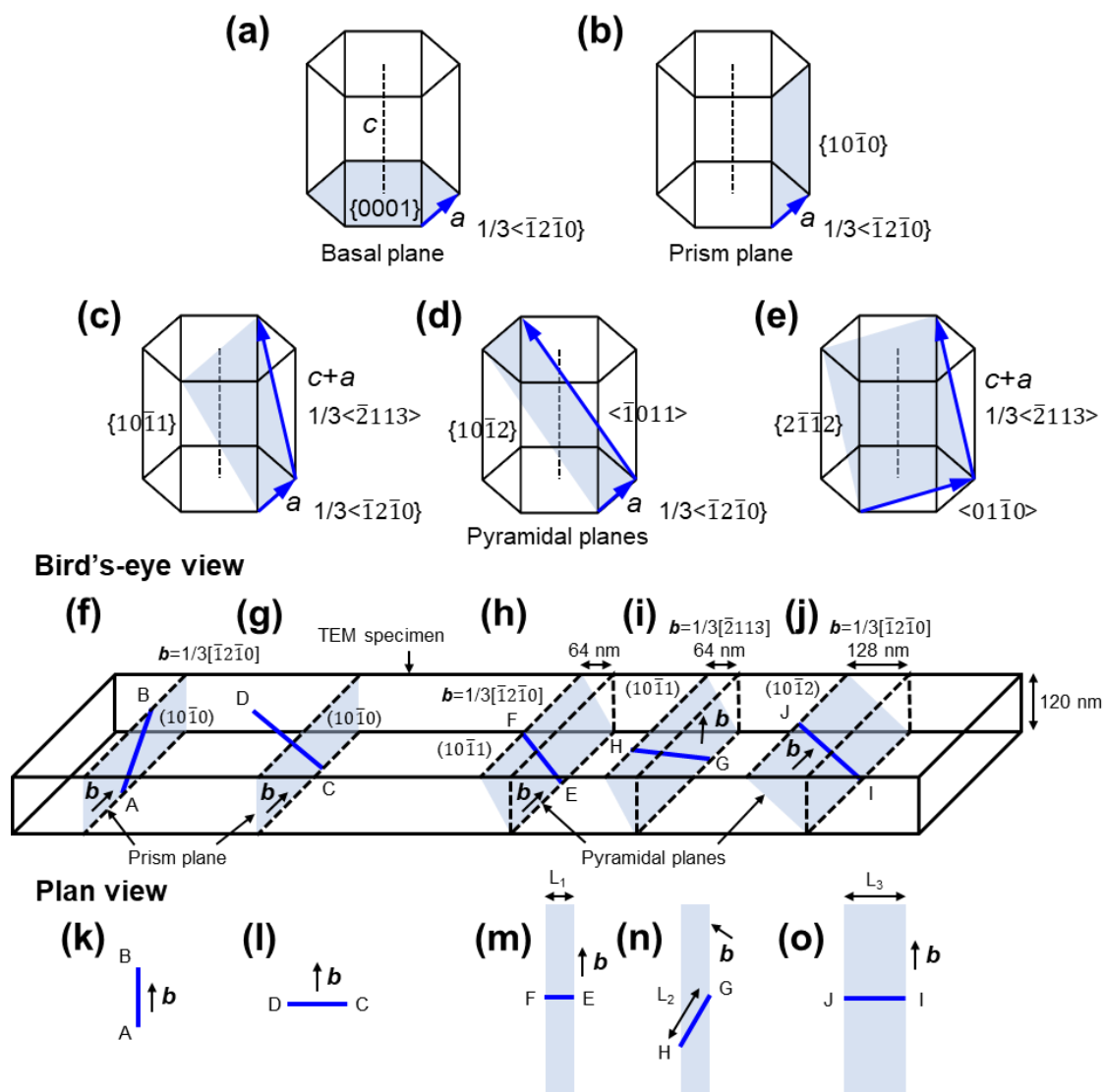


Fig. 6.29 (a)~(e) a 転位と $c+a$ 転位のすべり系. すべり面, 転位線, バーガースベクトルの関係を鳥瞰図 (f)~(j), 平面図 (k)~(l) に示した. (f) および (k) 以外はバーガースベクトルに垂直な転位線が描かれている. (f, k) 転位がプリズム面上を glide する様子. (g, l) 転位のプリズム面外への climb 運動. (h, m) 転位の $\{10\bar{1}1\}$ ピラミッド面上における glide 運動. (i, n) $c+a$ 転位の $\{10\bar{1}1\}$ 面上での glide 運動. (j, o) $\{10\bar{1}2\}$ ピラミッド面上の転位の glide 運動. $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$ ピラミッド面上の $c+a$ 転位の glide 運動は $\{2\bar{1}\bar{1}2\}$ 面上のバーガースベクトルに垂直な転位が底面転位 (BPD) であるため示していない.

Fig. 6.30 (a) は、Fig. 6.28 の黄色い四角で示した部分を拡大した明視野像である。Fig. 6.30 (b)、(c)、(d) は、それぞれ $g = 10\bar{1}0$ 、 $g = 01\bar{1}0$ 、 $g = 1\bar{1}00$ で撮影された WBDF 像である。バーガースベクトル (b) 方向は、 $g \cdot b = 0$ に関する像コントラストを用いて決定することができる。転位線上の両矢印がバーガースベクトルの方向を示している。Fig. 6.30 では、便宜上、 b と平行な転位

線を破線矢印、 b と平行ではない転位線を実線矢印で表している。上述したように、 b と平行な転位はプリズム面上を glide 運動して傾斜する。Fig. 6.30 (a)の転位 A~D は、その b に対して垂直で、長さは 180 nm 以上、63 nm、127 nm と離れていた。これらの結果から、転位 A~D はピラミッド面 ($\{10\bar{1}1\}$ 面および $\{10\bar{1}2\}$ 面) やプリズム面 ($\{10\bar{1}0\}$ 面) 上に無いことが分かる。したがって、転位 A~D は climb 運動によって傾いたものである。残りの平行ではない転位についても、転位線の投影長さとバーガスベクトルと転位線のなす角度を用いて、ピラミッド面上か否かを幾何学的に判断した。転位の中には、ピラミッドすべり面上に無いものもあれば、ピラミッドすべり面上に存在するものもあった。ピラミッドすべり面上に無い転位は、climb 運動により傾斜していた。また、ピラミッドすべり面上にある転位は、glide 運動により傾斜していると考えられるが、曖昧さを含んでいる。また、 a 転位のピラミッドすべり面は、 a 成分が共通である場合、 $c + a$ 転位のすべり面とは異なっていた。例えば、 $b = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ 転位のピラミッドすべり面は $(10\bar{1}1)$ 面と $(10\bar{1}2)$ 面であるが、 $b = 1/3[\bar{1}2\bar{1}3]$ 転位のそれは $(0\bar{1}11)$ 面と $(1\bar{2}12)$ 面であった。プランビュー観察では a 転位と $c + a$ 転位の両方が見つかったため、 a 転位のピラミッドすべり面上の転位が $c + a$ 転位である可能性もあり、その逆もあり得る。しかし、climb 運動と glide 運動の両方が傾斜転位を発生させていることは明らかである。glide 運動だけでなく、climb 運動にも GaN 層と SLS の格子ミスマッチや熱膨張係数差によるひずみを緩和する機能があることが分かった。climb 運動は、余分な格子面の面積を変化させることで歪みを緩和する^(206, 248)。原子や空孔の拡散が climb 運動を可能にするため、1403 K でのエピタキシャル成長や冷却プロセスで活動する。1127 K での N の拡散係数 $0.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ は climb 運動を起こすのに充分であるため、climb 運動の下限は 1127 K より低いようである^(246, 249)。

転位の傾きは、GaN と SLS の格子ミスマッチおよび熱膨張係数差によって発生するひずみを緩和しているものと推測される。この推測は、ラマン測定で示された歪んだ GaN 層によって裏付けられた。転位の傾きは、転位反応の機会を増やし、転位密度の減少をもたらすことから、climb 運動と glide 運動による転位傾斜を引き起こす GaN 層と SLS の間のひずみ制御が重要であることが示唆される。

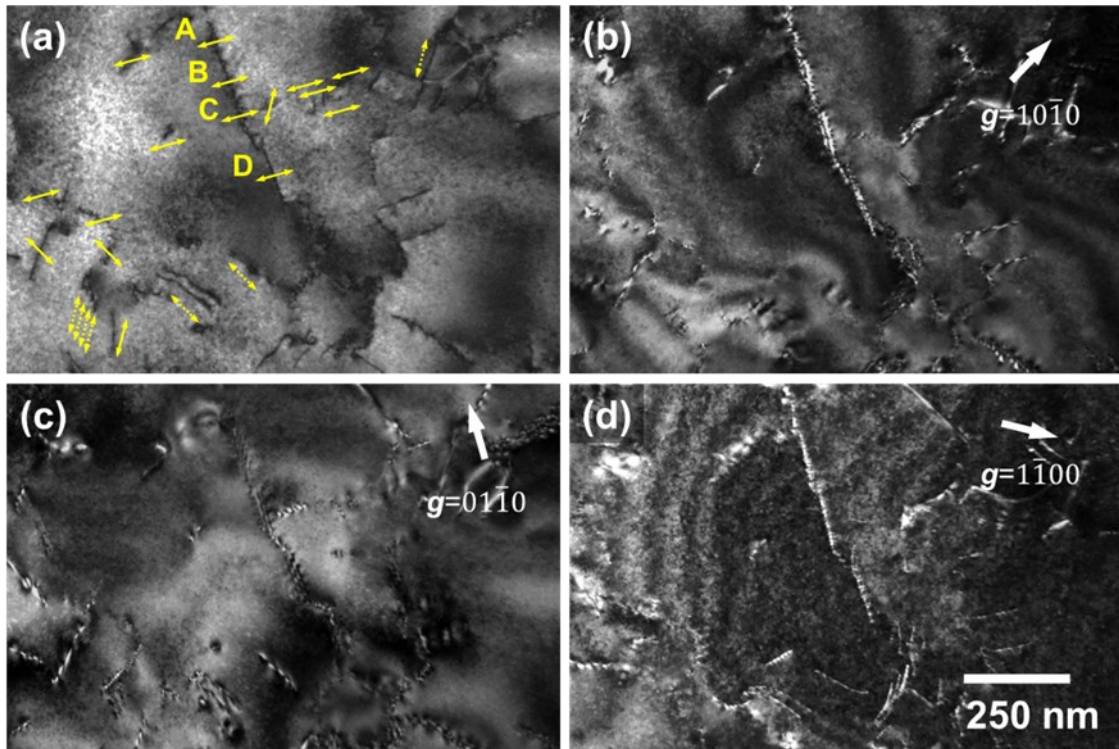


Fig. 6.30 (a) Fig. 6.28 の黄色い四角で示した領域のプランビュー明視野像 ([0001]方向に電子線を入射). (a)と同一視野の $g/3g$ WBDF 像. 逆格子ベクトル (b) $g = 10\bar{1}0$, (c) $g = 01\bar{1}0$, (d) $g = 1\bar{1}00$. (a)の転位線上/近傍の両矢印はバーガースベクトルの方向を示している. 転位線と b が平行な場合は破線矢印, 平行ではない場合は線実線矢印で示した. 転位の b に直交する転位線に A-D と表記.

(2) GaN 成長過程における転位反応 (部分的な対消滅)

Fig. 6.23 (a)に示した Si 基板上の AlGaIn/GaN の全体構造を示す断面 ADF-STEM 像に観察される核生成層では、転位が高密度に生成され、SLS 内を c 軸にほぼ平行に伝播していることが分かる。核生成層から GaN 層にかけては、エピタキシャル成長方向に沿って転位密度が徐々に減少していた。AlGaIn/AlN SLS や界面での新たな転位の発生は見られず、GaN 層での転位密度の著しい減少が観察された。Fig. 6.31 には Fig. 6.23 (a)の GaN 層の一部を拡大した断面 ADF-STEM 像を示す。一部の転位は c 軸から傾いており、GaN 層ではハーフループや逆 Y 字型の転位が観察された。

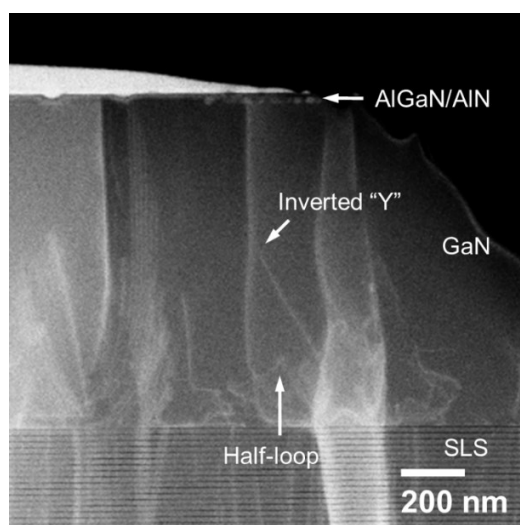


Fig. 6.31 Fig. 6.23 (a)の GaN 層の一部を拡大した断面 ADF-STEM 像.

断面観察では転位密度が高過ぎて、他の転位が形成するひずみ場の影響を受けない転位、すなわち LACBED 観察に適した転位を見つけることが難しい。一方、プランビュー試料の観察可能な領域が断面試料に比べて非常に大きいことから、ここではプランビュー試料での転位観察を試みた。Fig. 6.32 は、GaN 層を(0001)方向から観察したプランビュー明視野像である。観察領域は、GaN/SLS 界面から 200~400 nm の範囲に相当する。TD の多くは配列しているが、孤立した TD もわずかに観察された。また、 $L_1 \sim L_4$ と表記したほぼ(0001)面上に横たわる転位 (LD) も観察された。測定領域における TD と LD の密度はそれぞれ $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ および $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であった。LD は、Fig. 6.31 の断面 ADF-STEM 像に示すように、転位が傾くことで他の転位と相互作用する確率が高くなるため、転位反応や消滅の確率が TD よりもはるかに高くなることが本項 (1)より分かっている。そこで、Fig. 6.32 の L_1 で示される複合転位について、WBDF 法および LACBED 法による評価を行った。複合転位は、Fig. 6.33 (a)の[0001]晶帯軸入射の明視野像に示すように、水平に近い長い暗線と、その中央部を起点として上方に延びる短い暗線から構成されることが分かる。Fig. 6.33 (b)~(c)に示した暗視野像における転位コントラストのフリンジ間隔は、電子線投影(厚さ)方向の転位位置(消衰距離)に依存する。すなわち、その間隔は、転位線が(0001)面に対して平行に近づくほど長くなり、大きな角度を持つほど短くなるため、フリンジ間隔をもとに転位種 (TD なのか LD なのか)を見分けることができる。Fig. 6.33 (b)の暗視野像では、転位線の交点に対して左側と上方に延びる転位線部分は短いフリンジ間隔であり、右側に延びる転位線部分は長いフリンジ間隔である。この事実から、観察された複合転位は、左側と上側に進展する部分がそれぞれ TD-1 と TD-2 であり、右側に進展する部分が LD によって構成されていることが明らかとなった。Fig. 6.33 (b)~(d)は、それぞれ逆格子ベクトル $\mathbf{g} = 10\bar{1}0$, $\mathbf{g} = 01\bar{1}0$, $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ を用いて $\mathbf{g}/3\mathbf{g}$ 条件下で撮影した WBDF 像である。 $\mathbf{g} = 01\bar{1}0$ での暗視野像観察では、全ての転位コントラストが消失している。したがって、3 つの転位のバーガースベクトルの方向は、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ に関する像コントラストに基づいて、 $[\bar{2}110]$ 方向に平行な成分を有して

いることが明らかとなった。なお、バーガースベクトルの c 成分 ($[000n]$ 成分) は、電子線入射方向が $[0001]$ 方向に平行の場合、WBDF 観察では検出できないことが分かっている。

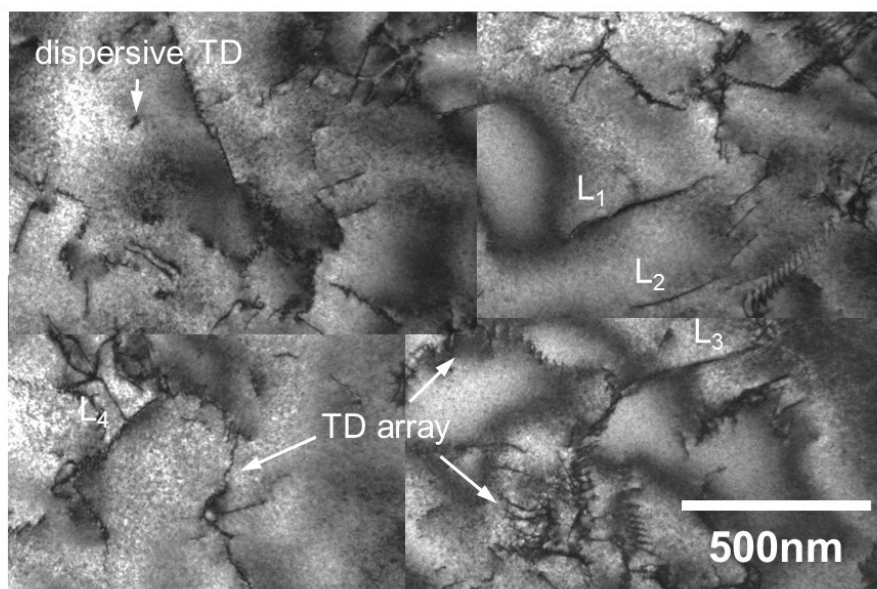


Fig. 6.32 GaN 層を(0001)方向から観察したプランビュー明視野像. (0001)面内に横たわる転位を $L_1 \sim L_4$ として示す.

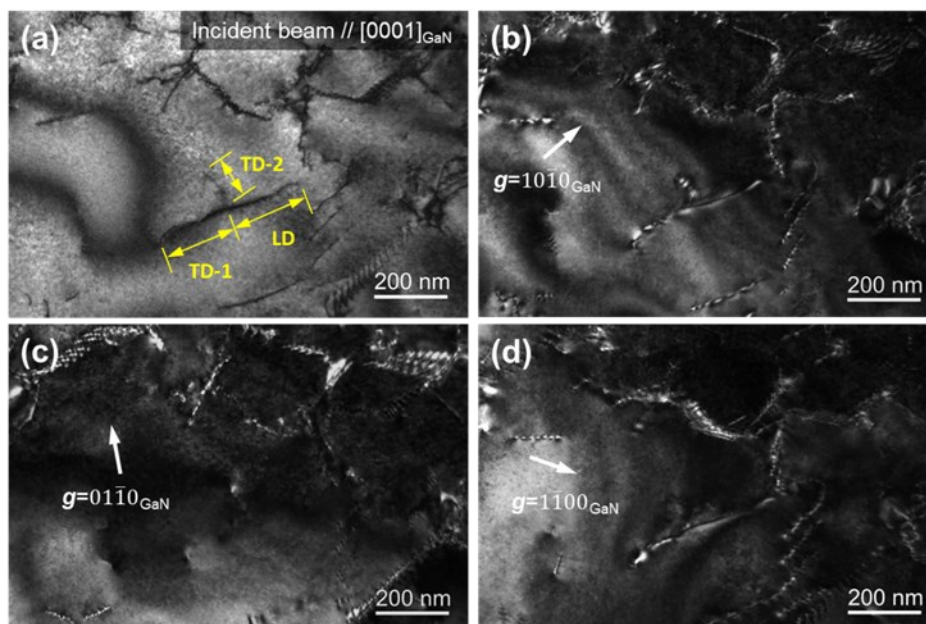


Fig. 6.33 (a) Fig. 6.32 において L_1 として示した複合転位の $[0001]$ 晶帯軸入射のプランビュー明視野像. (b)~(d) は (a) の領域に対応した逆格子ベクトル (b) $g = 10\bar{1}0$, (c) $g = 01\bar{1}0$, (d) $g = 1\bar{1}00$ の WBDF 像. 2 つの TD (TD-1 および TD-2) と 1 つの LD の複合構造が観察される.

個々の転位のバーガスベクトルを正確に決定するために、LACBED 観察を行った。Fig. 6.34 (a)~(c)は、TD-1を含む領域から得られた3種類の逆格子ベクトルに対する明視野 LACBED パターンである。図中の D は転位 TD-1、L はラウエ反射線を示す。転位芯周辺の格子変位に伴うひずみ場から、転位線がラウエ反射線と交差する領域において変位の絶対値に対応するノードが現れる。したがって、逆格子ベクトル \mathbf{g} の反射線がバーガスベクトル \mathbf{b} の転位線と重なる時、計測されるノードの数 n は $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ の関係を満足する^(71, 151)。 n の符号は、反射線の曲がりの方向から決定した。反射線の曲がりの方向をどのように定義するかの詳細は、文献 (71)、(151)、(250) に記載されている。このように、3種類の \mathbf{g} ベクトルのノード n を測定し、上述の関係式から得られる連立 3 元 1 次方程式を解くことで、バーガスベクトルの符号と絶対値を決定することができる。なお、3種類の \mathbf{g} ベクトルは同一平面上にないことに注意が必要である。

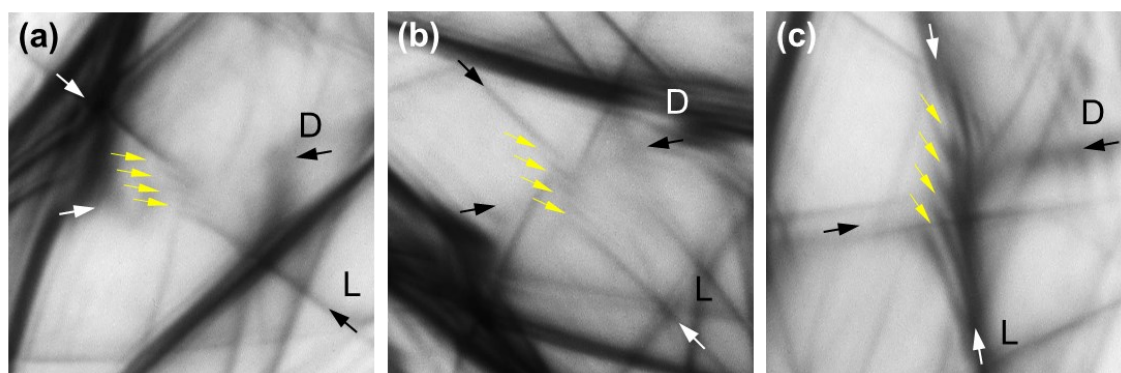


Fig. 6.34 3種類の逆格子ベクトルを用いて TD-1 を含む領域から取得した明視野 LACBED パターン。(a) $\mathbf{g} = 5\bar{1}\bar{6}1$, (b) $\mathbf{g} = \bar{4}040$, (c) $\mathbf{g} = 4\bar{2}\bar{2}0$.

Fig. 6.34 (a)のラウエ反射線は、 $5\bar{1}\bar{6}1$ 反射を利用して撮影されたものである。TD-1とラウエ反射線の交点において、負符号の4本のノードが観察された ($n = -4$)。同様に、 $\bar{4}040$ 反射と $4\bar{2}\bar{2}0$ 反射より、それぞれ4本の正符号のノードと4本の負符号のノードが観測された。TD-1のバーガスベクトル $[\mathbf{b} = (u, v, t, w), t = -(u + v)]$ は、以下の3つの方程式を満たす。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 5 & 1 & -6 & 1 \\ -4 & 0 & 4 & 0 \\ 4 & -2 & -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4 \\ 4 \\ -4 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

この連立方程式を解くことにより、TD-1のバーガスベクトルは、 $\mathbf{b}_{TD-1} = 1/3[\bar{2}113]$ と決定された。従って、この転位は、 $c+a$ の混合転位であった。

同様に、TD-2の明視野 LACBED パターンを観察したところ、 $5\bar{1}\bar{6}1$ 、 $\bar{5}050$ 、 $\bar{4}220$ の反射をそれぞれ用いて、6本の負符号ノード [Fig. 6.35 (a)]、5本の正符号ノード [Fig. 6.35 (b)]、4本の正

符号ノード [Fig. 6.35 (c)] が観察された。TD-2 のバーガースベクトル $[b = (u, v, t, w), t = -(u + v)]$ は、以下の3つの方程式を満たす。

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \end{pmatrix} b = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 5 & 1 & -6 & 1 \\ -5 & 0 & 5 & 0 \\ -4 & 2 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -6 \\ 5 \\ 4 \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

この連立方程式を解くことにより、TD-2 のバーガースベクトルは、 $b_{TD-2} = 1/3[\bar{2}11\bar{3}]$ となり、TD-2 は、 $-c + a$ の混合転位であることが明らかとなった。

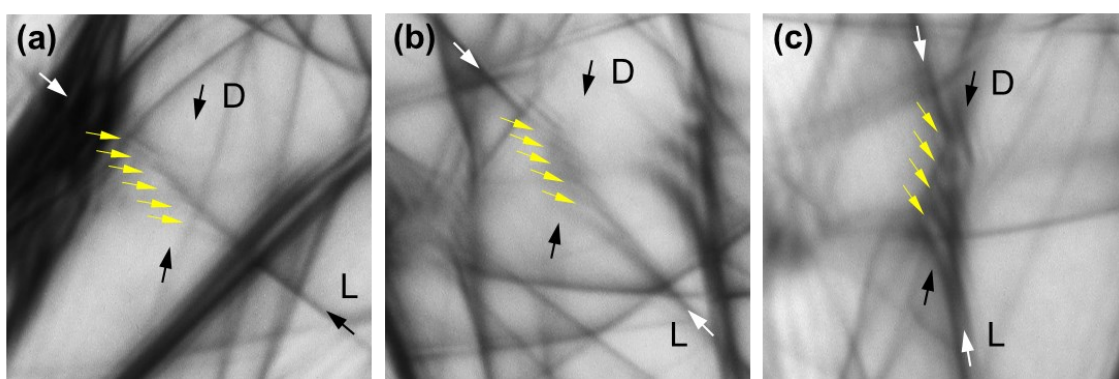


Fig. 6.35 3種類の逆格子ベクトルを用いて TD-2 を含む領域から取得した明視野 LACBED パターン. (a) $g = 51\bar{6}1$, (b) $g = \bar{5}050$, (c) $g = \bar{4}220$.

同様に、右側の LD の LACBED 観察も試みた。しかしながら、様々な g ベクトル条件において妥当なノードが観測されなかった。これは、LD が試料表面に近接していたためと推測される。田中らは、転位のひずみ場全体を収束ビームがカバーしていれば、LACBED 観察が可能であることを指摘している^(71, 151, 250)。LD が試料表面に近い場合、表面側のひずみ場が解放されるため、転位とラウエ反射線の交点における妥当なノード形成が抑制される。しかし、前述の WBDF 観察の結果、LD のバーガースベクトル b_{LD} は $[\bar{2}110]$ 方向に平行な成分を持つことが判明した。転位反応 $TD-1 + TD-2 \rightarrow LD$ の下では、バーガースベクトル保存則を用いると、TD-1、TD-2、LD のバーガースベクトルは、以下ようになる。

$$b_{TD-1} + b_{TD-2} = b_{LD} \quad (6.10)$$

決定したバーガースベクトル $b_{TD-1} = 1/3[\bar{2}113]$, $b_{TD-2} = 1/3[\bar{2}11\bar{3}]$ を Eq. (6.10) に代入すると、LD のバーガースベクトルは、 $b_{LD} = 2/3[\bar{2}110]$ となり、 $2a$ 転位と決定された。また、TEM 観察中に試料を傾けることで、GaN 層において TD-1 と TD-2 は LD よりも下方に存在することが分かった。観察された複合転位の構造を Fig. 6.36 にまとめる。Fig. 6.36 に示すように、TD-1 の転位

線とバーガースベクトルは同一すべり面である(0110)面上にあるが、TD-2の転位線とバーガースベクトルは同一すべり面上には無いことが分かった。したがって、TD-1とTD-2の転位運動は、それぞれ glide と climb と考えられる。

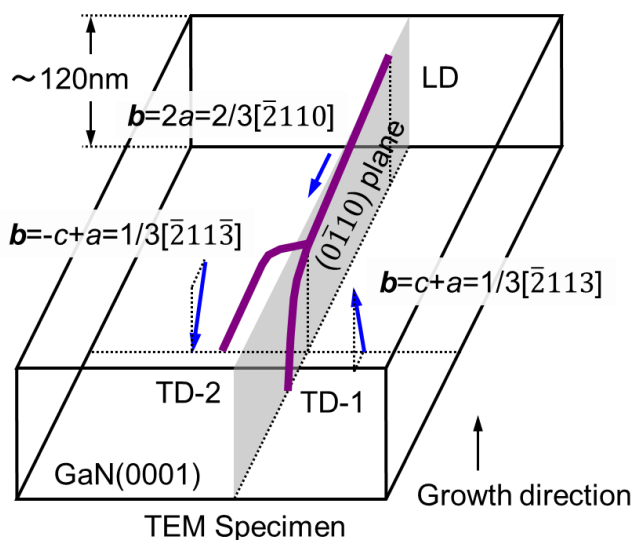


Fig. 6.36 TEM 試料中の複合転位の模式図.

原子や空孔の拡散を伴う climb 運動は、glide 運動よりも高い温度で起こる。1127 K での N の拡散係数 $0.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ⁽²⁵¹⁾ は climb 運動を起こすには十分な大きさであるため、1127 K 以上で climb 運動が起こる可能性がある。したがって、1403 K でのエピタキシャル成長中あるいは 1403 K から 1127 K までの冷却過程において climb 運動を起こし、TD-1 と TD-2 が反応する可能性が高いことが分かった。

転位エネルギーに注目すると、エピタキシャル成長過程と冷却過程においても、 $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位の反応が起こりやすいことが分かる。エピタキシャル成長過程では、 $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位が反応して $2a$ 転位を形成することは好ましいが、 $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位の転位エネルギーは、 $2a$ 転位のそれよりも高いため、 $2a$ 転位の $c+a$ と $-c+a$ への分解はあり得ない [$|c| > |a|$] である時、 $(c+a)^2 + (-c+a)^2 > (2a)^2$ 。この反応がエピタキシャル成長中に起こると、Fig. 6.37 に示すように転位構造が逆 Y 型の構造になり、転位密度が減少する。冷却中の $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位の相互作用でも $2a$ 転位が形成されるが、この現象はバルクの 4H-SiC においても断面 X 線トポグラフィーにより観察されている^(252, 253)。この場合、 $2a$ 転位は $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位が相互作用する部分に限られ、 $2a$ 転位の両側は $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位で構成されている。 $c+a$ 転位と $-c+a$ 転位がエピタキシャル成長中または冷却中に反応したことは、 $2a$ 転位が表面に出ていることから判断できる。現時点では、Fig. 6.36 に示すように、観察された LD の右側が TEM 試料の表面で切り取られているため、 $2a$ 転位がいつ形成されたかは判断できない。

(3) GaN 成長後の転位反応 (b の方向のみの変化)

GaN 層の転位密度は、エピタキシャル成長に伴い $2.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \sim 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ へと減少した。GaN 層の転位反応を解析するためプランビュー観察したところ、 $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ という複合転位密度を確認した。WBDF 法および通常の明視野法で分析した結果、複合転位は屈曲型、T 型、X 型の 3 種類に分類された。屈曲型はハーフループ転位である。T 型の複合転位は、本項(2)において記述した転位である。本項(3)では、X 型の複合転位について詳述する。Fig. 6.38 (a)は、 $[0001]$ 方向から投影した X 型複合転位のプランビュー明視野像である。複合転位の形状は、“V”と逆“V”の転位間に短い転位線を介して縦に繋がっている。種々の逆格子ベクトル (逆格子ベクトル $\mathbf{g} = 10\bar{1}0$, $\mathbf{g} = 01\bar{1}0$ および $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$) を用いて $\mathbf{g}/3\mathbf{g}$ 条件において撮影した複合転位の WBDF 像をそれぞれ Fig. 6.38 (b), (c) および (d) に示した。図中左上の転位 D_1 と右下の転位 D_4 のコントラストは、 $\mathbf{g} = 10\bar{1}0$ 条件下において最も弱くなった。したがって、 D_1 と D_4 のバーガースベクトルは、Fig. 6.38 (b) に示すように、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ に関係する像コントラストから、 $[1\bar{2}10]$ 方向に平行な成分を有していることが分かる。同様に、中央の短い転位線 D_3 のバーガースベクトルは、Fig. 6.38 (c) に示すように、 $\mathbf{g} = 01\bar{1}0$ の条件下で中央の短い転位線のコントラストが最も弱くなるため、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に平行な成分を持つと判断される。また、Fig. 6.38 (d) に示すように、 $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ の条件では右上 D_2 と左下 D_5 の転位のコントラストが検出されないことから、 D_2 と D_5 のバーガースベクトルは $[11\bar{2}0]$ 方向に平行な成分を有していることが分かる。

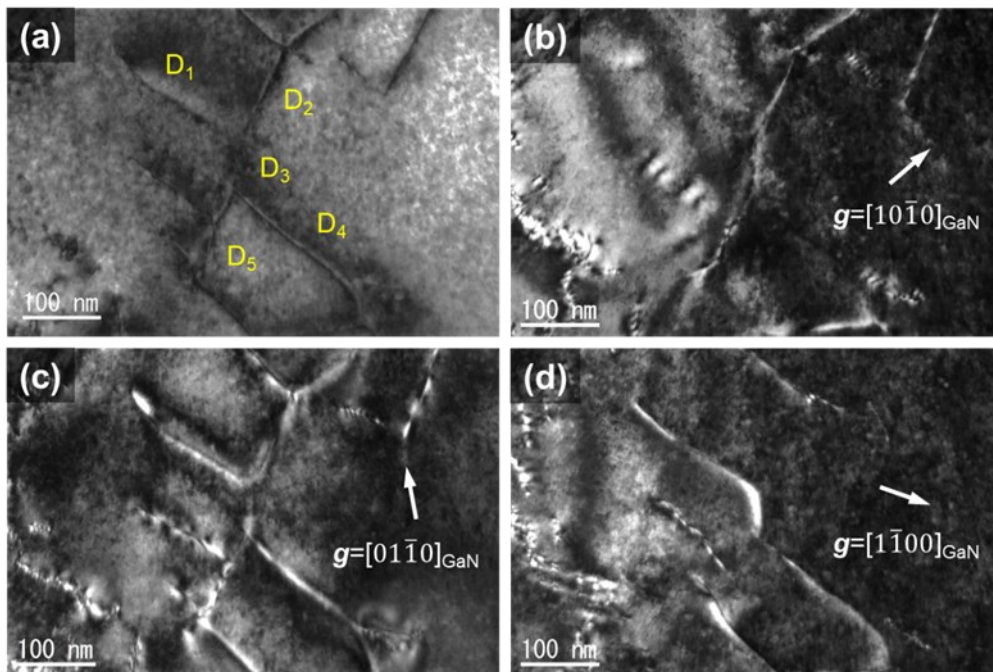


Fig. 6.38 (a) 複合転位のプランビュー明視野像. 入射電子線は $[0001]$ 方向に平行である. (a)と同じ領域の逆格子ベクトル (b) $\mathbf{g} = 10\bar{1}0$, (c) $\mathbf{g} = 01\bar{1}0$, (d) $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ の $\mathbf{g}/3\mathbf{g}$ 条件下で撮影された WBDF 像.

$\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ の関係式を用いる WBDF 法ではバーガースベクトルの方向しか決定できない点と、 $[0001]$ 方向にほぼ平行に電子線を入射するこの WBDF 観察の光学条件では $[000n]$ 成分の変位情報が得られない点から、 $[000n]$ 成分を含むバーガースベクトルの方向、符号、大きさが決定できる LACBED 法を適用した。Fig. 6.39 (a)~(c)は、ラウエ反射線 L と転位 D_1 の交差領域から得られた 3 種類の逆格子ベクトルの明視野 LACBED パターンを示す。図中の D および L はそれぞれ転位線とラウエ反射線を示す。

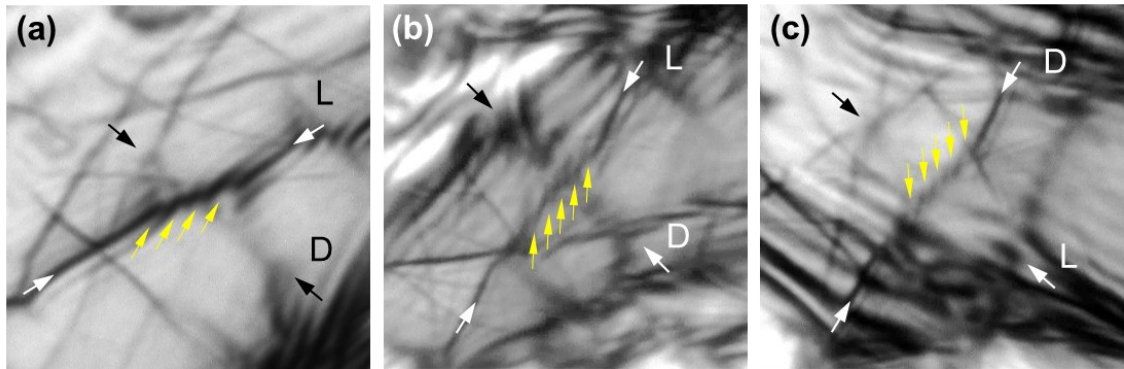


Fig. 6.39 3 種類の逆格子ベクトル (a) $\mathbf{g} = \bar{2}4\bar{2}0$, (b) $\mathbf{g} = 5\bar{5}00$, (c) $\mathbf{g} = 5\bar{5}01$ を用いて転位 D_1 を含む領域から取得した明視野 LACBED パターン. ラウエ反射線および転位線はそれぞれ L および D と表記. ラウエ反射線上の黄色矢印はノードを示す.

Fig. 6.39 (a) のラウエ反射線は、 $\bar{2}4\bar{2}0$ 反射を利用して撮影したものである。転位線 D_1 とラウエ反射線の交差領域では、4 本の負符号のノードが観察された。同様に、 $5\bar{5}00$ 反射と $5\bar{5}01$ 反射を用いて 5 本の正符号のノードが観察された。 D_1 のバーガースベクトル $[\mathbf{b} = (u, v, t, w), t = -(u+v)]$ は、以下の 3 つの方程式を満たす。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{g}_1 \\ \mathbf{g}_2 \\ \mathbf{g}_3 \end{pmatrix} \mathbf{b} = \begin{pmatrix} \mathbf{n}_1 \\ \mathbf{n}_2 \\ \mathbf{n}_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} -2 & 4 & -2 & 0 \\ 5 & -5 & 0 & 0 \\ 5 & -5 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ -(u+v) \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -4 \\ 5 \\ 5 \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

上述の連立方程式を解くことにより、 D_1 のバーガースベクトルは $\mathbf{b}_{D_1} = 1/3[1\bar{2}10]$ と決定された。従って、この転位は c 成分を含まない純粋な a 転位である。本項(3)では、これを a_1 と表記する。また、 $[1\bar{2}10]$ 成分を有する \mathbf{b}_{D_1} は、前述の WBDF 解析の結果と整合する。

同一平面上に無い様々な種類の逆格子ベクトル \mathbf{g} を用いて、同様に $D_2 \sim D_5$ の明視野 LACBED パターンを取得し、反射線の曲がりの方向およびノードの数を計測した。それぞれの逆格子ベクトル \mathbf{g} におけるノード n の数と符号を Table 6.4 に示した。転位 $D_2 \sim D_4$ の LACBED パターンは 3 種類の逆格子ベクトルを取得しているため、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = n$ の関係式で表される連立 3 元 1 次方程式を解くことにより、 $D_2 \sim D_4$ のバーガースベクトルを決定した。その結果得られたバーガース

ベクトル D_2 ($\mathbf{b}_{D_2} = 1/3[11\bar{2}0]$)、 D_3 ($\mathbf{b}_{D_3} = 1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$)、 D_4 ($\mathbf{b}_{D_4} = 1/3[1\bar{2}10]$) を Table 6.4 にまとめた。これらは、Fig. 6.38 の WBDF 像観察で得られたバーガースベクトルに $[11\bar{2}0]$ (\mathbf{b}_{D_2})、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (\mathbf{b}_{D_3})、 $[1\bar{2}10]$ (\mathbf{b}_{D_4}) 成分が含まれているという実験事実と対応する。 D_2 、 D_3 、 D_4 は純粋な a 転位である。この D_2 と D_3 は本項(3)において a_2 、 a_3 と表記する。また、 D_4 は D_1 と同じバーガースベクトルであるため、 a_1 と表記する。

Table 6.4 $D_1 \sim D_5$ の明視野 LACBED パターンにおいて種々の逆格子ベクトルを用いて取得したノードの数と導出されたバーガースベクトル。

| Dislocation | Reciprocal lattice vector \mathbf{g} | Number and sense of node n | Burgers vector \mathbf{b} |
|-------------|--|------------------------------|-----------------------------|
| D_1 | $2\bar{4}\bar{2}0$ | 4 | $1/3[1\bar{2}10]$ |
| | $5\bar{5}00$ | 5 | |
| | $5\bar{5}01$ | 5 | |
| D_2 | $\bar{5}050$ | -5 | $1/3[11\bar{2}0]$ |
| | $22\bar{4}0$ | 4 | |
| | $42\bar{6}1$ | 6 | |
| D_3 | $50\bar{5}1$ | 5 | $1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ |
| | $22\bar{4}0$ | 2 | |
| | $\bar{5}050$ | -5 | |
| D_4 | $2\bar{6}41$ | 6 | $1/3[1\bar{2}10]$ |
| | $5\bar{5}00$ | 5 | |
| | $2\bar{4}\bar{2}0$ | -4 | |
| D_5 | $42\bar{6}1$ | 6 | $1/3[11\bar{2}0]$ |
| | $\bar{5}050$ | -5 | |

転位 D_5 については、接近して存在する他の転位のひずみ場の影響を受けているため、2つの LACBED パターンしか取得できなかった。Fig. 6.38 (a) では、2つの転位が転位 D_5 の上で交差していることが分かる。しかし、WBDF 像と2つの LACBED パターンの結果を組み合わせることにより、 D_5 のバーガースベクトルを正確に決定することができる。WBDF 像のコントラスト実験より、 D_5 のバーガースベクトルは $\mathbf{b}_{D_5} = p[11\bar{2}q]$ と書くことができ、 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}_{D_5} = n$ の関係を満足することが分かった。Table 6.4 の \mathbf{g} と n の値を代入すると、 p と q は以下の式を満足するはずである。

$$[42\bar{6}1] \cdot p[11\bar{2}q] = 6 \quad (6.12)$$

$$[\bar{5}050] \cdot p[11\bar{2}q] = -5 \quad (6.13)$$

その結果、 p と q はそれぞれ $1/3$ と 0 に決まる。したがって、 D_5 のバーガースベクトルは $b_{D_5} = 1/3[11\bar{2}0]$ となった。 D_5 も純粋な a 転位であり、このバーガースベクトルは D_2 と同じであるため a_2 と表記することができる。

観察された複合転位の構造は、Fig. 6.40 (a)に示すように、 a_3 転位の両側が a_1 と a_2 からなる V 型で終端された転位であることが判明した。 $a_1 + a_2 = a_3$ の関係は、バーガースベクトルの保存則を満たしている。転位反応 $a_1 + a_2 \rightarrow a_3$ は、次の $a_1^2 + a_2^2 > a_3^2$ ($|a_1| = |a_2| = |a_3|$) のように転位エネルギーが減少するので有利である。一方、転位分解 $a_3 \rightarrow a_1 + a_2$ は、全転位エネルギーが増加するため不可能である。したがって、エピタキシャル成長に伴う転位伝播の際に a_1 転位と a_2 転位との転位反応によって観察された複合転位を形成することはできず、Fig. 6.40 (b)に示すように、逆 Y 型の複合転位を形成することになる。GaN 層の転位 a_1 と a_2 が転位運動を伴って相互作用すると、Fig. 6.40 (c) のように反応した部分に a_3 転位が形成される。エピタキシャル成長に伴う転位反応は、冒頭に述べたように多くの研究者が逆 Y 型の複合転位を報告していることから、広く受け入れられている^(207, 208, 209, 210, 211, 212)。しかし、エピタキシャル成長による転位伝播後の転位反応については、無条件に受け入れられているとは言い難かった。今回観測された複合転位の構造は、転位伝播後の転位運動が転位反応を引き起こしていることを実証している。本項(2)において述べたように、1127 K での N の拡散係数 ($0.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$)⁽²⁵¹⁾ は転位の climb 運動に対して充分であり、原子や空孔の拡散を伴う climb 運動は glide 運動よりも高温で起こるため、転位が活発に運動する温度範囲は少なくともエピタキシャル成長の温度域 1403 K ~ 1127 K であることは支持される。

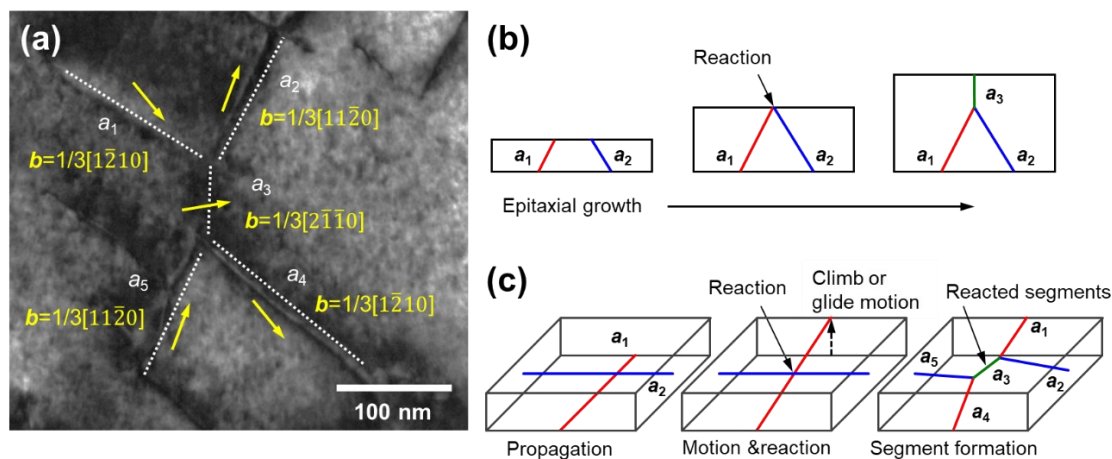


Fig. 6.40 (a) 複合転位の構造を示す模式図. 図中にはバーガースベクトルを示す. (b) 転位伝播および (c) 転位運動を伴う a_1 転位と a_2 転位の転位反応の模式図. (c) では a_1 の転位運動を伴う転位反応を例として描いている. また、 a_2 の転位運動による反応も考えられる。

6.4 結論

HVPE 法を用いて成長させた FS-GaN 基板中の転位構造と NRR 挙動との相関について、 $g \cdot b$

法、LACBED 法、KN エッチング、CL イメージング、MPPL イメージングを連携させて、系統的な構造評価を行った。その内容を以下にまとめる。

- NRR 挙動とエッチピットサイズとの相関は、CL イメージングにより得られた転位位置のコントラストに対する最小二乗フィッティング結果の統計解析により明らかとなった。
- 転位構造については、 $g/3g$ WBDF 法と LACBED 法を併用した精密な解析を行い、エッチピット法および MPPL イメージングにより得られた結果との対応関係を明らかにした。
- 全ての転位種(S、1C-M、2C-M および L ピット)が NRR 中心として働き、転位芯での NRR 率はピットサイズに強く依存することが分かった。
- 2C-M ピット直下の転位対は、構造評価を行った転位種の中で最も強い NRR 中心であることが分かった。この転位対は、 $a+c$ TMD と $-a+c$ TMD あるいは他のタイプの $a+c$ TMD で構成される。これらは完全に c 軸に沿って進展しており、転位間の距離は数十 nm で安定している。
- NRR 率の高い順に 2C-M ピット、 $a+c$ TMD (1C-M ピット)、大きなバーガスベクトルをもつ TMD (L ピット)、 $1c$ TSD (1C-M ピット)、 $1a$ TED (S ピット) であることが分かった。
- MPPL により可視化した 3 次元転位像から、ほとんどの転位は c 軸にほぼ平行であるが、 $a+c$ TMD は大きな傾きを持ちやすいことが分かった。大きなバーガスベクトルを有する TMD は、小さなバーガスベクトルを有する複数の転位が反応した結果である可能性が強く示唆される。

また、4 インチ Si(111)基板上に水平型 MOCVD 法で AlGaIn/AlN SLS を介して成長させた GaN 層を対象に、転位密度の著しい減少を生じた構造的要因を $g \cdot b$ 法、LACBED 法および STEM 法により詳細に解析した。その内容を以下にまとめる。

- GaN 層において混合転位と刃状転位が検出されたが、純粋ならせん転位は検出されなかった。
- GaN 層内ではハーフループ転位と傾斜転位が観察されたが、GaN/SLS 界面での転位閉じ込めによる顕著な転位密度の減少は観察されなかった。
- 転位反応の可能性を高める GaN 層内での転位の c 軸からの傾きは、climb 運動と glide 運動によるものであることが分かった。
- バーガスベクトル $b = c + a$ と $b = -c + a$ を有する TMD 同士の反応により、バーガスベクトル $b = 2a$ を有し底面内に横たわる 1 本の転位を形成することで、 c 成分を対消滅する転位挙動が証明された。この反応は、転位密度を減少させる作用があり、エピタキシャル成長と冷却の両プロセスにおいて発生する可能性が考えられる。
- GaN 層内の別の複合転位として、2 本の転位 a_1 および a_2 が反応して 1 本の転位 a_3 を形成していることが確認された。この複合転位は、エピタキシャル成長に伴う転位進展後の転位運動によって形成されたものである。

参考文献

- (160) H. Amano, R. Collazo, C. de Santi, S. Einfeldt, M. Funato, J. Glaab, S. Hagedorn, A. Hirano, H. Hirayama, R. Ishii, Y. Kashima, Y. Kawakami, R. Kirste, M. Kneissl, R. W. Martin, F. Mehnke, M. Meneghini, A. Ougazzaden, P. J. Parbrook, S. Rajan, P. Reddy, F. Römer, J. Ruschel, B. Sarkar, F. Scholz, L. Schowalter, P. Shields, Z. Sitar, L. Sulmoni, T. Wang, T. Wernicke, M. Weyers, B. Witzigmann, Y.-R. Wu, T. Wunderer and Y. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 503001 (2020).
- (161) H. Amano, Y. Baines, E. Beam, M. Borga, T. Bouchet, P. R. Chalker, M. Charles, K. J. Chen, N. Chowdhury, R. Chu, C. De Santi, M. M. De Souza, S. Decoutere, L. Di Cioccio, B. Eckardt, T. Egawa, P. Fay, J. J. Freedman, L. Guido, O. Häberlen, G. Haynes, T. Heckel, D. Hemakumara, P. Houston, J. Hu, M. Hua, Q. Huang, A. Huang, S. Jiang, H. Kawai, D. Kinzer, M. Kuball, A. Kumar, K. B. Lee, X. Li, D. Marcon, M. März, R. McCarthy, G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Morvan, A. Nakajima, E. M. S. Narayanan, S. Oliver, T. Palacios, D. Piedra, M. Plissonnier, R. Reddy, M. Sun, I. Thayne, A. Torres, N. Trivellin, V. Unni, M. J. Uren, M. Van Hove, D. J. Wallis, J. Wang, J. Xie, S. Yagi, S. Yang, C. Youtsey, R. Yu, E. Zanoni, S. Zeltner and Y. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, 163001 (2018).
- (162) K. Yamane, M. Ueno, H. Furuya, N. Okada and K. Tadatomo, *J. Cryst. Growth*, **358**, 1 (2012).
- (163) H. Fujikura, T. Konno, T. Yoshida and F. Horikiri, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 085503 (2017).
- (164) H. Fujikura, T. Konno, T. Suzuki, T. Kitamura, T. Fujimoto and T. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 065502 (2018).
- (165) S. Sintonen, S. Suihkonen, H. Jussila, H. Lipsanen, T. O. Tuomi, E. Letts, S. Hoff and T. Hashimoto, *J. Cryst. Growth*, **406**, 72 (2014).
- (166) D. Tomida, Q. Bao, M. Saito, R. Osanai, K. Shima, K. Kojima, T. Ishiguro and S. F. Chichibu, *Appl. Phys. Express*, **13**, 055505 (2020).
- (167) F. Kawamura, T. Iwahashi, K. Omae, M. Morishita, M. Yoshimura, Y. Mori and T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L4 (2003).
- (168) A. Dadgar, *Phys. Status Solidi B*, **252**, 1063 (2015).
- (169) F. Semond, *MRS Bull.*, **40**, 412 (2015).
- (170) S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 030101 (2015).
- (171) J. J. Freedman, T. Egawa, Y. Yamaoka, Y. Yano, A. Ubukata, T. Tabuchi and K. Matsumoto, *Appl. Phys. Express*, **7**, 041003 (2014).
- (172) D. Christy, T. Egawa, Y. Yano, H. Tokunaga, H. Shimamura, Y. Yamaoka, A. Ubukata, T. Tabuchi and K. Matsumoto, *Appl. Phys. Express*, **6**, 026501 (2013).
- (173) H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann and L. F. Eastman, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 821 (1998).
- (174) N. G. Weimann, L. F. Eastman, D. Doppalapudi, H. M. Ng and T. D. Moustakas, *J. Appl. Phys.*, **83**,

3656 (1998).

- (175) T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. Romano and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L398 (1998).
- (176) N. Yamamoto, H. Itoh, V. Grillo, S. F. Chichibu, S. Keller, J. S. Speck, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, S. Nakamura and G. Salviati, *J. Appl. Phys.*, **94**, 4315 (2003).
- (177) N. Pauc, M. R. Phillips, V. Aimez and D. Drouin, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 161905 (2006).
- (178) M. Albrecht, J. L. Weyher, B. Lucznik, I. Grzegory and S. Porowski, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 231909 (2008).
- (179) N. Ino and N. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 232103 (2008).
- (180) E. Meissner, S. Schweigard, J. Friedrich, T. Paskova, K. Udvary, G. Leibiger and F. Habel, *J. Cryst. Growth*, **340**, 78 (2012).
- (181) B. S. Simpkins, E. T. Yu, P. Waltereit and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.*, **94**, 1448 (2003).
- (182) T. Kachi and T. Uesugi, *Sens. Mater.*, **25**, 219 (2013).
- (183) S. Usami, Y. Ando, A. Tanaka, K. Nagamatsu, M. Deki, M. Kushimoto, S. Nitta, Y. Honda, H. Amano, Y. Sugawara, Y. Yao and Y. Ishikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 182106 (2018).
- (184) S. Usami, A. Tanaka, H. Fukushima, Y. Ando, M. Deki, S. Nitta, Y. Honda and H. Amano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SCCB24 (2019)
- (185) T. Hamachi, T. Tohei, M. Imanishi, Y. Mori and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SCCB23 (2019).
- (186) T. Nakano, Y. Harashima, K. Chokawa, K. Shiraishi, A. Oshiyama, Y. Kangawa, S. Usami, N. Mayama, K. Toda, A. Tanaka, Y. Honda and H. Amano, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 012105 (2020).
- (187) J.-L. Farvacque, *Mater. Sci. Eng., B*, **42**, 110 (1996).
- (188) Z. Z. Bandić, P. M. Bridger, E. C. Piquette and T. C. McGill, *Solid-State Electron.*, **44**, 221 (2000).
- (189) P. D. Nellist, P. B. Hirsch, S. Rhode, M. K. Horton, J. G. Lozano, A. Yasuhara, E. Okunishi, S. Zhang, S. L. Sahonta, M. J. Kappers, C. J. Humphreys and M. A. Moram, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **522**, 012037 (2014).
- (190) P. B. Hirsch, J. G. Lozano, S. Rhode, M. K. Horton, M. A. Moram, S. Zhang, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, A. Yasuhara, E. Okunishi and P. D. Nellist, *Philos. Mag.*, **93**, 3925 (2013).
- (191) J. Elsner, R. Jones, P. K. Sitch, V. D. Porezag, M. Elstner, T. Frauenheim, M. I. Heggie, S. Öberg and P. R. Briddon, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3672 (1997).
- (192) T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto and M. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3421 (2000).
- (193) Y. Xin, S. J. Pennycook, N. D. Browning, P. D. Nellist, S. Sivananthan, F. Omnès, B. Beaumont, J. P. Faurie and P. Gibart, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2680 (1998).
- (194) L. Sang, B. Ren, M. Sumiya, M. Liao, Y. Koide, A. Tanaka, Y. Cho, Y. Harada, T. Nabatame, T. Sekiguchi, S. Usami, Y. Honda and H. Amano, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 122102 (2017).
- (195) T. Hamachi, S. Takeuchi, T. Tohei, M. Imanishi, M. Imade, Y. Mori and A. Sakai, *J. Appl. Phys.*, **123**,

161417 (2018).

(196) H. Ishikawa, G.-Y. Zhao, N. Nakada, T. Egawa, T. Jimbo and M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L492 (1999).

(197) T. Egawa, *IEDM Tech. Dig.*, 613 (2012).

(198) S. Demirtas, J. Joh and J. A. del Alamo, *Microelectron. Reliab.*, **50**, 758 (2010).

(199) A. F. Wilson, A. Wakejima and T. Egawa, *Appl. Phys. Express*, **6**, 116601 (2013).

(200) D. Marcon, T. Kauerauf, F. Medjdoub, J. Das, M. Van Hove, P. Srivastava, K. Cheng, M. Leys, R. Mertens, S. Decoutere, G. Meneghesso, E. Zanoni and G. Borghs, *IEDM Tech. Dig.*, 472 (2010).

(201) S. F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morkoç, H. Zabel, C. Choi and N. Otsuka, *J. Appl. Phys.*, **68**, R31 (1990).

(202) R. Fischer, D. Neuman, H. Zabel, H. Morkoc, C. Choi and N. Otsuka, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1223 (1986).

(203) P. M. Mooney, *Mater. Sci. Eng. R*, **17**, 105 (1996).

(204) K. A. Jones, T. P. Chow, M. Wraback, M. Shatalov, Z. Sitar, F. Shahedipour, K. Uduary and G. S. Tompa, *J. Mater. Sci.*, **50**, 3267 (2015).

(205) S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa and S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5187 (2003).

(206) S. K. Mathis, A. E. Romanov, L. F. Chen, G. E. Beltz, W. Pompe and J. S. Speck, *J. Cryst. Growth*, **231**, 371 (2001).

(207) O. Klein, J. Biskupek, U. Kaiser, K. Forghani, S. B. Thapa and F. Scholz, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **209**, 012018 (2010).

(208) O. Klein, J. Biskupek, K. Forghani, F. Scholz and U. Kaiser, *J. Cryst. Growth*, **324**, 63 (2011).

(209) D. M. Follstaedt, S. R. Lee, A. A. Allerman and J. A. Floro, *J. Appl. Phys.*, **105**, 083507 (2009).

(210) H. Marchand, L. Zhao, N. Zhang, B. Moran, R. Coffie, U. K. Mishra, J. S. Speck, S. P. DenBaars and J. A. Freitas, *J. Appl. Phys.*, **89**, 7846 (2001).

(211) C. D. Lee, A. Sagar, R. M. Feenstra, C. K. Inoki, T. S. Kuan, W. L. Sarney and L. Salamanca-Riba, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3428 (2001).

(212) M. Agrawal, N. Dharmarasu, K. Radhakrishnan and L. Ravikiran, *Thin Solid Films*, **520**, 7109 (2012).

(213) Y. Sugawara, M. Nakamori, Y. Yao, Y. Ishikawa, K. Danno, H. Suzuki, T. Bessho, S. Yamaguchi, K. Nishikawa and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Express*, **5**, 081301 (2012).

(214) S. Onda, H. Watanabe, Y. Kito, H. Kondo, H. Uehigashi, N. Hosokawa, Y. Hisada, K. Shiraishi and H. Saka, *Philos. Mag. Lett.*, **93**, 439 (2013).

(215) M. Tanaka, M. Terauchi and T. Kaneyama, *Convergent-Beam Electron Diffraction II (JEOL-Maruzen, Tokyo, 1988)*, p. 160.

(216) K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5**, 43 (1972).

-
- (217) Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, D. Yokoe, M. Sudo, N. Okada and K. Tadamoto, *Superlattices Microstruct.*, **99**, 83 (2016).
- (218) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer Science + Business Media, pp. 463–481 (2009).
- (219) D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations*, Elsevier Ltd., Oxford, 5th edn, pp. 24–27 (2011).
- (220) D. Cherns, C. J. Kiely and A. R. Preston, *Ultramicroscopy*, **24**, 355 (1988).
- (221) Y. Sugawara, M. Nakamori, Y. Yao, Y. Ishikawa, K. Danno, H. Suzuki, T. Bessho, S. Yamaguchi, K. Nishikawa and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Express*, **5**, 081301 (2012).
- (222) Y. Sugawara, Y. Ishikawa, A. Watanabe, M. Miyoshi and T. Egawa, *AIP Adv.*, **6**, 045020 (2016).
- (223) S. L. Selvaraj, T. Suzue and T. Egawa, *IEEE Electron Device Lett.*, **30**, 587 (2009).
- (224) K. Kumakura, T. Makimoto, N. Kobayashi, T. Hashizume, T. Fukui and H. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 052105 (2005).
- (225) S. Y. Karpov and Y. N. Makarov, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4721 (2002).
- (226) W. Liu, J. F. Carlin, N. Grandjean, B. Deveaud and G. Jacopin, *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 042101 (2016).
- (227) S. Rosner, E. Carr, M. Ludowise, G. Girolami and H. Erikson, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 420 (1997).
- (228) F. A. Ponce, D. Cherns, W. T. Young and J. W. Steeds, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 770 (1996).
- (229) M. Moseley, A. Allerman, M. Crawford, J. J. Wierer, M. Smith and L. Biedermann, *J. Appl. Phys.*, **116**, 053104 (2014).
- (230) A. Y. Polyakov, E. B. Yakimov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, A. S. Usikov, H. Helava, Y. N. Makarov and I. Lee, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **32**, 051212 (2014).
- (231) J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 79 (2002).
- (232) F. C.-P. Massabuau, P. Chen, M. K. Horton, S. L. Rhode, C. X. Ren, T. J. O'Hanlon, A. Kovács, M. J. Kappers, C. J. Humphreys, R. E. Dunin-Borkowski and R. A. Oliver, *J. Appl. Phys.*, **121**, 013104 (2017).
- (233) Z. Liliental-Weber, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 100205 (2014).
- (234) L. Lu, Z. Y. Gao, B. Shen, F. J. Xu, S. Huang, Z. L. Miao, Y. Hao, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, X. P. Zhang, J. Xu and D. P. Yu, *J. Appl. Phys.*, **104**, 123525 (2008).
- (235) S. Sintonen, S. Suihkonen, H. Jussila, A. Danilewsky, R. Stankiewicz, T. O. Tuomi and H. Lipsanen, *Appl. Phys. Express*, **7**, 091003 (2014).
- (236) Y. Yao, Y. Ishikawa, Y. Sugawara, Y. Takahashi and K. Hirano, *J. Electron. Mater.*, **47**, 5007 (2018).
- (237) J. L. Weyher, S. Lazar, L. Macht, Z. Liliental-Weber, R. J. Molnar, S. Müller, V. G. M. Sivel, G. Nowak and I. Grzegory, *J. Cryst. Growth*, **305**, 384 (2007).
- (238) J. L. Weyher, *Superlattices Microstruct.*, **40**, 279 (2006).
- (239) D. Cherns, S. J. Henley and F. A. Ponce, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2691 (2001).
- (240) J. Abell and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 091901 (2008).
- (241) K. Kojima and S. F. Chichibu, *Appl. Phys. Express*, **13**, 121005 (2020).

-
- (242) T. Tanikawa, K. Ohnishi, M. Kanoh, T. Mukai and T. Matsuoka, *Appl. Phys. Express*, **11**, 031004 (2018).
- (243) T. Matsubara, K. Sugimoto, S. Goubara, R. Inomoto, N. Okada and K. Tadatomo, *J. Appl. Phys.*, **121**, 185101 (2017).
- (244) J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2288 (2001).
- (245) H. Harima, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, R967 (2002).
- (246) S. Tripathy, S. J. Chua, P. Chen and Z. L. Miao, *J. Appl. Phys.*, **92**, 3503 (2002).
- (247) W. Z. Wang, S. Todd, S. B. Dolmanan, K. B. Lee, L. Yuan, H. F. Sun, S. L. Selvaraj, M. Krishnakumar, G. Q. Lo and S. Tripathy, *World Acad. Sci., Eng. Technol.*, **69**, 1056 (2012).
- (248) A. E. Romanov and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2569 (2003).
- (249) O. Ambacher, F. Freudenberg, R. Dimitrov, H. Angerer and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2416 (1998).
- (250) M. Tanaka, M. Terauchi and K. Tsuda, *Convergent-Beam Electron Diffraction III (JEOL-Maruzen, Tokyo, 1994)*, p. 178.
- (251) O. Ambacher, F. Freudenberg, R. Dimitrov, H. Angerer and M. Stutzmann, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 2416 (1998).
- (252) F. Wu, H. Wang, S. Byrappa, B. Raghathamachar, M. Dudley, E. K. Sanchez, D. Hansen, R. Drachev, S. G. Mueller and M. J. Loboda, *Mater. Sci. Forum*, **717-720**, 343 (2012).
- (253) F. Wu, M. Dudley, H. Wang, S. Byrappa, S. Sun, B. Raghathamachar, E. K. Sanchez, G. Chung, D. Hansen, S. G. Mueller and M. J. Loboda, *Mater. Sci. Forum*, **740-742**, 217 (2013).

第7章 総括

高温超電導線材、リチウムイオン薄膜電池、パワー半導体といったエネルギー材料の実用化には、より高品質の結晶を実現すると共に目的や用途に見合った構造制御を行う上でその設計指針を提供するための高度な構造解析技術が求められる。これは、本論文の冒頭で述べたように、結晶の周期的構造が損なわれ格子欠陥が導入された領域が、機能特性の劣化を引き起こしたり、特異な物性を発現させたりする特異なサイトとなり得るからである。

そのため、本研究では薄膜/基板間の界面構造やバルク結晶中の転位構造を詳細に解析し、材料特性に及ぼす影響を深く理解することを目的とした。薄膜/基板界面の構造評価については、YBCO 酸化物超電導薄膜/基板界面、 Li_2MnO_3 系リチウムイオン電池正極薄膜/基板界面、Ti/6H-SiC 界面を対象にこれらのエピタキシャル成長において最も重要な界面因子である格子ミスフィットに注目し、HRTEM 法、STEM 法および $g\cdot b$ 法を用いて詳細な解析を実施した。また、薄膜/基板間の界面構造の解釈については、実際の観察結果を基に、金属/セラミックス異相界面を中心とした既存の概念をセラミックス/セラミックス異相界面に拡張することにより、材料特性に及ぼす影響について考察した。一方、バルク結晶中に形成される転位の構造評価については、4H-SiC および GaN 結晶を対象として、 $g\cdot b$ 法および LACBED 法と FIB マイクロサンプリング法、化学エッチング法、CL イメージング、MPPL イメージング、XRT を連携させて、転位の形態や構造的特徴を明らかにすると共に、転位の種類や形成メカニズム、電気特性に及ぼす影響を関連づけて考察した。

以下に、本研究で得られた知見を各章ごとにまとめる。

第1章「序論」では、本研究の背景をエネルギー材料の機能特性と密接な関係にある界面および転位の構造制御という観点から概観し、その課題を抽出して本研究の意義について述べた。そして、薄膜材料の界面構造を理解する上で重要となる薄膜の3つの結晶成長モード、種々の異相界面構造と界面転位の関係、薄膜/基板間の格子ミスフィットとモアレ間隔、界面の格子整合性を定義する種々の概念について述べ、界面構造評価に用いられる HRTEM 法および STEM 法について、その基本的な原理を記した。また、パワー半導体材料の転位構造を理解する上で重要となる結晶中の転位について述べ、転位のバーガースベクトルを決定するための手法として、 $g\cdot b$ 法および LACBED 法の基本的な原理を記した。

第2章「 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系超電導薄膜の界面構造」では、YBCO に対する基板の格子ミスフィットが対照的な関係となる YBCO/NdGaO₃ 系 (f : 0.84~0.90 %) および YBCO/MgO 系 (f : 9.0~26 %) を対象に、それらの界面構造や YBCO 薄膜内の格子欠陥について HRTEM 法および $g\cdot b$ 法を用いて詳細な解析を行い、粒内臨界電流密度 J_{ci} との相関について考察した。格子ミスフィットの小さい YBCO/NdGaO₃ 系では半整合界面が形成され、その格子ミスフィットにより生じる弾性ひずみを解放するために、界面にはミスフィット転位網が形成される。それを反映して、その上に成長する YBCO 薄膜は、格子欠陥の少ない高品質の膜となる。しかし、この YBCO/NdGaO₃

系の J_{ci} は、 $9.0 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 1 T, $H // c$ 面) と非常に低い値となる。一方、格子ミスフィットの大きい YBCO/MgO 系では擬半整合界面が形成され、その界面には幾何学的ミスフィット転位が形成されていることが強く示唆される。この YBCO/MgO 系では、界面における非常に大きい格子ミスフィットの影響を受け、YBCO 結晶は島状成長となることから、YBCO ドメイン間の格子のつながりが低下し、その膜内に多数の積層欠陥 (端部に刃状転位を伴う) が形成されたものと考えられる。その結果、 J_{ci} は $5.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (77 K, 1 T, $H // c$ 面) と非常に高い値を示す。これらの事実は、超電導薄膜の更なる特性向上を図る上で、格子欠陥の少ない高品質の薄膜を得ることが最も優先される課題ではなく、超電導電流の経路を大きく阻害しないサイズの格子欠陥を磁束線のピン止めに効果的な配置に分散させることが最も有効なアプローチであることを示している。

第 3 章「 Li_2MnO_3 系リチウムイオン電池正極薄膜の界面構造」では、 SrRuO_3 に対して格子ミスフィットが対照的な関係にある SrTiO_3 基板上 ($f: 0.97\%$) および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上 ($f: 16\%$) に SrRuO_3 集電体層を介して形成された Li_2MnO_3 正極薄膜を対象に、薄膜/下地界面の構造や膜内の格子欠陥を TEM 法および STEM 法を用いて詳細に解析し、大きく異なる界面構造を経ても類似の優れた充放電特性が得られる構造的特徴を明らかにした。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 系の $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面および $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面は、小さい格子ミスフィットを有しているが、 Li_2MnO_3 結晶および SrRuO_3 結晶がモアレ間隔に相当するドメインサイズを取ることで、界面転位を形成することなく界面の弾性ひずみが緩和されているものと考えられる。一方、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の $\text{SrRuO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面は、非常に大きい格子ミスフィットを有しているが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の R 面の連続性が SrRuO_3 および Li_2MnO_3 の低指数面に継承されることで、格子の連続性を最大化するような方位関係が現れることが明らかとなった。 SrTiO_3 基板上および $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に形成される Li_2MnO_3 結晶は、それぞれの SrRuO_3 層が異なる形成メカニズムをたどるが、どちらの Li_2MnO_3 結晶内にも、積層欠陥や逆位相境界が同様に観察される。また、両者共に、酷似した高い放電容量およびサイクル安定性が得られることから、これらの格子欠陥は Li イオンの伝導を大きく妨げるものではないと考えられる。これらの事実は、結晶構造や格子面間隔が大きく異なるように見える結晶同士であっても、その構造内に 3 次元的な格子面の連続性が保たれる場合、それが両者の間の高い格子整合性を生じる一因となり得る可能性を示している。

第 4 章「Ti 金属/6H-SiC 半導体の界面制御と Ti の特異構造」では、6H-SiC(0001)面上および 6H-SiC(000 $\bar{1}$)面上に形成された Ti 薄膜を対象に、HRTEM 法を用いて詳細な解析を行い、界面準位を大幅に低減した Ti/6H-SiC 界面および Ti 薄膜の構造的特徴を明らかにした。理想的な界面制御を行った 6H-SiC 基板上には、数モノレイヤー以上の厚さを有する薄膜としては報告例の無い fcc-Ti 結晶が、80 nm の膜厚全域に形成されていることが確認された。この Ti 薄膜の特異構造は、Ti/6H-SiC 界面において、互いの幾何学的な格子整合性を最大化する結晶構造および方位関

係が優先的に現れた結果と考えられる。この fcc-Ti/6H-SiC 界面の格子ミスフィットは、 $f = 0.84\%$ と非常に小さい値を取るが、界面のわずかな格子ミスフィットにより生じる弾性ひずみを緩和するために、 $1/2\langle 1\bar{1}0 \rangle\{111\}$ のすべり系を有する刃状成分からなるミスフィット転位が界面および膜内に導入されることが分かった。これらの事実から、6H-SiC 基板表面の終端原子を適切に制御することにより、Ti/6H-SiC 間の界面準位を大幅に低減すると共に、界面での強い化学結合を生じる結果となり、特異な fcc-Ti 構造が形成されたものと考えられる。これらの結果は、薄膜の材料設計や界面の構造制御を行う上で有用な知見を提供している。

第 5 章「4H-SiC の結晶成長において形成される転位の構造」では、「XRT や化学エッチングにおいて TSD と認識される六角形 M サイズピット」および「貝殻状ピットに類似のキャタピラーピット」を対象に、 $g\cdot b$ 法および LACBED 法を用いてそれぞれのエッチピット直下に存在する転位の進展方向やバーガスベクトルの精密解析を行い、その構造的特徴や形成メカニズムを明らかにした。XRT 像において右手系(反時計回り)の TSD と解釈された転位は、WBDF 像から a 成分と c 成分の格子変位を併せもつ 1 本の転位線であることが明らかとなった。また、化学エッチングにより TSD と認識される転位のバーガスベクトルは、LACBED 解析により $b = [000\bar{1}] + (1/3)[\bar{2}110]$ を有する TMD ($1a+1c$ 転位) であることが曖昧さなく決定された。これらの結果は、化学エッチングにおいて TSD と解釈される転位の中には、 $b = a + c$ を有する TMD が含まれていることを意味しており、化学エッチングでは c 転位と $a + c$ 転位の識別が容易ではないことを示している。一方、キャタピラーピット直下の転位は、バーガスベクトル $b = 1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$ を有しており、底面上に横たわる転位線部分と c 軸方向に立ち上がる転位線部分が観察されていることから、TED と BPD の転位変換を交互に生じているものと推察される。この結果から、転位の形成起源は、冷却過程における温度分布の不均一やエピタキシャル膜/ウェハ間の熱膨張係数差によるものと考えられる。また、この知見は、結晶成長後の冷却過程におけるプロセス制御を最適化することにより、耐圧特性の劣化(電流リーク)を引き起こす TED-BPD 変換を抑制できる可能性を示唆している。本研究では、 $g\cdot b$ 法、LACBED 法、FIB マイクロサンプリング法、KN エッチング法および SMBXT 法を連携させることにより、パワー半導体結晶中に形成される多種多様な転位を識別・分類し、その形態や構造を詳細に解析する手法を確立した。その結果、未知の転位の厳密な構造の理解とその形成メカニズムの考察が可能となった。

第 6 章「GaN の結晶成長において形成される転位の構造」では、HVPE 法により形成された FS-GaN 基板中の転位構造と NRR 挙動との相関について、 $g\cdot b$ 法、LACBED 法、KN エッチング、CL イメージング、MPPL イメージングを連携させることにより明らかにした。また、Si 基板上に MOCVD 法により AlGaN/AlN 歪超格子を介して形成された GaN 層を対象に、 $g\cdot b$ 法、LACBED 法および STEM 法を用いて、転位密度の著しい減少を生じた構造的要因を解明した。HVPE FS-GaN 基板中の全ての転位種が NRR 中心として働き、転位芯での NRR 率はピットサイズに強く依存することが分かった。これらの転位種の中で最も強い NRR 中心は、2C-M ピット

直下の転位対であることが明らかとなった。この転位対は、 $a+c$ TMD と $-a+c$ TMD で構成され、転位線は完全に c 軸に沿って進展しており、転位間距離は数 10 nm に接近して存在する。NRR 率の高い順に $a+c$ TMD と $-a+c$ TMD の転位対 (2C-M ピット)、 $a+c$ TMD (1C-M ピット)、大きなバーガースベクトルをもつ TMD (L ピット)、 $1c$ TSD (1C-M ピット)、 $1a$ TED (S ピット) であることが分かった。ほとんどの転位が c 軸にほぼ平行であるが、 $a+c$ TMD は大きな傾きを持つ傾向があることが分かった。また、大きなバーガースベクトルを有する TMD は、小さなバーガースベクトルをもつ複数の転位が反応して形成される可能性が強く示唆される。一方、MOCVD-GaN/SLS/Si 系の GaN 層内には、混合転位と刃状転位は検出されたが、純粋ならせん転位は検出されなかった。また、GaN 層内にはハーフループ転位と傾斜転位は観察されたが、GaN/SLS 界面での転位閉じ込めによる顕著な転位密度の減少は観察されなかった。GaN 層内での転位の c 軸からの傾きは、climb 運動と glide 運動によるものであることが分かった。バーガースベクトル $\mathbf{b} = c + a$ と $\mathbf{b} = -c + a$ をもつ TMD 同士の反応により、バーガースベクトル $\mathbf{b} = 2a$ をもち底面内に進展する 1 本の転位を形成することで、 c 成分を対消滅する転位挙動が証明された。この反応には転位密度を減少させる作用があり、結晶成長と冷却の両プロセスにおいて発生する可能性が考えられる。また、別の複合転位において、2 本の転位 a_1 および a_2 が反応して 1 本の転位 a_3 を形成する挙動も確認された。この反応は、エピタキシャル成長後の転位運動によって形成されたものである。本研究では、これまでに述べてきた各種電子顕微鏡解析手法と KN エッチング法、CL イメージング、MPPL イメージングを連携させることにより、パワー半導体結晶中に形成される多種多様な転位の識別・分類と厳密な構造の解明のみならず、デバイス性能に影響を及ぼす転位芯の電気的性質の違いについても把握することが可能となった。

最後に、本研究の総合的な考察を行い、残された課題と今後の展望について述べる。

本研究では、薄膜/基板間に形成されるヘテロ界面構造や結晶内に導入される転位構造が種々のエネルギー材料の特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしてきた。また、様々なプロセス要因から結晶内に導入される格子欠陥がどのような構造的特徴を有しているのかを明らかにしてきた。種々の薄膜/基板ヘテロ界面を対象に、最も重要な界面因子である格子ミスフィットに注目し、その大小が取り得る界面構造を大きく変化させることを示し、更には薄膜内の結晶品質や格子欠陥の形成の有無にまで影響を及ぼし、その結果、材料特性を大きく左右することを明らかにしてきた。これらの知見は、材料特性の更なる向上を目指す上で非常に有用な指針を提供するものである。

また、これらの知見を基に、より能動的に材料設計に活用することも可能であろう。超電導薄膜/基板界面から得られた知見を積極的に活かすのであれば、液体窒素温度の高磁場中における高い J_c を得る最も効果的なアプローチを考慮する必要がある。それは、YBCO/基板間の格子ミスフィットから予想される結晶成長モードや界面構造を基に、磁束ピンニングに有効な格子欠陥を膜内に積極的に導入できる基板材料を選定する方法が提案できる。また、リチウムイオン薄膜電池から得られた知見を積極的に利用するのであれば、 Li_2MnO_3 薄膜の機能的あるいは

構造的特徴 (Li イオンの伝導経路や充放電時のひずみ緩和機構など) を損なわないように、薄膜/基板間の 3 次元的な格子整合性を最大化する基板材料を選定する方法が提案できる。

視点を変えて、より高性能な次世代パワー半導体の実現という課題に対しても、貢献できる部分は大きい。今回の材料評価に用いた $g\cdot b$ 法は、比較的高い空間分解能を有し、格子欠陥の 3 次元的な空間分布の把握に優れている。一方、LACBED 法は、格子欠陥の変位ベクトルを曖昧さなく決定できるという特徴を有している。これら相補的な解析手法を連携させて材料評価に用いることにより、材料の製造・加工プロセスにおける多種多様な格子欠陥の構造や形成要因を定量的に解釈することが可能となる。これにより、適切なプロセス制御指針を提供し、特性を劣化させる格子欠陥の抑制を促すことが可能となる。

しかしその一方で、今後の課題も明確となった。半導体中の格子欠陥評価におけるゴールは、実際の機器などに搭載される半導体デバイスにおいて、その特性を劣化させるキラ欠陥を選択的に低減させることにある。しかし、本論文において述べてきた欠陥解析手法は万能ではなく、これらだけでは目的を達成するのは不十分である。それは、現在、識別可能な悪質性の高い欠陥種が必ずしもキラ欠陥になるとは断定できない点にある。すなわち、デバイス特性を劣化させる本質的な要因が、現在理解できている構造情報だけでは決まらないということの意味している。この課題を解決するためには、転位のバーガースベクトルのみならず、転位芯の構造についても詳細に理解する必要がある。本論文第 6 章の冒頭で述べたように、転位は電気特性に対しても光学特性に対しても大きく影響を及ぼす。すなわち、転位がエネルギーギャップに電子状態を形成する一次元荷電欠陥であることから、その制御を可能にすることがキラ欠陥の抑制に繋がることになる。具体的には、前述の手法を連携させてバーガースベクトルを明らかにした転位に対し、原子分解能の STEM 法あるいは STEM-EELS 法を適用して、その転位芯の構造を定量的に理解することが有用であると考えられる。また、このような高度な解析手法を用いて識別されたキラ欠陥について、より安価・簡便な評価手法で識別を可能にする実用的な代替評価技術の確立が将来的には必要となろう。今後も、環境負荷が少なく、より質の高い社会を実現するための努力を自ら継続すると共に、我々研究者の努力が継承されていく社会を期待したい。

研究業績

主要論文

1. 菅原義弘, 幾原雄一, 北村祐, 平林泉, “液相エピタキシー法で作製した YBCO 膜の界面構造と格子ミスフィット”, *日本金属学会誌*, **61**, 942-950 (1997).
2. Yoshihiro Sugawara, Noriyoshi Shibata, Shiro Hara and Yuichi Ikuhara, “Interface structure of face-centered-cubic-Ti thin film grown on 6H-SiC substrate”, *J. Mater. Res.*, **15**, 2121-2124 (2000).
3. Yoshihiro Sugawara, Noriyoshi Shibata, Shiro Hara and Yuichi Ikuhara, “Structure of fcc-Ti/6H-SiC interface grown by electron beam evaporation”, *Ceramic Transactions*, **118**, 575-581 (2000).
4. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hiroaki Saitoh, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, “Microscopic Structure of Stepwise Threading Dislocation in 4H-SiC Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 041301-1-041301-4 (2012).
5. Yoshihiro Sugawara, Michio Nakamori, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara, “Transmission Electron Microscopy Analysis of a Threading Dislocation with $c+a$ Burgers Vector in 4H-SiC”, *Appl. Phys. Express*, **5**, 081301-1-081301-3 (2012).
6. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Yoichiro Kawai and Yuichi Ikuhara, “Characterization of Dislocation Structures in Hexagonal SiC by Transmission Electron Microscopy”, *Mater. Sci. Forum*, **725**, 11-14 (2012).
7. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho and Yuichi Ikuhara, “Burgers Vector Determination of Dislocation in 4H-SiC by LACBED”, *AMTC Letters*, **3**, 178-179 (2012).
8. Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Arata Watanabe, Makoto Miyoshi and Takashi Egawa, “Characterization of dislocations in GaN layer grown on 4-inch Si(111) with AlGaIn/AlN strained layer superlattices”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 05FB08-1-05FB08-6 (2016).
9. Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Arata Watanabe, Makoto Miyoshi and Takashi Egawa, “Analysis of reaction between $c+a$ and $-c+a$ dislocations in GaN layer grown on 4-inch Si(111) substrate with AlGaIn/AlN strained layer superlattice by transmission electron microscopy”, *AIP Advances*, **6**, 045020-1-045020-7 (2016).
10. Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Arata Watanabe, Makoto Miyoshi and Takashi Egawa, “Observation of reaction between a-type dislocations in GaN layer grown on 4-inch Si(111) substrate with AlGaIn/AlN strained layer superlattice after dislocation propagation”, *J. Crystal Growth*, **468**, 536-540 (2017).
11. Yoshihiro Sugawara, Sou Taminato, Tsukasa Hirayama, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, Yoshio Ukyo and Yuichi Ikuhara, “Interfacial Atomic Structures of Single-Phase Li_2MnO_3 Thin Film with

Superior Initial Charge-Discharge Behavior”, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A55-A60 (2018).

12. Yongzhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Daisaku Yokoe, Koji Sato, Yukari Ishikawa, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Masaki Sudo, Masashi Kato, Makoto Miyoshi and Takashi Egawa, “Correlation between structural properties and nonradiative recombination behaviors of threading dislocations in freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy”, *Cryst. Eng. Comm.*, **22**, 8299-8312 (2020).
13. Yoshihiro Sugawara, Kazuhiro Hikima, Akihide Kuwabara, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, and Yuichi Ikuhara, “Interfacial Atomic Structures and Charge-Discharge Behaviors of Single-Phase Li_2MnO_3 Thin Films Grown on Different Substrates”, in preparation.

国際会議

1. Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Yutaka Yoshida and Izumi Hirabayashi, “Transmission electron microscopy studies of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{MgO}$ interface fabricated by MOCVD”, 10th International Symposium on Superconductivity (ISS '97), Oct. 27-30, 1997, Nagaragawa Convention Center (Gifu). [Poster Presentation]
2. Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Kazuomi Kakimoto, Akimi Hayashi, Teruo Izumi and Yuh Shiohara, “Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{MgO}$ and $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}/\text{MgO}$ interfaces grown by Pulsed Laser Deposition”, 12th International Symposium on Superconductivity (ISS '99), Oct. 17-19, 1999, Hotel Metropolitan Morioka New Wing (Morioka). [Poster Presentation]
3. Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Teruo Izumi and Yuh Shiohara, “Dominant orientations of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{MgO}$ interfaces fabricated by rf thermal plasma evaporation”, 13th International Symposium on Superconductivity (ISS 2000), Oct. 14-16, 2000, Nihon Toshi Center Kaikan (Tokyo). [Poster Presentation]
4. Yoshihiro Sugawara, Noriyoshi Shibata, Shiro Hara and Yuichi Ikuhara, “Structure of fcc-Ti/6H-SiC interface grown by electron beam evaporation”, JFCC International Workshop on Fine Ceramics 2000, Mar. 15-17, 2000, Nagoya International Center (Nagoya). [Poster Presentation]
5. Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Katsuya Hasegawa, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Fumiyasu Oba and Yuichi Ikuhara, “TEM observation of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{BaZrO}_3$ interface fabricated by pulsed laser deposition”, 15th International Symposium on Superconductivity (ISS 2002), Nov. 11-13, 2002, Pacifico Yokohama Conference Center (Yokohama). [Poster Presentation]
6. Yoshihiro Sugawara, Emi Tanase, Tsukasa Hirayama, Shuji Hahakura, Munetsugu Ueyama, Teruo Izumi, Yuh Shiohara and Yuichi Ikuhara, “Transmission electron microscopy studies of $\text{Ho123}/\text{CeO}_2$ interfaces fabricated by pulsed laser deposition”, International Workshop on Coated Conductors for Applications (CCA2004), Nov. 19-20, 2004, Oiso Prince Hotel (Kanagawa). [Poster Presentation]
7. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yoichiro Kawai and Yuichi Ikuhara, “Characterization of Dislocation Structures in Hexagonal SiC by TEM”,

- 14th International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP-XIV), Sep. 25-29, 2011, Miyazaki Kanko Hotel (Miyazaki). [Poster Presentation]
8. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho and Yuichi Ikuhara, “Burgers Vector Determination of Dislocation in 4H-SiC by LACBED”, The 3rd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC3), May 9-11, 2012, Nagaragawa Convention Center (Gifu). [Poster Presentation]
 9. Yoshihiro Sugawara, Michio Nakamori, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara, “LACBED analysis of threading dislocation with $c+a$ Burgers vector in 4H-SiC”, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2012), Sep. 25-27, 2012, Kyoto International Conference Center (Kyoto). [Poster Presentation]
 10. Yoshihiro Sugawara, Michio Nakamori, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara, “Observation of Dissociated Threading Dislocation formed in 4H-SiC by TEM”, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2013 (ICSCRM2013), Sep. 29-Oct. 4, 2013, Phoenix Seagaia Resort (Miyazaki). [Poster Presentation]
 11. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara, “Characterization of Dissociated TED Formed in 4H-SiC by TEM”, The 4th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC4), May 8-10, 2014, Act City Hamamatsu Congress Center (Hamamatsu). [Poster Presentation]
 12. Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Arata Watanabe, Makoto Miyoshi and Takashi Egawa, “Characterization of dislocations in GaN layer deposited on 4-inch Si (111) with AlGa_N/AlN strained layer superlattice”, The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-6), We-B45, Nov. 8-13, 2015, Act City Hamamatsu Congress Center (Hamamatsu). [Oral and Poster Presentation]
 13. Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Arata Watanabe, Makoto Miyoshi and Takashi Egawa, “Analysis of complex dislocation in GaN layer grown on 4 inch Si (111) with AlGa_N/AlN strained layer superlattice after epitaxial growth”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18), Aug. 7-12, 2016, Nagoya Convention Center (Nagoya). [Oral Presentation]
 14. Yoshihiro Sugawara, Kazuhiro Hikima, Akihide Kuwabara, Yoshio Ukyo, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno and Yuichi Ikuhara, “Atomic Structure of Li-excess Cathode Thin Film with High Charge-Discharge Capacity”, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Oct. 27-Nov. 1, 2019, Okinawa Convention Center (Okinawa). [Oral Presentation]

解説論文

1. 菅原義弘, 斉藤智浩, 鈴木敏之, 楠美智子, 平山司, 幾原雄一, “セラミック粒界・界面の超微細

- 構造解析技術の新しい展開”, *マテリアルインテグレーション*, **12** [2] 39-45 (1999).
2. 菅原義弘, 大場史康, 長谷川勝哉, “SmBa₂Cu₃O_y/BaZrO₃ 界面の原子構造”, *材料開発のための顕微鏡法と応用写真集*, (社団法人日本金属学会, 2006).
 3. 菅原義弘, “ナノコーティング材料の微構造解析”, *ナノコーティング*, 72-77 (技報堂出版, 2010).

関連論文

1. Manabu Yoshida, Takao Nakamoto, Tasuku Kitamura, Ok-Bae Hyun, Izumi Hirabayashi, Soji Tanaka, Akihiro Tsuzuki, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “Critical currents of YBa₂Cu₃O_y thick films prepared by liquid phase epitaxial growth”, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1714-1716 (1994).
2. Izumi Hirabayashi, Manabu Yoshida, Tasuku Kitamura, Ok-Bae Hyun, Yuh Shiohara, Shoji Tanaka, Akihiro Tsuzuki, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “High J_c YBCO Thick Films Prepared by LPE Method”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **5**, 2015-2018 (1995).
3. Tasuku Kitamura, Satoshi Taniguchi, Yoshihiro Sugawara, Yuichi Ikuhara, Yuh Shiohara, Izumi Hirabayashi and Shoji Tanaka, “Field-induced pinning centers of YBa₂Cu₃O_{7-y} superconducting thick film prepared by liquid phase epitaxy”, *Physica C*, **256** 64-72 (1996).
4. Tasuku Kitamura, Jian-Guo Wen, Yuh Shiohara, Naoki Koshizuka, Izumi Hirabayashi, Shoji Tanaka, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “Formation mechanism of grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-y} superconducting thick film by liquid phase epitaxy”, *Physica C*, **262**, 120-126 (1996).
5. Tasuku Kitamura, Satoshi Taniguchi, Yuh Shiohara, Izumi Hirabayashi Shoji Tanaka, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “Growth mechanism of thick c -axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-y} films prepared by liquid phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth*, **158**, 61-67 (1996).
6. Tasuku Kitamura, Yasuji Yamada, Yuh Shiohara, Izumi Hirabayashi, Shoji Tanaka, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “Growth mechanism and crystalline orientation of liquid-phase epitaxially grown YBa₂Cu₃O_{7-y} films”, *J. Cryst. Growth*, **166**, 854-858 (1996).
7. Tasuku Kitamura, Izumi Hirabayashi, Shoji Tanaka, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “Initial growth mechanism of a/b -axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-y} film prepared by liquid phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2002-2004 (1996).
8. Yuichi Ikuhara, Yoshihiro Sugawara, Isao Tanaka and Pirouz Pirouz, “Atomic and Electronic Structure of V/MgO Interface”, *Interface Science*, **5**, 5-16 (1997).
9. Tasuku Kitamura, Satoshi Taniguchi, Izumi Hirabayashi, Shoji Tanaka, Yoshihiro Sugawara and Yuichi Ikuhara, “Introduction of Pinning Centers in Superconducting YBCO Thick Film Prepared by Liquid Phase Epitaxy”, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **7**, 1392-1395 (1997).
10. Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Yutaka Yoshida and Izumi Hirabayashi, “Transmission Electron Microscopy Studies of NdBa₂Cu₃O_{7-y}/MgO Interface Fabricated by MOCVD”, *Advances in Superconductivity X*, 1049-1052 (1997).

11. Minoru Tagami, Masaru Nakamura, Yoshihiro Sugawara, Yuichi Ikuhara and Yuh Shiohara, "Interface structures of heteroepitaxially grown Pr123/Y123 and Pr123/Nd123 crystals by liquid phase epitaxy", *Physica C*, **298**, 185-194 (1998).
12. Yoshifumi Kumagai, Yutaka Yoshida, Morihiro Iwata, Masato Hasegawa, Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Yuichi Ikuhara, Izumi Hirabayashi and Yoshiaki Takai, "Fabrication and characterization of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition using liquid state sources", *Physica C*, **304**, 35-42 (1998).
13. Kazuomi Kakimoto, Yoshihiro Sugawara, Teruo Izumi and Yuh Shiohara, "Initial growth mechanism of YBCO film in liquid phase epitaxy process", *Physica C*, **334**, 249-258 (2000).
14. Akihiro Oka, Satoshi Koyama, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Xiu-Liang Ma, Takahisa Yamamoto, Yuichi Ikuhara, Taketo Sakuma, Yoshihiro Sugawara and Tsukasa Hirayama, "Critical Current Density-Magnetic Field Curve for Untwinned Orthorhombic $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ Single Crystal and Its Microstructure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 6515-6522 (2000).
15. 長谷川勝哉, 和泉輝郎, 塩原融, 菅原義弘, 平山司, 大場史康, 幾原雄一, "BaZrO₃ バッファ層による MgO 基板上 SmBa₂Cu₃O_y 膜の面内配向性向上機構", *日本金属学会誌*, **67**, 295-301 (2003).
16. Katsuya Hasegawa, Junko Shibata, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Yoshihiro Sugawara, Tsukasa Hirayama, Fumiyasu Oba and Yuichi Ikuhara, "Improvement of superconducting properties of SmBa₂Cu₃O_y films on MgO substrate by using BaZrO₃ buffer layer", *Physica C*, **392-396**, 835-840 (2003).
17. Fumiyasu Oba, Yoshihiro Sugawara, Katsuya Hasegawa, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Tsukasa Hirayama, Takahisa Yamamoto and Yuichi Ikuhara, "Effectiveness of BaZrO₃ buffer layer in SmBa₂Cu₃O_y epitaxial growth on MgO substrate: A first-principles study", *J. Appl. Phys.*, **95**, 2309-2318 (2004).
18. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hiroaki Saitoh, Katsunori Danno, Yoichiro Kawai, Noriyoshi Shibata, Tsukasa Hirayama and Yuichi Ikuhara, "Characterization of surface defects of highly N-doped 4H-SiC substrates that produce dislocations in the epitaxial layer", *Mater. Sci. Forum*, **645-648**, 351-354 (2010).
19. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Hiroaki Saitoh, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, "A simultaneous observation of dislocations in 4H-SiC epilayer and n⁺-substrate by using electron beam induced current", *J. Appl. Phys.*, **109**, 123524-1-123524-5 (2011).
20. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hiroaki Saitoh, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, "Molten KOH Etching with Na₂O₂ Additive for Dislocation Revelation in 4H-SiC Epilayers and Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 075502-1-075502-7 (2011).

21. Yukari Ishikawa, Yong-Zhao Yao, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, “Detection of Shallow Dislocations on 4H-SiC Substrate by Etching Method”, *Acta Physica Polonica A*, **120**, A-25-A-27 (2011).
22. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hiroaki Saitoh, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, “Dislocation revelation in highly doped n-type 4H-SiC by molten KOH etching with Na₂O₂ additive”, *Mater. Sci. Forum*, **679-680**, 290-293 (2011).
23. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Hiroaki Saitoh, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, “Dislocation analysis in highly doped n-type 4H-SiC by using electron beam induced current and KOH+Na₂O₂ etching”, *Mater. Sci. Forum*, **679-680**, 294-297 (2011).
24. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki and Takeshi Bessho, “Dislocation Revelation from (000-1) Carbon-face of 4H-SiC by Using Vaporized KOH at High Temperature”, *Appl. Phys. Express*, **5**, 075601-1-075601-3 (2012).
25. Yukari Ishikawa, Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, “Variation of Etch Pit Size by Screw Dislocation Tilt in 4H-SiC wafer”, *Mater. Sci. Forum*, **717-720**, 367-370 (2012).
26. Yukari Ishikawa, Koji Sato, Yoshihiro Okamoto, Noritaka Hayashi, Yong-Zhao Yao and Yoshihiro Sugawara, “Dislocation Formation in Epitaxial film by Propagation of Shallow Dislocations on 4H-SiC substrate”, *Mater. Sci. Forum*, **717-720**, 383-386 (2012).
27. Yong-Zhao Yao, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Okamoto and Noritaka Hayashi, “Electron Beam Induced Current Observation of Dislocations in 4H-SiC Introduced by Mechanical Polishing”, *Mater. Sci. Forum*, **725**, 23-26 (2012).
28. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Yoichiro Kawai and Noriyoshi Shibata, “Different Dissociation Behavior of [11-20] and Non-[11-20] Basal Plane Dislocations in 4H-SiC under Electron Beam Irradiation”, *Mater. Sci. Forum*, **725**, 45-48 (2012).
29. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi and Koichi Nishikawa, “Correlation between etch pits formed by molten KOH+Na₂O₂ etching and dislocation types in heavily doped n⁺-4H-SiC studied by X-ray topography”, *J. Crystal Growth*, **364**, 7-10 (2013).
30. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, “Large-Area Mapping of Dislocations in 4H-SiC from Carbon-Face (000-1) by Using Vaporized KOH Etching near 1000 °C”, *Mater. Sci. Forum*, **740-742**, 829-832 (2013).
31. Yukari Ishikawa, Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Yoshihiro Okamoto, Noritaka Hayashi, Benjamin Dierre, Kentaro Watanabe and Takashi Sekiguchi, “Comparison of slicing-induced damage in hexagonal SiC by wire sawing with loose abrasive, wire sawing with fixed abrasive, and

- electric discharge machining”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 071301-1-071301-11 (2014).
32. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Takayuki Shirai, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Hidemitsu Sakamoto, Takeshi Bessho, Benjamin Dierre, Kentaro Watanabe and Takashi Sekiguchi, “Cross-sectional observation of stacking faults in 4H-SiC by KOH etching on nonpolar {1-100} face, cathodoluminescence imaging, and transmission electron microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 081301-1-081301-8 (2014).
 33. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara, “Characterization of Threading Edge Dislocation in 4H-SiC by X-ray Topography and Transmission Electron Microscopy”, *Mater. Sci. Forum*, **778-780**, 366-369 (2014).
 34. Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi, Koichi Nishikawa and Yuichi Ikuhara, “Characterization of Dissociated Threading Edge Dislocation Formed in 4H-SiC by Transmission Electron Microscopy”, *AMTC Letters*, **4**, 178-179 (2014).
 35. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Katsunori Danno, Hiroshi Suzuki, Hidemitsu Sakamoto, Takeshi Bessho, Satoshi Yamaguchi and Koichi Nishikawa, “Dislocation revelation for 4H-SiC by using vaporized NaOH: a possible way to distinguish edge, screw and mixed threading dislocations by etch pit method”, *Mater. Sci. Forum*, **778-780**, 346-349 (2014).
 36. Yukari Ishikawa, Yong-Zhao Yao, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara, Yoshihiro Okamoto and Noritaka Hayashi, “Characterization of damage induced by electric discharge machining and wiresawing with loose abrasive at subsurface of SiC crystal”, *Mater. Sci. Forum*, **778-780**, 362-365 (2014).
 37. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara and Koji Sato, “Removal of mechanical-polishing-induced surface damages on 4H-SiC wafers by using chemical etching with molten KCl+KOH”, *Mater. Sci. Forum*, **778-780**, 746-749 (2014).
 38. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara and Koji Sato, “Removal of mechanical-polishing-induced surface damages on 4H-SiC by chemical etching and its effect on subsequent epitaxial growth”, *Mater. Sci. Forum*, **821-823**, 541-544 (2015).
 39. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara and Yoshiaki Mokuno, “Fast removal of surface damage layer from single crystal diamond by using chemical etching in molten KCl+KOH solution”, *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 86-90 (2016).
 40. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Daisaku Yokoe, Masaki Sudo, Narihito Okada and Kazuyuki Tadatomo, “Revelation of dislocations in HVPE GaN single crystal by KOH etching with Na₂O₂ additive and cathodoluminescence mapping”, *Superlattices and Microstructures*, **99**, 83-87 (2016).
 41. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Katsunori Danno, Takayuki Shirai, Kazuaki Sato, Takeshi Bessho, Yumiko Takahashi, Yoshiki Yamashita and Keiichi Hirano,

- “Dislocations in SiC revealed by NaOH vapor etching and a comparison with X-ray topography taken with various g -vectors”, *Mater. Sci. Forum*, **858**, 389-392 (2016).
42. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Masaki Sudo, Yoshihiro Sugawara and Daisaku Yokoe, “Characterization of threading dislocations in GaN (0001) substrates by photoluminescence imaging, cathodoluminescence mapping and etch pits”, *J. Crystal Growth*, **468**, 484-488 (2017).
 43. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Yumiko Takahashi and Keiichi Hirano, “Elementary Screw and Mixed-Type Dislocations in 4H-SiC Characterized by X-Ray Topography Taken with Six Equivalent 11-28 g -Vectors and a Comparison to Etch Pit Evaluation”, *Mater. Sci. Forum*, **897**, 185-188 (2017).
 44. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Daisaku Yokoe, Masaki Sudo, Narihito Okada and Kazuyuki Tadatomo, “Dislocation Revelation and Categorization for Thick Free-Standing GaN Substrates Grown by HVPE”, *Mater. Sci. Forum*, **897**, 707-710 (2017).
 45. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Yumiko Takahashi and Keiichi Hirano, “Observation of Threading Dislocations in Ammonothermal Gallium Nitride Single Crystal Using Synchrotron X-ray Topography”, *J. Electron. Mater.*, **47**, 5007-5012 (2018).
 46. Shigeyoshi Usami, Yuto Ando, Atsushi Tanaka, Kentaro Nagamatsu, Manato Deki, Maki Kushimoto, Shugo Nitta, Yoshio Honda, Hiroshi Amano, Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao and Yukari Ishikawa, “Correlation between dislocations and leakage current of p-n diodes on a free-standing GaN substrate”, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 182106-1-182106-4 (2018).
 47. Yukari Ishikawa, Masaki Sudo, Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara and Masashi Kato, “Expansion of a single Shockley stacking fault in a 4H-SiC (11-20) epitaxial layer caused by electron beam irradiation”, *J. Appl. Phys.*, **123**, 225101-1-225101-6 (2018).
 48. Masaki Sudo, Yukari Ishikawa, Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara and Masashi Kato, “Expansion of basal plane dislocation in 4H-SiC epitaxial layer on A -plane by electron beam irradiation”, *Mater. Sci. Forum*, **924**, 151-154 (2018).
 49. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Yumiko Takahashi and Keiichi Hirano, “Observation of dislocations and their arrays in physical vapor transport-grown AlN single-crystal substrate by synchrotron X-ray topography”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, SCCB29-1-SCCB29-5 (2019).
 50. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa and Yoshihiro Sugawara, “Revelation of Dislocations in β -Ga₂O₃ substrates Grown by Edge-Defined Film-Fed Growth”, *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900630-1-1900630-6 (2020).
 51. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa and Yoshihiro Sugawara, “X-ray diffraction and Raman characterization of β -Ga₂O₃ single crystal grown by edge-defined film-fed growth method”, *J. Appl. Phys.*, **126**, 205106-1-205106-9 (2019).
 52. Kaname Yoshida, Yoshihiro Sugawara, Motofumi Saitoh, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara,

- Yoshiaki Matsuo, Akihide Kuwabara, Yoshio Ukyo and Yuichi Ikuhara, “Microscopic characterization of the C-F bonds in fluorine-graphite intercalation compounds”, *J. Power Sources*, **445**, 227320-1-227320-8 (2020).
53. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa, Narihito Okada and Kazuyuki Tadatomo, “Crystallinity Evaluation and Dislocation Observation for an Aluminum Nitride Single-Crystal Substrate on a Wafer Scale”, *J. Electron. Mater.*, **49**, 5144-5153 (2020).
 54. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “Observation of dislocations in β -Ga₂O₃ single-crystal substrates by synchrotron X-ray topography, chemical etching, and transmission electron microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 045502-1-045502-11 (2020).
 55. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “Identification of Burgers vectors of dislocations in monoclinic β -Ga₂O₃ via synchrotron x-ray topography”, *J. Appl. Phys.*, **127**, 205110-1-205110-15 (2020).
 56. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa and Yoshihiro Sugawara, “Dislocation classification of a large-area β -Ga₂O₃ single crystal via contrast analysis of affine-transformed X-ray topographs”, *J. Crystal Growth*, **548**, 125825-1-125825-7 (2020).
 57. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Daisaku Yokoe and Yong-Zhao Yao, “Screw dislocations on {1-212} pyramidal planes induced by Vickers indentation in HVPE GaN”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 091005-1-091005-7 (2020).
 58. Yong-Zhao Yao, Yoshiyuki Tsusaka, Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Yu Fujita, Junji Matsui, Narihito Okada and Kazuyuki Tadatomo, “Study of dislocations in AlN single-crystal using bright-field synchrotron x-ray topography under a multiple-beam diffraction condition”, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 092102-1-092102-5 (2020).
 59. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Yong-Zhao Yao, Narihito Okada and Kazuyuki Tadatomo, “Identification of fine structures at the surface of epi-ready GaN wafer observed by confocal differential interference contrast microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 100907-1-100907-4 (2020).
 60. Yong-Zhao Yao, Yukari Ishikawa and Yoshihiro Sugawara, “Slip planes in monoclinic β -Ga₂O₃ revealed from its {010} face via synchrotron X-ray diffraction and X-ray topography”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 125501-1-125501-9 (2020).
 61. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Yukari Ishikawa and Keiichi Hirano, “X-ray topography of crystallographic defects in wide-bandgap semiconductors using a high-resolution digital camera”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 010908-1-010908-5 (2020).
 62. Yong-Zhao Yao, Keiichi Hirano, Yumiko Takahashi, Yoshihiro Sugawara, Kohei Sasaki, Akito Kuramata and Yukari Ishikawa, “Visualization of the curving of crystal planes in β -Ga₂O₃ by X-ray topography”, *J. Crystal Growth*, **576**, 126376-1-126376-7 (2021).
 63. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Naoto Noguchi, Yukihiisa Takeda, Hisashi

- Yamada, Mitsuaki Shimizu and Kazuyuki Tadatomo, “Generation of dislocations from scratches on GaN formed during wafer fabrication and dislocation reactions during homoepitaxial growth”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 115501-1-115501-5 (2021).
64. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Daisaku Yokoe, Keiichi Hirano, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Kohei Sasaki, Akito Kuramata and Yukari Ishikawa, “Anisotropic radius of curvature of crystal planes in wide-bandgap semiconductor wafers measured by X-ray diffraction”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 128004-1-128004-5 (2021).
 65. Yong-Zhao Yao, Keiichi Hirano, Hirotaka Yamaguchi, Yoshihiro Sugawara, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo and Yukari Ishikawa, “A synchrotron X-ray topography study of crystallographic defects in ScAlMgO₄ single crystals”, *J. Alloys Compounds*, **896**, 163025-1-163025-14 (2021).
 66. Yong-Zhao Yao, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo, Kohei Sasaki, Akito Kuramata and Yukari Ishikawa, “Three-dimensional curving of crystal planes in wide bandgap semiconductor wafers visualized using a laboratory X-ray diffractometer”, *J. Crystal Growth*, **583**, 126558-1-126558-8 (2022).
 67. Yong-Zhao Yao, Koji Sato, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “Mechanism of molten KOH+NaOH etching of GaN revealed by the slopes of etch pits formed at threading dislocations”, *J. Alloys Compounds*, **902**, 163830-1-163830-7 (2022).
 68. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Daisaku Yokoe, Kohei Sasaki, Akito Kuramata and Yukari Ishikawa, “Etch pit formation on β -Ga₂O₃ by molten KOH+NaOH and hot H₃PO₄ and their correlation with dislocations”, *J. Alloys Compounds*, **910**, 164788-1-164788-7 (2022).
 69. Yong-Zhao Yao, Keiichi Hirano, Yoshihiro Sugawara, Kohei Sasaki, Akito Kuramata and Yukari Ishikawa, “Observation of dislocations in thick β -Ga₂O₃ single-crystal substrates using Borrmann effect synchrotron x-ray topography”, *APL Mater.*, **10**, 051101-1-051101-9 (2022).
 70. Yong-Zhao Yao, Yoshihiro Sugawara, Koji Sato, Narihito Okada, Kazuyuki Tadatomo and Yukari Ishikawa, “Observation of threading dislocations with a $c + m$ type Burgers vector in HVPE GaN substrates using multi-photon excitation photoluminescence and TEM”, *J. Crystal Growth*, **592**, 126748-1-126748-6 (2022).
 71. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Hidetoshi Takeda, Hideo Aida and Kazuyuki Tadatomo, “Size of dislocation patterns induced by Vickers indentation in hydride vapor-phase epitaxy GaN”, *J. Appl. Phys.*, **131**, 225303-1-225303-7 (2022).
 72. Yong-Zhao Yao, Yoshiyuki Tsukasa, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “Large-area total-thickness imaging and Burgers vector analysis of dislocations in β -Ga₂O₃ using bright-field x-ray topography based on anomalous transmission”, *Appl. Phys. Lett.*, **121**, 012105-1-012105-6 (2022).
 73. Yong-Zhao Yao, Keiichi Hirano, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “Domain boundaries in ScAlMgO₄ single crystal observed by synchrotron radiation x-ray topography and reticulography”,

Semicond. Sci. Technol., **37**, 115009-1-115009-9 (2022).

74. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Yong-Zhao Yao, Hidetoshi Takeda, Hideo Aida and Kazuyuki Tadamoto, “Linear dependence of dislocation pattern size on the imprint width and scratch width on (0001) GaN”, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **55**, 485304-1-485304-11 (2022).
75. Yongzhao Yao, Daiki Wakimoto, Hironobu Miyamoto, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Keiichi Hirano, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “X-ray topographic observation of dislocations in β -Ga₂O₃ Schottky barrier diodes and their glide and multiplication under reverse bias”, *Scripta Materialia*, **226**, 115216-1-115216-6 (2023).
76. Yongzhao Yao, Keiichi Hirano, Kohei Sasaki, Akito Kuramata, Yoshihiro Sugawara and Yukari Ishikawa, “Lattice misorientation at domain boundaries in β -Ga₂O₃ single-crystal substrates observed via synchrotron radiation X-ray diffraction imaging and X-ray reticulography”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2023**, 1-14 (2023).
77. Yukari Ishikawa, Yoshihiro Sugawara, Daisaku Yokoe, Koji Sato, Yongzhao Yao, Kenta Watanabe and Takashi Okawa, “Characterization of dislocations at the emission site by emission microscopy in GaN p-n diodes”, *J. Mater. Sci.*, **58**, 9221-9232 (2023).

国内会議

1. 菅原義弘, 幾原雄一, 伊藤わたる, 佐々木優吉, “酸化物高温超電導材料の銅の原子価測定への EPMA の応用”, 平成 4 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 1992.11.27, 愛知厚生年金会館(名古屋市). [Oral Presentation]
2. 菅原義弘, 東田豊, 道下和男, 幾原雄一, 中村光一, 林和彦, 池野義光, “ビッター法による Y 系酸化物超電導体中の磁束線分布観察”, 1993 年度秋季(第 50 回)低温工学・超電導学会, 1993.11.24~26, 鹿児島サンロイヤルホテル(鹿児島市). [Oral Presentation]
3. 菅原義弘, 幾原雄一, 吉田学, 北村祐, 平林泉, “Y 系酸化物超電導体薄膜の高分解能電子顕微鏡観察”, 平成 6 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 1994.12.8, 愛知厚生年金会館.(名古屋市) [Oral Presentation]
4. 菅原義弘, 幾原雄一, 吉田学, 北村祐, 平林泉, “YBa₂Cu₃O_y/NdGaO₃ 界面のミスフィット転位”, 第 56 回応用物理学会学術講演会, 1995.8.26~29, 金沢工業大学(石川県). [Oral Presentation]
5. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “Ti/6H-SiC の界面構造”, 日本金属学会 1998 年秋期(第 123 回)大会, 1998.9.28~30, 愛媛大学(松山市). [Oral Presentation]
6. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “fcc-Ti/6H-SiC の界面構造”, 日本金属学会 1999 年春期(第 124 回)大会, 1999.3.29~31, 東京工業大学(東京都). [Oral Presentation]
7. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “fcc-Ti/6H-SiC の異相界面構造”, 日本電子顕微鏡学会 第 55 回学術講演会, 1999.5.18~21, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Oral Presentation]
8. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “金属チタニウム/炭化珪素の界面原子構造と基板面の関係”, 第 44 回日本学術会議材料研究連合講演会, 2000.9.13~14, 京大会館(京都市). [Oral Presentation]

Presentation]

9. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “金属チタニウム/炭化珪素の界面原子構造と基板面の関係”, 日本金属学会 2000 年秋期(第 127 回)大会, 2000.10.1~3, 名古屋大学(名古屋市). [Oral Presentation]
10. 菅原義弘, 平山司, 長谷川勝哉, 和泉輝郎, 塩原融, 大場史康, 幾原雄一, “レーザ蒸着法により作製された $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{BaZrO}_3$ 界面の結晶構造解析”, 日本金属学会 2002 年秋期(第 131 回)大会, 2002.11.2~4, 大阪大学(大阪). [Oral Presentation]
11. 菅原義弘, 平山司, 長谷川勝哉, 和泉輝郎, 塩原融, 幾原雄一, “傾斜基板蒸着法により成膜した MgO の結晶成長”, 日本金属学会 2003 年春期(第 132 回)大会, 2003.3.27~29, 千葉大学(千葉). [Oral Presentation]
12. 菅原義弘, 山口哲央, 和田国彦, 松原秀彰, 平山司, 幾原雄一, “EB-PVD により作製した $\text{YSZ}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 界面の電子顕微鏡解析”, 日本金属学会 2004 年秋期(第 135 回)大会, 2004.9.28~30, 秋田大学(秋田市). [Oral Presentation]
13. 菅原義弘, 大場史康, 長谷川勝哉, 松田潤子, 平山司, 和泉輝郎, 塩原融, 幾原雄一, “ $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{BaZrO}_3/\text{MgO}$ 系における BaZrO_3 バッファ層の有効性”, 日本顕微鏡学会第 49 回シンポジウム, 2004.11.8~9, 名古屋大学(名古屋市). [Poster Presentation]
14. 菅原義弘, 棚瀬絵美, 平山司, 幾原雄一, 母倉修司, 上山宗譜, 和泉輝郎, 塩原融, “ $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系超電導線材の積層界面および粒界の構造”, 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会, 2005.6.1~3, つくば国際会議場(つくば市). [Oral Presentation]
15. 菅原義弘, 棚瀬絵美, 平山司, 幾原雄一, 長谷川勝哉, 母倉修司, 上山宗譜, 和泉輝郎, 塩原融, “ Ho 系超電導線材における結晶粒界および積層界面の構造”, 日本金属学会 2005 年秋期(第 137 回)大会, 2005.9.28~30 広島大学(広島県). [Oral Presentation]
16. 菅原義弘, 棚瀬絵美, 平山司, 長谷川勝哉, 母倉修司, 上山宗譜, 加藤武志, 和泉輝郎, 塩原融, 幾原雄一, “ Ho 系超電導線材の粒界・界面の構造と超電導特性”, 日本金属学会 2006 年秋期(第 139 回)大会, 2006.9.16~18, 新潟大学(新潟市). [Oral Presentation]
17. 菅原義弘, 棚瀬絵美, 平山司, 高橋保夫, 小泉勉, 青木裕治, 和泉輝郎, 塩原融, 幾原雄一, “ Ni-W 基板上に形成した $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 薄膜の電子顕微鏡解析”, 日本金属学会 2007 年秋期大会(第 141 回), 2007.9.19~21, 岐阜大学(岐阜市). [Oral Presentation]
18. 菅原義弘, 中森理夫, 佐々木優吉, 平山司, 幾原雄一, “低加速 SEM における配向 Ni-W 合金の二次電子コントラスト発生要因”, 日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会, 2010.5.23~26, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Oral Presentation]
19. 菅原義弘, 姚永昭, 石川由加里, 且野克典, 鈴木寛, 別所毅, 山口聡, 西川恒一, 幾原雄一, “LACBED 法を用いた 4H-SiC 中の貫通混合転位の同定”, 日本顕微鏡学会第 70 回学術講演会, 2014.5.11~13, 幕張メッセ(千葉市). [Oral Presentation]
20. 菅原義弘, 石川由加里, 渡辺新, 三好実人, 江川孝志, “ $\text{Si}(111)$ 基板上に AlGaN/AlN 歪層超格子を介して形成した GaN 層の転位解析”, 第 35 回表面科学学術講演会(2015 年真空・表面科学

- 合同講演会, 日本表面科学会), 2015.12.1~3, つくば国際会議場(つくば市). [Oral Presentation]
21. 菅原義弘, 石川由加里, 渡辺新, 三好実人, 江川孝志, “AlGa_{0.5}N/AlN 歪層超格子を積層した 4-inch Si(111)基板上に成長した GaN 層中の転位観察”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.13~16, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Oral Presentation]
 22. 菅原義弘, 石川由加里, 渡辺新, 三好実人, 江川孝志, “Si 基板上に歪層超格子を介して成長した GaN 結晶内における転位反応”, 表面科学学術講演会(2016 年真空・表面科学合同講演会, 日本表面科学会), 2016.11.29~12.1, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Oral Presentation]
 23. 菅原義弘, 石川由加里, 渡辺新, 三好実人, 江川孝志, “Si 基板上に歪層超格子を介して成長した GaN 結晶内における転位反応”, 第 57 回真空に関する連合講演会(2016 年真空・表面科学合同講演会, 日本真空協会), 2016.11.29~12.1, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Oral Presentation]
 24. 菅原義弘, 田港聡, 平山司, 平山雅章, 菅野了次, 右京良雄, 幾原雄一, “Li 過剰 Mn 酸化物薄膜の充放電挙動とその界面構造”, 第 30 回日本セラミックス協会年会・秋季シンポジウム, 2017.9.19~21, 神戸大学(神戸市). [Oral Presentation]
 25. 菅原義弘, 姚永昭, 石川由加里, 山田英明, 茶谷原昭義, 空野由明, “プラズマ CVD により作製されたダイヤモンドモザイク結晶内の転位構造”, 先進パワー半導体分科会第 4 回講演会, 2017.11.1~2, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Poster Presentation]
 26. 菅原義弘, 田港聡, 平山司, 平山雅章, 菅野了次, 右京義雄, 幾原雄一, “Li 過剰 Mn 酸化物薄膜の優れた初期充放電容量とナノドメイン構造”, 第 58 回電池討論会(電気化学会), 2017.11.14~16, 福岡国際会議場(福岡市). [Oral Presentation]
 27. 菅原義弘, 桑原彰秀, 右京良雄, 引間和浩, 平山雅章, 菅野了次, 幾原雄一, “優れた充放電容量を示す Li 過剰系正極薄膜の界面構造”, 日本顕微鏡学会第 75 回学術講演会, 2019.6.17~19, 名古屋国際会議場(名古屋市). [Oral Presentation]
 28. 菅原義弘, 引間和浩, 桑原彰秀, 右京良雄, 平山雅章, 菅野了次, 幾原雄一, “サファイア基板上に形成した Li 過剰系正極薄膜の界面構造”, 第 60 回電池討論会(電気化学会), 2019.11.13~15, 国立京都国際会館(京都市). [Oral Presentation]
 29. 菅原義弘, 桑原彰秀, 右京良雄, 引間和浩, 平山雅章, 菅野了次, 幾原雄一, “ドメイン境界を有する Li 過剰系正極薄膜の格子構造と充放電特性”, 日本顕微鏡学会第 76 回学術講演会, 2020.5.25~27, 大阪国際交流センター(大阪市). [Oral Presentation]
 30. 菅原義弘, 石川由加里, 横江大作, 姚永昭, 桑原彰秀, “ビッカースインデンテーションにより HVPE-GaN 結晶内に導入された転位の構造”, 日本顕微鏡学会第 77 回学術講演会, 2021.6.14~16, つくば国際会議場(つくば市). [Oral Presentation]

研究会等

1. 菅原義弘, 佐々木優吉, 幾原雄一, 久保幸雄, “酸化物超電導体中の局所領域における Cu の価数”, 第 6 回東海地区高温超電導研究発表会, 1993.7.20, 名古屋商工会議所(名古屋市). [Oral

Presentation]

2. 菅原義弘, 幾原雄一, 吉田学, 北村祐, 平林泉, “Y系超電導体ヘテロ界面のミスフィット転位”, 第15回電子材料研究討論会, 1995.10.2, 京都工芸繊維大学(京都市). [Oral Presentation]
3. 菅原義弘, 幾原雄一, 吉田学, 北村祐, 平林泉, “Y系超電導薄膜の界面構造と格子ミスフィット”, 第15回東海若手セラミスト懇話会(第6回夏季セミナー), 1996.6.6, 大阪商工会議所賢島研修センター(三重県). [Oral Presentation]
4. 菅原義弘, 幾原雄一, 吉田学, 北村祐, 平林泉, “Y系超電導体ヘテロ界面の結晶構造と格子ミスフィット”, プレ・ファインセラミックスフェア'99, 1999.3.3~4, 名古屋市科学館(名古屋市). [Poster Presentation]
5. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “6H-SiC基板上に成長したfcc-Ti薄膜の界面構造解析”, 平成11年度第2回フロンティアセラミックス作業分科会, 2000.1.13~14, 京大会館(京都市). [Poster Presentation]
6. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “6H-SiC単結晶基板に成長する金属Tiの新しい結晶構造”, 第19回高温材料基礎討論会(日本セラミックス協会), 2000.10.24~25, 東京大学(東京). [Oral Presentation]
7. 菅原義弘, 棚瀬絵美, 平山司, 幾原雄一, 長谷川勝哉, 母倉修司, 上山宗譜, 和泉輝郎, 塩原融, “Ho系超電導線材におけるヘテロ界面の微構造解析”, 第1回超電導ワークショップ(低温工学協会九州・西日本支部), 2005.7.14~15, 沖縄コンベンションセンター(沖縄県). [Oral Presentation]
8. 菅原義弘, 姚永昭, 石川由加里, 且野克典, 鈴木寛, 別所毅, 幾原雄一, “大角度収束電子線回折法による六方晶系SiCの転位構造解析”, 第20回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会(応用物理学会), 2011.12.8~9, 愛知県産業労働センター(名古屋市). [Poster Presentation]
9. 菅原義弘, 中森理夫, 姚永昭, 石川由加里, 且野克典, 鈴木寛, 別所毅, 山口聡, 西川恒一, 幾原雄一, “4H-SiC中のc+aバーガスベクトルを有する貫通転位の同定”, 第21回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会(応用物理学会), 2012.11.19~20, 大阪市中央公会堂(大阪市). [Poster Presentation]
10. 菅原義弘, 姚永昭, 石川由加里, 且野克典, 鈴木寛, 別所毅, 山口聡, 西川恒一, 幾原雄一, “X線トポグラフィーおよびTEMによる4H-SiC中の貫通刃状転位の比較評価”, 第22回シリコンカーバイド(SiC)及び関連ワイドギャップ半導体研究会(応用物理学会), 2013.12.9~10, 埼玉会館(さいたま市). [Poster Presentation]
11. 菅原義弘, 姚永昭, 石川由加里, 且野克典, 鈴木寛, 別所毅, 山口聡, 西川恒一, 幾原雄一, “4H-SiC中に形成された貫通刃状転位の透過電子顕微鏡観察”, 第52回セラミックス基礎科学討論会(日本セラミックス協会), 2014.1.9~10, ウィンクあいち(名古屋市). [Poster Presentation]
12. 菅原義弘, 石川由加里, 渡辺新, 三好実人, 江川孝志, “Si(111)基板上に歪層超格子を介して成長したGaN薄膜内の転位構造”, 先進パワー半導体分科会第3回講演会, 2016.11.8~9, つくば

国際会議場(つくば市). [Poster Presentation]

招待講演

1. 菅原義弘, 柴田典義, 原史朗, 幾原雄一, “fcc-Ti/6H-SiC の異相界面構造”, 第3回界面の原子論研究会, 1999.2.19, 大阪工業技術研究所(大阪府).
2. Yoshihiro Sugawara, Katsuya Hasegawa, Junko Shibata, Fumiyasu Oba, Tsukasa Hirayama, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, and Yuichi Ikuhara, “Transmission Electron Microscopy Studies of RE123 Coated Conductors”, 16th International Symposium on Superconductivity (ISS 2003), Oct. 27-29, 2003, Tsukuba International Congress Center (Tsukuba).
3. 菅原義弘, 棚瀬絵美, 平山司, 高橋保夫, 小泉勉, 青木裕治, 和泉輝郎, 塩原融, 幾原雄一, “高温超電導線材の研究開発における電子顕微鏡解析の重要性”, 材料解析セミナーin 名古屋, 2008.6.20, 井門名古屋ビル(名古屋市).

謝辞

本研究の遂行並びに本学位論文の執筆にあたり、ご多忙の中、貴重な時間を割いてご指導頂き、数多くのご助言と励ましのお言葉を賜りました東京大学大学院工学系研究科 総合研究機構 幾原雄一教授に心より感謝申し上げます。

また、ご多忙の折、本論文の内容を詳しくご検討頂き、有益なご教示を賜りました名古屋大学大学院工学研究科 材料デザイン工学専攻 山本剛久教授、東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 吉田英弘教授、東京大学大学院工学系研究科 総合研究機構 柴田直哉教授、東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻 喜多浩之教授に深く感謝致します。

本論文は、1994年4月から2022年11月にかけて、一般財団法人ファインセラミックスセンターにおいて行った研究成果をまとめたものです。多大なご配慮とご助言を賜りましたファインセラミックスセンター副所長 平山司博士に心より感謝致します。

本研究において得られた成果は、筆者一人の力では到底成し得ないものでした。研究の遂行にあたり数多くのご討論を頂き、有益なご助言を頂きましたファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 特別主席研究員 佐々木優吉博士、主席研究員 桑原彰秀博士、材料技術研究所 特任主幹研究員 石川由加里博士、主任研究員 姚永昭博士に深く感謝致します。また、FIB加工による試料作製においてご指導を頂いた同ナノ構造研究所 主席研究員 加藤丈晴博士、難易度の高い試料のFIB加工にご協力頂いた同ナノ構造研究所 上級技師 横江大作氏、GaN結晶の化学エッチングを行って頂いた同材料技術研究所 上級技師 佐藤功二氏に厚く御礼申し上げます。

また、ファインセラミックスセンターでの共同研究を進めるにあたり、多くの方々からの多大なるご協力を賜りました。公益財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 バルク研究開発室 北村祐博士(現 昭和電線ホールディングス株式会社)、同バルク研究開発室を退職された平林泉博士には、高温超電導線材の作製・評価ならびに試料をご提供頂き、多くの有益な議論をさせて頂きましたことを深く感謝致します。金属/6H-SiC半導体の界面制御を行った貴重な試料をご提供頂き、多くのご議論とご助言を頂きました国立研究開発法人産業技術総合研究所 原史朗博士(現 一般社団法人ミニマルファブ推進機構)に心より御礼申し上げます。トヨタ自動車株式会社 且野克典氏、斎藤広明氏、別所毅氏ならびに同トヨタ自動車株式会社を退職された鈴木寛氏、河合洋一郎氏には、4H-SiC試料をご提供頂き、度重なるご議論をさせて頂きましたことを心より感謝申し上げます。4H-SiCの放射光X線トポグラフィー観察を行って頂きました株式会社豊田中央研究所 山口聡氏、西川恒一氏に厚く御礼申し上げます。Li過剰系正極薄膜電池の作製・評価ならびに試料をご提供頂き、多くの有益な議論をさせて頂きました東京工業大学大学院総合理工学研究科 物質電子化学専攻 菅野了次教授(現 東京工業大学 名誉教授)、平山雅章准教授(現 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授)、田港聡博士(現 三重大学大学院工学研究科 分子素材工学専攻 助教)、引間和浩博士(現 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 材料エレクトロニクス分野 助教)に深く感謝申し上げます。HVPE自立GaN基板の貴重な試料をご提供頂き、有益なご討論を頂きました山口大学大学院創成科学研究科 只友一行教授、岡田成仁准教授に深く感謝致します。GaN結晶のCL測定および解析を行って頂いた名古屋工業

大学 電気・機械工学専攻 加藤正史准教授、須藤正喜氏 (現 株式会社ケミトックス) に厚く御礼申し上げます。名古屋工業大学 電気・機械工学専攻 江川孝志教授、三好実人教授ならびに名古屋工業大学を卒業された渡邊新氏には MOCVD-GaN/Si の貴重な試料をご提供頂き、多くの有益なご議論をさせて頂きましたことを心より感謝申し上げます。

最後に私事にわたることをご容赦願ひ、父 鯖戸幸一郎(故人)、母 幹子(故人)に今日までの諸々のことを心から感謝すると共に、家族の深い理解と温かい励まし、援助によって本論文をまとめることができたことに深く感謝致します。