

フォーカス 26 <第3 5 回>: 成果事例クローズアップ(超微細リソグラフィー・ナノ計測拠点) 原子レベル TEM, STEM による LaMOX 化合物の微構造観察

東京工業大学 平松秀典,細野秀雄 東京大学 藤平哲也,溝口照康,柴田直哉,山本剛久,幾原雄一



東京工業大学 (左から) 平松秀典, 細野秀雄



東京大学 (左から)藤平哲也,溝口照康,柴田直哉,山本剛久,幾原雄一

1. はじめに

申請者はこれまで,主としてパルスレーザー堆積法 (PLD法)を用いた機能性酸化物のエピタキシャル薄膜合成に関する研究に携わってきた.特に光電子デバイスへの応用が期待される新規p型ワイドギャップ半導体の合成と特性評価で成果を挙げてきたが,すぐれた特性の起源となる材料微構造についてのより深い理解が不可欠であると考えるにいたった.そこで,透過型電子顕微鏡をはじめとするナノ計測装置群を擁する東京大学ナノ計測拠点の幾原教授らとの議論を通じ,当拠点装置を活用した新規機能性酸化物の微構造解析に関する連携研究を提案した.

本稿で取り上げる LaMOX 化合物は, M (遷移金属元素), X (カルコゲン, またはニクトゲン)の組合せによ

*問い合わせ: 超微細リソグラフィー・ナノ計測拠点 〒113-0032 東京都文京区弥生 2-11-16 東京大学 武田先端知ビル 電話:03-5841-7776 E-mail: nanotech@sogo.t.u-tokyo.ac.jp りさまざまな組成の化合物が得られ,近年の研究におい て p 型ワイドギャップ半導性(LaCuOSe)[1][2]や高温 超伝導(LaFeAsO_{1-x}F_x)[3]といった特色ある物性が見出 されている系である.ここでは,これらの系における薄 膜および焼結体試料の微構造解析支援の成果例として, TEM, STEM による p 型半導体 LaCuOSe 薄膜における欠 陥構造の解析,および,STEM-EELS による鉄系超伝導体 LaFeAsO_{1-x}F_xのフッ素ドーパントの直接観察の結果を紹 介する.

2. ワイドギャップ p 型半導体 LaCuOSe:Mg/ MgO 薄膜の光電子物性

LaCuOCh (Ch=S, Se などのカルコゲン元素)はワイ ドギャップ (Ch=Se の場合で約2.8eV) ながら p 型伝導 性を有する新物質である.そのオキシカルコゲナイドの 結晶構造は,酸化物層とカルコゲナイド層が c 軸方向に 交互に積層した層状構造である(図1左).この構造を眺 めると,ワイドギャップ酸化物層とナローギャップカル コゲナイド層が交互に積層しており,多重量子井戸に類 似の電子構造が自然結晶構造中に内包されているとみな



せる興味深い化合物である. この2次元的な結晶・電子 構造に由来して,この物質群はワイドギャップ p 型伝導 性だけでなく,室温で安定な励起子(電子—正孔対)が 存在するというもう一つ興味深い光学的な物性を有する. その励起子に由来して,近紫外~青色の鋭いフォトルミ ネッセンスが室温で観察される. 2003 年に申請者のグ ループは最もこの物質群で正孔移動度の高い LaCuOSe に Mg を添加することによってワイドギャップ p 型半導体 では初めての 10^{20} cm⁻³ 台の高い正孔濃度を達成した [1]. そして,2007 年には,膜厚の減少に伴って電気伝導度が 飛躍的に増加する傾向を発見し,最も薄い 40nm 厚の薄 膜では,正孔濃度は 1.7×10^{21} cm⁻³ に達し,従来よりも 一桁上昇させることに成功した [2](図1右). その電気 伝導度は 910S cm⁻¹(抵抗率: 1.1×10^{-3} Ω cm)とワイ ドギャップ p 型半導体としては非常に高い.

ワイドギャップ p 型半導体において、1 × 10²¹cm⁻³を 越える正孔濃度の達成は、この新物質を応用する上で大 変意義ある特性である一方で、その正孔キャリアの起源 は全く明らかになっておらず、それを解明することが急 務であった.そこで、正孔キャリアの起源として何が考 えられるかを、実験(SIMS・光学測定)と第一原理計算 の両面から検討したところ、MgがLaサイトを置換して 正孔を生成する、という原子価制御機構ではなく、Cuや Seの欠損がその起源として考えられると予想した.

そこで本研究では、その実験的な直接証拠を得ること を目的として、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)お よび走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた微構造観察 を行い、欠陥部分の組成情報を得ることを目的とした.

3. LaCuOSe:Mg/MgO 薄膜の合成と TEM 観察

観察対象とする薄膜試料は反応性固相エピタキシャル 成長法により作製した. MgO単結晶基板上にエピ開始 材となる極薄の金属銅膜(膜厚約5nm)とアモルファス



図2 反応性固相エピタキシャル成長法による LaCuOSe:Mg/MgO 薄膜の合成

LaCuOSe:Mg 膜(膜厚 40nm-150nm)を PLD 法により堆 積させた積層膜を,石英管中に真空封入して 1000℃の熱 処理を施すことにより,LaCuOSe:Mg/MgO エピタキシャ ル膜を得た.

薄膜断面観察用の TEM 試料作製は, 膜面同士を接着剤 で張り合わせたものから, 薄膜断面に平行な薄板を切り 出し, 機械研磨, ディンプリングを経て約 20µm まで薄 片化した後, Ar イオンを用いたイオンミリング処理によっ て試料中央部に小さな孔があくまで研磨を行った. 作製 された TEM 試料について透過型電子顕微鏡(TEM, JEM-4010, JEOL)および走査透過型電子顕微鏡(STEM, Cscorrected JEM-2100F, JEOL)を用いて, 薄膜の微構造 観察を行った.



図 3 LaCuOSe 薄膜の HAADF-STEM 像. 電子線入射方位 [100] となる方向から観察.

4.LaCuOSe 薄膜断面の TEM および STEM 観 察結果

図3に球面収差補正STEMを用いて観察した LaCuOSe:Mg/MgO 薄膜の高角度散乱暗視野(HAADF)像 を示す. 電子線入射方向は LaCuOSe[100] に平行となる 条件で観察を行っている. STEM-HAADF 法は, 細く絞っ た電子線プローブを試料上で走査し、試料を透過して高 角度に散乱された電子を円環状のディテクタで検出して 結像する. 原子番号 Z のおおよそ 2 乗に比例したコント ラストが得られ、異なった種類の原子の配列を直接可視 化することができるZコントラスト法として知られてい る. 今の場合には、化合物中で最も重い(最も大きな原 子番号を有する)La 原子の配列が,一番明るいスポット のジグザグ列として観察されている. La 層の間に, Fe-As 層に対応するやや弱いダンベル状のコントラストが確認 できる. このように, 原子サイズプローブを有する STEM を用いた HAADF 像観察により、本化合物の特徴的な層状 構造を元素種の区別も含めて原子レベルで直接観察する ことができた.

一方,高分解能 TEM を用いた広視野の観察において, 図4(a)の矢印で示すような積層欠陥様のコントラスト が薄膜中に観察された.この欠陥構造は像観察中にも容 易に生成したことから,この物質内に存在(生成)しや すい欠陥であることを示唆していた.その組成情報を得 るために欠陥を含む領域で HAADF-STEM 観察を行ったと ころ,Cu-Se 層の位置に対応するところで HAADF 像強度 が低下することがわかった(図4(b),(c)).これより, 面欠陥の箇所は Cu と Se の化学組成が欠損側へ組成ずれ していることが明らかとなった.



図 4 LaCuOSe 薄膜中欠陥構造の高分解能 TEM 像(a), HAADF-STEM 像(b)および, 欠陥近傍の HAADF 像強度プロファイル(c)

この結果は SIMS により観測された薄膜深さ方向の濃度 揺らぎや,光吸収測定,そして第一原理計算から予想し ていた欠陥種の結果とコンシステントであった.本課題 における TEM, STEM 観察により,予測された欠陥構造 を実験的に直接立証することができ,本系における高濃 度の正孔の起源が Cu と Se 欠損であると特定された [4].

5.新規鉄ヒ素系化合物 LaFeAsO_{1-x}F_x におけ る超伝導

LaCuOSe と同じ結晶構造を有する鉄系化合物 LaFeAsO において、フッ素添加により最高の超伝導臨界温度 Tc=26Kの超伝導が発現することが、2008年2月に発見 された [3] (図 5). その報告以来, 多くのグループから構 成元素の一部を置換することによる超伝導転移温度の更 新が報告されるようになり、今やその最高の臨界温度は 金属系で最高の臨界温度を有していた MgB2 を凌ぐ 56K にまで達している. そして, その発表後一年にも満たな い間に,鉄を含む超伝導体は,結晶構造で大別すると ThCr₂Si₂型の BaFe₂As₂, Cu₂Sb(anti-PbFCl) 型の LiFeAs, PbO 型の FeSe と, ZrCuSiAs 型の LaFeAsO 以外に 3 種類 も見いだされた、さらにごく最近はブロック層にペロブ スカイト類似層を有するものも何種類か報告されている. 一連のどの結晶も、局所構造は LaFeAsO と同じ FeAs4 (ま たは FeSe4) 四面体構造からなる鉄の正方格子がフェル ミ面を形成する層状化合物である.これらの系において、



母相のほとんどは超伝導を示さず,異価元素を添加によ るキャリアドープが母相の反強磁性配列を消失させ,超 伝導を発現するために本質的に重要であると考えられて いる.しかしながら,伝導特性の変化をもたらす添加元 素の微視的状態に関する研究報告はこれまでほとんどな されていない.近年の透過型電子顕微鏡技術の進展によ り,種々の物性発現に寄与するこれら添加機能元素の原 子構造,電子状態を一原子カラムのレベルで解析するこ とが可能になってきている.

そこで本研究では、フッ素添加 LaFeAsO を対象として、 走査透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた電子エネルギー 損失分光(EELS)に基づく方法により、従来の結像法で は可視化することができないフッ素イオンの原子レベル 直接観察・可視化することをを試みた。

6. LaFeAsO_{1-x}Fx 焼結体の作製と電顕観察

フッ素添加 LaFeAsO 多結晶試料は、以下の化学式に従うように原料試料(LaFe₃As₃ 前駆体)から作製した.

 $LaFe_3As_3 + 0.9La_2O_3 + 0.1LaF_3 + 0.1La \rightarrow 3LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}$

熱処理以外のすべての作業は,露点-70℃以下のドライ ボックス中で行った.乾式混合し成形後,それをシリカ ガラス中に真空封入して,最後に1220℃で熱処理した. 得られた試料はX線回折によって単一相であることを確 認したのち,走査電子顕微鏡(SEM,JSM-7001F,JEOL) により微細構造を観察した.

TEM 観察用の試料は機械研磨とイオンスライサ (JEOL) を用いた Ar イオンミルにより作製した. イオンスライサ は遮蔽ベルトを用いて低入射角度の Ar イオンミルを行う 装置で,本系のようなポーラスな焼結体においても良好 な薄片化試料を得ることができる. 作製された TEM 試料 について,球面収差補正装置を備えた STEM (JEM-2100F, JEOL) による高角度散乱暗視野 (HAADF) 観察および EELS 測定 (Enfina, Gatan) を行った.

7. LaFeAsO_{1-x}F_x 焼結体の TEM, STEM, EELS 測定結果

まず,焼結体試料の結晶粒サイズや粒の形状などの一 般組織を調べるため,SEMおよびTEM明視野像による観 察を行った.図6に焼結体劈開面のSEM像およびTEM 明視野像を示す.得られた試料は非常にポーラスで,粒 径数ミクロン程度の平板状の結晶粒を有することがわ かった.電子回折図形より,平板状結晶の長手に垂直な 方向がLaFeAsOのc軸方向となっており,この系では c 面方向に結晶成長が起こって平板状の結晶が得られてい ると考えられる.

次に,STEM-HAADF 法を用いてより高倍率で観察した



図 6 LaFeAsO_{0.9}F_{0.1} 焼結体の SEM 像(左), TEM 明視野像(右)



図7 LaFeAsO_{0.9}F_{0.1} 化合物の低倍率(左)および高倍率(右)の HAADF-STEM 像

結果を示す. 図7は多結晶中の単一結晶粒について,電 子線の入射方位[100]となる方向から観察した HAADF 像 である. 図において,重元素である La のジグザグ配列と Fe-As のダンベル列からなる LaFeAsO 化合物の層状構造 が明瞭に観察されている.しかしながら,この観察条件 においては,La ジグザグ層の中央に位置している酸素原 子サイトおよび酸素サイトに置換していると期待される フッ素原子は観察されていない.HAADF 法における像コ ントラストは原子番号に対して Z² という強い依存性を示 すため,同一化合物中に重元素と軽元素が共存している 場合,軽元素サイトを観察するのは一般に困難である.

そこで本研究では、従来の結像法では観察が困難なフッ 素ドーパントを直接観察する方法として、電子エネルギー 損失分光法(EELS)に基づく観察を試みた. EELSでは、 特に内殻電子励起に対応する高エネルギー域の非弾性散 乱電子の損失エネルギーのスペクトルから構成元素の化 学的状態、電子状態に関する情報を元素選択的に得るこ とができる.原子サイズに絞った電子プローブを用いた 元素マッピングも可能であり、他手法と比較して特に軽

元素の検出に有効な手法となる.

図8に、原子サイズ STEM 電子プローブによる EELS スペクトルから La, Fe, F 各元素の吸収端に対応するエ ネルギー域の積算強度をマッピングしたスペクトラムイ メージング像を示す.同時取得した HAADF 像との比較か ら、La-M4.5端, Fe-L2.3端マップ像により、各元素の サイトが原子レベルでイメージ化できていることがわか る. 本観察で一番顕著な結果となるのが, F-K 端によるマッ ピング像である. F-K 端マップ像において、スペクトル強 度が La ジグザグ層の中央に相当する部分で大きくなって いることが見て取れる. この位置は結晶構造中の酸素サ イトに対応しており、したがって、ドーパントとして添 加したフッ素が確かに酸素サイトに置換している様子が、 本観察により初めて原子レベルで直接確認された [5]. こ のように、STEM-EELSに基づく本方法により、従来の結 像法では観察が困難であった軽元素ドーパントについて の情報を原子レベルで得ることも可能であることが示さ れた.



図 8 LaFeAsO_{0.9}F_{0.1}の STEM-EELS マッピング像. (a) LaFeAsO の原子構造,(b) STEM-HAADF 像,(c) Fe-L_{2,3}端マップ像, (d) La-M_{4,5}端マップ像,(e) F-K 端マップ像,(f) La, F, Fe マップの重ね合わせ像

8. おわりに

原子レベル TEM, STEM 観察による機能性セラミック スの微構造解析の例として,LaCuOSe 薄膜における欠陥 構造および LaFeAsO_{1-x}F_x 中フッ素ドーパントの観察結果 を紹介した.セラミックスや半導体材料の機能・物性は しばしば格子欠陥や結晶粒界,異相界面における特異的 な原子構造,電子状態が起源となってもたらされる.収 差補正透過型電子顕微鏡をはじめとする近年のナノ計測・ 分析技術の進展により,このような局所構造を一原子カ ラムのレベルで解析することが可能になってきている. 先端ナノ計測設備の共同利用によりこれらの新技術をい ち早く幅広いユーザーに提供する仕組みは,分析技術の 発展と材料研究応用の両面において今後ますます重要に なってくると考えられる.

謝辞

本稿で紹介した透過型電子顕微鏡,走査透過型電子顕 微鏡による原子構造観察は,文部科学省の支援を受けて, 東京大学「超微細リソグラフィー・ナノ計測拠点」にお いて実施されました. ここに深く感謝の意を表します.

参考文献

 H. Hiramatsu, H. Kamioka, K. Ueda, H. Ohta, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, phys. stat. sol. (a), 203 (2006) 2800.

[2] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, M. Kikuchi,H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 91(2007) 012104.

[3] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296.

[4] H. Hiramatsu, T. Kamiya, T. Tohei, E. Ikenaga, T. Mizoguchi, Y. Ikuhara, K. Kobayashi, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 15060.

[5] T. Tohei, T. Mizoguchi, H. Hiramatsu, Y. Kamihara, H. Hosono, and Y. Ikuhara, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 193107.

(東京工業大学 平松秀典)