

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 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：26630292

研究課題名(和文) 転位コア原子構造制御によるチタン酸ストロンチウム結晶の室温塑性変形の実現

研究課題名(英文) Atomic structure of dislocation core in SrTiO₃

研究代表者

山本 剛久 (Yamamoto, Takahisa)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20220478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：構造材料の機械的強度は、外部から力が印加されたときに生じる変形挙動と密接に関係し、その初期過程は結晶がある特定の面を境界として互いにずれていくことで進行する。この進行過程の挙動を決定するのが、原子面の配列が不整合となっている転位であり、転位の挙動は、転位コアでの原子構造と関係する。本研究では、転位コアの原子構造が、構成される原子種の構成比で変化することを明らかにすることを目的として行った。転位コア構造を変化させるために、単結晶をある方位関係で接合し転位を規則的に配列させた特異な構造を作成した。そして、転位コア近傍の構成原子比の変化、その構造の特徴を電気的な計測から明らかにすることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Mechanical strength is closely related to deformation behaviors due to stress applied the structural material. The initial process of the deformation is depending on the dislocation motion, which is a kind of one dimensional lattice defects. The atomic structure governs the motion of dislocations.

In this study, we investigated to clarify the relationship between the dislocation core structure and the physical properties of the dislocations. To join two single crystals with a small angles, the atomic structure of the obtained dislocation arrays were analyzed, and further, we clarified the physical properties of the dislocations from a viewpoint of electric properties across the array of the dislocations.

研究分野：セラミック材料

キーワード：転位 粒界 電子顕微鏡 電子セラミック

1. 研究開始当初の背景

セラミック結晶の多くは、室温において結晶が滑ることなく(塑性変形)、クラック進展に支配された脆性破壊を起こす。これは、転位コア構造と密接に関係するパイエルスポテンシャルが、セラミック材料では極めて大きいことに起因する。ところが申請者は、室温において SrTiO₃ 単結晶が塑性変形を示すことを偶然見出した。厚さ 0.5mm の単結晶基板に定規を押し当てて変形させると、破壊することなく十分な塑性変形が生じていた。この特異な室温塑性変形は、SrTiO₃ 単結晶ロットの一部に偶発的に認められた現象であり、多くは同様の作業で劈開面に沿って容易に破壊する。この室温での塑性変形は、SrTiO₃ 中に形成する配位イオンとの結合様式が大きく異なる Sr 空孔もしくは Ti 空孔のいずれが支配的な空孔となるかに、起因するのではないかと考えた。そこで、本申請課題では、周期的な転位構造を有する小傾角粒界をモデル材料として作製し、その転位コア構造と原子レベルの解析から SrTiO₃ 単結晶の室温変形機構と密接に関係するであろう転位コア構造を解明することを目的とした。

2. 研究の目的

複合酸化物の例として SrTiO₃ を対象とし、陽イオン空孔の形成と転位コア構造との相関性を実験的に明らかにする。この基礎データ取得のために、傾角が小さな小傾角粒界を作製し、その粒界に形成される粒界転位構造とその周囲に現れる陽イオン空孔種を解明する。

3. 研究の方法

SrTiO₃ 単結晶には市販の高純度 SrTiO₃ 単結晶を用いた。この単結晶を用いて、酸素分圧を変化させて高温での熱処理を行い、転位コア中の陽イオン比の変化について計測を行った。また、粒界を理論的に整列させるために、[001]軸を回転軸とした整合性の高い小傾角粒界(1粒界)を念頭に置いて、双結晶を作製した。これらの双結晶は、単結晶を接合することにより、以下のように作製した。目的とする方位関係となるよう単結晶を切断し、10x10x3mm³の形状に調整を行った後に、接合面に精密研磨処理を施した。その後、接合面を互いに重ね合わせた後に、3MPa 一定荷重下のもと、大気中 1400 x10h の熱処理を行い、両単結晶の接合を行った。熱処理後の冷却速度は 200 /h である。研磨調整後の接得られた双結晶から界面に垂直方向に厚さ 1mm 程度に切り出し、すべての面に鏡面処理を施した薄板状試料を電気的特性の測定用試料とした。また、粒界面に対して電気特性を計測するために、電極は、オーミック特性が得られる非金属添加 Ag ペーストを電極面に塗布後、大気中にて 450 x0.5h の熱処理を行い試料上へ固定した。電流 - 電圧 (J-V) 特性の評価は、コンピューター制御された電

流源(Keithley, model 220)ならびに電圧測定器(Keithley, model 2010)を用いて室温で行った。

結晶粒界の構造解析用試料は以下のように作製した。まず、双結晶から、結晶粒界が垂直となるよう厚さ 500 ミクロン程度の薄板状試料を切りだし、研磨加工によって 100 ミクロン程度の厚さに調整した。その後、超音波加工機を用いて 3mm の円板状に打ち抜き加工を行い、さらに、ディンプリング処理によって中心部の厚みが約 30 ミクロンとなるよう加工した。最終的に、イオンミリング処理を行い観察部の薄膜化処理を施し、HRTEM 用試料とした。イオンミリング条件は、5kVx10mA である。結晶粒界の観察には、主に高分解能透過型電子顕微鏡を用いた。転位コアの原子構造決定には、原子位置を直視することが可能な走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 法における高角度散乱電子暗視野検出法 (STEM-HAADF) ならびに、近年開発された酸素原子位置計測のための環状明視野観察法 (ABF-STEM) を用いる。これらの手法では、原子位置が直接識別できるのみでなく、その原子カラムの種類についても識別して観察することが可能な有用な方法である。

4. 研究成果

比較試料として高温において酸素分圧を変化させて単結晶を熱処理し、その転位について原子レベルでの観察を行ったところ、転位近傍において明瞭な Sr/Ti 比の変化は認められなかった。これは、熱処理時間が拡散に相当するに十分な時間が確保されていないことに起因するものと考えられる。一方、小傾角粒界については以下のとおりである。図 1 に、結晶粒界 HR-STEM 像の一例を示す。観察方位は両結晶の [001] に平行であり、結晶粒界は観察方向に対して平行に位置している。図中上に両結晶粒を含んだ近傍領域のモデル図を示す。また、図中に矢印を用いて示した歪みコントラスト位置に結晶粒界が位置している。図から明らかなように、この 1 粒界は極めて整合性の高い構造を有していることが分かる。これは、制限視野回折パターンにおいても回転角度がほとんど認められていないことと符合する。正確な 1 粒界は、隣接する結晶粒に回転角度がない、いわゆる単結晶と同様な構造を持つ。しかしながら、実験的な誤差により 1 方位関係から僅かな回転角度が存在する場合がしばしば生じる。この場合、このずれ角を補償する粒界転位が界面部に導入される。この角度が、図に示した例では 8° であった。図 1 中矢印で示したコントラストは、この粒界転位に起因するものと考えられる。これらの粒界転位の間隔は平均約 5nm であった。

この粒界における J-V 特性における非線形特性は、 $\log(J)/\log(V)$ で定義される値でしばしば議論される。Ichinose らは本研究と同様な半導性 SrTiO₃ 双結晶を用いた実験を

行い、結晶粒界の整合性が増加するに従い値が減少することを報告しており、 $\theta = 1.2$ であることを見だしている。一方、本研究ではこの値よりも大きな値が得られた。そこで、本研究で作製した双結晶の結晶粒界の整合性について考える。 θ のような対応粒界は隣接する結晶粒がある特定の方位関係の時に定義される。上に述べたようにこの θ 方位関係は、隣接する結晶粒の間に回転角度のないときに定義されるものであり、その結晶粒界構造は単結晶と同様な構造を持つと考えられる。この方位関係からずれ角度が存在する場合には、そのずれ角度が、

$$0 < \theta < \frac{15}{\sqrt{\Sigma}} \quad (1)$$

の角度範囲であるときには、粒界転位が導入されることによって対応粒界の構造が維持される。この時、このずれ角度 θ は、粒界転位のバーガスベクトルの大きさを B とすると、粒界転位の配列間隔 d と、

$$d = \frac{B}{2\sin(\theta/2)} \quad (2)$$

の関係にある。図1に示したように、本研究で得られた $\theta = 1.2$ 粒界における粒界転位の間隔は平均約 5nm であった。

SrTiO_3 は Sr が頂点位置に、Ti が体心位置に、そして、O イオンが面心位置に配置するペロブスカイト型構造を持つ。この構造で考えられる最大のバーガスベクトルを有する転位は、格子転位である [001] タイプであり、その大きさは SrTiO_3 の格子定数と同じ 0.3904nm である。仮に図1に示した粒界転位のバーガスベクトルがこの [001] タイプであるとすると、このときのずれ角度 θ は、(2) 式から 8° と算出される。このずれ角度は小さいものであり、本研究で作成された双結晶の結晶粒界は非常に整合性の高いものと判断できる。Ichinose らは $\theta = 1.2$ 粒界の粒界構造について明らかにしていないために、その詳細については不明であるが、本研究で得られた $\theta = 1.2$ 粒界の値が大きい値であることは、その整合性の違いに起因するものと考えるのが妥当であり、Ichinose らによる $\theta = 1.2$ 粒界よりも本研究の $\theta = 1.2$ 粒界の方が、その整合性が低いものであると判断できる。

二重ショットキー障壁の様な静電ポテンシャル障壁は、一般に、結晶粒界や界面に電子を捕獲できる界面準位が形成されるときに生成する。この時、この界面準位は、界面状態密度 N_S ならびに伝導帯からのエネルギー深さ E_S で特徴づけられ、この界面準位の電気的特性が結晶粒界での電子輸送に影響する。このような界面準位の形成は、結晶粒界構造に起因する場合と、その構造変化に伴って変化する不純物に起因する場合とが考えられる。この事実は、粒界構造に関係なく不純物が存在することによって結晶粒界に界

面準位が形成されていることを明瞭に示唆している。この不純物に該当するものが、転位コアで形成される陽イオン比の変化であると考えられる。高分解能透過型電子顕微鏡で転位コア周辺の Sr/Ti 比変化を調べたところ、明瞭にその比が変化していることが突き止められた。また、この粒界を通過する電流電圧特性を調べたところ、 θ 値は回転角度と相関することが明らかとなった。これらの成果は、下記に示す論文に報告している。

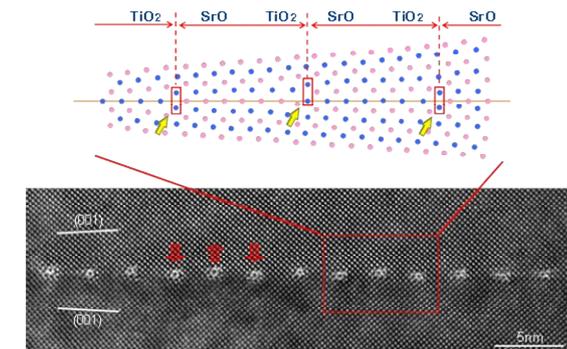


図1 SrTiO_3 1 粒界の HR-STEM 像の一例。図中に矢印で示したコントラスト位置が粒界転位位置に相当する。

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1件)

SY Choi, DS Kim, HK Lee, N Shibata, E Tochigi, M Mizoguchi, T Yamamoto, Y Ikuhara, 査読あり, Nano Letters 15 pp. 4129-4134 (2015).

〔学会発表〕(計1件)

中川悠, 徳永智春, 佐々木勝寛, 山本剛久, 日本セラミックス協会秋季大会, 2015年9月17日, 富山大学.

〔図書〕(計0件)

該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

該当なし

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

該当なし

名称:

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等 該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 剛久 (YAMAMOTO Takahisa)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：26630292

(2) 研究分担者

該当なし

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

該当なし

()

研究者番号：