

平成 21年 6月 5日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18206066

研究課題名（和文） 転位構造・配列制御新セラミックデバイスの創出

研究課題名（英文） Development of novel ceramic device by controlling dislocation array

研究代表者

幾原 雄一（IKUHARA YUICHI）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号 70192474

研究成果の概要：

セラミックスの優れた特性を活用した高性能でかつ新規な機能を有したデバイスを開発するために、“転位”並びに“転位偏析”を積極的に利用した全く新しいセラミックデバイスを開発することを目的とした研究を行った。その結果、ねじり成分を高精度に制御することにより転位の配列を制御することができるということを見出した。さらに、高精度に制御された転位にドーパントを添加し、ナノ細線の作製もおこなった。その結果、これまでの10倍量の転位ナノ細線の作成に成功した。転位ナノ細線近傍の高分解能計測から、ドーパント偏析メカニズムと機能発現メカニズムを明らかにした。本研究を通し、転位配列の制御法を確立し、高密度ナノ細線の創成指針を見出すことができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	13,600,000	4,080,000	17,680,000
2007年度	17,300,000	5,190,000	22,490,000
2008年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
年度			
年度			
総計	36,200,000	10,860,000	47,060,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：ナノ物性，転位

## 1. 研究開始当初の背景

セラミックスは優れた電気的特性、耐熱性、高温強度特性などを有しており、将来の環境・エネルギー・情報分野に必須の材料である。特にバリスターやサーミスターなどのセラミックデバイスは広く実用化されているが、さらにその優れた特性を活用した高性能でかつ新規な機能を有したデバイスの開発が待望されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、“転位”並びに“転位偏析”を

積極的に導入することで、全く新しいセラミックデバイスを開発することを目的としている。転位は結晶内で格子の連続性が欠損した線上の欠陥であり、母相とは異なる電子状態を有している。また、不純物が転位に沿って偏析すれば、その原子構造・電子状態はさらに大きく変化する。したがって、固体中に一次元に配列した転位を導入し、これに沿って第二元素を拡散（パイプ拡散）させることができれば、固体内部にナノ細線を形成させることが可能となる。この現象を上手く制御すれば、ナノ細線を含有した新規なデバイ

スの創出に有効であるものと考えられる。

### 3. 研究の方法

転位構造・配列制御プロセスの確立を目的として、人工的に粒界転位や格子転位を導入するために、バイクリスタルを用いた粒界性格制御試料、高密度転位を含む高温加圧試料など特殊試料の作製を行う。

さらに、各試料のイオン伝導度、電気伝導度を評価し、プロセス要素や導入欠陥と機能特性との関係を把握する。また、サブナノ電子プローブを用いた局所組成分析（エネルギー分散型X線分光法）、状態分析（電子エネルギー損失分光法）、高角度環状暗視野走査型透過電子顕微鏡法、高分解能電子顕微鏡法による評価・解析を行い、各試料中の転位の原子構造、電子状態を明らかにする。これら微細構造解析について得られた結果を、第一原理計算、分子軌道法、分子動力学法を駆使して定量的に解釈し、高密度転位を含む超微細構造と機能特性との相関性を明らかにする。

### 4. 研究成果

#### (1) 転位構造の完全決定

アルミナ[1-100]結晶軸を回転軸とする小角対称傾角粒界からなる双結晶を種々作製し、転位構造を系統的に調べた。超高分解能明視野STEMにより、部分転位の終端面がO-termとAl-termになっていることを突きとめた。[Fig. 1, N. Shibata, et al. Science

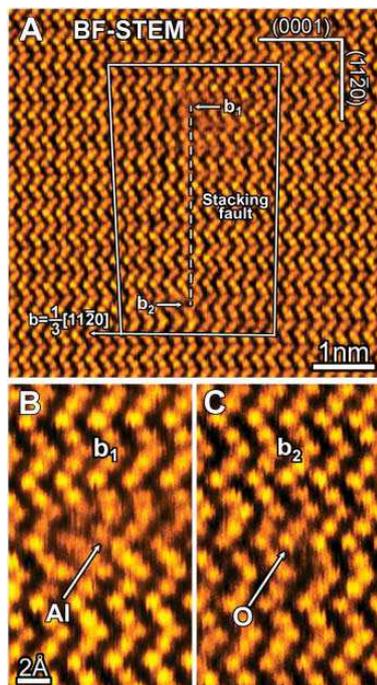


Fig. 1 アルミナ中転位の高分解能明視野STEM像 [2007].

#### (2) 転位配列の高精度制御

ねじり成分の無いアルミナ小角粒界におい

ては、basal 転位のみが形成されるのに対し、ねじり成分を有する粒界においては5つの部分転位が周期的に導入され、特異的な転位構造が形成されることが分かった。高分解能TEMによる転位コア原子構造観察及び高角度傾斜TEMによる転位方位解析により、部分転位が0.16度のねじり成分を補償するために導入されていることを突きとめた。このことから、ねじり成分を高精度に制御することにより、粒界転位の規則性を制御できることを見出した。

さらに、小傾角粒界を有するサファイアバイクリスタルの構造解析を行い、同粒界には3~17の奇数個に分解した部分転位が存在していることを突き止めた。詳細に解析を行った結果、部分転位はバーガスベクトル  $=1/3[10\ -10]$  と  $1/3[01\ -10]$  を有しており、 $0.1^\circ$  のねじり量を補償するために導入されていることが明らかになった。このことから、ねじり成分を変えることにより転位配列を制御できることが明らかとなった。(Fig. 2, A. Nakamura et al., 2006 Phil. Mag., and E. Tochigi et al., 2008 Act. Mater.)

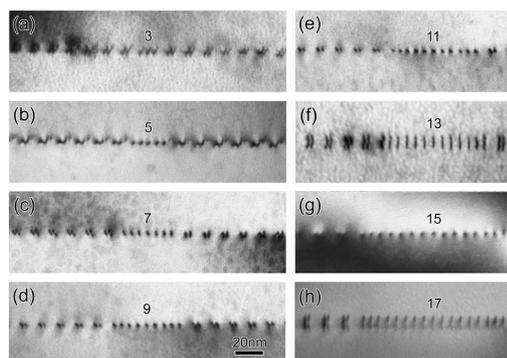


Fig. 2, ねじり角による転位配列制御

また、[100]軸配向 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜を PLD 法により作製し、薄膜に形成された BaTiO<sub>3</sub>[001]軸小傾角粒界の原子構造を調べた。{100}面を粒界面とする小傾角粒界上には、バーガスベクトル  $b=a<100>$  を有する完全転位が形成されるのに対し、{110}面を粒界面とする場合にはバーガスベクトル  $a/2<110>$  の転位に分解することが明らかになった。このことは粒界面の異なる小傾角粒界を作製することによりバーガスベクトル及び転位配列を制御できることを見出した。

#### (3) 薄膜中高密度転位形成メカニズムの解明

AlN 薄膜中に形成される転位の構造解析を行った。その結果、薄膜にはバーガスベクトル  $=1/3[11\ -20]$  を有する完全転位が  $5 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  という高密度転位に導入されていることが分かった。さらに、それらの転位は薄膜のモザイク成長に起因した亜粒界を形成していることが明らかになった(Fig.3, Y.

Tokumoto et al., J. Mater. Res., 2008). 薄膜中の転位密度は、変形による転位密度よりも約10倍高く、薄膜中転位が高密度ナノ細線の作成に適していることが示唆された

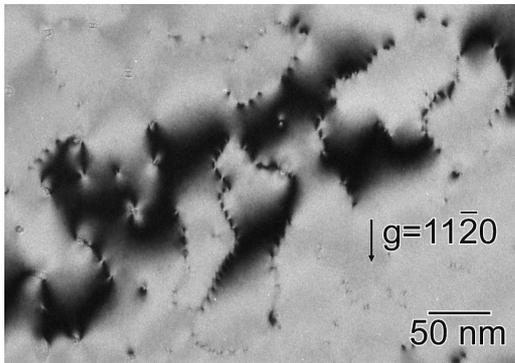


Fig. 3, AlN 薄膜中高密度転位の TEM 像

#### (4)高密度ナノ細線の創成と機能発現機構の解明

AlN 薄膜中に導入されている高密度転位に Mn を添加し、高密度ナノ細線の作成を行った。その結果、Mn 添加は転位近傍数 nm の領域に局在し、特に extra half plane 下側の引っ張り応力領域に存在していることが分かった。物性を調べた結果、Mn 添加ナノ細線において電気伝導性を得ることができた。

本研究をとおし、転位配列の制御法を確立し、高密度機能性ナノ細線を創成することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計26件)

(1)Partial dislocation configurations in a low-angle boundary in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
E. Tochigi, A. Nakamura, N. Shibata, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara  
査読有 ACTA MATERIALIA,56 (2008) 2015-2021.

(2)High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) observation of dislocation structures in AlN thin films  
Y. Tokumoto, N. Shibata, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara  
査読有 JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, 23(2008)2188-2194.

(3)Cross patterning on MgO based on dislocations using femtosecond laser irradiation

S. Kanehira, S. Miura, K. Hirao, N. Shibata, and Y. Ikuhara  
査読有 APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, 92 (2008)913-916

(4)Direct imaging of reconstructed atoms on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces  
N. Shibata, A. Goto, S. Choi, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara  
査読有 Science, 322(2008)570-573a

(5)Misfit Dislocation Formation at the c/t Interphase Boundary in Y-TZP  
S. Ii, H. Yoshida, K. Matsui, and Y. Ikuhara  
査読有 JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 91(2008)3810-3812.

(6)Orientation-Dependent Arrangement of Antisite Defects in Lithium Iron(II) Phosphate Crystals  
SY.Chung, SY. Choi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara  
査読有 ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 48 (2008) 543-546.

(7)Atomic structure, electronic structure, and defect energetics in [001](310) Sigma 5 grain boundaries of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>  
M. Imaeda, T. Mizoguchi, Y. Sato, HS. Lee, SD. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara  
査読有 PHYSICAL REVIEW B, 78 (2008) 245320-1-12.

(8)First-principles study of grain boundary sliding in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
K.Nakamura, T.Mizoguchi, N.Shibata, K.Matsunaga, T.Yamamoto and Y.Ikuhara  
査読有 Phys.Rev.B. 75 (18) 2007 184109-1-10

(9)Optically produced cross patterning based on local dislocations inside MgO single crystals  
S.Kanehira, K.Miura, K.Fujita, K.Hirao, J.Si, N.Shibata and Y.Ikuhara  
査読有 Appl.Phys.Lett.90 (16)2007 163110-1-3

(10)Nonstoichiometric dislocation cores in alpha-alumina  
N.Shibata, M.F. Chisholm, A.Nakamura, S.J.Pennycook SJ, T.Yamamoto and Y.Ikuhara  
査読有 Science 316 (2007)82-85

(11) Giant thermoelectric Seebeck coefficient of two-dimensional electron gas in SrTiO<sub>3</sub>

H.Ohta, S.Kim, Y.Mune, T.Mizoguchi, K.Nomura, S.Ohta, T.Nomura, Y.Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H.Hosono and K. Koumoto  
査読有 Nature Materials 6 (2007) 129-134

(12) Atomic structures and electrical properties of ZnO grain boundaries  
Y.Sato, T.Yamamoto and Y.Ikuhara  
査読有 J.Am.Ceram.Soc., 90 (2007) 337-357

(13) Oxygen pipe diffusion in sapphire basal dislocation  
T. Nakagawa, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, H. Haneda, and Y. Ikuhara  
査読有 JOURNAL OF THE CERAMIC SOCIETY OF JAPAN, 114 (2006) 1013-1017.

(14) Role of Pr segregation in acceptor-state formation at ZnO grain boundaries  
Y. Sato, JP Buban, T. Mizoguchi, N. Shibata, T. Yamamoto, Y. Ikuhara  
査読有 PHYSICAL REVIEW LETTERS, 97 (2006) 106802-1-4.

(15) HRTEM study of [001] low-angle tilt grain boundaries in fiber-textured BaTiO<sub>3</sub> thin films 査読有 M. Igarashi, Y. Sato, N. Shibata, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara  
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 41 (2006) 5146-5150.

(16) Multiple dissociation of grain boundary dislocations in alumina ceramics  
A. Nakamura, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara  
査読有 PHILOSOPHICAL MAGAZINE, 86 (2006) 4657-4666.

〔学会発表〕(計 69 件)

(1) 東慎也、柴田直哉、溝口照康、山本剛久、幾原雄一  
アルミナ粒界における機能元素偏析の HRTEM/STEM 観察  
平成 21 年日本金属学会春期(第 144 回)大会  
2009.3.30 東工大大岡山キャンパス

(2) 安間伸一、高橋伸彬、中川翼、坂口勲、徳本有紀、山本剛久、溝口照康、柴田直哉、幾原雄一

GaN 薄膜中転位へのカチオン偏析  
平成 21 年日本金属学会春期(第 144 回)大会  
2009.3.29 東工大大岡山キャンパス

(3) 栃木栄太、柴田直哉、中村篤智、山本剛久、幾原雄一  
"アルミナにおける変形双晶のその場観察"  
平成 21 年日本金属学会春期(第 144 回)大会,  
2009.3.29 東工大大岡山キャンパス

(4) 幾原雄一、"機能元素による粒界制御 新しい材料設計指針" 日本学術振興会第 124 委員会創立 50 周年記念講演会、ホテルグランドヒル市ヶ谷(2008.12.16)

(5) 幾原雄一、"界面超構造制御による新しい材料設計"、本多光太郎記念講演会、日本金属学会、日本鉄鋼協会、名古屋大学 (2008.11.21)

(6) Y. Ikuhara, "STEM characterization of Grain Boundary Atomic Structures and Segregation Sites", The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APEC9) APEM, Jeju, Korea (2008.11.2-7)

(7) Y. Ikuhara, "Dislocation Atomic Structures and Properties in Sapphire" Dislocations 2008, Hongkong (2008.10.13-17)

(8) E.Tochigi, N. Shibata, A.Nakamura, T. Yamamoto and Y. Ikuhara  
Dislocation core interaction in Low-angle Grain boundaries in Alumina  
Dislocations 2008 2008.10.13-17 Hong Kong

(9) Y. Ikuhara, "Grain Boundary Atomic Structures, Segregation site and Properties in Oxide Ceramics" Materials Science & Technology 2008, Pittsburgh, USA (2008.10.5-9)

(10) 栃木栄太  
アルミナ小傾角粒界を用いた転位構造制御  
日本金属学会 第一回格子欠陥制御工学研究会 2008.9.24 阿蘇村(熊本)

(11) 東慎也、柴田直哉、溝口照康、山本剛久、幾原雄一  
アルミナ 13 粒界における希土類元素偏析の直接観察  
日本金属学会 2008 年秋季大会 2008.9.23 熊本大学

(12) 栃木栄太、柴田直哉、中村篤智、山本剛久、幾原雄一

アルミナセラミックスにおける転位間相互作用  
日本金属学会 2008 年秋季大会 2008.9.23 熊本大学

(13) 幾原雄一, “機能元素直視による粒界構造制御”, 日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、北九州国際会議場、2008.9.17 -19

(14) Y. Ikuhara, “Grain Boundary Atomic Structures and Diffusion in Oxide Ceramics”, Gordon Research Conference, Andover, New Hampshire, USA (2008.8.10 -15)

(15) Y. Ikuhara, “STEM characterization of ceramic interfaces” Keynote Lecture, 1st International Conference on Advanced Microscopy and Theoretical Calculation, Nagoya (2008.6.29 -30)

(16) E.Tochigi, N.Shibata, A.Nakamura, T.Yamamoto and Y.Ikuhara  
Dissociated dislocations in low angle grain boundary of alumina  
The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1)2008.6.30 Nagoya (Aichi)

(17) S.Azuma, N.Shibata, T.Mizoguchi, K.Nakamura, T.Yamamoto, and Y.Ikuhara  
Rare earth segregation at S13 grain boundary in Alumina  
The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC1)2008.6.30 Nagoya (Aichi)

(18) 幾原雄一, “STEMによるナノ機能元素の直接観察と材料設計”, 日本金属学会 2008 年春期(第142回)大会, 武蔵工業大学世田谷キャンパス, 2008.3.26 -28

(19) Y.Ikuhara, “Dislocation Structures and Properties in Oxide Ceramics”, Nabarro Legacy Symposium, MRS Spring Meeting, San Francisco (2008.3.24 -28)

(20) 幾原雄一, “粒界構造解析の高度化と定量化に関する研究”, 日本顕微鏡学会第51回シンポジウム, 徳島大学長井記念ホール, 2007.10.20

(21) Y.Ikuhara, “Atomic Resolution, Z-contrast and In Situ Characterization

of Ceramic Interfaces” 11th Conference of Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science (FEMMS 2007), Sonoma Wine Country, CA. USA (2007.9.23 -28)

(22) Y.Ikuhara, “STEM Characterization of Ceramic Grain Boundaries”, Microscopy & Microanalysis 2007, Fort Lauderdale, FL.USA (2007.8.5 -9)

(23) 幾原雄一, “界面の機能元素直視と材料設計”, 日本学術振興会第133委員会、第197回研究会、東京理科大学(2007.4.18)

(24) Y.Ikuhara, “Atomic Resolution, Z-contrast and In-Situ Characterization for Advanced Ceramics”, The 16th International Microscopy Congress, Sapporo (2006.9.3 -8)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

幾原 雄一

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70192474

### (2) 研究分担者

山本剛久

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：20220478

柴田直哉

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：10376501

東京大学・大学院工学系研究科・助教

溝口照康

研究者番号：70422334

### (3) 連携研究者