

報告番号	甲 第 12286 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 機能性酸化物における転位構造と  
電気伝導特性  
(Core Structures and Electrical  
Conduction Properties of Dislocations  
in Functional Oxides)

氏 名 古嶋 佑帆

## 論 文 内 容 の 要 旨

転位は結晶の原子配列の連続性が局所的に乱れた線状の欠陥である。結晶の塑性変形が主として転位の運動によって引き起こされることから、転位は塑性変形の担い手として広く知られている。そのため、結晶塑性における転位の役割については様々な材料において幅広い観点から研究がなされてきた。一方、近年では、転位固有の原子・電子構造が注目を集めるようになってきている。転位において、その中心部（コア）に沿って結合欠損列が存在し、局所的な組成のずれや電気的中性条件の崩れが生じている。また、コア近傍には巨大な局所ひずみが生じている。これらのことから、転位は母相結晶とは全く異なる原子・電子構造を有する一次元構造体と捉えることができるだけでなく、そうした転位特有の構造に伴って、母相結晶にはない特異な物性をしばしば発現させる。しかしながら、転位の構造とそれによって発現する物性の関係については未だ体系的な理解が得られていない。これは転位が原子レベルの格子不連続性をもつため、その原子・電子構造を評価することが困難であったことに起因している。したがって、転位の原子・電子構造と発現する物性の関係を明らかにすることが望まれる。また、転位は母相にない物性を発現しうるため、転位を材料中に意図的に導入することで転位に基づく新規機能材料の開発も期待される。

同一物質中の転位であっても、転位の種類やバーガスベクトル、分解しているか否かによってその局所構造は大きく異なる。そのため、転位の構造と物性の関係を理解するためには、転位のコア構造を詳細に解析するとともに物性の評価を系統的に行う必要がある。これまでの転位物性に関する研究の多くは、塑性変形によって導入されたすべり転位を対象と

したものであった。塑性変形では様々な種類の転位が不均一に導入されるため、転位構造の詳細な解析や転位物性の評価は極めて困難である。そこで本研究では、双結晶を用いて小角粒界を作製する方法に着目した。小角粒界には粒界面の結晶学的方位に応じて、所定の構造を持った転位が周期的に配列する。したがって、電子顕微鏡による転位構造の解析や、転位物性の評価を比較的容易に行える。また、種々の小角粒界を系統的に作製することで、すべり転位以外の転位を含む様々な転位を結晶中に作りこむことができ、転位構造と物性との関係を効率的に調査することが可能である。

本研究では転位で発現する物性の中で特に電気伝導特性に着目した。電子デバイス材料として重要なニオブ酸リチウム ( $\text{LiNbO}_3$ ) およびチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) 中の転位の原子構造と電気伝導特性の関係を明らかにすることを目的とした。まず、双結晶法を用いて種々の小角粒界を作製し、透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて粒界に形成された転位構造を詳細に解析した。その後、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) および微小電流測定装置を用いて転位における電気伝導特性を評価した。その結果、小角粒界に形成される転位の構造に応じてその電気伝導性が顕著に変化することが明らかになった。以下に、各章の概要をまとめる。

第 1 章は序論であり、転位の基本的性質やこれまでに報告された転位の電気伝導特性についてまとめる。さらに、小角粒界を用いた転位導入法の概要や本研究の目的についても説明する。

第 2 章では、 $\text{LiNbO}_3$  小角粒界の転位構造について述べる。傾角  $1^\circ$  の  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}/\langle 0\bar{1}10 \rangle$  小傾角粒界、傾角  $0.3^\circ$  の  $\{0001\}/\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  小傾角粒界、傾角  $2^\circ$  の  $\{0001\}/\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  小傾角粒界を有する 3 種類の  $\text{LiNbO}_3$  双結晶を作製し、形成される粒界転位の構造を TEM および STEM により解析した。その結果、傾角  $1^\circ$  の  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}/\langle 0\bar{1}10 \rangle$  小傾角粒界は基本的に粒界面に垂直なバーガースベクトルを持つ刃状転位  $\mathbf{b} = 1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$  で構成されるが、この粒界にわずかにねじり角が加わることで刃状成分とらせん成分の両方を有する特殊な転位  $\mathbf{b} = [10\bar{1}0]$  も形成されることが分かった。また、 $1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$  は粒界面に沿って 2 つの部分転位に分解していたのに対し、 $[10\bar{1}0]$  転位は 3 つの部分転位で構成されており、各部分転位は粒界面からずれてジグザグ状に配置していた。部分転位の配置から、粒界面からずれた  $(2\bar{1}\bar{1}3)$  面において、安定な積層欠陥が形成されることが示唆された。

傾角  $0.3^\circ$  の  $\{0001\}/\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  小傾角粒界には、3 種類の転位  $\mathbf{b} = 1/3[0\bar{1}11]$ ,  $1/3[\bar{1}101]$ ,  $1/3[10\bar{1}1]$  が形成されていることが明らかになった。これらは粒界面に垂直な成分だけでなく、粒界面に平行な成分を有している。小傾角粒界において、粒界面に平行な成分は幾何学的に不要であるが、3 種類の転位が同数ずつ形成されることで不要な成分は打ち消され、粒界面に垂直な成分のみとなる。したがって、これら 3 種類の転位が  $\{0001\}/\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  小傾角粒界の傾角を補償する基本的な転位の組み合わせであると考えられる。一方で、傾角  $2^\circ$  の  $\{0001\}/\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  小傾角粒界では、前述した 3 種類の転位に加えて、バーガースベクトルの大きな転位  $\mathbf{b} = 1/3[01\bar{1}2]$  が観察された。傾角が大きくなるにつれ転位の間隔が狭くなり、複数の転位が

一体化した結果、より大きなバーガースペクトルの転位が形成されたと考えられる。

第3章では、第2章で記した3種類のLiNbO<sub>3</sub>小角粒界の電気伝導特性について述べる。傾角1°の{2 $\bar{1}\bar{1}$ 0}/<0 $\bar{1}$ 10>小傾角粒界、傾角0.3°の{0001}/<2 $\bar{1}\bar{1}$ 0>小傾角粒界、傾角2°の{0001}/<2 $\bar{1}\bar{1}$ 0>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{0001}/<2 $\bar{1}\bar{1}$ 0>小傾角粒界においてのみ、還元処理を施すことで高い電気伝導性が発現することが明らかになった。また、その活性化エネルギーはバルクの活性化エネルギーよりも小さいことが分かった。傾角2°の{0001}/<2 $\bar{1}\bar{1}$ 0>小傾角粒界にはバーガースペクトルの大きな転位  $\mathbf{b} = 1/3[01\bar{1}2]$  が形成されていたことから、この転位が特異な電気伝導性の発現に寄与していると考えられる。LiNbO<sub>3</sub>は[0001]方向に自発分極を有する強誘電体であるが、 $1/3[01\bar{1}2]$ 転位は[0001]方向に大きな刃状成分を持つため分極に沿って大きなひずみが生じている。このような $1/3[01\bar{1}2]$ 転位のひずみに起因して特殊な分極構造が形成され、局部的にバンド構造が変化したことで、特異な電気伝導性が発現したと推察される。

第4章では、SrTiO<sub>3</sub>小角粒界の転位構造について述べる。傾角4°の{110}/<001>小傾角粒界、ならびに傾角4°の{100}/<001>小傾角粒界を作製し、粒界に形成される転位構造をTEMおよびSTEMにより観察した。解析の結果、{110}/<001>小傾角粒界には[110]転位が形成されていることが分かった。この転位は粒界面に垂直なバーガースペクトルを持つ刃状転位であり、粒界の傾角を補償する。また、[110]転位は粒界面に沿って2つの部分転位に分解しており、部分転位の間には2つのTi-OカラムやSrカラムが近接した積層欠陥が形成されていた。

一方で、{100}/<001>小傾角粒界には $\mathbf{b} = [100]$ の刃状転位が完全転位の形で形成されている様子が観察された。[100]も粒界面に垂直なバーガースペクトルであり、粒界の傾角を補償する。また、この{100}/<001>小傾角粒界にわずかにねじり角が加わると、刃状成分とらせん成分の両方を有する特殊な転位 $\mathbf{b} = [201]$ が導入されることも分かった。[201]転位は粒界面に沿って3つの部分転位に分解しており、部分転位の間には(100)面上の2つのTi-O layerが近接した積層欠陥が存在していた。つまり、積層欠陥においてSr-O layerが欠損した非化学量論組成の構造が形成されていることが明らかになった。

第5章では、第4章で記したSrTiO<sub>3</sub>小角粒界の電気伝導特性について述べる。傾角4°の{110}/<001>小傾角粒界、傾角4°の{100}/<001>小傾角粒界、傾角4°とねじり角0.6°を有する{100}/<001>小傾角粒界の3種類の粒界を含む双結晶をそれぞれ作製し、転位における電気伝導特性を評価した。電気伝導測定の結果、いずれの粒界においても転位線に沿って高い電気伝導性が発現することが分かった。また、転位の種類によって電気伝導性が異なることが示唆された。積層欠陥を伴う[110]転位や[201]転位は高い電気伝導性を示し、その活性化エネルギーはバルクより小さいことが分かった。一方で、[100]転位は他の2つの転位と比べて電気伝導率が低く、活性化エネルギーもバルクと同程度であった。[110]転位や[201]転位に付随する積層欠陥ではTiイオンが近接した構造が形成されていた。この積層欠陥構造ではTiイオンを介したホッピング伝導のエネルギー障壁が低下していると考えられる。ま

た、積層欠陥の有無に関わらず、3種類全ての転位近傍においてキャリア濃度が上昇していることが示唆された。転位近傍のひずみに起因し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と推察される。

第6章は総括であり、本研究で取り組んだLiNbO<sub>3</sub>およびSrTiO<sub>3</sub>小角粒界における転位構造の解析と電気伝導測定により得られた結果を要約する。