

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H03840

研究課題名(和文)機能性材料の転位における原子・電子構造解析と機能発現機構解明

研究課題名(英文)Atomic structures of dislocations and the related functionality in functional crystalline materials

研究代表者

中村 篤智(NAKAMURA, ATSUTOMO)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20419675

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,700,000円

研究成果の概要(和文)：転位は結晶性材料において原子配列の連続性が局所的に乱れた線状欠陥である。転位はしばしば電子構造上の特異点となり、材料の機能的特性を低下させる。本研究では、転位の原子・電子構造を電子顕微鏡により解析するとともに、機能性材料における転位が材料の機能的性質や機械的特性に及ぼす影響を双結晶法や塑性変形試験により評価した。その結果、機能性材料の小角粒界において、電気伝導性に大きな異質性が発現することが確認された。塑性加工の加えられた結晶の電気伝導測定からは、電気的接触部の取扱が正しい計測に重要であることが改めて確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

転位は材料の機械的性質のみならず電気的・光学的など材料の機能的性質に影響することが知られている。しかし、系統的な実験がなく、影響度合いは不明なままである。本研究では、転位構造に依存した機能的性質を系統的に測定を行った。測定に当たっては測定器との接触部を作る必要があるが、そうした接触部が転位の性質をご認識させていることが新たに分かった。また、転位電子構造の理解には、点欠陥によるものと転位コア特有の配列によるものの両方を区別する必要があることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Dislocations are line defects in crystalline materials and often bring unusual properties due to the singular atomic arrangements and change the functional properties of the materials. In this study, the atomic and electronic structures of dislocations were analyzed by electron microscopy, and the effects of dislocations on functional properties and mechanical properties of materials were evaluated by bicrystal technique and plastic deformation tests. As a result, it was confirmed that a large anisotropy was exhibited in the electrical conductivity at the low grain boundaries in functional materials. From electrical conduction measurements, it was reconfirmed that the handling of the electrical contact areas is important for accurate measurements.

研究分野：結晶欠陥工学

キーワード：転位 機能性材料

1. 研究開始当初の背景

これまでの転位研究は、結晶性材料の塑性変形の担い手としての性質や役割の解明に主眼が置かれてため、転位の機能的特性に関しては、未だ研究例が少なくその性質や役割には不明な点が多い。実際の転位は原子レベルの一次元ナノ構造であり、その本質的な理解には転位局所の原子・電子構造評価を含むミクロな実験的解析が不可欠である。転位の原子配列はバルクと大きく異なり、結果的にバルクと異なる電子構造を有しているため、転位は特異な機能的性質発現の起点となる。転位の機能はバーガースベクトルやエクストラハーフプレーンの面により大きく違いが生じると予想されるものの、未だ実験的研究が乏しくほとんど理解されていない状況にある。系統的な実験により、転位が機能を発現するメカニズムを解明することが望まれる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、機能性材料において転位の原子・電子構造解析および物性の直接測定を行うこと、ならびに転位種と転位機能を系統的に調査することである。

3. 研究の方法

具体的には以下の事項を実施した。

- 3-1 双結晶法ならびにバルク変形試験により、機能性材料中に転位を導入する。
- 3-2 超高压電子顕微鏡 (HVEM) や原子分解能走査型透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) を用いて、機能性材料中の転位における原子・電子構造を解析する。
- 3-3 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて転位の局所的な物性を評価する。
- 3-4 マクロな電気特性評価装置を用いて転位がバルクの機能に及ぼす影響を評価する。
- 3-5 双結晶法により導入された転位から、転位 1 本当たりの電気伝導能を評価する手法を検討する。

4. 研究成果

(双結晶法によるチタン酸ストロンチウムへの転位導入と電気伝導特性評価)

2 枚の単結晶基板を高温接合して小傾角粒界を有する双結晶を作製した。例として、傾角 4° の $\{110\}/\langle 001 \rangle$ 小傾角粒界を有する双結晶の作製に用意した単結晶基板の模式図を図 1 に示す。基板は $\langle 010 \rangle$ 方向を回転軸として (110) 面から 2° ずつ傾いており、作製された双結晶では傾角の大きさが合計 4° となる。

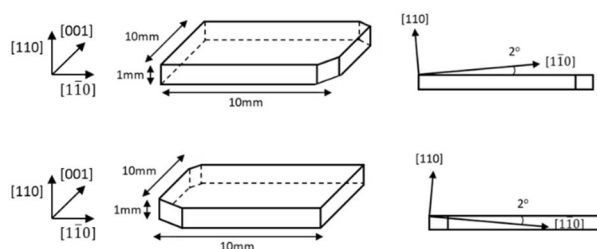


図 1. 本研究で作製した双結晶の方位図の一例.

これらの単結晶基板を拡散接合によって接合して作製された双結晶の光学写真を図 2 に示す。接合後はボイド等のほとんどないクリーンな接合が実現していることが確認できている。こうして作製された双結晶の接合界面を透過型電子顕微鏡法 (TEM) により観察を行った。図 3 は一例としての接合界面近傍の TEM 明視野像である。電子回折パターンから、チタン酸ストロンチウム双結晶に起因する輝点のみが観察され、第 2 層が形成されることはなく接合されていることが確認できた。TEM 明視野像からは、転位がナノスケールのペア構造となって、粒界面に周期的に配列していることが分かった。

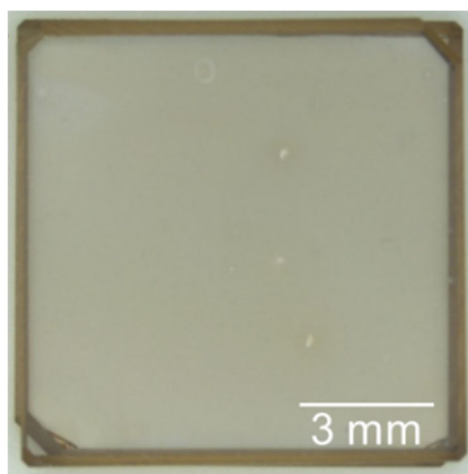


図 2. 本研究で作製された双結晶の光学写真.

(チタン酸ストロンチウムの転位の電気伝導測定)

傾角 2° 、 4° および 10° の $\{110\}/\langle 001 \rangle$ 小傾角粒界を有する双結晶試料について、半導体パラメータアナライザを用いて転位線に沿った方向の電気伝導測定を行った。図 4 に還元処理を施した粒界近傍から得られた電流-電圧特性を示す。青線が傾角 10° 小傾角粒界、緑線が傾角 4° 小傾角粒界、赤線が傾角 2° 小傾角粒界、黒線がバルク部分の電流-電圧特性にそれぞれ対応している。測定で得られた電流-電圧曲線は直線なのでオーミック接触が実現されている。その上で、傾角が大きいくほど電気伝導性が高くなるということが明確に分かる。一方で、いずれの粒界もバルクと比較して高い電気伝導性を示した。

同じ双結晶を用いて、転位線に垂直な方向の電気伝導測定も行った。垂直方向の場合においても、粒界で高い電気伝導性が発現することが確認された。この方向の測定では、傾角に応じて劇的に電気伝導度が変化することが確認された。つまり、傾角が小さい場合は電気伝導率が低く、バルクに近くなる。一方、傾角が大きくなると、転位線平行方向の場合と同様に顕著に高い電気伝導性を示した。傾角の大きな粒界では転位同士が極めて接近しており、その結果、転位を介した電子伝導の活性化エネルギーを低下したと考えられる。なお、すべての転位部分においてキャリア電子の濃度が上昇しているの見積もられている。これは転位近傍のひずみによって酸素空孔の形成が促進され、多くのキャリア電子が導入されたためと考えられる。

作製された試料については、転位線と平行な方向および垂直な方向の両方で、低温から 100°C の範囲における電気伝導率の温度依存性を調査している。 0°C から 100°C までの温度域では、いずれの粒界も温度の上昇に伴って電気伝導率は増加しており、いずれも熱活性化型の伝導であることが確認できた。活性化エネルギーについては、転位線方向の伝導では一様に小さく、一方、転位列を横切る方向では転位間隔が狭いときのみ小さくなっていることが確認されている。このような実験の結果、転位 1 本当りあたりの電気伝導率を抽出する目処が立っている。さらに、AC 測定も行い、転位近傍の伝導メカニズムをさらに詳細に調査できている。

(バルク変形試験による成果)

チタン酸ストロンチウム結晶をモデル材料として、塑性変形により転位を導入し、その機能的性質の変化を調査した。転位の導入によるセラミックの機能特性の変化は、メゾスコピック構造 (転位の配向性・密度・タイプ)、コア構造、空間電荷およびバルクの欠陥化学に依存することが明らかとなっている。具体的には、単純に変形させた場合は転位の電気伝導性に大きく変化が生じない。一方、表面近傍に転位が導入されると、電気伝導に大きく影響することが分かった。結果的に、転位の導入によるセラミックの機能特性変化は、そのメゾスコピック構造の制御こそが重要であると言える。

チタニアの高温変形と変形後の電気伝導特性評価からは、転位ネットワーク内の転位の配置を制御することで、チタニアがアクセプタ化またはドナー化したかのように (つまり、転位が p 型や n 型ドーパントの代わりとして) 機能することを確認できた。つまり、転位を利用することによって、一般的なドーピング同様に、機能性セラミック材料の設計が可能と言える。

このように、転位の機能を利用することで従来にない方法で材料機能の開拓が可能であることが広く認められつつある。このことは本研究の大きな成果と言える。

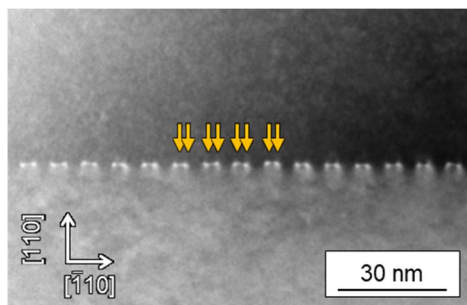


図 3 . 本研究で作製された双結晶界面の超高压電子顕微鏡による TEM 明視野像 .

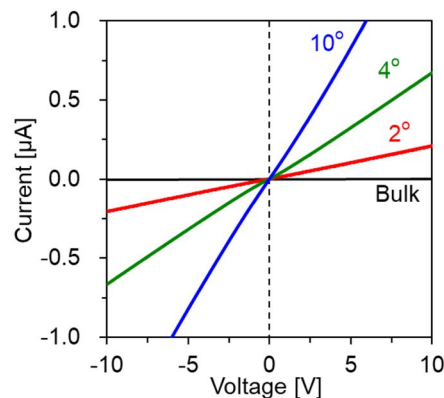


図 4 . 本研究で作製された双結晶界面近傍から得られた室温 I-V 特性 . 電極面積を考慮していない生データであり、実際には転位とバルクでは 1 億倍程度の電気伝導率の差がある .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Oshima Yu, Nakamura Atsutomo, Lagerlof K.Peter D., Yokoi Tatsuya, Matsunaga Katsuyuki	4. 巻 195
2. 論文標題 Room-temperature creep deformation of cubic ZnS crystals under controlled light conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 690 ~ 697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.06.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Porz Lukas, Fromling Till, Nakamura Atsutomo, Li Ning, Maruyama Ryohei, Matsunaga Katsuyuki, Gao Peng, Simons Hugh, Dietz Christian, Rohnke Marcus, Janek Jurgen, Rodel Jurgen	4. 巻 in press
2. 論文標題 Conceptual Framework for Dislocation-Modified Conductivity in Oxide Ceramics Deconvoluting Mesoscopic Structure, Core, and Space Charge Exemplified for SrTiO3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c04491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Fang Xufei, Ding Kuan, Minnert Christian, Nakamura Atsutomo, Durst Karsten	4. 巻 56
2. 論文標題 Dislocation-based crack initiation and propagation in single-crystal SrTiO3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 5479 ~ 5492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-020-05587-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakamura Atsutomo, Fang Xufei, Matsubara Ayaka, Tochigi Eita, Oshima Yu, Saito Tatsushi, Yokoi Tatsuya, Ikuhara Yuichi, Matsunaga Katsuyuki	4. 巻 21
2. 論文標題 Photoindentation: A New Route to Understanding Dislocation Behavior in Light	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 1962 ~ 1967
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c04337	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Johanning Melanie, Porz Lukas, Dong Jinfeng, Nakamura Atsutomu, Li Jing-Feng, Rodel Jorgen	4. 巻 117
2. 論文標題 Influence of dislocations on thermal conductivity of strontium titanate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 021902 ~ 021902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010234	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsunaga Katsuyuki, Hoshino Sena, Ukita Masaya, Oshima Yu, Yokoi Tatsuya, Nakamura Atsutomu	4. 巻 195
2. 論文標題 Carrier-trapping induced reconstruction of partial-dislocation cores responsible for light-illumination controlled plasticity in an inorganic semiconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 645 ~ 653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.06.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fang Xufei, Porz Lukas, Ding Kuan, Nakamura Atsutomu	4. 巻 10
2. 論文標題 Bridging the Gap between Bulk Compression and Indentation Test on Room-Temperature Plasticity in Oxides: Case Study on SrTiO ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 933 ~ 933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10100933	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fang Xufei, Ding Kuan, Janocha Stephan, Minnert Christian, Rheinheimer Wolfgang, Fr?mmling Till, Durst Karsten, Nakamura Atsutomu, Rodel Jorgen	4. 巻 188
2. 論文標題 Nanoscale to microscale reversal in room-temperature plasticity in SrTiO ₃ by tuning defect concentration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 228 ~ 232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.07.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Matsunaga, Y. Oshima, A. Nakamura	4. 巻 6
2. 論文標題 Electronic and Atomic Structures of Dislocations in an Inorganic Semiconductor Showing Unexpected Large Plasticity at Room Temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AMTC Letters	6. 最初と最後の頁 188-189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Oshima, A. Nakamura, T. Yokoi, K. Matsunaga	4. 巻 6
2. 論文標題 Room-Temperature Deformation Behavior of Cubic Zinc Sulfide Single Crystals under Controlled Light Conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AMTC Letters	6. 最初と最後の頁 154-155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 E. Tochigi, T. Mizoguchi, E. Okunishi, A. Nakamura, N. Shibata, Y. Ikuhara	4. 巻 53
2. 論文標題 Dissociation reaction of the 1/3 <-1101> edge dislocation in -Al2O3	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 8049-8058
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-018-2133-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Ukita, A. Nakamura, T. Yokoi, K. Matsunaga	4. 巻 98
2. 論文標題 Electronic and Atomic Structures of Edge and Screw Dislocations in Rock Salt Structured Ionic Crystals	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Philosophical Magazine	6. 最初と最後の頁 2189-2204
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/14786435.2018.1478146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 中村篤智
2. 発表標題 機能性セラミックス粒界の原子構造解析と機能特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第33回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 A. Nakamura, X. Fang, A. Matsubara, E. Tochigi, Y. Oshima, T. Saito, T. Yokoi, Y. Ikuhara, K. Matsunaga
2. 発表標題 The effect of light on the nanoindentation behavior of cubic zinc sulfide
3. 学会等名 Electronic Materials and Applications 2021 (EMA2021) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Matsunaga, Y. Oshima, A. Nakamura,
2. 発表標題 Electronic and Atomic Structures of Dislocations in an Inorganic Semiconductor Showing Unexpected Large Plasticity at Room Temperature
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC6) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Nakamura, K. Matsunaga
2. 発表標題 Structures and electrical conduction properties of boundary dislocations at lowangle grain boundaries in SrTiO ₃
3. 学会等名 Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (IIB2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Nakamura, Y. Oshima, K. Matsunaga
2. 発表標題 Room-temperature plastic deformation behavior of ZnS crystals under controlled light conditions
3. 学会等名 The MRS-Japan主催 Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 横井達矢, 野田祐輔, 中村篤智, 松永克志
2. 発表標題 化合物半導体粒界の物性解析に向けた原子間ポテンシャルの構築
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春原光希, 中村篤智, 栃木栄太, 幾原雄一, 横井達矢, 松永克志
2. 発表標題 MgOの(100)/[001]小傾角粒界における転位偏析構造
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Nakamura
2. 発表標題 Dislocation structures and electrical conduction properties of low angle grain boundaries in strontium titanate
3. 学会等名 THERMEC ' 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Nakamura, Y. Furushima, E. Tochigi, Y. Ikuhara, T. Yokoi, K. Matsunaga
2. 発表標題 Atomic Structure and Electrical Conduction Property of Dislocations in Strontium Titanate
3. 学会等名 ICSMA18 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村篤智
2. 発表標題 無機結晶における転位コアの構造と機能
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村篤智
2. 発表標題 機能性材料における結晶転位の構造と機能
3. 学会等名 日本材料学会主催 第67期第1回マルチスケール材料力学部門委員会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村篤智, 古嶋佑帆, 野路健人, 栃木栄太, 幾原雄一, 横井達矢, 松永克志
2. 発表標題 チタン酸ストロンチウムにおける転位のコア構造と電気伝導性
3. 学会等名 日本材料学会主催 第4回材料WEEK
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村篤智
2. 発表標題 最近の転位機能特性の発見と機能発現メカニズム解明における課題
3. 学会等名 日本金属学会 第1回 材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	栃木 栄太 (Tochigi Eita) (50709483)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	ケースウェスターンリザーブ大学		
ドイツ	ダルムシュタット工科大学		