ナノ構造の形成プロセスと特異な性質

【高温固相プロセス】

転位構造制御によるサファイア中への 導電性ナノ細線形成

> 志** 中 村 篤 智* 松 永 克 -*** 2) 久*** 本 剛 幾 原 婎 П

1. はじめに

特集

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.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ことが知ら れている.このような転位特有のコットレル効果や高速パイ プ拡散といった性質を利用し,転位に沿って異種元素を1 次元的に配列させることができれば,それは一種の1次元 ナノ構造となる.これまで,転位の研究は主として材料の強 度特性を理解するといった観点から行われてきたが,転位自 体が有する機能特性を積極的に利用した研究例は未だ少な い.そこで本稿では,転位特有の物性を利用して,絶縁性サ ファイア結晶中における導電性ナノ細線束の導入に成功した 研究成果⁽¹⁾について報告する.

2. サファイア結晶中への高密度直立転位の導入⁽¹⁾⁽²⁾

転位を結晶中に導入する代表的な方法の1つとして,結 晶のすべり変形が挙げられる.本研究では,直線状の転位を 高密度で配列させるために,サファイア結晶の高温圧縮変形 試験を行った.結晶の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.サファイア結晶を1400℃で予備変形させた後,再度 1200℃で変形させた場合,双晶変形を起こすことなく,す べり変形が可能とな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 ルミナ結晶中に約10⁹/cm²というセラミック結晶としては 高密度なすべり転位を発生させることに成功した.さらにこ れら高密度転位を一方向に配列させるために,変形後の試料 を薄膜状に切り出し1400℃で30分の熱処理を施した.その



図1 サファイアの2段変形と薄膜状態の熱処理により形成された高密度直立転位組織の TEM 明視野像.

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 化することが確認できた.このような過程を経て形成され た,高密度直立転位組織の透過型電子顕微鏡(TEM)による 明視野像を図1に示す.

3. サファイアにおける basal 転位の構造⁽³⁾

個々の転位の構造制御を行うに当たっては,転位コア構造 を明らかにする必要がある.サファイアにおいて高温下で主 すべり系を担う basal 転位の構造については不明な点が多く 残されていた.そこで basal 転位について,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)による観察 を試みた.その結果,basal 転位が 4-5 nm という極めて近 い距離に配置された2本の部分転位から構成されているこ とを見いだした.図2に basal 転位の HRTEM 像を示す. basal 転位における2 つの部分転位は,すべり面に対して垂 直な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,部分転位間には常に同一構造の積層欠陥が形成さ れることが明らかになっている.なお,上昇分解を有した構

^{*} 大阪市立大学講師;大学院工学研究科機械物理系専攻(〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138)

^{**} 京都大学准教授;大学院工学研究科材料工学専攻

^{**** 1)}東京大学准教授;大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 2)東京大学教授;大学院工学系研究科総合研究機構 Conducting Nanowires Fabricated by Dislocations Engineering in Insulating Crystals; Atsutomo Nakamura*, Katsuyuki Matsunaga**, Takahisa Yamamoto***, Yuichi Ikuhara****(*Graduate School of Engineering, Osaka City University, Osaka. **Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto. ***Graruate School of Frontier Science, The University of Tokyo, Tokyo. ****Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo) Keywords: dislocations, sapphire, alumina, conducting nanowires, segregation, pipe-diffusion 2010年3月1日受理



図2 サファイアにおける basal 転 位の HRTEM 像.



図3 サファイア中の転位に沿った熱処理 によるTiの拡散および偏析の過程.



図4 導電性ナノ細線を含む結晶に 対して,SPMのコンタクト電 流モードで得られた電流像.

造では転位はすべり運動を起こすことができない.これより、すべり運動停止後に、転位構造はすべり面上の分解構造からすべり面に垂直な方向への分解構造へと変化すると考えられた.

4. 転位に沿った1次元導電性の発現(1)

金属元素を半導体結晶やイオン結晶において一次元的に配 列すれば、その結晶は特異な電気的特性を発現するものと考 えられている. そこで, 2節の手法で作製された, 高密度直 立転位を含むサファイア結晶に対して Ti 元素を意図的に拡 散させ、Ti元素を転位に沿って偏析させることを試みた. 図3に転位へのTi偏析過程の模式図を示す.まず,転位を 含むサファイア結晶薄膜に金属 Ti を蒸着した後, Ar 95% +H25%の雰囲気中にて1400℃で2時間の熱処理を施し た.熱処理後のエネルギー分散型X線分光法を用いた詳細 な解析から、Tiの偏析領域が転位の分解に沿った直径約5 nmの領域に限定されていることが分かった. すなわち, basal 転位に沿って Ti 元素を高濃度かつナノスケールに偏 析させることに成功したといえる. なお, アルミナのパイプ 拡散速度はバルクに対して106-107倍早いことが知られてお り、転位線に沿って Ti は十分に拡散することができたもの と考えられる.

次に,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.図4に得られた電流像を示す.図から分かる ように,2節の高密度直立転位と同等の密度で,薄膜中での 導電性が確認された.すなわち,Ti偏析を伴う個々の転位 線は導電性ナノ細線となっている.この導電性ナノ細線の伝 導率は $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり,母材の高純度サファイア に対して 10^{13} 倍以上高い.このようにして,サファイア結 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.

5. ま と め

以上のように、本稿では、絶縁性結晶であるサファイアの 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、 結晶中に金属元素を一次元的に配列させるとともに絶縁結晶 中に導電性ナノ細線束を形成することに成功した研究成果を 紹介した.本研究は、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 成功した例である.このような手法はどのような材料に対し ても容易に適用可能であり、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秘めている.そして、その後のサフ ァイアにおける転位のコア構造のさらなる解明⁽⁴⁾や転位物性 の応用⁽⁵⁾を目指した研究に繋がっている.

文 献

- (1) A. Nakamura, *et al.*: Nature Materials, **2**(2003), 453–456.
- (2) A. Nakamura, et al.: Acta Mater., 53(2005), 455–462.
- (3) A. Nakamura, et al.: Acta Mater., **50**(2002), 101–108.
- (4) N. Shibata, *et al.*: Science, **316**(2007), 82–85.
- (5) Y. Tokumoto, et al.: J. Appl. Phys., 106(2009), 124307.

The	****
	2000年3月 京都大学大学院工学研究科機械物理工学
	専攻修 了
3-01	2003年3月 東京大学大学院工学系研究科材料学専攻
and h	修了
70	2004年4月 独立行政法人物質・材料研究機構ナノマ
	テリアル研究所
	2005年4月-現職
Ng/ T	専門分野:格子欠陥制御、結晶の塑性、酸化物結晶の
	拡散接合
甲杓 馬督	◎酸化物結晶における格子欠陥構造の解析と制御に従

◎酸化物結晶における格子欠陥構造の解析と制御に従 事.転位物性の応用を目指した組織制御と電子顕微 鏡を用いた構造解析を中心に活動.
