

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630311

研究課題名(和文) 酸化物双結晶を用いた転位イオン伝導特性の評価

研究課題名(英文) Electric conductivity measurements along dislocations using bicrystal technique

研究代表者

中村 篤智 (NAKAMURA, Atsutomo)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20419675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：転位は結晶中の原子配列の連続性が局所的に乱れた線状の欠陥であり、母相結晶と全く異なる原子構造を有している。こうした転位の原子構造・配列・組成等を制御することで、転位に基づく新奇物性発現が期待できる。本研究では、酸化物材料中の転位の電気伝導特性を評価することを目的に、双結晶を利用して周期的な転位構造を形成させ、その転位構造を透過型電子顕微鏡法により解析するとともに、転位に沿った電気伝導特性評価を行った。その結果、転位の構造が粒界の方位関係により変化することが確認できたとともに、特異な構造を有する転位構造で電気伝導特性が発現することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Dislocations in oxide materials play an essential role not only in mechanical properties but also in functional properties. A dislocation has a dangling bond array at its core, and a localized strain field is induced in the vicinity of the core. As a result, the core structure of dislocations can affect various physical properties of crystals such as electrical properties, optical properties and magnetic properties. In this study, therefore, we investigated the atomic structures and electrical properties of dislocations in oxide materials by using the bicrystals with low angle tilt grain boundaries. It was found that unique electrical conductivity can be developed even in insulating oxide materials due to the characteristic dislocation structures, which accompanies with special Burgers vector.

研究分野：格子欠陥

キーワード：転位 拡散 電気伝導 酸化物 双結晶

1. 研究開始当初の背景

転位は結晶中の原子配列の連続性が局所的に乱れた線状の欠陥であり、母相結晶と全く異なる原子構造を有している。つまり、転位は、結晶内部の局所的かつ特異な一次元ナノ構造体である。この一次元ナノ構造の原子構造・配列・組成等を制御することで、転位に基づく新奇物性発現が期待できる。近年、絶縁体酸化物結晶中に線状格子欠陥（転位）を導入し、転位を利用した機能特性発現の研究がなされるようになってきている。最近、小角粒界の規則的な転位配列に基づく周期的導電性細線の作製に成功した。この研究において、双結晶法を用いて人工的に作製された小角粒界は、転位が規則的かつ高密度に配列していることから、転位機能の測定が容易となっている。つまり、小角粒界の利用は転位物性研究において非常に有効である。また、転位の重要な機能特性である高速拡散現象（パイプ拡散）に注目すると、その拡散速度についての直接的な研究法がこれまで存在せず、その結果、転位の構造と転位のパイプ拡散速度の関係についてはほとんど研究が進んでいない状況にある。

2. 研究の目的

本研究では、人工的に作製した酸化物双結晶の小角粒界を用いて、小角粒界の構造解析ならびに界面に沿った電気伝導を測定することで、転位に沿った電気伝導特性を直接的に測定する。これにより、パイプ拡散を含む転位の電気伝導特性が評価できると期待している。具体的には、
○転位のバーガースベクトルおよび密度が制御された小角粒界を作製し、その転位構造を電子顕微鏡を用いて正確に評価する。
○小角粒界の転位列に対して電気伝導特性評価を行う。

3. 研究の方法

本研究では2つの酸化物単結晶基板を直接貼り合わせ、高温で保持することによって直接接合させる。これにより、所定の単一粒界を有する双結晶を作製できる。図1に双結晶作製の模式図を示す。金属材料を用いて双結晶を作製する場合は、大気による酸化を防ぐため真空中または雰囲気中で作製する必要がある。一方、酸化物の場合は、大気中の酸素による酸化が影響しない。なお、本研究では小角粒界を有する双結晶を作製する。小角粒界においては、フランクの法則に従って、粒界を挟んだ2つの結晶粒間の方位差に反比例して、隣接する転位間の距離が小さくなる。小角粒界においては転位が極めて規則的に導入されることから、小角粒界を用いれば、従来の電気伝導測定法を用いたとしても、単位面積当たりの物性値から転位1本当たりの特性を定量的に評価可能と期待される。つまり、人工的に創製された酸化物小角粒界を転位物性評価における実験装置の1つとして利用する。

本研究の測定対象の材料としては、酸素

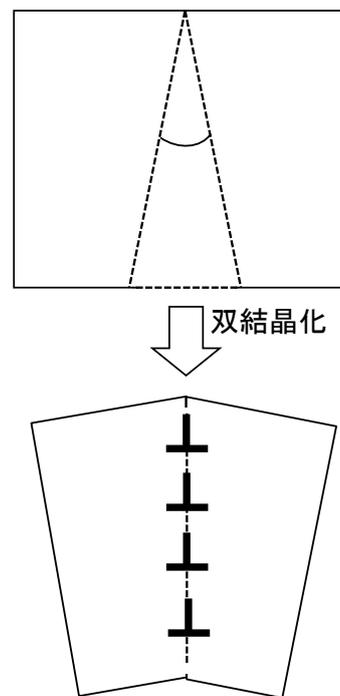


図1. 単結晶を分割し、方位を傾けて一体化することで小傾角粒界を作製できる。

イオン伝導体として知られ、塑性変形により伝導性向上の報告があるイットリア安定化ジルコニア、強誘電体の1つであるリチウムナイオベートを用いる。

小角粒界を有する双結晶を作製した場合、設計通りに所定の転位が界面に形成されているか否かを確認する必要がある。そのため、透過型電子顕微鏡法 (TEM) 観察用の試料を作製し、形成されている転位構造を解析する。

TEMにより小角粒界における転位構造を確認した後、電気伝導性測定用試料を作製し、一定面積の転位列当たりの電気伝導特性を評価する。測定に当たっては、絶縁体レベルの微小電流の測定が可能な「半導体パラメータアナライザ」を利用する。

4. 研究成果

【YSZ】

{100}面から4°傾いた2枚のYSZ単結晶基板を重ね、1500℃で10時間保持することで8°の小傾角粒界を有する双結晶を作製した。接合界面には{100}/(001)粒界が形成され、 $b=[100]$ を有する転位が導入されることになる。図2のその方位の模式図を示す。この双結晶から厚さ数100μmの薄板状試料を切り出し、電気伝導測定用試料とした。また、電子顕微鏡試料の作製も行った。

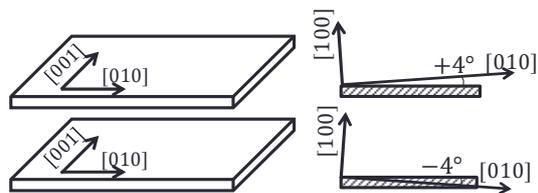


図2. YSZ双結晶における小傾角粒界の方位関係を示す。それぞれ単結晶基板を表す。

図3に作製されたYSZ粒界のTEM明視野像を示す。転位が周期的に形成されていることが確認でき、結晶方位から設計した通りの粒界となっていることが分かった。

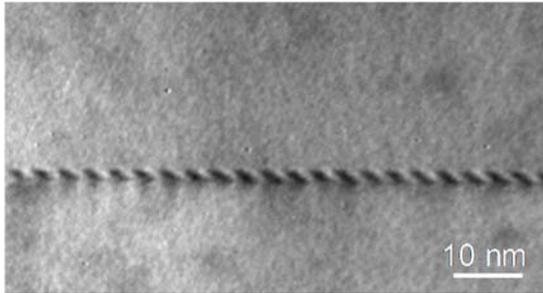


図3. YSZ小傾角粒界のTEM明視野像。

図4に双結晶界面近傍から得られたHAADF-STEM像を示す。接合界面では $b=[100]$ の転位が3.8 nmの間隔で配列していることが確認された。フランクの式 $\theta = b/d$ (θ :傾角, b :バーガースベクトルの大きさ, d :転位間隔)に従って傾角を算出すると7.8°となり、所定の小傾角粒界の作製に成功したことが確認できた。

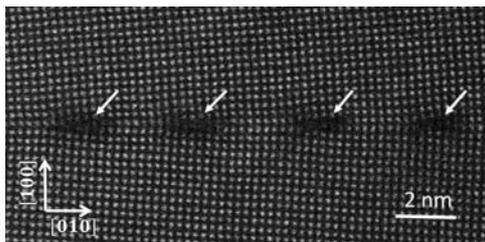


図4. YSZ小傾角粒界のHAADF-STEM像。

図5に小傾角粒界領域とバルク領域の電気伝導率を示す。200~300°Cでは、これら2つの領域の間で電気伝導率に有意な差が検出できなかった。活性化エネルギーはいずれもおおよそ0.7 eVであり、電気伝導は酸素イオンによるものと考えられる。有意な差が得られない原因として電極面積(0.20 mm²)が転位伝導の有効域に比べ非常に大きいことが挙げられる。電極面積から概算すると、転位に沿ったイオン伝導率はバルクの0~10⁵倍と言え、これまで転位に沿ったイオン伝導率は非常に速いという報告があった。一方で、本結果からバルク自体の伝導度が高い場合はそれほどバルクと転位で大きな差がないことを示唆している。伝導率をさらに正確に評価するには、

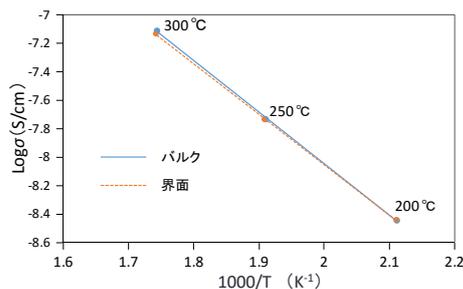


図5. YSZ小傾角粒界近傍の電気伝導率。バルクと界面で差は小さい。

より小さな電極を用いることが必要であり、今後の課題である。

【LN】

結晶学的方位制御が施されたLiNbO₃単結晶基板2枚を高温で接合することで、小傾角粒界を有する双結晶を作製した。{0001}/(11-20)小傾角粒界からなる双結晶を作製し、導入された粒界転位の構造を走査透過型電子顕微鏡(STEM)により解析した。また、双結晶から切り出した薄板状試料を用いて転位線に沿った方向の電気伝導特性を調査した。

図6に作製した小傾角粒界近傍で得られたHAADF-STEM像を示す。(0001)/(11 $\bar{2}$ 0)小傾角粒界では主に、[0001]方向の成分を持つ3種類の等価な $1/3\langle\bar{1}101\rangle$ 転位が組み合わさることで[0001]方向の傾角が補償されていることが分かった。図7に3種類の等価なバーガースベクトルを模式的に示す。これは[0001]並進ベクトルが大きすぎるために、より小さな成分の転位で粒界を形成した方がエネルギー的に有利であるためと考えられる。これら

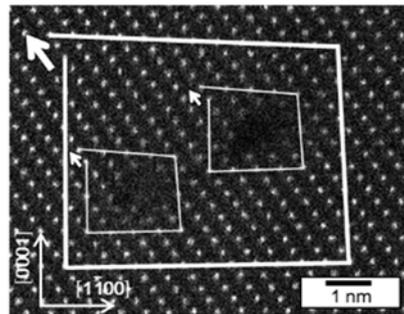


図6. LNの(0001)/(11-20)小傾角粒界で観察された転位のHAADF-STEM像。

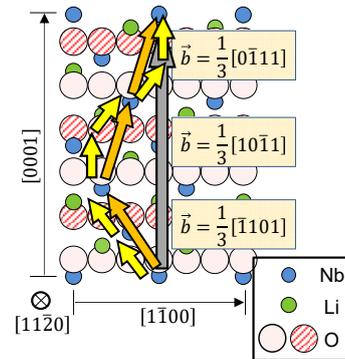


図7. LNで見られた転位構造の模式図。3つの転位で[0001]方向の方位差を補償している。

の $1/3\langle\bar{1}101\rangle$ 転位はいずれも、さらに2つの部分転位へと分解していることが確認された。

一方で、傾角2°粒界では図8に示すような $1/3\langle\bar{1}102\rangle$ というバーガースベクトルの大きな特殊な転位も形成されることが明らかとなった。傾角が大きくなり、転位密度が上昇したことで、転位同士に働く相互作用が大きくなったために、非常に大きな転位が形成されたと推察される。

次に、作製した2種類の小傾角粒界について転位線に沿った方向の電気伝導測定を行った、その結果、傾角2°の粒界において、還元

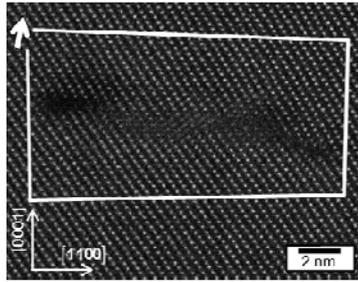


図 8. LN の方位差の大きな小角粒界で見られた大きなバーガースペクトルを持つ転位.

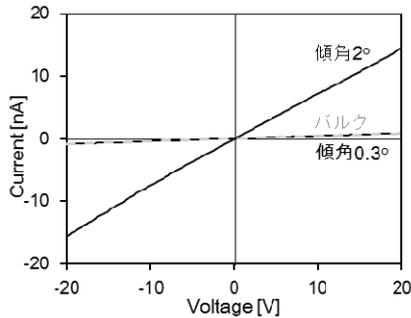


図 9. LN の電気伝導測定結果. 方位差の大きな小角粒界でのみ電気伝導特性が発現する.

処理を施すことで高い電気伝導性が発現することが確認された(図 9). 還元処理の際に形成された酸素空孔に伴って, キャリア電子が導入された可能性が高い. この特殊な電気伝導特性の発現は傾角 0.3° の粒界では確認されなかったことから, 傾角 2° の粒界でのみ見られた特殊な転位構造が起因していると考えられる. バーガースペクトルの大きな特殊な転位近傍では巨大な局所ひずみが生じていると推察されるが, LiNbO_3 の自発分極がこのような転位近傍のひずみと相互作用し, 局所的なバンド構造の変化を引き起こした可能性がある.

この研究から, LiNbO_3 の $(0001)/(11\bar{2}0)$ 小傾角粒界において, 形成される転位構造が傾角の大きさに依存して変化すること, また, バーガースペクトルの大きな特殊な転位が形成された粒界において高い電気伝導性が発現することが確認された. このことから, 転位が母相とは異なる物性を有すること, さらにその物性が転位の構造に大きく起因していることが分かった. また, LiNbO_3 において, 双結晶法により通常では形成されない特異な転位構造の創製が可能であると期待される.

5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 1 件)

- ① Boundary Dislocations at a Low Angle Grain Boundary Including Twist Component in LiNbO_3 , A. Nakamura, Y. Furushima, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, AMTC Letters, 4, 20-21, 2014, 査読有.
http://amtc5.com/amtc_letters4.html

- ② The Structure of Screw Dislocations in an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Bicrystal with a Low-angle Twist Grain Boundary, E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara, AMTC Letters, 4, 8-9, 2014, 査読有.
http://amtc5.com/amtc_letters4.html
- ③ First-Principles Study of Energetics of Slip Deformation in NaCl and AgCl, N. Shimoda, Y. Furushima, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga, AMTC Letters, 4, 128-129, 2014, 査読有.
http://amtc5.com/amtc_letters4.html
- ④ A First-Principles Study on Atomic Structure and Stability of Ferroelectric Domains in Lithium Niobate, Goto, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga, AMTC Letters, 4, 124-125, 2014, 査読有.
http://amtc5.com/amtc_letters4.html
- ⑤ First-principles analysis on proton diffusivity in La_3NbO_7 , K. Kato, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga, Solid State Ionics, 262, 472-475, 2014, 査読有.
doi:10.1016/j.ssi.2013.09.011
- ⑥ Stable sites and diffusion pathways of interstitial oxide ions in lanthanum germanate, K. Imaizumi, K. Toyoura, A. Nakamura, K. Matsunaga, Solid State Ionics, 262, 512-516, 2014, 査読有.
doi:10.1016/j.ssi.2013.09.011
- ⑦ Dissociation of the $1/3 \langle -110 \rangle$ dislocation and formation of the anion stacking fault on the basal plane in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, E. Tochigi, A. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata and Y. Ikuhara, Acta Materialia, 91, 152-161, 査読有.
doi:10.1016/j.actamat.2015.02.033
- ⑧ First-principles calculations of divalent substitution of Ca^{2+} in tricalcium phosphates, K. Matsunaga, T. Kubota, K. Toyoura, A. Nakamura, Acta Biomaterialia, 23, 329-337, 2015, 査読有.
doi:10.1016/j.actbio.2015.05.014

ほか 3 件

〔学会発表〕 (計 1 9 件)

- ① Conductive Path Formation Using Lattice Defects in Insulating Oxide Crystals, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Sato, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, CIMTEC 2014 6th Forum on New Materials, (Montecatini Terme, Italy) 15-19 June 2014, Oral.
- ② Yield drop phenomena in alumina single crystals deformed for basal slip, A. Nakamura, E. Tochigi, N. Shibata, K. Toyoura, K. Matsunaga, P. Lagerlof, Y. Ikuhara, 17th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-17), (Brno, Czech Republic) 9-14 August 2015, Oral.
- ③ Core Structure of Boundary Dislocations at

Low Angle Grain Boundaries in Lithium Niobate, A. Nakamura, Y. Furushima, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, The 11th International Conference of Pacific Rim Ceramic Societies(PacRim-11), (Jeju Island, Korea) 30 August- 4 Sep. 2015, Oral.

- ④ Artificial Fabrication and Electrical Conduction Property of Charged Domain-walls in Ferroelectric Oxide, A. Nakamura, Y. Sato, E. Tochigi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Toyoura, K. Matsunaga, Materials Science & Technology 2015 (MS&T15), (Ohio, USA) 4-8 Oct. 2015, Oral.
- ⑤ Electrical Conductivity at Artificial Charged Domain-Walls in LiNbO₃, A. Nakamura, 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS2015), (Waseda University, Japan) 19-21 Nov. 2015, Invited talk.
- ⑥ Artificial fabrication and electrical conduction of charged domain-walls in ferroelectric materials, A. Nakamura, The Energy, Materials, and Nanotechnology (EMN) Meeting on Ceramics 2016, (Kowloon, Hong Kong) 25-28 Jan. 2016, Invited talk.
- ⑦ ニオブ酸リチウム双結晶における小角粒界転位の分解構造, 中村篤智, 古嶋佑帆, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志, 公益社団法人日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 2014 年 5 月, 口頭.
- ⑧ ねじれ成分を有するニオブ酸リチウム小角粒界の転位構造, 中村篤智, 古嶋佑帆, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志, 日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)講演大会, 2014 年 9 月, 口頭.
- ⑨ 双結晶法による LiNbO₃ 小角粒界の創製とその転位分解構造, 中村篤智, 古嶋佑帆, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志, 第 58 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2014 年 10 月, 口頭.
- ⑩ 結晶格子欠陥を用いたナノスケール構造と物性の制御, 中村篤智, 日本材料学会理事会主催企画 微小材料強度学研究集会 実験編, 2014 年 12 月, 講演.
- ⑪ 強誘電体中の小角粒界における転位構造と物性, 中村篤智, 古嶋佑帆, 栃木栄太, 幾原雄一, 豊浦和明, 松永克志, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015 年 9 月, 口頭.
- ⑫ 酸化物双結晶を用いた転位の構造解析と物性評価, 中村篤智, 日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会, 2015 年 9 月, 基調講演.
- ⑬ セラミック結晶における転位の構造と機能, 中村篤智, 第 3 回グリーンエネルギー材料のマルチスケール創製研究会, 2015 年 11 月, 講演.

ほか 6 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.numse.nagoya-ac.jp/matsunaga/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 篤智 (NAKAMURA, Atsutomo)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 20419675

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし