

## 審査の結果の要旨

氏名 中村 篤智

材料におけるナノスケール構造は、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しばしば発現する。そのため、新材料および高機能材料の開発を目指したナノ構造の作製が、近年活発に研究されている。本論文では、アルミナの単結晶（サファイア）を対象として、その結晶内部に高密度の転位を導入することによってナノ構造制御の可能性を探求した。転位の構造制御は、系統的な塑性変形と熱処理を駆使して行い、その転位組織変化過程と溶質元素の転位偏析挙動に関する微細構造解析ならびに転位に沿った線状ナノ構造の物性測定を、高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)、走査型透過電子顕微鏡法(STEM)、走査型プローブ顕微鏡(SPM)、X線エネルギー分散分光法(EDS)、電子エネルギー損失分光法(EELS)等を用いて行った。その結果、マクロならびにナノスケールでの転位構造制御を行うことで、絶縁体であるアルミナ単結晶中に導電性ナノ構造を作製することが可能であることが明らかとなった。本論文は5章からなる。

第1章は序論であり、転位の構造と物性およびアルミナ単結晶の塑性に関する研究について概説し、材料開発における転位ならびにアルミナの重要性和有用性について述べている。また、本研究の役割、位置づけ、新規性などとともに本研究の目的について述べている。

第2章では、マクロスケールな転位構造制御のために、高密度転位の導入法と転位線の一方制御法の検討を行った。高密度転位を導入するためには、低温で均一な塑性変形を行う必要があるが、より高温で可動転位を導入した後、低温で塑性変形することによりこれが可能であることを明らかにした。すなわち、アルミナ単結晶を1400°Cで圧縮変形し可動転位を導入した後、通常は均一な変形が困難な1200°Cでのすべり変形が可能となることを示した。その結果、結晶中に $1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ という高密度なすべり転位を導入することに成功した。セラミックス等の脆性材料に高密度な転位を導入する際、こうした2段階変形は非常に有効な手法である。次に、高密度転位が導入された結晶から切り出された薄膜に熱処理を施し、高密度転位の大部分を膜面に対して直立化させた。このようにして、アルミナ単結晶中に一次元に配向した高密度転位を導入することに成功した。

第3章では、高温でのすべり変形により導入されるbasal転位について、主としてHRTEM

を用いた構造解析が行なわれている。その結果、basal 転位を転位線に対して平行な方向から観察し、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。これら 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ことが分かった。このような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、basal 転位の構造は、すべり分解から上昇分解へと変化することを予測している。

第 4 章では、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が試みられている。さらに、SPM のコンタクト電流モードを利用して、偏析処理後におけるアルミナ単結晶の電気伝導性評価が行われている。まず、STEM-EDS による解析より、金属 Ti を拡散させて試料においては転位に沿って Ti 原子が高濃度かつ直径 5nm 程度のナノスケールで 1 次元的に偏析することが明らかにされた。また、転位における Ti の化学結合状態は、Ti の  $L_{2,3}$ -edge における ELNES (electron-energy loss near edge structure)から、 $TiO_2$  における  $Ti^{4+}$ に近いことが確認された。次に、SPM を用いた電圧印加電流測定より、転位に沿った高濃度 Ti 雰囲気は導電性を有することが明らかとされた。すなわち、高濃度 Ti 雰囲気は導電性ナノ細線であることが確認された。この導電性ナノ細線の伝導率は  $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  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ている。

第 5 章は総括であり、本論文全体の成果がまとめられている。

以上を要約すると、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 1 次元的に配列させる新しい手法を提案した。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をもたらしたことを示している。本研究で用いた手法は、塑性変形、蒸着、熱処理を駆使するものであるが、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、本手法は、あらゆる結晶性材料に新たな物性を付与できる可能性を示唆したものといえる。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。