

論文内容の要旨

論文題目 Atomic structure and properties of ZnO grain boundaries

(酸化亜鉛結晶粒界の原子構造と特性)

氏名 佐藤 幸生

結晶性固体材料は多くの場合、多結晶体として用いられている。多結晶体は結晶部分およびその境界である結晶粒界によって構成されているため、その所得性は結晶部分および結晶粒界部に由来する。その中で、結晶粒界における物理的な特性の発現についてはこれまでに数多くの研究がなされてきたが、解明されていない点も数多く残されている。例えば、ZnO 多結晶体は結晶粒界の存在により高い非直線電流-電圧 (I - V) 特性を発現することが知られバリスタとして広く用いられているが、この非直線 I - V 特性の起源は明らかとなっていない。これは多結晶体中の結晶粒界が多種多様な構造を有しているため粒界ごとにその特性が大きく異なり、構造と特性との相関性を理解することが困難であることに起因している。本論文では様々な構造および組成の単一粒界を有する ZnO バイクリスタルを作製し、その系統的な解析を行った。

第 2 章では ZnO[0001] 傾角粒界における安定原子構造の解析を行った。[0001] $\Sigma=7$ (12 $\bar{3}$ 0) 対称傾角粒界および[0001] $\Sigma=49$ (35 $\bar{8}$ 0) 対称傾角粒界を有する無添加 ZnO バイクリスタルを作製し、粒界原子構造の解析を高分解能透過型電子顕微鏡法 (High-Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM) および格子静力学計算を併用して行った。[0001] $\Sigma=7$ (12 $\bar{3}$ 0) 対称傾角粒界は 2 種類の周期的な原子構造 (構造ユニット) を有することが分かった。図 1 (a)および(b)に示すように、1 種類の構造ユニット (構造ユニット A) には通常の ZnO 結晶より 1 つ多い 5 配位の原子が含まれ、もう 1 種類の構造ユニット (構造ユニット B) には通常の ZnO 結晶より 1 つ少ない 3

配位の原子が含まれている。このような通常の ZnO 結晶とは異なる特殊な配位構造の形成は粒界における原子構造の 1 つの大きな特徴であると考えられる。また、図 1 (c) に示すように $\Sigma=49$ ($35\bar{8}0$) 対称傾角粒界の原子構造は $\Sigma=7$ 粒界と同じ構造ユニット A、B とバルク様の構造ユニット（構造ユニット C）の組み合わせで構成され、A、B、C の順に周期的に配列することが分かった。この $\Sigma=49$ 粒界における特徴的な構造ユニットの配列は粒界における局所的な歪みを有効に緩和することが分かった。このような局所歪みの緩和は粒界での構造ユニットの配列、ひいては粒界原子構造を支配する重要なファクターであると考えられる。

第 3 章では ZnO[0001]傾角粒界における空孔形成エネルギーの評価を行い、原子構造との相関性について調べた。第 2 章で明らかとなった [0001] $\Sigma=7$ および $\Sigma=49$ 対称傾角粒界の安定原子構造をモデルとして用い、粒界での各原子サイトにおける亜鉛空孔 (V_{Zn}) および酸素空孔 (V_O) の形成エネルギーを格子静力学計算によって求めた。粒界における V_{Zn} および V_O の形成エネルギーは原子サイトに依存して大きく変化し、多くの原子サイトにおいては ZnO 完全結晶中より低くなることが分かった。特に、5 配位原子の隣接原子の 1 つおよび 3 配位原子では空孔形成エネルギーが非常に低いことが分かった。この形成エネルギーの原子サイト依存性は原子間距離および配位数と関連しており、① Zn-O 間の距離が長くなること、② Zn-Zn（もしくは O-O）間の距離が長くなること、③ 配位数が少なくなることの 3 つが形成エネルギーを低下させると考えられる。

第 4 章では ZnO[0001]傾角粒界における Pr 不純物の偏析挙動と原子構造との相関性について調べた。Pr を添加した [0001] $\Sigma=7$ 対称傾角粒界を有する ZnO バイクリスタル

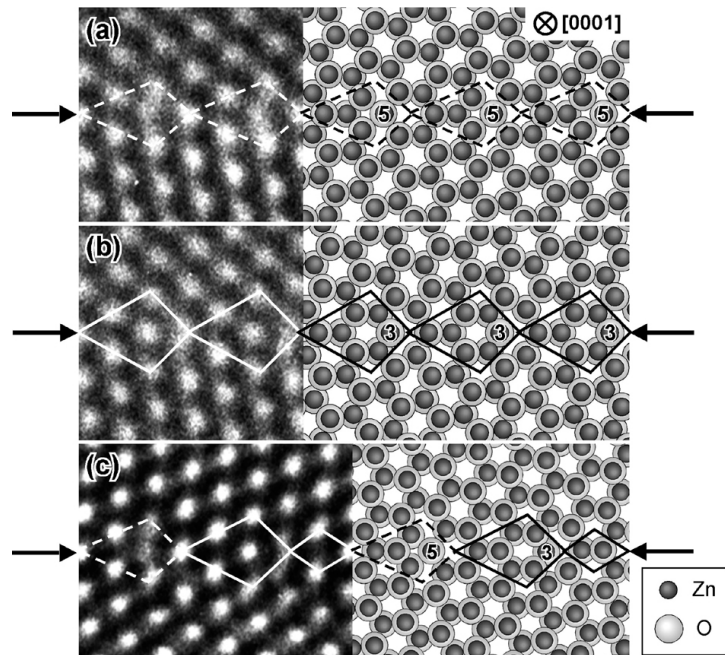


図 1. ZnO[0001]対称傾角粒界の HRTEM 像 (左) および格子静力学計算から得られた安定原子構造 (右)。(a)および(b)は $\Sigma=7$ ($12\bar{3}0$) 粒界、(c)は $\Sigma=49$ ($35\bar{8}0$) を示している。粒界面は矢印の位置に存在する。図中、四角形 (点線) は構造ユニット A、長い実線の四角形は構造ユニット B、短い実線の四角形は構造ユニット C を示す。安定原子構造中に「3」および「5」で示す原子はそれぞれ 3 配位および 5 配位の構造を持つ。

を作製し、走査透過型電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) による観察を行った。また、第2章で明らかとなった $[0001]\Sigma=7$ および $\Sigma=49$ 対称傾角粒界の安定原子構造をモデルとして用い、粒界での各原子サイトにおける亜鉛サイトを置換した Pr 原子 (Pr_{Zn}) の形成エネルギーを格子静力学計算によって求めた。高角度環状暗視野法を用いた STEM 観察の結果、Pr は粒界層を形成することなく粒界では2枚の ZnO 単結晶が直接原子レベルで接合していることが分かった。Pr は粒界の特有の原子サイトに偏析しており、この $\Sigma=7$ 粒界では5配位の Zn サイトを置換していることが分かった。一方、格子静力学計算の結果からもこの5配位サイトが最も安定な Pr の偏析サイトであることが示唆された。この5配位サイトに優先的に Pr が偏析するのはこのサイトにおける Zn-O 間の距離が ZnO 完全結晶と比べて10%以上長く、イオン半径の大きな Pr が偏析するのに有利であることに起因すると考えられる。

第5章では ZnO 単一粒界における I - V 特性について調べ、ZnO 粒界に特有な非直線 I - V 特性発現の起源について検討した。様々な方位関係の無添加および Pr 添加単一粒界を有する ZnO バイクリスタルを作製し、粒界構造と I - V 特性との相関性を調べた。粒界構造の観察には TEM および STEM を用いた。また、粒界および粒界近傍において電子線エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS) の測定を行った。これらの実験的な手法と併行して粒界における安定原子構造および電子状態の理論計算を第一原理計算を用いて行った。まず、無添加 ZnO バイクリスタルの I - V 特性を評価した結果、全ての無添加 ZnO バイクリスタルが直線的な I - V 特性を示すことが分かった。また、無添加 $\Sigma=7$ 対称傾角粒界について電子状態密度の計算を行った結果からも、非直線 I - V 特性の起源となりうるバンドギャップ中の過剰なエネルギー準位は形成されないことが分かった。これらの結果は ZnO における非直線 I - V 特性が粒界の原子構造のみに由来するものではないことを強く示唆するものである。一方で、Pr 添加 $\Sigma=7$ 粒界は非直線 I - V 特性を示すことが分かった。第4章で明らかとなったとおりこの Pr 添加 $\Sigma=7$ 粒界では Pr が5配位の Zn サイトを置換している。この Pr から EELS スペクトルの測定および解析を行ったところ、Pr は+3 価の状態で存在していることが分かった。上記の通り、この Pr^{3+} は+2 価の Zn サイトを置換しているため、ドナー的な挙動を示すものと考えられる。この結果は非直線 I - V 特性の起源と考えられる粒界二重ショットキー障壁 (Double Schottky Barrier: DSB) がアクセプタ型のエネルギー準位に由来することと相反し、Pr が非直線 I - V 特性の直接の起源ではないことを示唆している。無添加および Pr 添加 $\Sigma=7$ 粒界において第一原理計算による亜鉛空孔 (V_{Zn}) および格子間酸素原子 (O_i) の形成エネルギーの評価を行った結果、この2つの欠陥種の中では V_{Zn} が支配的であり、Pr の偏析によりその形成エネルギーが大きく低下することが分かった。Pr および V_{Zn} が導入された $\Sigma=7$ 粒界について電子状態密度を求めた結果、 V_{Zn} の導入によりバンドギャップ中にアクセプタ型のエネルギー準位が形成されることが分かった。これらの結果から、Pr 添加 ZnO 粒界における非直線 I - V

特性の起源が Pr の偏析によって誘起された V_{Zn} であることを強く示唆される。

第6章では、様々な粒界整合性を有する Pr および Co を添加した ZnO バイクリスタルを作製し、粒界整合性と非直線 $I-V$ 特性との相関性について検討した。また、得られた知見より高い非直線 $I-V$ 特性を有する ZnO 単一粒界の設計指針を見出し、ZnO 単一粒界バリスタの試作を行った。まず、Pr および Co を添加した $\Sigma=1$ 粒界、 $\Sigma=7$ 粒界および a-c 粒界 ((0001) と $(11\bar{2}0)$ を接合した粒界) を有する ZnO バイクリスタルを作製した。これらの粒界の整合性は CRLP 法を用いて評価し、それぞれ 1、0.111 および 0.039 と計算された。これらの粒界について TEM 観察およびエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) による組成分析を行った。TEM 観察および EDS 分析の結果、いずれの粒界においても ZnO 結晶が直接原子レベルで接合しているが、Pr の偏析濃度が粒界ごとに大きく異なり、整合性が低いほど多量の Pr が偏析する傾向にあることが分かった。また、 $I-V$ 特性も粒界ごとに大きく異なり、多量の Pr が偏析しているほど、高い非直線性を示す傾向にあった。したがって、より整合性の低い方位関係の粒界に Pr を偏析させることがより高い非直線 $I-V$ 特性を得るための 1 つの設計指針と考えられる。そこで整合性の低い方位関係の単一粒界を有する Pr および Co 添加 ZnO バイクリスタルを作製し、その評価を行った。この単一粒界では EDS 分析からより多量の Pr 偏析が認められ、また、その $I-V$ 特性は非直線係数が 20 程度の高い非直線性を示している。(図2)

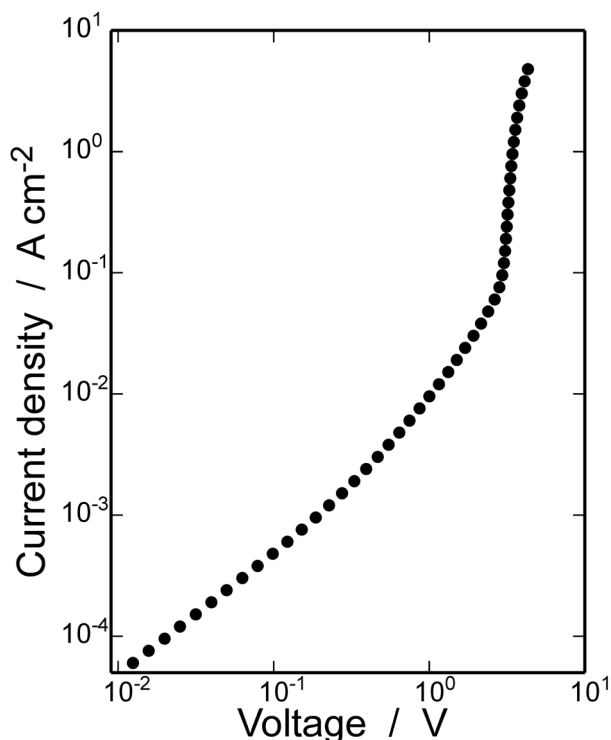


図2. 試作した ZnO 単一粒界バリスタの $I-V$ 特性

これら一連の研究成果は電子セラミックス分野において 30 年来議論的であった ZnO バリスタでの DSB 形成メカニズムに原子スケールでの解釈を与える非常に重要な成果である。また、粒界研究の分野においても、本研究のような単一粒界実験および理論計算による原子構造と諸特性の相関性の解明および実用デバイスの設計・創成への展開という一連の有力な粒界研究の方法論を確立した点で、その意義は非常に大きいと考えられる。