

平成 21 年 6 月 3 日現在

研究種目： 基盤研究(B)
 研究期間： 2006～2008
 課題番号： 18360302
 研究課題名（和文） 粒界構造を高度に制御したチタン酸ストロンチウム双結晶
 デバイスの作製
 研究課題名（英文） Creation of SrTiO₃ bicrystals

研究代表者

山本 剛久(YAMAMOTO TAKAHISA)
 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

研究成果の概要：

結晶方位を規定した単結晶を熱拡散接合した双結晶を用いて粒界静電ポテンシャル障壁の電気特性と粒界原子構造について調べた。粒界障壁は粒界に形成された粒界転位の密度と密接に関係することを明らかにし、単位長さ当たりの粒界転位が捕獲できる電子数を見積もった。さらに、SrTiO₃ 結晶中における点欠陥の形成エネルギーを第一原理計算から求め、Sr イオン空孔の形成エネルギーが最も低いことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2006 年度 | 8,500,000 | 2,550,000 | 11,050,000 |
| 2007 年度 | 4,100,000 | 1,230,000 | 5,330,000 |
| 2008 年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,200,000 | 4,560,000 | 19,760,000 |

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： チタン酸ストロンチウム, 粒界, 格子欠陥, 双結晶, HRTEM, 原子構造

1. 研究開始当初の背景

温度上昇とともに抵抗値が変化する PTC 特性や、臨界電圧で電流値が急上昇するバリスタ特性など、電子セラミック材料の多くは結晶粒界に形成された静電ポテンシャル障壁により発現する機能を利用している。申請者はこれまでに、単一粒界での電気特性を系統的に調べ、粒界電気特性は、粒界整合性に依存すること、粒界面の傾角、ねじり成分に対して異なる依存性を示すこと、さらに、障壁の形成は、陽イオン空孔の集積に起因し、この集積挙動が整合性に依存する、この事実が、

粒界電気特性が粒方位依存性を示す本質であることを明らかにし、国内外に発表を行ってきた。特に、ごく最近、傾角が 7° から 9° の小角粒界において、従来比 2.5 倍以上の非線形指数が現れることを突き止めた。これは、小角粒界における粒界転位の応力場により陽イオン空孔の集積挙動が適切化されることに起因する。この結果は、一般的に考えられてきたランダム粒界ほど特性が顕著となるという既成概念を覆すものであり、本研究分野へ新たな概念をもたらすものである。この様な特異な粒界構造を見出し、かつ、その

粒界構造を持つ単一粒界デバイスを作製できれば、多結晶バルク材料では発現し得ないユニークな特性を導き出せるものと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、(1)粒界電気特性と粒界構造の相関性に関する学理を新たな視点から構築し、(2)高い効率を有する単一粒界デバイスの作製のための指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では下記の内容について執り行った。

- (1) 双結晶作製における接合面の精密研磨条件の検討
- (2) 小傾角粒界における傾角依存性の精査
- (3) 対応方位関係数度のミスフィット角度を有する傾角粒界の検討
- (4) 接合面へのドーパント添加技術の構築と実践
- (5) 過渡的容量測定システムの構築
- (6) 粒界構造解析・粒界電子状態分析・粒界応力場測定
- (7) 理論計算にもとづく粒界原子・電子構造の決定
- (8) 単一粒界デバイスの試作

双結晶作製は、単結晶の切断精度の向上を図った(図1参照)。従来手法では接合後、2~5パーセントの未接合領域がしばしば確認されていた。これは、精密研磨後の接合面の平滑度に起因する。そこで、最終研磨工程において、これまで用いていた単一粒径のシリカゾルによるメカノケミカル処理を、異なる粒子径を使用した二段研磨処理に変更した。

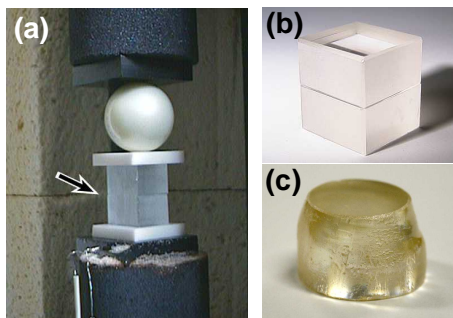


図1 双結晶作製工程; バルク状単結晶からX線方位測定、切断加工、精密研磨処理、拡散接合により、双結晶を作製する。(a)接合炉、(b)双結晶、(c)単結晶原石

傾角成分が 2° ~ 6° の方位関係を有する小角粒界について詳細な検討を行つたための加工精度の向上について検討を行った。双結晶作製時における傾角設定の誤差は、X線測定

から切断機への移設時、および、切断時における加工歪みである。これをクリアするために、1. 真鍮製の試料固定用ジグを熱膨張がより小さなジルコニア製に変更する、2. X線用のステージを改良し、切断機と同様な位置関係となる位置固定用ジグとし共通化を図る、3. バルク単結晶の切断工程を2段に分け、1段目終了時にX線測定を行い、再度調整後、2段目の加工を行うとともに、切断ブレードの周速を上げたオシレーション切断法を採用した。これらの工程チェックおよび角度精度について検討を行い、傾角成分の角度精度を 1° まで向上させた切断手法の確立をはかった。

以上より作製した双結晶に対して、粒界電気特性評価、粒界構造解析・粒界電子状態分析・粒界応力場測定、理論計算にもとづく粒界原子・電子構造の決定などについて行った。

4. 研究成果

図2に双結晶粒界のHRTEM像を示す。傾角が 6° の小傾角粒界である。図中に示した矢印は粒界転位の位置を示している。作製した双結晶は単結晶が互いに固相状態できれいに接合されており、粒界にはアモルファス相や第二相などの析出が認められず本研究で用いた接合条件が適切であったことが確認できる。粒界には図中矢印で示すように互いの回転角度を補償するよう粒界転位が導入されていることが確認された。この粒界転位の間隔はおおよそ 4.5nm 程度であった。

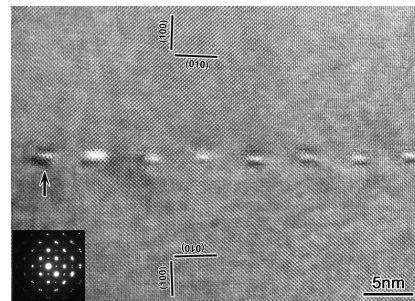


図2 6° 小傾角粒界HRTEM像

図3にその転位のバーガスサーキットを示す。図中に示すとおりこの転位のバーガスベクトルは $a[001]$ (a はチタン酸ストロンチウムの格子定数)であることが分かった。

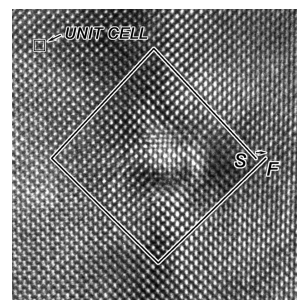


図3 粒界転位のバーガスサーキット

これらの粒界転位近傍には応力場が形成されておりその応力場に依存した点欠陥の生成、消滅が生じる。図4にその模式図を示す。

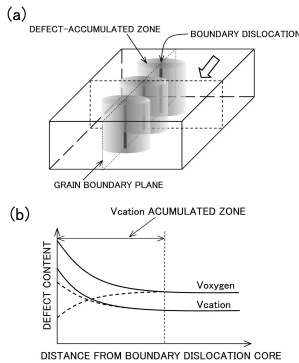


図4 転位を中心とした空孔分布の状況

図4(a)は転位を中心として形成された陽イオン空孔の集積状況、(b)は陽イオン空孔と陰イオン空孔の分布状況を模式的に示している。STO結晶における点欠陥の形成エネルギーはSr空孔が最も低いと考えられるため、図4に示した空孔分布については転位近傍にSr空孔が集積しているものと考えられる。この陽イオン空孔が負にチャージアップし粒界に静電ポテンシャル障壁が形成される。

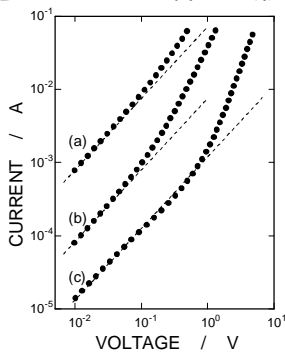


図5 傾角が(a)2°、(b)4°、(c)6°の粒界から得られたI-V特性

図5に傾角を変化させた双結晶から得られた粒界電気特性を示す。図からわかるようにI-V特性において認められる非線形指数は、計画の増大とともに増加する。これは傾角の増加に伴い増加する粒界転位密度と関連するものと考えられる。すなわち、粒界転位密

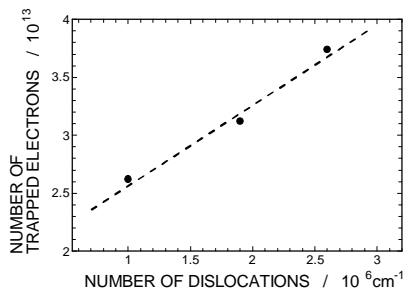


図6 転位密度と捕獲電子数の関係

度の増加に従い粒界静電ポテンシャル障壁の晶壁高さが増加する。それらのI-V特性における非線形指数から各粒界における捕獲電子数を算出した結果を図6に示す。

図6は静電ポテンシャル障壁における捕獲電子数を示している。図からわかるように傾角が増加するにしたがい、捕獲電子数が増加していることが確認できる。このように粒界における捕獲電子数は粒界転位密度と密接に関係するため、その密度を変化させることにより粒界静電ポテンシャル障壁の電気特性を制御できるものと考えられる。図6に示した比例関係から粒界転位一本当たりの捕獲電子数を見積もることが可能であり、その値は、おおよそ $5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 程度と見積もられた。この電子数に相当する陽イオン/陰イオン比が粒界転位を中心とした領域に集積していることとなる。

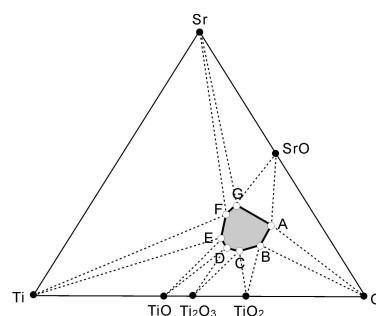


図7 STOの平衡関係

一方、このような集積した点欠陥の種類について考察するためにSTO結晶における点欠陥の形成エネルギーの算出を行った。算出には酸化、還元極限を考慮するとともに図7に示す様な各元素の平衡を考慮した。結果を図

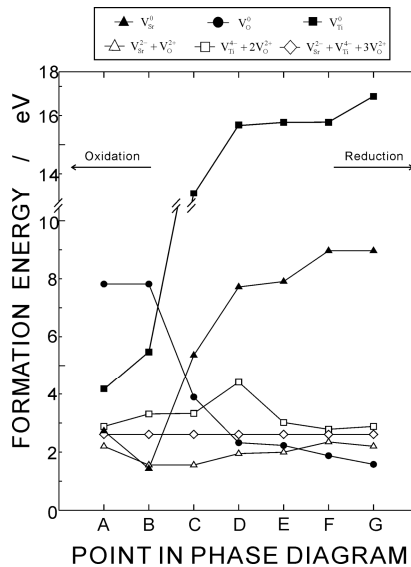


図8 算出されたSTO結晶中の点欠陥の形成エネルギー

8に示す。図において横軸の各A~G点は図7における各平衡点に対応している。

A点方向は酸化雰囲気中、G点方向は還元雰囲気中での点欠陥の形成エネルギーに対応する。図からわかるように、酸化、還元雰囲気にかかわらず支配的な陽イオン点欠陥はSr空孔であることが確認できた。すなわち、図6で示したような粒界に集積された点欠陥はSr空孔であるものと考えられる。

この他、STOと同様に粒界静電ポテンシャル障壁が重要な役割を担うZnO結晶についても一部実験を行った。

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6件)

T. Yamamoto, T. Mizoguchi, S. Y. Choi, Y. Sato, N. Shibata and Y. Ikuhara, "Grain boundary atomic structures in SrTiO₃ and BaTiO₃", Materials Science Forum 558-559 851-856 (2007).

H. S. Lee, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, S. J. L. Kang, Y. Ikuhara, "First-principles calculation of defect energetics in cubic BaTiO₃ and a comparison with SrTiO₃", Acta Materialia 55[19] 6535-6540 (2007).

Y. Sato, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic structures and electrical properties of ZnO grain boundaries (Future Article)", Journal of American Ceramic Society 90[2] 337-357 (2007).

M. Igarashi, Y. Sato, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "HRTEM study of [001] low-angle tilt grain boundaries in fiber-textured BaTiO₃ thin films" Journal of Materials Science 41 · 16. 5146-5150 (2006).

S.Y. Choi¹, J.P. Buban, M. Nishi, H. Kageyama, N. Shibata, T. Yamamoto, S. J. L. Kang and Y. Ikuhara, "Dislocation Structures of Low Angle Boundaries in Nb-doped SrTiO₃ Bicrystals" Journal of Materials Science 41 · 9. 2553-2557 (2006).

Y.Sato, J.P.Buban, T. Mizoguchi, N. Shibata, M. Yodogawa, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Role of Pr Segregation in Acceptor State Formation at ZnO Grain Boundaries" Physical Review Letters 97. 1068002 (2006).

[学会発表](計3件)

T. Yamamoto, N. Shibata, T. Mizoguchi and Y. Ikuhara, Grain boundary atomic structures and their electron transport behaviors in SrTiO₃ bicrystals, ISAEM-2008, 2008.11.17., NAGOYA.

T. Yamamoto, T. Mizoguchi, S.Y. Choi, Y. Sato, N. Shibata and Y. Ikuhara, "Grain Boundary Atomic Structures in SrTiO₃ and BaTiO₃", The Third International Conference on Recrystallization and grain Growth, Rex & GGIII, 2007.6.15. Jeju, Korea.

T. YAMAMOTO, Y. SATO, S.CHOI, N. SHIBATA, T. MIZOGUCHI, J. BUBAN and Y. IKUHARA, "Schottky Barriers in Nb-doped SrTiO₃ Bicrystals", IMC-16 2006.9.10. Sapporo, Japan.

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)

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

(2)研究分担者

吉田 英弘 (YOSHIDA HIDEHIRO)

独立行政法人 物質・材料研究機構・材料研究所・研究員

研究者番号：80313021

(3)連携研究者

該当なし