

論文の内容の要旨

論文題目 アルミナ単結晶の転位構造制御に関する研究

氏名 中村 篤 智

転位は結晶中の原子配列が不連続になった線欠陥であり、その周囲に生じる弾性ひずみ場においては、ひずみ緩和のためにしばしば溶質元素の偏析が起こる(コットレル効果)。また、弾性ひずみ場では、拡散速度が完全結晶領域と比べて速くなる(パイプ拡散)ことが知られている。しかし、コットレル効果やパイプ拡散といった転位特有の諸現象のメカニズムについて未だ不明な点が多い。その要因として、現象がナノスケールであるため、解析が困難であったことがあげられる。

一方、これらの転位特有の現象を上手く利用すれば、新材料の創生につながる可能性がある。たとえば、量子ドットや量子細線などのナノスケール低次元量子構造は、同じ組成・結晶構造であってもバルクと異なる特異な物理特性を発現することが注目されている。ここで、転位特有の高速パイプ拡散やコットレル効果といった性質を利用し、転位に沿って添加物を1次元的に配列させることができれば、それは1種の1次元ナノ構造となると考えられる。つまり、転位は結晶内部に1次元ナノ構造を創出する媒体となりうると期待される。

これまで転位の研究は主として構造材料としての視点から行われてきたため、転位自体が有する機能特性に関しては十分に理解されていない。また、転位物性の積極的な利用を目指

した研究はほとんどない。そこで本論文では、特有の諸特性をナノスケールで解明するとともに、転位の物性を利用した高機能材料の開発を行うことを目的とする。そのため、代表的なセラミックスであるアルミナの単結晶を用いて、高温変形により形成される転位の組織および原子構造の解析を行うとともに、マクロならびにナノスケールな観点から転位構造の制御を行う。

結晶の高温変形により導入される転位の密度は、温度やひずみ速度、変形量などの変形条件によって変化することが知られている。しかし、転位の密度を制御することを目的とした研究がなされることはこれまでほとんどなかった。セラミックスや半導体などはぜい性のために転位を高密度に導入することが難しい。したがって、転位を高密度に導入する手法が確立できれば、より広範囲な転位密度制御が可能となる。また、転位の配列や方向性の積極的な制御を試みた研究はこれまでほとんど知られていない。そこで、マクロスケールな転位構造制御として、高密度な転位の導入法と転位線の一方向制御法を開発した。

転位高密度化のためにアルミナ単結晶を用いて高温圧縮変形試験を行った。試験片を1400°Cで予備変形させた後、再度1200°Cで変形させた場合、破壊に至ることなく basal すべりにより変形できることが明らかとなった。これは、予備変形により導入されたすべり転位が結晶のすべり変形を促進したためであると考えられる。こうした2段変形により、アルミナの basal すべりにとって低温といえる1200°Cでのすべり変形が可能となった。その結果、アルミナ結晶中に $1.1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ という高密度なすべり転位を発生させることに成功した。つまり、セラミックス等のぜい性材料に高密度な転位を導入する際、2段変形は非常に有効な手法であるといえる。また、予備変形により結晶中に多数のすべり転位を導入することによって、結晶における双晶形成を抑制できることが明らかとなった。

また、転位の一方向制御を目的に、上述の2段変形が施されたアルミナ単結晶から切り出した高密度転位を含む薄膜に対し1400°C30分の熱処理を施した。その結果、高密度に存在する転位のほとんどが膜面に対して直立化することが明らかとなった。アルミナの体拡散速度がそれほど高速でない1400°Cにおいて、転位が短時間で移動したことは興味深い。この要因としては、高密度転位の大部分がすべり転位でありすべり面とほぼ平行に存在するのですべり運動によって移動可能であること、および転位がすべり面上にない場合にも高速パイプ拡散のため高速に上昇運動可能であることがあげられる。

マイクロな転位構造制御を行うにあたっては転位構造を詳細に解析する必要がある。そこで、次に、アルミナにおける転位構造を検討するために、変形により導入される basal 転位について HRTEM 解析を行うとともに、その原子構造を剛体モデルならびにシミュレーションにより検討した。また、basal 転位と同様のバーガースベクトルを有する粒界転位が形成される [0001]粒界の転位構造を HRTEM および弾性論的立場から解析を行った。

アルミナにおいて高温下で主すべり系を担う basal 転位の詳細な構造についてはこれまで

明らかにされてこなかった。そこで、basal 転位を転位線に対して平行な方向から高分解能電子顕微鏡法(HRTEM)により観察を試みた。その結果、basal 転位が 4-5nm という極めて近い距離に配置された 2 本の半転位から構成されていることが見出された。basal 転位における 2 つの半転位は、すべり面に対して垂直な分解（上昇分解）を有した構造をしている。また、結晶構造の詳細な検討から、半転位間には常に決まった構造の積層欠陥が形成される。ピーチ・ケラーの式に基づき、積層欠陥エネルギーを見積もると、約 $0.27-0.33\text{J/m}^2$ であった。上昇分解を有した構造では転位はすべり運動を起こすことができない。したがって、すべり運動停止後に、転位構造はすべり分解から上昇分解へと変化すると予測された。

アルミナの[0001]方向に沿った Al-Al 間と Al-O 間の 2 種類が basal 転位の上昇分解により形成される半転位の extra half plane の終端面になりうる。そのため、basal 転位には 3 つのパターンの原子構造が考えられることが分かった。そこで、それぞれの構造を格子静力学計算により予測した後に像シミュレーションを行った。その結果、極薄い領域に存在する basal 転位を HRTEM 観察できれば、3 パターンのいずれが実際の構造となるかが判別できる可能性があることが分かった。アルミナにおいて[1 $\bar{1}$ 00]入射の完全な HRTEM 観察は容易ではないが、basal 転位の原子構造は将来的には 1 つに決定できると期待される。

[0001]軸周り傾角 2° の対称傾角粒界の転位構造を HRTEM により解析したところ、 $\mathbf{b}=1/3[11\bar{2}0]$ の粒界転位が 2 つの半転位に分解していることが分かった。この分解形態は同じく $\mathbf{b}=1/3[11\bar{2}0]$ の basal 転位と同様である。したがって、アルミナにおいては、 $\mathbf{b}=1/3[11\bar{2}0]$ を有する転位は本質的に 2 つの半転位へと分解して存在していると考えられる。また、転位間の弾性反発力を足し合わせた累積的弾性力が積層欠陥エネルギーと釣り合うと仮定して、分解転位で構成された小角粒界において累積的弾性力を求め、積層欠陥エネルギーを見積もった。その計算値 $\gamma_{\text{SF}}=0.32\text{ J/m}^2$ は、孤立した basal 転位の分解に基づき計算された値とよい一致を示した。このようにして、累積的弾性力と積層欠陥エネルギーの釣り合いは粒界においても成立することが明らかとなった。すなわち、ここで提案された累積的弾性力の計算法は、分解した転位で構成された小角粒界において、広く適用可能な一般式であることが確認できた。この計算式により、分解転位を含む小角粒界の転位の構造とエネルギーを理論的に予測することが可能となると期待される。

最後に、ナノスケールでの転位構造制御を考える。金属元素が半導体結晶やイオン結晶において 1 次元的に配列すれば、その結晶は特異な電気的特性を発現すると考えられている。しかし、金属元素が転位に沿って結晶表面から内部に浸透することが確認されたことはほとんどなかった。これは、転位における偏析現象のスケールが小さく、それゆえに容易に解析できなかったことに起因している。そこで、高密度直立転位を含むアルミナ結晶に金属 Ti を意図的に拡散させ、Ti 元素を転位に沿って偏析させることを試みた。さらに、走査型プローブ顕微鏡(SPM)のコンタクト電流モードを利用して、転位に沿って偏析した Ti 元素の電気伝

導性を評価した。

高密度直立転位を有するアルミナ単結晶薄膜に金属 Ti を蒸着した後、Ar 雰囲気中にて 1400°C 2 時間の熱処理を施した。その結果、basal 転位に沿って Ti 原子が高濃度かつナノスケールに偏析することが明らかとなった。STEM-EDS を用いた詳細な解析から、Ti の偏析が basal 転位における積層欠陥の極近傍において顕著であり、偏析領域は転位の分解に沿った直径約 5nm 以下の領域に限定されていることが分かった。これは、コットレル効果の 1 つである化学的相互作用が強く働いたためであると考えられる。また、Ti の $L_{2,3}$ -edge における ELNES (electron-energy loss near edge structure) から、転位における Ti の化学結合状態は TiO_2 における Ti^{4+} に近いことが分かった。

続いて、SPM を用いた電圧印加電流測定を行った結果、転位に沿った高濃度 Ti 雰囲気が導電性を有することが明らかとなった。すなわち、高濃度 Ti 雰囲気は導電性ナノ細線であるといえる。この導電性ナノ細線の伝導率は $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot cm^{-1}$ であり、母材の高純度アルミナに対して 10^{13} 倍以上高い。このようにして、絶縁結晶中に高密度な 1 次元導電性ナノ細線束を形成することに成功した。

以上のように、本論文では、アルミナの転位構造を原子レベルで解明するとともに、転位構造をマクロならびにナノスケールに制御することで、結晶中に転位または溶質元素を一次的に配列させる手法を提案した。その結果、絶縁体結晶であるアルミナ単結晶中に 1 次元導電性ナノ細線束を形成することに成功した。これはすなわち、転位に沿って溶質元素を偏析させることによって、バルク結晶に対して母材にない新物性の発現に成功したことを意味する。用いられた手法が塑性変形、蒸着、熱処理と特殊なものではないので、どのような材料に対しても容易に適用可能である。つまり、本手法によって、あらゆる結晶性材料に新たな物性を付与できると思われる。本研究の成果が、将来、透明導電性結晶や一軸方向導電性結晶、結晶内量子細線などの作製を可能とすると期待される。