

博士論文(要約)

酸化物材料中の格子欠陥における
局所磁性及び電気化学的輸送現象

杉山 一生

転位や粒界等の格子欠陥は、結晶成長や塑性変形にともなって、密度の差こそあれ幅広く結晶性材料中に導入される。こうした格子欠陥は、バルクが持つ機械、電気、磁気、光学など、バルクが持つ物性を大きく変化させることから、格子欠陥が示す様々な物性を明らかにするための研究が行われてきた。格子欠陥におけるこうした物性は、主に欠陥のコア領域かその周辺の格子が歪んだ領域において発現する。物性の発現機構としては、コアにおける原子配列の不連続性や周辺の歪みなどの構造的な要因によるものと、不連続性や歪みを緩和するために導入される点欠陥によるものを考えることができる。しかしながら、従来の格子欠陥を含む試料全体で行う物性の測定に基づいた研究では、このような物性の起源を直接的に、実験的に明らかにすることはできなかった。理論的な研究と組み合わせることで格子欠陥における物性を説明できる場合もあるが、これは理論的な取り扱いが容易な、点欠陥を含まない系に限られていた。一方で、最近になって走査プローブ顕微鏡をはじめとする顕微的物性測定手法が発達し、更に試料中で局在している点欠陥分布を明らかにすることができる透過型電子顕微鏡関連手法の発展もあったことで、格子欠陥において形成された点欠陥に基づいた物性に関する研究も行われるようになってきている。これまでの研究では、格子欠陥のコア領域に導入された点欠陥に基づく物性について理解が深められてきた。一方で、格子欠陥コア周辺に広がる歪み場に導入された点欠陥による物性については、これを明示的に取り扱った研究が無いというのが現状であった。そこで、本研究では転位をはじめとして粒界、異相界面周辺に広がる歪み場に導入された点欠陥による物性に着目し、その物性について、特に電子物性において重要であり基礎的な物性である磁性と電気伝導性に焦点を当て、系統的な研究を行った。

第2章では、電子物性のうちスピンによる物性である磁性に着目し、転位に局所的な強磁性を付与した。2.1節では、代表的な反強磁性体である酸化ニッケルの単結晶薄膜を製膜し、製膜条件や基板と薄膜との格子ミスマッチを制御することによって、単結晶薄膜中に転位を導入した。導入した転位における磁性を磁気力顕微鏡法(MFM)により空間分解して測定したところ、1本1本の転位がそれぞれ強磁性を示していることが明らかになった。更に、転位における強磁性の保磁力を、超電導磁石を用いて磁場を印加した後に MFM により磁性を測定するという作業を様々な磁場に対して繰り返すことによって求めたところ、4 T を超える極めて大きな値を示していることが明らかになった。このように、室温で安定した強磁性を示す要因は、磁性発現のメカニズムを解明する過程で明らかになった。まず、転位の構造を透過型電子顕微鏡法(TEM)及び高角環状暗視野走査透過型電子顕微鏡法(HAADF-STEM)を用いて解析したところ、転位はバーガスベクトルが $\mathbf{b} = \mathbf{a}/2[110]$ で表される完全刃状転位であり、転位線は薄膜の成長方向である $[001]$ に平行であることが判明した。電子線エネルギー損失分光(EELS)により局所的な組成の解析を行ったところ、転位コア近傍の領域では、バルクには存在しない Ni 空孔が多量に形成されていることがわかった。こうした実験的事実と、第一原理計

算により明らかにした、転位は Ni 空孔を導入した場合にのみ強磁性的になるという結果から、転位コア及びその近傍にある Ni サイトのうち、一方のスピンを有するサイトに選択的に Ni 空孔が導入されることで強磁性を示していることが明らかになった。

2.1 節では、強く局在したスピン間の相関を利用して局所強磁性を付与することに成功したため、2.2 節では比較的非局在化したスピン間の相関を利用して局所強磁性を付与することを試みた。このために、希薄にドーピングした、離れて存在する磁性元素間の相関によって強磁性を示すことが知られている TiO_2 に着目した。添加する磁性元素には Fe を選択し、転位近傍に選択的に Fe を導入することで強磁性を発現させることとした。 TiO_2 への転位の導入には、双結晶法を用いた。2 つの TiO_2 単結晶を、それぞれ対称に傾けて作製し、これを貼り付けて熱拡散接合することで、粒界部分に周期的に配列した転位を導入した。双結晶の作製後、双結晶表面のうち転位線に垂直な面に Fe を堆積させ、熱処理を行うことで転位におけるパイプ拡散を利用して転位付近に選択的に Fe を導入した。更に、転位とバルク領域との Fe の濃度勾配によって、転位に集積した Fe は自発的に体拡散によりバルクに進入する。作製した試料について MFM 観察を行ったところ、粒界面においてのみ強磁性的な振る舞いが測定された。また、HAADF-STEM と X 線エネルギー分散分光(EDS)を組み合わせ測定により、粒界近傍 10 nm 程度の範囲に Fe が添加されていることが確認された。このことから、転位を利用した局所的な Fe の導入により、転位近傍において局所的な強磁性を発現させることに成功している。

これら第 2 章の成果は、転位を活用し、その周辺に点欠陥を導入することでナノスケール、アトミックスケールの強磁性体を作製できることを示しているとともに、転位周辺に点欠陥が集積することで、バルクの磁性が変化する可能性も示唆している。これまで、結晶性材料における磁性が転位の存在により乱れることは、主に転位コア周辺に広がる歪み場と磁歪等の関係から取り扱われてきたが、酸化物を始めとする多元系材料では、転位コア周辺における点欠陥の形成にも注意を払う必要がある。また、こうした点欠陥による強磁性は、一般には非局在化した電子系においてのみ発現するものと考えられているが、本研究の結果から局在電子系においても発現する可能性を示している。

第 3 章では、電子物性のうち電荷に由来する物性である電気伝導性に着目した。電気伝導性の中でも、点欠陥の導入によってはじめて実現可能となる電気化学的抵抗変化現象と転位などの欠陥との関係を明らかにすることとした。3.1 節では、Pt 上に製膜した NiO 単結晶薄膜において、内部に存在する欠陥構造と抵抗変化現象の関係を明らかにした。NiO 単結晶薄膜は PLD を用いて製膜し、基板との格子ミスマッチによって多数の転位を導入した。このような試料において、電圧により駆動されたイオンのダイナミクスを測定するプローブ顕微鏡関連手法である電気化学歪み顕微鏡法(ESM)を用いた測定を行ったところ、四角形状の構造の隅の部分において、特別に大きな酸素空孔の移動が測定された。ESM と同時に電流・電圧(I-V)特性を取得したところ、酸素空孔の移動

が大きかった位置において、電圧を印加すると抵抗値が大きく低下することが明らかになった。このことから、抵抗変化には酸素空孔の移動を伴っていることが明らかである。このような抵抗変化を生じる位置において試料内部にどのような構造が形成されているのかを明らかにするため、HAADF-STEM と EDS を組み合わせた観察を行ったところ、抵抗変化を大きく生じる位置の試料内部には、ピラミッド型の Pt が形成されていることがわかった。つまり、Pt 基板上に NiO を製膜した後、高温で熱処理を行っていることから、基板がピラミッド状に NiO 薄膜内部に侵入したような構造となっており、その上面 4 隅において酸素空孔が移動しやすくなっていることが示された。このように、Pt ピラミッドの導入により酸素空孔の移動量が増大する原因を探るため、有限要素法により Pt ピラミッド周辺に形成される歪み場を計算した。その結果、ピラミッド上面 4 隅上方に歪みが集積し、その結果として酸素空孔が集積していることが明らかになった。

続いて、3.2 節では歪み場を系統的に変化させることでイオンのダイナミクスに及ぼす影響を明らかにするため、双結晶の相対方位角を系統的に変化させることで周辺に広がる歪み場を制御し、その影響を ESM により測定した。双結晶には SrTiO₃ を用い、5°、10°の小傾角粒界と、Σ3、Σ5 の構造を持つ粒界を作製し、それぞれに ESM を適用した。その結果、粒界面周辺に広がる歪み場が最も大きい 5°の小傾角粒界において、最も広い幅で酸素空孔の拡散が測定され、10°、Σ値を持つ粒界と歪み場が小さくなるにつれて、酸素空孔の移動が測定される粒界周辺の幅が狭くなっていった。この傾向は、粒界のコア領域において形成される電荷の大きさとは全く逆の傾向であることから、粒界周辺の酸素空孔の拡散について、歪み場が果たす役割の大きさが浮き彫りとなった。

これらの第 3 章の成果は、歪み場における点欠陥の集積により、局所的に抵抗変化現象を付与できる可能性を示している。これまでも、抵抗変化現象を局所的に引き起こすため、電界集中やナノワイヤー等を利用した研究が行われてきたが、本研究はこれに新たな選択肢を追加し、また、これらよりもより局所的な領域において抵抗変化物性を付与できることを示している。更に、ここで得た歪み場依存性に関する成果は、抵抗変化現象のみならず、イオンの輸送現象を伴う様々な物性において、歪み場の存在が重要となることを示唆している。

以上の本研究により、転位や粒界、位相界面等の周辺に広がる歪み場を利用して、このような領域に点欠陥を集積させることで、磁性や電気伝導性などの物性を制御できる可能性を示した。このような結果は、従来の転位研究に対して歪み場における点欠陥という見地を追加する必要性を示しており、機械的な変形等によって物性が阻害されるような材料における、物性阻害のメカニズムを明らかにする上での指針となると考えられる。更に、局所的な物性を付与できるという点を利用し、微細なデバイス開発にもつながる成果であり、デバイスの微細化という観点からも本研究の成果は意義深いものであると考える。