

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360306

研究課題名（和文）

チタン酸ストロンチウム結晶中の転位に形成させたナノ細線デバイスの作成

研究課題名（英文）

Development of dislocation nano-wires in SrTiO<sub>3</sub>

研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20220478

研究成果の概要（和文）：結晶中の一次元欠陥の一つである転位は、転位コアを中心とした数ナノメートルの領域に応力場が存在するため、転位線に沿って高速な拡散を示すことが知られている。この特異な現象を利用して転位コアへ添加物などを優先的に拡散させるとバルク中に転位コアを中心としたナノ細線を作製することが可能となる。本研究では、この現象を利用してチタン酸ストロンチウムや化合物半導体の転位ヘドープメントを添加してナノ細線を作製し、その物性について調べた。

研究成果の概要（英文）：Dislocations are a kind of one dimensional lattice defects. In the several nm area around the dislocation, there exists stress due to the lattice defects. At the area, diffusivity is known to increase due to such stress induced by the lattice defects, which is called pipe-diffusion. By using the phenomena, we can fabricate nano-wires around the dislocation core inside a bulk. In this study, we tried to fabricate the dislocation nano-wires in SrTiO<sub>3</sub>, and AlN and so on.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	3,200,000	960,000	4,160,000
総計	12,400,000	3,720,000	16,120,000

研究分野：セラミック材料

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、転位、細線、ドープメント、原子構造、電子状態

## 1. 研究開始当初の背景

温度上昇とともに抵抗値が不連続的に変化する PTC 特性や、ある電圧を境に電流値が大きく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（二重ショットキー障壁）により発現される機能を利用している。申請者はこれまでに、BaTiO<sub>3</sub>や SrTiO<sub>3</sub> 双結晶を用いた単一粒界での電気特性を詳細に調べ、粒界電気特性は結晶粒界の整合性に依存することを系統的に明らかにしてきた。例えば、BaTiO<sub>3</sub> の粒界抵抗温度特性は結晶粒

方位関係に依存して変化し、結晶粒界ごとに異なる特性を発現する。その結果、粒界電気特性は単なる粒界整合性という観点で整理できるような単純な現象ではないことを突き止めるに至った。さらに、小傾角粒界の粒界構造を高分解能観察により解析したところ、粒界構造として  $a[001]$  ( $a$  は格子定数) をバースベクトルとする刃状転位から構成される。このような転位構造は互いの結晶粒の傾角成分に依存するため、双結晶作成後の冷却速度の変化に対しては安定に存在する構造である。この小傾角粒界の電気特性はそ

の冷却速度に依存して変化することを突き止めた。これは、転位芯近傍に形成される応力場と密接に関係し、粒界電気特性がこの様な粒界応力場の影響を受けることを物語っている。このことは、先に述べた点欠陥の形成が応力場の影響を受けることと符合するものである。このように転位コアを基準とした点欠陥分布、もしくは、粒界を中心とした分布を制御することがより高機能な粒界デバイス作成のための設計指針となる。さらにこの様な転位コア中ヘドープメントを意図的に添加することによりさらなる高機能化を目指すことが可能となる。

## 2. 研究の目的

複合酸化物の一例として SrTiO<sub>3</sub> に注目し、SrTiO<sub>3</sub> 結晶における特に陽イオン空孔の形成メカニズムと格子不整合領域の原子構造との相関性を明らかにし、格子不整合領域の点欠陥形成挙動の制御法を検討するとともに、特異な物性を発現する粒界転位原子構造を探索し、コア構造と物性との相関性を明らかにすること、さらに、SrTiO<sub>3</sub> 結晶における転位コアへの他種イオンの拡散による転位ナノ細線の作製を試みる。

## 3. 研究の方法

SrTiO<sub>3</sub> の粒界構造および陽イオン空孔形成について

モデル計算の容易さ、および、粒界整合性の観点から非対称Σ3 粒界を人工的に作製した。この粒界を有する双結晶の作製は、所定の方位に切り出した半導性 SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の接合面を精密研磨し、1400°Cx10h 大気中にて熱処理を行うことにより接合し作製した。方位関係は、[110]軸周りについて作製している。作製された双結晶試料の粒界電気特性について、電流-電圧特性の評価、また、非線形指数と粒界に形成された界面準位の電気特性をインピーダンスアナライザーを用いた DLTS および ICTS 法により明らかにする。特に接合後の冷却速度の観点から得られたデータの検討・整理を行い、粒界に形成される原子構造ユニットに着目して、その原子構造、陽イオン比 (Sr/Ti 比)、電子状態について詳細に検討した。また、粒界転位網構造の作製については、小傾角粒界を同様な双結晶法により作製し、その原子構造等について検討した。原子構造等の計測には、球面収差補正電磁レンズを搭載した走査透過型電子顕微鏡 (STEM)、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) を用いた。また、電子状態計測には STEM に搭載されている電子線エネルギー損失分光機 (EELS) を用いた。得られた原子構造について、第一原理計算による詳細な原子位置決定を行い、構造ユニット中に含まれる Sr/Ti 比の精査を行い、それらのデータと

実験で得られたデータとの比較検討を行い、粒界構造ユニット形成の機構の解明を行った。

## 4. 研究成果

非対称Σ3 粒界は[110]軸を回転軸として、その粒界面は、片方の結晶では(114)、それに対抗するもう一方の結晶の接合面は、(110)となる。この粒界を接合後、構造変化の酸素分圧依存性を調べるために、大気中および水素雰囲気中において熱処理を行った。熱処理後の SrTiO<sub>3</sub> Σ3[110] (114)//(110) 粒界は、図1に示すように熱処理中の酸素分圧に依存して構造変化が生じることが明らかとなった。図1はそれぞれの粒界の高分解能像を示している。いずれの粒界もファセット状に変化していることが確認できる。

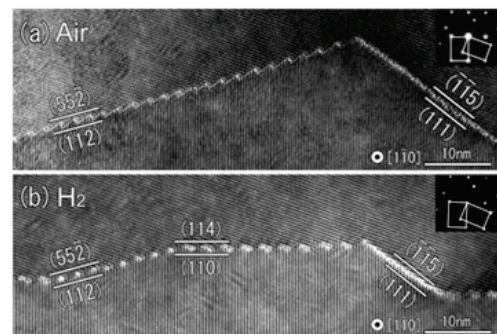


図1 (a)大気中、および、(b)水素雰囲気中で熱処理を行った SrTiO<sub>3</sub> Σ3 [110] (114)//(110) 粒界の高分解能像。

大気中熱処理を行った試料 (Air 試料) は (552)//(112) 粒界面と (115)//(111) 粒界面から構成されるファセット構造を示しており、元の接合面である (114)//(110) 粒界面は残っていない。ここで、接合時の粒界面位置は写真の横方向と平行になる。一方、水素雰囲気中熱処理を行った試料 (H2 試料) では Air 試料と同様の (552)//(112) 及び (115)//(111) 粒界面に加えて、元の接合面に平行な (114)//(110) 粒界面が現れていた。HAADF-STEM 法を用いて粒界の原子配列を観察した結果、全ての粒界構造が3種類の構造ユニットの組み合わせであることが明らかになった (図2)。HAADF-STEM 観察法では、結晶中の原子カラム位置を直接分解して観察することが可能である。図1に示した各粒界のファセット部には3種類の構造ユニットが存在することが分かった。各構造ユニットの粒界面は、Σ3(111)//(111) 粒界 (A-ユニット)、Σ3(112)//(112) 粒界 (B-ユニット)、Σ3(221)//(001) 粒界 (C-ユニット) に対応している。このうち A-ユニットと B-ユニットは共に定比の陽イオン比であることが分かっている。

C-ユニットの構造については、第一原理計算により図3に示される安定構造モデルを算出することができた。また新たに SrTiO<sub>3</sub>Σ3[110](221)//(001)粒界を作成し、

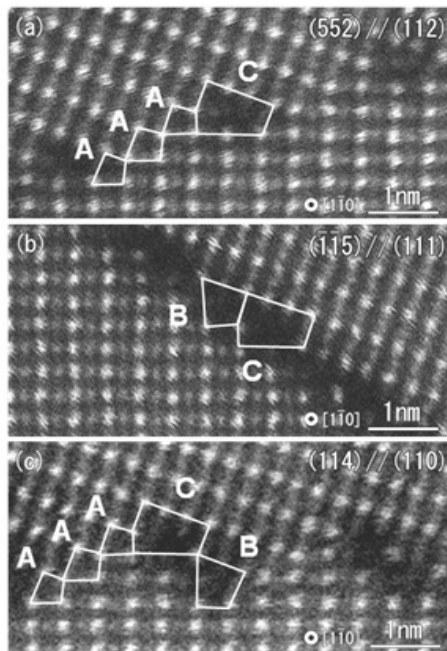


図2 (a) (552)//(112)粒界、(b) (115)//(111)粒界、(c) (114)//(110)粒界の HAADF-STEM 像。図中明るいコントラスト位置は SrO カラム、暗いコントラスト TiO<sub>2</sub> カラムにそれぞれ対応する。

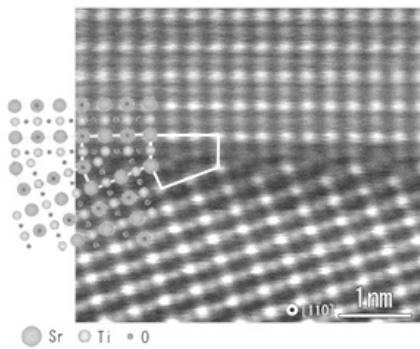


図3 第一原理計算から求めた C-ユニットの構造モデルと HAADF-STEM 像の比較。

HAADF-STEM 観察を行った結果、理論計算により予想された安定構造とよい一致が見られたため C-ユニットは図3の構造となるものと考えられる。この構造から推察できるように、C-ユニットは、粒界の陽イオン比が TiO<sub>2</sub> 過剰になっており、その結果、粒界エネルギーの値は TiO<sub>2</sub> の化学ポテンシャル ( $\mu_{\text{TiO}_2}$ ) に依存することとなる。この C-ユニットが陽イオン比の不定比性を有することがこの粒界の構造を考える上で最も重要な意味を持つ。図4に各構造ユニットの粒界エネルギーの  $\mu$

TiO<sub>2</sub> 依存性を示す。横軸は  $\mu_{\text{TiO}_2}$  であり、この値の変化は、熱処理中の酸素分圧に対応している。この計算結果から TiO<sub>2</sub> 過剰の C-ユニットのみが還元雰囲気下で不安定化し、定比組成の A、B-ユニットは粒界エネルギーが  $\mu_{\text{TiO}_2}$  に依存せず C-ユニットよりも低い値をとることが分かる。

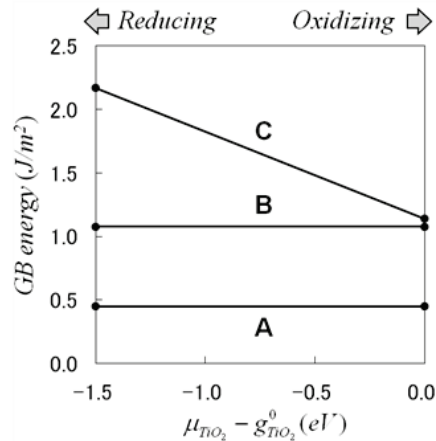


図4 各構造ユニットの粒界エネルギーと熱処理雰囲気 ( $\mu_{\text{TiO}_2}$ ) の関係。横軸は熱処理雰囲気中の酸素分圧に対応し、値が大きいくほど酸素分圧が高い方向となる。

ここで重要なことは SrTiO<sub>3</sub> のような複合酸化物の場合、粒界に一部でもこのような陽イオン比が不定比となる構造ユニットが形成されると、粒界全体の構造はこの構造ユニットに起因して酸素分圧依存性を示すこととなり、構造が大きく変化することとなることである。

SrTiO<sub>3</sub>Σ3[110](114)//(110)粒界の Air 試料では、AAAC 構造と BC 構造から成るファセット構造が安定に存在し、その一方で H<sub>2</sub> 試料では、AAACB 構造が安定に現れる。ここで C-ユニットの存在比率に注目すると、大気中で安定な AAAC+BC ファセット構造と比較して、還元雰囲気下で安定な AAACB 構造では、C-ユニットが少なくなっている(表1)。これは還元雰囲気下で C-ユニットが不安定化するため系全体が安定になるように C-ユニットが減少した結果であるものと考えられる。そこで、AAAC+BC ファセット構造と AAACB 構造の粒界エネルギーを算出したところ空気中では両者に有意な差が見られなかったのに対して、還元雰囲気中では前者が 1.45 (J/m<sup>2</sup>)、後者が 1.33 (J/m<sup>2</sup>) と AAACB 構造の方が 9%ほど低い値となることを突き止めた。実際に AAACB 構造への構造変化により系が安定化することが示された。これまでの議論により、SrTiO<sub>3</sub>Σ3[110](114)//(110)粒界構造の酸素分圧依存性が、TiO<sub>2</sub> 過剰の C-ユニットの存在に起因していること、すなわち粒界の不定比組成に由来していることは明らかである。

以上の議論をベースとして SrTiO<sub>3</sub> の各陽イオンの空孔形成エネルギー等について理論計算を行い、粒界構造形成と空孔形成との相関について詳細に検討整理を行った。

表 1 C-ユニットの存在比  
(ユニット数/nm)

AAAC+BC (Air)	AAACB (H <sub>2</sub> )
0.60	0.42

以上より、本研究では TEM/STEM 法と第一原理計算を併用して SrTiO<sub>3</sub> 非対称傾角粒界の構造解析を行い、SrTiO<sub>3</sub> Σ3[110](114)//(110)粒界構造が A-ユニット(Σ3(111))、B-ユニット(Σ3(112))、C-ユニット(Σ3(221)//(001))の組み合わせで記述できることを明らかにした。粒界の組成は A、B-ユニットが定比組成、C-ユニットのみ TiO<sub>2</sub> 過剰である。H<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理した試料は空気中で熱処理したものよりも C-ユニットの存在比が減少しており、粒界の不定比組成を解消するように粒界構造変化が起こっていた。これは TiO<sub>2</sub> 過剰である C-ユニットの粒界エネルギーが μTiO<sub>2</sub> に依存しており、還元雰囲気中で不安定化するためである。以上の議論から、SrTiO<sub>3</sub> 非対称傾角粒界の構造変化は粒界の不定比組成に由来しているものと結論できる。

一方、小傾角粒界を作製し、その粒界転位ヘドープの拡散処理を行った。作製した小傾角粒界の HAADF-STEM 像を図 5 に示す。図は傾角が 6°、回転軸が [001] である。図中矢印で示した位置に粒界転位が位置している。この粒界転位は、一定間隔で粒界に沿って形成されており、その間隔は約 2.2nm である。また、転位コアは原子レベルで平面上に配列(一直線状に)しているが、隣り合う転位間の原子カラム配置は、転位ごとに構造に変化していることが分かる。すなわち、最初の転位と次の転位の間は TiO<sub>2</sub> カラムであるが、転位コアを過ぎるとその次のコアまでは SrO カラムであることが分かる。このような転位上にドープ (Nb など) を塗布した後熱処理を行って転位中への拡散を試みたが、いずれも転位のみではなくその周囲へと広い範囲内に拡散してしまい、転位コアへ選択的に拡散させることはできなかった。これは、ペロブスカイト型結晶の場合、固溶が容易であり集中的にパイプ拡散をさせることが困難であることに起因しているものと考えられた。

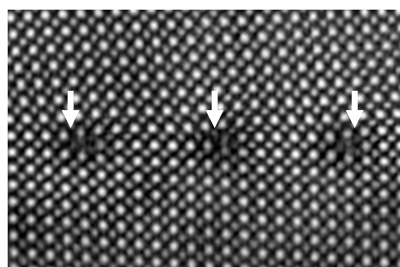


図 5 SrTiO<sub>3</sub>小傾角粒界の転位 HAADF-STEM 像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- ① H. S. Lee, T. Mizoguchi, J. Mistui, T. Yamamoto, S. J. L. Kang and Y. Ikuhara, "Defect energetics in SrTiO<sub>3</sub> symmetric tilt grain boundaries", *Physical Review B*, 83 [10] 104110 (2011) (DOI:10.1103/PhysRevB.83.104110).
- ② T. Yamamoto, "Nano/sub-nano analysis based on high resolution transmission electron microscopy for ceramic materials 学術賞受賞解説論文", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119 8-15 (2011).
- ③ H. Lee, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "First Principles Study on Intrinsic Vacancies in Cubic and Orthorhombic CaTiO<sub>3</sub>", *Materials Transactions*, 50[5] 977-983 (2009).

〔学会発表〕(計 8 件)

- ① T. Yamamoto, "Grain boundaries in electroceramics", XIII International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2010), Ise, Japan (2010) (Invited).

〔その他〕

ホームページについては現在整備中

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号：20220478

### (2) 研究分担者

溝口 照康 (MIZOGUCHI TERUYASU)  
東京大学・工学系研究科・准教授  
研究者番号：70422334

### (3) 連携研究者なし